



**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA
COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS**

PEDRO MANOEL ARAUJO DE SANTANA

**USO DA *Moringa oleifera* Lam. COMO BIODISSORVENTE
DO CÁDMIO EM ÁGUAS**

Recife, 21 de fevereiro de 2017

PEDRO MANOEL ARAUJO DE SANTANA

**USO DA *Moringa oleifera* Lam. COMO BIOSSORVENTE
DO CÁDMIO EM ÁGUAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco como requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Biotecnologia e Meio Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Arminda Saconi Messias

Recife, 21 de fevereiro de 2017

Santana, P. M. A. de.

Uso da *Moringa oleifera* Lam. como biossorvente do cádmio em águas, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica de Pernambuco. Pró-reitoria Acadêmica. Curso de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2017. 62 páginas.

1. Elementos potencialmente tóxicos. 2. Clareamento. 3. Adsorção 4. Reaproveitamento de resíduos. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Centro de Ciências e Tecnologia.

USO DA *Moringa oleifera* Lam. COMO BIODISSORVENTE DO CÁDMIO EM ÁGUAS

Pedro Manoel Araujo de Santana

Examinadores:

Profa. Dra. Arminda Saconi Messias (Orientadora)
Universidade Católica de Pernambuco - UNICAP

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos (Membro Interno)
Universidade Católica de Pernambuco - UNICAP

Prof. Dr. Emanuel Sampaio Silva (Membro Externo)
Universidade Salgado de Oliveira - UNIVERSO

Dedicatória

Dedico esse mestrado aos meus pais e à minha esposa que sempre acreditaram na minha capacidade. Ao professor Valdemir, que se dispôs a ajudar com o programa de estatística e, em especial, à minha orientadora Arminda Saconi, que sempre esteve à disposição para conversarmos e trabalharmos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sem ele nada é possível.

À Universidade Católica de Pernambuco e funcionários do Laboratório de Química Analítica do bloco D, Francisco Chagas, professor Sérgio Paiva e demais colegas.

À minha orientadora Professora Arminda Saconi, pelo seu grande apoio em todos os momentos, pela amizade, dedicação, competência e sugestões que foram fatores essenciais para a formulação e conclusão desse trabalho.

Ao Professor Valdemir, que se dispôs a ajudar com o programa de estatística, esclarecendo dúvidas sobre gráficos e pelo seu apoio em outros momentos que precisei.

Aos meus familiares que estiveram ao meu lado e me apoiaram durante todo o curso de mestrado.

E a todas as outras pessoas que contribuíram de alguma forma nesta minha caminhada e conclusão dessa dissertação.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
CAPÍTULO I	12
1.1 Introdução	13
1.2 Objetivos	15
1.2.1 Objetivo geral.....	15
1.2.2 Objetivos específicos.....	15
1.3 Revisão de Literatura	16
1.3.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam.	16
1.3.2 Metais pesados.....	19
1.3.2.1 Cádmio.....	22
1.3.3 Sorção.....	24
1.4 Referências	25
CAPÍTULO II	33
Resumo	34
Introdução	35
Metodologia	36
Resultados e Discussão	38
Conclusão	40

Referências	41
CAPÍTULO III.....	44
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	45
ANEXOS.....	46

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1 - *Moringa oleifera* Lam. com vagens e flores.....16
- Figura 2 - A estrutura da possível substância coagulante da semente da
Moringa oleifera Lam. (Glucosinolato).....18

CAPÍTULO II

- Figura 1 - Sorção de Cd (%) e pH de acordo com os tratamentos utilizados38

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Espécies mais comuns de <i>Moringa</i> de Ordem <i>Capparidales</i> e Família <i>Moringaceae</i> e sua distribuição mundial.....	17
--	----

RESUMO

Os processos industriais têm sido historicamente um importante fator de degradação ambiental. A disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais potencialmente tóxicos em fontes de águas representa um grande problema físico, biótico e antrópico. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade adsorptiva das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como um material alternativo aos bioissorventes sintéticos, para remoção de íons cádmio em águas. Antes e após os tratamentos foram realizadas determinações químicas de acordo com metodologia oficial. Os resultados foram analisados pela tabela ANOVA e o gráfico de Pearson com um nível de significância de 5 % e correlação entre as variáveis. Os resultados mostraram a melhor eficiência do método alternativo, empregando moringa, para remoção de cádmio, em tratamento de água nas seguintes condições: pH levemente básico (7,11); tempo de contato entre moringa e água de seis horas; um grama de moringa por litro de água. Nestas condições houve uma redução da concentração do cádmio de 70,28 % comprovando que a metodologia alternativa além de ser barata, de fácil execução, contribui para minimizar severos impactos que esse metal traz para a saúde das pessoas e para o ambiente.

Palavras-chave: Sementes de Moringa. Íons metálicos. Sorção.

ABSTRACT

Industrial processes have historically been an important factor in environmental degradation. Improper disposal of industrial waste containing potentially toxic metals in water supplies is a major physical, biotic and anthropic problem. The objective of this study was to evaluate the adsorptive capacity of the ground seeds of *Moringa oleifera* Lam. As an alternative material to synthetic biosorbents for removal of cadmium ions in water. Before and after the treatments were carried out chemical analysis according to official methodology. The results were analyzed by ANOVA and Pearson table chart with a significance level of 5% and correlation between variables. The results showed a better performance of the alternate method, employing pitcher for removing cadmium in water treatment under the following conditions: slightly basic pH (7.11); Contact time between pitcher and water was six hours; moringa one gram per liter of water. Under these conditions there was a reduction in the concentration of 70.28% cadmium proving that the alternative methodology in addition to being inexpensive, easy to perform, helps to minimize severe impacts that metal brings to people's health and the environment.

Keywords: Seeds of Moringa. Metal Ions. Sorption.

CAPÍTULO I

1.1 Introdução

A poluição do solo e dos sistemas aquáticos por elementos metálicos afeta a qualidade do ambiente e representa risco para a saúde humana (XIN et al., 2012; MUNIZ; OLIVEIRA, 2006).

A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos, também, contribuam para a liberação de metais pesados no ambiente (SILVA, 1991). As indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro, de pilhas e baterias, de plásticos, entre outras, utilizam diversos tipos de metais em suas linhas de produção, onde parte desses é liberada nos cursos de água (OLIVEIRA; LUZ, 2001). Outras fontes de contaminação são os incineradores de resíduos urbano e industrial que provocam a volatilização dos metais pesados e formam cinzas ricas em cádmio, chumbo e mercúrio (CIMM, 2002).

O controle da emissão de resíduos baseadas em normas definidas em Leis e Decretos, resulta da preocupação mundial com os efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o ambiente. Os efluentes das indústrias do setor mineral e metalomecânico, em particular os gerados pelas indústrias de galvanoplastia, contém alta concentração de metais dissolvidos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984), os metais cádmio, alumínio, crômio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, mercúrio e chumbo, são os que mais preocupam (COSTA et al., 1999), já que ao serem despejados como rejeitos industriais podem contaminar o solo, os corpos de água e, por meio destes, podem alcançar lugares distantes ou águas oceânicas (CIMM, 2002).

O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, podendo ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo provocando doenças como disfunção renal, hipertensão e artero-esclerose. Também é muito utilizado em alguns processos industriais, sendo um poluente comum em águas residuais e em sedimentos (CORREA, 2011).

Diversos materiais sorventes alternativos têm sido objeto de estudo na remoção de metais pesados. Alguns materiais de origem biológica, como os bio-sorventes, os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), apresentam a capacidade de acumular metais pesados (SILVA et al., 2012; COSTA et al., 1999; SCHNEIDER, 1995). Esses materiais alternativos vêm sendo investigados visando à melhoria da qualidade ambiental, a remoção de íons metálicos de soluções diluídas e a recuperação de compostos que possuam valor econômico (SOUZA et al., 2015; CASQUEIRA; TOREM, 2003).

Dentre os métodos existentes para remoção de metais em meio aquoso destaca-se o processo de adsorção, no qual podem ser utilizados adsorventes de baixo custo e com elevada capacidade de remoção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Os adsorventes naturais constituem-se em excelente alternativa para a remediação química, pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (SILVA; ASSIS, 2004).

Com base nas observações efetuadas, o presente trabalho está alicerçado no estudo de novos materiais naturais alternativos que podem ser utilizados como sistemas extratores de íons metálicos considerados tóxicos, dando ênfase ao cádmio. O adsorvente natural investigado foi a *Moringa oleifera* Lam.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Analisar a utilização da *Moringa oleifera* Lam. nos processos de adsorção de íons metálicos de águas, por meio de valores de capacidade de adsorção.

1.2.2 Objetivos específicos

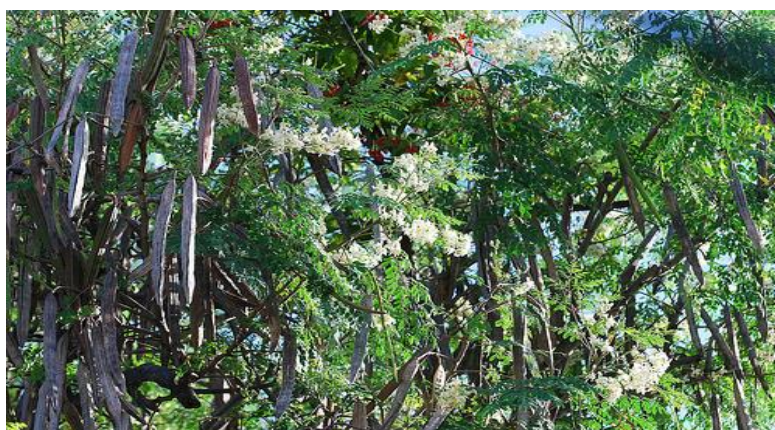
- Preparar as sementes de *Moringa oleifera* Lam. para o uso experimental como adsorvente;
- Encontrar a melhor concentração de sementes de moringa para a remoção do cádmio;
- Verificar qual o melhor tempo de contato entre a moringa e a água;
- Determinar o pH e o cádmio, antes e após o tratamento;
- Identificar o percentual de sorção do cádmio na semente de moringa.

1.3 Revisão de Literatura

1.3.1 *Moringa oleifera* Lam.

A *Moringa oleifera* Lam. (Figura 1) é originária do Nordeste da Índia, pertencente à Família *Moringaceae* e à Ordem *Papaverales*, sendo considerada uma hortaliça perene e arbórea que apresenta elevada capacidade de adaptação a condições climáticas e a solos áridos (OLSON; FAHEY, 2011; LORENZI; MATOS, 2002). Segundo Jesus et al. (2013), pode ser cultivada até 1.400 metros de altitude, em quase todos os tipos de solos, menos naqueles onde há possibilidade de que o terreno fique encharcado.

Figura 1 - *Moringa oleifera* Lam. com vagens e flores



Fonte: <https://www.flickr.com/photos/johnmedcraft/5615548591>.

Acesso em: 02 de outubro de 2016.

Quando foi introduzida no Brasil ela se espalhou principalmente na região Nordeste (GALLÃO et al., 2006; BORBA, 2001), pois se adapta muito bem ao seu solo seco, pobre e arenoso, onde também é conhecida como acácia - branca, lírio branco, quiabo - de - quina, árvore - rabanete - de - cavalo e cedro. É uma árvore muito útil para o ser humano, pois todas as suas partes podem ser utilizadas para diversos fins, como, por exemplo, as suas folhas e seus frutos, que contêm um alto valor nutricional, servem de alimento para os animais de criação (gado, cabra...), sua madeira é empregada na produção de papel e de fibras têxteis e, ainda, produz óleo que é utilizado na produção

artística (PEREIRA et al., 2014; RAMOS, 2005; SOUSA, 2001). As sementes são globóides e aladas, de cor castanha - média, com alas castanho - clara, bitegmentadas e exabuminosas, contendo em seu interior uma massa branca e oleosa. Possuem cerca de 1,04 cm de comprimento e 1,0 cm de espessura e peso de médio a leve (197 g/1.000 sementes) de acordo com Ramos et al. (2010). Os óleos vegetais, segundo Reda e Carneiro (2009), representam um dos principais produtos extraídos de plantas, onde cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios que fazem parte da dieta humana.

Outro estudo sobre as sementes da moringa, relatado por Bezerra et al. (2004), aponta elevado teor de proteínas (33,9 %) e de lipídeos (37,2 %), sendo 71,6 % destes de ácido oléico, um ácido graxo insaturado que apresenta potencialidade de uso como biocombustível. Esses resultados concordam com o trabalho de Santana et al. (2010) que encontraram cerca de 78 % de ácido oléico, e com o de Oliveira Filho et al. (2012) que utilizaram aditivos naturais a partir das sementes da *Moringa oleifera* Lam. para o melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Além dessas aplicações nutricionais e de produção, muitos são os resultados de pesquisas comprovando a eficiência do extrato de sementes de moringa, graças a uma proteína coagulante contida nas suas sementes, tanto no tratamento de água para abastecimento como no tratamento de águas residuais (LO MONACO et al., 2010; PRITCHARD et al., 2010; HEREDIA; MARTÍN, 2009; ABDULSALAM et al., 2007; BHATIA et al., 2007; BHUPTAWAT et al., 2007; MATOS et al., 2007; SILVA et al., 2007). Diferentes espécies (Tabela 1) já são utilizadas como coagulantes naturais para clarificar águas turvas que se destinam ao consumo humano devido às propriedades adsorptivas e coagulantes que suas sementes apresentam (COSTA et al., 2013; COUTINHO; BARBOSA, 2007; BRITO et al., 2006; BAILEY, 1999).

Tabela 1 - Espécies mais comuns de *Moringa* de Ordem *Cappridales* e Família *Moringaceae* e sua distribuição mundial

ESPÉCIES	DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL
<i>Moringa oleifera</i>	Pantropical
<i>Moringa concanensis</i>	Índia
<i>Moringa peregrina</i>	Egito, Sudão, Península Arábica
<i>Moringa stenopetala</i>	Etiópia, Quênia
<i>Moringa longituba</i>	Somália
<i>Moringa ovalifolia</i>	Namíbia
<i>Moringa drouhardii</i>	Madagascar

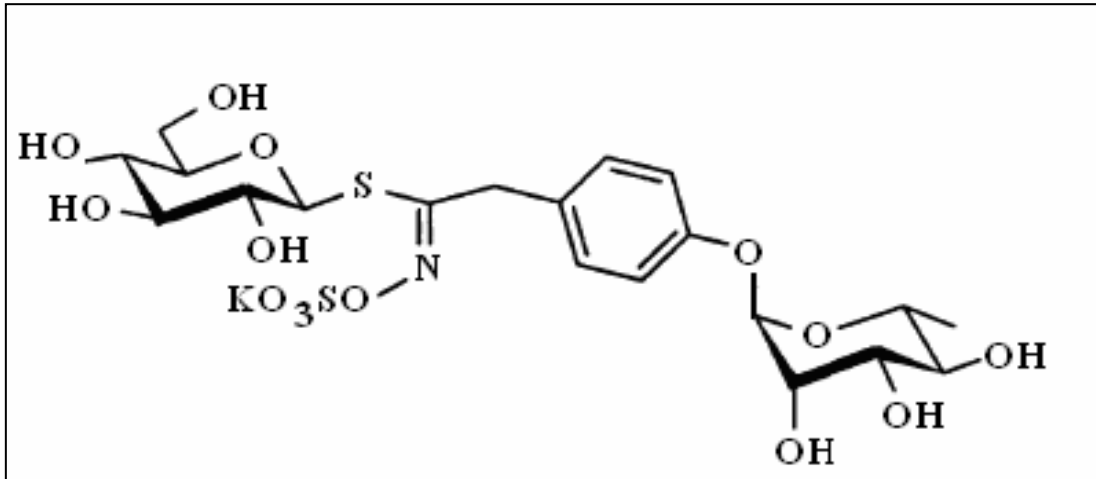
Fonte: adaptado de Borba (2001).

Estudos realizados utilizando a *Moringa oleifera* Lam. aliada à filtração, no tratamento de água, vêm evidenciando bons resultados (FRANCO et al., 2012; BELTRAN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; BABU; CHAUDHURI, 2005). Borba (2001) demonstrou em sua pesquisa que a semente da *Moringa oleifera* Lam. tem, também, apresentado bons resultados na diminuição da turbidez e da cor da água. A eficiência desse processo já vem sendo confirmada em testes de laboratório, como verificaram Babu e Chaudhuri (2005) sobre os valores de turbidez da água que variavam entre 0,3 e 1,1 Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT). Em outro experimento, Beltran-Heredia e Sánchez-Martín (2009) notaram redução virtual de turbidez de 100 % após filtração, e Franco et al. (2012) constataram redução de turbidez de 99 % na filtração lenta. Pritchard et al. (2010) realizaram testes com a moringa confinado em saches e afirmaram que, embora essa técnica tenha ocasionado redução significativa da turbidez na realização de ensaios de sedimentação, estudos são necessários para otimizar a aplicação do coagulante confinado em saches. Esses estudos são de extrema importância para o abastecimento de água de casas isoladas na zona rural no Brasil e no mundo, visando à melhoria da saúde dessa população (BORBA, 2001).

Esse processo de tratamento através da moringa se dá graças a uma proteína (Figura 2) existente nas suas sementes que, ao serem colocadas em contato com as impurezas da água, fazem com que suas macromoléculas se ionizem formando entidades hidrolisadas, provocando a desestabilização das

partículas do material disperso nela e o desequilíbrio eletrocinético da solução (BORBA, 2001).

Figura 2 - A estrutura da possível substância coagulante da semente da *Moringa oleifera* Lam. (Glucosinolato)



Fonte: Gueyrard et al. (2000).

Entretanto, devido a água apresentar uma enorme capacidade de solubilizar grande quantidade de substâncias, torna-a mais vulnerável à contaminação, principalmente pela presença de elementos potencialmente tóxicos (metais pesados) como cádmio, crômio e chumbo (COELHO et al., 2006). Estes são lançados em grandes quantidades na natureza, principalmente em reservas aquáticas, contaminando nascentes e, conseqüentemente, lagos, rios e oceanos. Porém, quando as concentrações de metais estão entre 1 a 100 mg/L este método pode apresentar desvantagens, como a remoção incompleta de metais (SOUZA et al., 2008).

Assim, as descobertas do uso das sementes de *Moringa oleifera* Lam. para a purificação de água, a um custo menor que o tratamento químico convencional, constitui uma alternativa de mais alta importância. No entanto, o uso de sementes de moringa para extração e redução da concentração de cádmio ainda necessitam ser investigadas, proposta deste trabalho

1.3.2 Metais Pesados

O metal pesado tem um conceito muito usado no dia - a - dia associado a uma substância tóxica, geralmente proveniente de um descarte inadequado de um rejeito no ambiente (LIMA; MERÇON, 2011).

Entretanto, ao longo das últimas décadas, diversos pesquisadores reportaram definições para metal pesado. Duffus (2002), em um relatório técnico apresentado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), relatou os resultados de uma extensa revisão bibliográfica sobre as definições de metal pesado. Em relação às propriedades químicas, as principais definições identificadas foram que os metais pesados apresentam massa específica elevada, sendo maior ou igual a um determinado valor de referência que, em função de cada publicação, varia entre 3,5 e 7,0 g/cm³; apresenta elevada massa atômica, sendo o sódio (massa atômica igual a 23) usado como referência e apresentam elevado número atômico, sendo o cálcio (número atômico igual a 20) usado como referência.

Além dessas definições principais, outras também foram relatadas em função de outras propriedades, como a capacidade de formar sabões; ou, definições que datam de antes de 1936 e emprega critérios variados, como o uso em armas de fogo (LIMA; MERÇON, 2011).

O conceito de metal pesado apresenta revisões carecendo estabelecer este recorte para o contexto atual. Se há algumas décadas bastava conhecer a densidade de um elemento para defini-lo como pesado, atualmente as questões ambientais e toxicológicas têm um papel fundamental na caracterização de um metal pesado. As definições mais antigas baseiam-se em propriedades químicas como massa atômica, número atômico e massa específica, enquanto que as conceituações mais recentes levam em consideração aspectos ambientais e toxicológicos. Nesse sentido, outros fatores importantes foram agregados a essa abordagem, tais como espécie química, biodisponibilidade, bioconcentração e amplificação biológica (LIMA; MERÇON, 2011).

Outros autores destacam aspectos importantes a serem considerados na conceituação de metal pesado, como Hawkes (1997) que observou além da elevada massa específica, outras propriedades importantes para a sua definição, como por exemplo, a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas e a formação de complexos coloridos. O autor destacou, também, que a principal técnica de remoção de metais no tratamento de efluentes industriais é a precipitação, geralmente com a elevação do pH e a formação de hidróxidos insolúveis. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece, através da Resolução nº 430/2011, que o limite de concentração de cádmio em efluentes é igual a 0,2 mg/L Cd.

Em sua revisão bibliográfica, Duffus (2002) constatou, ainda, que o conceito de metal pesado tem sido usado em várias publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais associados com contaminações e potencial de toxicidade e ecotoxicidade. Fatores ambientais e toxicológicos foram associados à definição de metal pesado, pois o descarte de metais causava impactos ao ambiente e à saúde humana. Esses argumentos indicaram a necessidade de uma articulação multi/interdisciplinar de conceitos para melhor descrever a atual compreensão dos metais pesados (LIMA; MERÇON, 2011).

Um fator que afeta significativamente a toxicidade de um metal é sua espécie (especiação química), que consiste na forma química na qual esse elemento se encontra. Na avaliação dos riscos que envolvem a presença de um determinado metal é fundamental levar em consideração a forma de transporte e a biodisponibilidade, fatores que dependerão de sua espécie (BARRA et al., 2000). Pode-se encontrar um metal em diferentes compartimentos de um ecossistema, mas em função da forma química como ele está presente, tem-se uma maior ou menor absorção por parte da biota. Em corpos d'água, a toxicidade de um metal em água varia em função do pH e dos teores de carbono dissolvidos e em suspensão, visto que os metais interagem com o carbono e seus compostos, formando complexos ou sendo adsorvidos (BAIRD, 2002).

Entretanto, os metais desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos. E as fontes mais comuns de metais pesados no ambiente são os fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e tratamento térmico a alta temperatura (incineração) de resíduos urbanos e industriais (EGREJA FILHO, 1993; TAVARES; CARVALHO, 1992). Suas propriedades demonstram-se fundamentais na manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas essenciais ao metabolismo celular. No entanto, enquanto alguns metais são necessários em quantidades mínimas para os seres vivos, outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo (VALLS; LORENZO, 2002), como é o caso do cádmio onde todos os seus compostos são extremamente venenosos e tóxicos (RUSSEL, 2004).

1.3.2.1 Cádmio

O cádmio foi descoberto no ano de 1817 pelo químico alemão Stromeyer, quando do aquecimento da calamita (carbonato de zinco - $ZnCO_3$). Ao aquecer o minério em seu estado impuro ele observou uma coloração diferente durante o experimento, suspeitando se tratar de outro metal desconhecido. O nome do elemento é proveniente do latim “cadmia” que significa calamita, em virtude do metal estar presente neste minério. É um metal de transição, que apresenta resistência química e mecânica, é branco prateado, maleável e dúctil e está localizado no grupo 2B da Tabela Periódica, com o símbolo Cd; o número atômico (Z) é 48, sua massa atômica é 112,41 u, tem seu ponto de fusão em 321 °C e o de ebulição em 765 °C (RUSSEL, 2004).

O cádmio é um metal pesado, ou seja, faz parte de um grupo de elementos que ocorrem em pequenas concentrações nos ecossistemas e apresentam densidade igual ou acima de 5 g/cm³ (EGREJA FILHO, 1993; POVINELLI, 1987; ADRIANO, 1986). Na natureza o cádmio está concentrado na crosta terrestre, sendo sua principal fonte o mineral greenockita - CdS (ALLOWAY, 1990). É um metal que reage com ácidos diluídos liberando hidrogênio; porém, não reage com hidróxidos diluídos em temperatura

ambiente sendo resistente à ação de produtos químicos e, quando está em estado de pó, queima em contato com o ar (RUSSEL, 2004).

De acordo com Moore e Ramamoorthy (1984), o cádmio é um elemento químico usado em fungicidas, baterias, tratamento da borracha, produção de pigmentos, em indústrias de galvanoplastia, dando brilho e resistência à corrosão.

O cádmio é um metal altamente tóxico para organismos que vivem no ambiente aquático. Em águas naturais, as concentrações de cádmio são muito baixas, chegando às vezes a valores inferiores a 0,01 µg/L. Alguns estudiosos verificaram que a temperatura tem papel fundamental na toxicidade do cádmio: quanto maior for a temperatura, mais acentuada será a toxicidade. (ALABASTER; LLOYD, 1980 citado por DAMATO, 2012).

O cádmio, em concentrações subletais, pode causar a natação errática em diversas espécies de peixes. No relatório da United States Environmental Protection Agency (USEPA), encontram-se dados sobre o efeito de Cd em *Notemigonus crysoleucas* no qual não se verificou alterações significativas de comportamento quando estes foram expostos a concentrações de 68 µg/L de cádmio (WHO, 1992; USEPA, 1991 citados por DAMATO, 2012).

Nos seres humanos o cádmio está relacionado com doenças e alterações em diferentes órgãos, como disfunção hepática, enfisema, anemia, osteomalácia, deterioração neurológica e danos dos testículos, pâncreas e glândulas supra-renais (RUIZ, 2012).

Até o momento, não há registro de qualquer episódio catastrófico de contaminação de salinas por cádmio a um nível que seja potencialmente perigoso para o ambiente e para os seres vivos, além de ser pouco biodisponível em grandes valores de salinidade, que caracterizam este tipo de local. Entretanto, a contínua contaminação das águas pode alcançar níveis preocupantes (RAHIMI et al., 2010).

1.3.3 Sorção

Sorção é considerado um termo genérico usado para descrever a partição de constituintes da fase líquida para a fase sólida e que não leva em consideração o mecanismo de retenção (DIAS et al., 2001), ou seja, a sorção é, geralmente, quantificada pela função de distribuição que representa uma medida da partição do contaminante entre as fases sólida e líquida do sistema (OLIVEIRA, 2010).

A capacidade de sorção de elementos como Cd e Pb é importante do ponto de vista de poluição ambiental, pois quando estes elementos excedem a capacidade de sorção do solo podem ficar biodisponíveis ou serem lixiviados, contaminando as águas subterrâneas, além de afetarem, negativamente, a produtividade, biodisponibilidade e sustentabilidade dos ecossistemas, com sérios riscos para a saúde dos seres humanos e animais (GUILHERME et al., 2009).

Um processo importante que regula a mobilidade e biodisponibilidade dos poluentes, a exemplo dos metais pesados, é a adsorção. Este estudo pode oferecer subsídio para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático por esses elementos (ARAÚJO et al., 2002).

Portanto, a adsorção pode ser vista como um processo - chave para se determinar o destino dos poluentes, no sistema solo - água (OLIVEIRA, 2010). O exemplo dos metais pesados nesses sistemas possibilita a utilização de isotermas para estudar o fenômeno da adsorção (TAGLIAFERRO, 2011; TITO et al., 2008).

1.4 Referências

ABDULSALAM, S.; GITAL, A.A.; MISAU, I.M.; SULEIMAN, M.S. Water clarification using *Moringa oleifera* seed coagulant: Maiduguri raw water as a case study. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Helsinki, v.5, n.1, p.302-306, 2007.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 533 p. 1986.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 339p.

BABU, R.; CHAUDHURI, M. Home water treatment by direct filtration with natural coagulant. **Journal of Water and Health**, v.3, p.27- 30, 2005.

BAILEY, S. E. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. RECIO, M.A.L.; CARRERA, L.C.M. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARRA, C.M. et al. Especificação de arsênio: uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Improvement of water treatment pilot plant with *Moringa oleifera* extract as flocculant agent. **Environmental Technology**, v.30, p.525-534, 2009.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de *Moringa* (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.22, n.2, p.295-299, 2004.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A.L. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.145, n.1, p.120-126, 2007.

BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G.K.; CHAUDHARI, S. Innovative physico-chemical treatment of wastewater in incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.142, n.1, p.477-482, 2007.

BORBA, L.R. **Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam. no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades.** Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Paraíba, 2001. 92 p.

BRITO, E. S. et al. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agrônômica**, Universidade Federal do Ceará - CE, v. 37, p. 106 - 109, 2006.

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L. Flotation applied to the removal of heavy metals. **CETEM/MCT Environmental Technology Series**, v. 28, p. 1-74, 2003.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA - CIMM. **Meio Ambiente.** Disponível em: www.cimm.com.br. 2002.

COELHO, N. M. M.; MENDES, F.M.; PAULA, L.O.; SILVA, C.A. Uso da *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas. **Revista Analytica**, v.21, n. 2, p. 72-75, 2006.

COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RÚBIO, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. **Saneamento Ambiental**, n.59, p.50-56, 1999.

COSTA, E.C.; BARBOSA, C.A.E.S.; GARCIA, H.L.; GARCIA, C.A.B. Pó de sementes de *Moringa oleifera* como adsorvente de poluentes metálicos. **Scientia Plena**, v.9, n.10, p.1 - 9, 2013.

COUTINHO, H. D.; BARBOSA, A. R. Fitorremediação: considerações gerais e características de utilização. EFN, Lisboa, Portugal. **Silva Lusitana**, v. 15, n.1, p.103 - 117, 2007.

CORREA, E. S. **Síntese e caracterização de analcina obtida a partir de rejeito caulim com aplicação em adsorção**. 2011. 135f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

DAMATO, M.; BARBIERI, E. Estudo da toxicidade aguda e alterações metabólicas provocadas pela exposição do cádmio sobre o peixe *Hyphessobrycon callistus* utilizado como indicador de saúde ambiental. **Mundo Saúde**, v. 36, n. 4, p. 574-81, 2012.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.2, p.229-234, 2001.

DUFFUS, J.H. Heavy metals: a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EGREJA FILHO, F.B. **Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**. Viçosa, Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. 1993. 176p.

FRANCO, M; SILVA, G. K; PATERNIANI, J. E. S. Water treatment by multistage filtration system with natural coagulant from *Moringa oleifera* seeds. **Engenharia Agrícola**, v.32, p.989-997, 2012.

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de Moringa. **Revista Ciência Agronômica**, v.37, p.106-109, 2006.

GUILHERME, L.R.G.; ARANTES, C.M.; SAYONARA, A. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 4, n. 1, p. 42-47, 2009.

GUEYRARD, D. et al. First synthesis of a O-glycosylated glucosinolate isolated from *Moringa oleifera*. **Tetrahedron Letters**, London, v.41, n.43. p. 8307 - 8309, Oct. 2000.

HAWKES, S.J. What is a heavy metal? **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 11, p. 1374, 1997.

HEREDIA, J.B.; MARTÍN, J.S. Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.164, n.2-3, p.713-719, 2009.

JESUS, A. R. de; MARQUES, N. S.; SALVI, E. J. N. R.; TUYUTY, P. L. M.; PEREIRA, S. A. **Cultivo da *Moringa oleifera***. Instituto Euvaldo Lodi – IEL/BA. 2013.

JIMENEZ, R. S.; 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. **Química Nova**, v. 27, p. 734 - 738, 2004.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**. v. 33, n. 4, novembro 2011.

LO MONACO, P.A.V.; MATOS, A.T.; RIBEIRO, I.C.A.; NASCIMENTO, F.S.; SARMENTO, A.P. Utilização de extrato de sementes de moringa como agente coagulante no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. **Ambi-água**, Taubaté, v.5, n.3, p.222-231, 2010.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. Nova Odessa, Instituto Plantarum, p.346-347, 2002.

MATOS, A.T.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V.; PEREIRA, P.A.; MATOS, M.P. Tratamento da água para reuso no descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa - MG, v.15, n.2, p.173-178, 2007.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. New York: Springer-Verlag, 1984. 328p.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA, F. E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, p. 83 - 100, 2006.

OLIVERA FILHO, D. B.; FRANÇA, F. R. M.; SANT'ANA, M. C. S.; SANTANA, M. F. S.; LEIE, N. S.; GAMA, G. J.; SILVA, G. F. Utilização de aditivos naturais a partir da *Moringa oleifera* Lam. para o melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel. **Revista GEINTEC**, v.2, n.5, p.490-504, 2012.

OLIVEIRA, L.F.C et al. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 8, p. 848-855, 2010.

OLIVEIRA, A.P.A.; LUZ, A.B. **Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração**. (Série Tecnologia Ambiental, 24), CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 36p.2001.

OLSON, M. E.; FAHEY, J. W. *Moringa oleifera*: un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. **Revista Mexicana de Biodiversidad**, v.82, n.4, p.1071-1082, 2011.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - WHO. **Primary prevention of coronary heart disease**. Anacapri. (Euro Reports and Studies, 98). 1984.

PEREIRA, K.T.O. et al. Efeito de níveis de fertilizantes na produção de mudas de moringa. In: INOVAGRI INTERNATIONAL MEETING, 2, 2014, Fortaleza-CE. **Anais...** Fortaleza: INOVAGRI, 2014.

POVINELLI, J. **Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias**. São Carlos, 1987. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water - An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, Amsterdam, v.35, p.798-805, 2010.

RAHIMI, B.; MANAVI, P. N. Availability, Accumulation and elimination of cadmium by *Artemia urmiana* in different salinities. **Journal Biological and Environmental Science**, v.4, n.12, p. 149-157. 2010.

RAMOS, L. M.; COSTA, R. S.; MÔRO, F. V.; SILVA, R. C. Morfologia de frutos e sementes e morfofunção de plântulas de *Moringa oleifera* Lam.). **Comunicata Scientiae**, v.1, n.2, p.156-160, 2010.

RAMOS, R. O. **Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de *Moringa oleifera***. Faculdade de Engenharia Agrícola - UNICAMP, Campinas, São Paulo, 276 p, 2005.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n.27, p.60-67, 2009.

RUIZ, J. Evaluación de tratamientos para disminuir cadmio en lechuga (*Lactuca sativa* L.) regada con agua del río Bogotá. **Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas**, v. 5, n. 2, 2012.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, 2004.

SANTANA, C. R.; PEREIRA, D. F.; ARAÚJO, N. A.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. B. Caracterização físico-química da moringa (*Moringa oleifera* Lam.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.12, n.1, p.55-60, 2010.

SCHNEIDER, I.A.H. **Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos**. Tese de Doutorado, Porto Alegre, UFRGS, 141p. 1995.

SILVA, M.E.M.C. **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, UFMG, 302p.1991.

SILVA, G. C et al. Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As (III) from aqueous solutions. **Materials Research**, v. 15, p. 403-408, 2012.

SILVA, M.E.R.; AQUINO, M.D.; SANTOS, A.B. Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não naturais. **Revista Tecnologia**, Fortaleza, v.28, n.2, p.178-190, 2007.

SILVA, E.R.; ASSIS, O.B.G. Avaliação de técnica eletroquímica na remoção de resíduos orgânicos em água com emprego de unidade em escala de laboratório. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 9, v. 193, 2004.

SOUSA, E. **Moringa**. In: ENCICLOPÉDIA LUSO-BRASILEIRA DA CULTURA. Ed. Século XXI, vol. XX. Braga: Editorial Verbo, Set. 2001.

SOUZA, T.M.A.; SOUZA, T.A.; OLIVEIRA NETO, H.T.; SOUTO, L.S.; DUTRA FILHO, J.A.; MEDEIROS, A.C. Organic fertilization levels on the vegetative growth of moringa (*Moringa oleifera* Lam.). **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.10, n. 5, p.103 - 107, 2015.

SOUZA, J.I.; SCHOENLEIN-CRUSIUS, I.H.; PIRES-ZOTTARELLI, C.L.A.; SCHOENLEIN, N.C. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). **Acta Botanica Brasileira**, v.22, n.1, p. 217-223. 2008.

TAGLIAFERRO, G.V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v.15, n.2, p.147-53, 1992.

TITO, G.A. et al. Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. **Revista Caatinga**, v. 21, n. 3, 2008.

VALLS, M.; LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327-338, 2002.

XIN, X. et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 132 - 140, 2012.

CAPÍTULO II

Artigo submetido à Revista B2: **Desalination and Water Treatment**

ISSN 1944-3986 (Online)

(Anexos A1 e A2)

Sorção do Cádmiu pela *Moringa oleifera* Lam.

Pedro Manoel Araujo de Santana⁽¹⁾, Arminda Saconi Messias⁽²⁾

⁽¹⁾ Universidade Católica de Pernambuco - UNICAP, Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Recife, Pernambuco, Brasil; ⁽²⁾ Profa. Titular do Curso de Engenharia Ambiental e do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais da UNICAP. E-mail: saconi@unicap.br.

RESUMO: A disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais potencialmente tóxicos em fontes de águas representa um grande problema, que concerne não somente à biota, mas também aos humanos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade adsortiva das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como um material alternativo para remoção do íon cádmio da água do rio Capibaribe, Recife, Pernambuco, Brasil, que foram ajustados por um planejamento experimental DCCR. Antes e após os tratamentos foram realizadas determinações de pH e cádmio, de acordo com metodologia oficial. Os dados obtidos nos tratamentos foram analisados estatisticamente através do Programa Statistic - versão 10, utilizando a técnica de Box Plots, gráficos utilizados para localizar e analisar a variação de uma variável dentre diferentes grupos de dados. Os resultados mostraram que a melhor eficiência do método alternativo empregando moringa para remoção de cádmio em tratamento de água foi: pH levemente básico (7,11); o tempo de contato entre moringa e água foi de seis horas; 01 grama de moringa por litro de água. Nestas condições houve uma redução da concentração do cádmio de 70,28%, comprovando que a metodologia alternativa além de ser barata, de fácil execução, contribui para minimizar severos impactos que esse metal traz para a saúde das pessoas e para o ambiente.

Palavras - chave: Biossorvente alternativo. Metais pesados. Capacidade adsortiva. Rios urbanos.

Introdução

A poluição do solo e dos sistemas aquáticos por elementos metálicos afeta a qualidade do ambiente e representa risco para a saúde humana¹.

A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos, também, contribuam para a liberação de metais pesados no ambiente². As indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro, de pilhas e baterias, de plásticos, entre outras, utilizam diversos tipos de metais em suas linhas de produção, onde parte desses é liberada nos cursos de água³. Outras fontes de contaminação são os incineradores de resíduos urbano e industrial que provocam a volatilização dos metais pesados e formam cinzas ricas em cádmio, chumbo e mercúrio⁴.

O controle da emissão de resíduos baseadas em normas definidas em Leis e Decretos, resulta da preocupação mundial com os efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o ambiente. Os efluentes das indústrias do setor mineral e metalomecânico, em particular os gerados pelas indústrias de galvanoplastia, contém alta concentração de metais dissolvidos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde⁵, os metais cádmio, alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, mercúrio e o chumbo, são os que mais preocupam⁶, já que ao serem despejados como rejeitos industriais podem contaminar o solo, os corpos de água e, por meio destes, podem alcançar lugares distantes ou águas oceânicas⁴.

O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, podendo ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo provocando doenças como disfunção renal, hipertensão e arteriosclerose. Também é muito utilizado em alguns processos industriais, sendo um poluente comum em águas residuais e em sedimentos⁷.

Nos últimos anos, diversos materiais sorventes alternativos têm sido objeto de estudo na remoção de metais pesados. Alguns materiais de origem biológica, como os biossorventes, os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), apresentam a capacidade de acumular metais pesados⁸. Esses materiais alternativos vêm sendo investigados visando à melhoria da qualidade ambiental, a remoção de íons metálicos de soluções diluídas e a recuperação de compostos que possuam valor econômico⁹.

Dentre os métodos existentes para remoção de metais em meio aquoso destaca-se o processo de adsorção, no qual podem ser utilizados adsorventes de baixo custo e com elevada capacidade de remoção¹⁰.

Os adsorventes naturais constituem-se em uma excelente alternativa para a remediação química, pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade¹¹.

Com base nas observações efetuadas, o presente trabalho está alicerçado no estudo de novos materiais naturais alternativos que podem ser utilizados como sistemas extratores de íons metálicos considerados tóxicos, dando ênfase ao cádmio. O adsorvente natural investigado foi a *Moringa oleifera* Lam.

Metodologia

Coleta de Água

A água bruta utilizada no experimento foi coletada no Rio Capibaribe, na ponte Prof. Lima de Castilho, na Av. Abdias de Carvalho próximo ao túnel Chico Science, no município de Recife, Pernambuco, Brasil.

Coleta e Preparo das Sementes de *Moringa oleifera* Lam.

Segundo recomendação de Ramos¹², as sementes da moringa foram colhidas, descascadas e secas em estufa a 70 °C, por 30 minutos.

Em seguida, foram trituradas em um multiprocessador, até formarem pó, e peneiradas em peneira de 14 mesh (modificado de RAMOS, 2005). O pó foi acondicionado em recipiente plástico com tampa, para evitar exposição à umidade.

Tratamentos Utilizados

Os tratamentos (5 repetições x 5 doses x 5 tempo contato = 125 unidades experimentais) foram realizados com cinco repetições, nas doses equivalentes a zero, 250, 500, 1000 e 1500 mg do pó da semente de moringa para 1.000,0 mL de água, com tempo de contato/sedimentação correspondente a zero, 1, 2, 4 e 6 horas, ajustando-se o pH para 3, com soluções padronizadas de NaOH e HNO₃, ambas 0,5 mol/L, a fim de que o cádmio fique disponível em solução na forma iônica Cd⁺².

A relação pó de moringa (mg/L) e tempo de sedimentação (h) foi ajustada através de um planejamento composto central rotacional (DCCR) e seus valores combinados numa matriz experimental.

Após os cálculos, o pó da moringa foi pesado em balança analítica e, em seguida, misturado a 1.000,0 mL da água do rio Capibaribe, de acordo com a combinação entre a concentração e o tempo de sedimentação.

Determinação Química

Após o tempo de contato de cada amostra, o sobrenadante foi filtrado e, logo em seguida, determinados o pH utilizando-se o método ASTM D1293 - 12 (Standard Test

Methods for pH of Water) e o Cádmiu por espectrofotometria de absorção atômica, com sistema de atomização em chama de ar - acetileno.

Análise Estatística

Os dados obtidos nos tratamentos foram analisados estatisticamente através do Programa Statistic - versão 10, utilizando a técnica de 3D Scatterplots (também chamado XYZ Scatterplots). Sendo uma técnica muito bem aplicada para visualizar as relações entre variáveis contínuas e tem como principal vantagem revelar complexas relações interativas entre as variáveis representadas.

A eficiência do processo de sorção foi expressa em termos de porcentagem de sorção, que mostra em termos percentuais a quantidade de íons metálicos removida da solução, calculada através da Equação 1:

$$\text{Sorção (\%)} = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: C_i (mg/L) é a concentração inicial do cádmio na solução, C_e (mg/L) é a concentração do cádmio remanescente na solução em equilíbrio.

Resultados e Discussão

Efeito do pH da solução

O pH é a determinação mais importante a ser avaliado na sorção de íons metálicos, por ser um parâmetro que afeta diretamente sítios ativos do sorvente (reações de dissociação e protonação) e a especiação dos íons na solução, já que hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e de precipitação são fenômenos fortemente influenciados pelo pH e que afetam a disponibilidade dos íons para a sorção. De acordo com a maioria dos autores que realizaram estudos de sorção de íons metálicos em biomassas, cargas negativas favorecem a sorção de cátions metálicos devido às interações eletrostáticas. Dessa maneira, a sorção seria completamente determinada pelo comportamento ácido-básico dos grupos funcionais existentes no material sorvente^{13 14 15}. O comportamento real é certamente muito mais complexo, e além da atração eletrostática, a troca iônica e a coordenação dos íons metálicos com grupos ligantes presentes no sorvente podem ocorrer¹⁶.

Portanto, a sorção do cádmio na moringa é maior em valores de pH levemente básico, provavelmente devido à atração eletrostática entre sítios ativos protonados e carregados negativamente e o íon Cd^{2+} . Os maiores valores de sorção do cádmio são atingidos a partir de 6 horas de contato com a moringa (Figura 1).

A partir dos resultados constata-se que em pH 7,11 o tempo de contato de 6 horas entre moringa (1000g) e água (1L) propiciou a maior eficiência no processo de

adsorção do cádmio (47,08%), em que a concentração reduziu para 154,53 mg/L, o que equivale a 70,28% da concentração inicial.

Essa variação do tempo em função do caráter ácido base do meio pode estar relacionada com alteração na estrutura do biossorvente (desprotonação em pH acima do pKa) já que a mudança do valor de pH também altera a velocidade de difusão dos íons (adsorvato) até a matriz, ou seja, quanto maior o valor de pH maior a difusão dos íons.

O valor de pH não pode ser muito alcalino, porque o aumento da concentração dos íons OH⁻ no meio pode contribuir na precipitação dos íons cádmio na forma de bases insolúveis, Cd(OH)², reduzindo o processo de adsorção na matriz orgânica.

A melhor eficiência com o aumento da dose de moringa deve-se ao aumento do número de sítios ativos do biossorvente com afinidade de interação eletrostática com o adsorvato (Cd²⁺).

Esses resultados estão de acordo com estudo realizado por Monteiro et al.¹⁷ que identificou que quanto maior a dose de palha de coco, maior a porcentagem de remoção dos íons UO₂²⁺, a partir de um determinado aumento da massa da matéria orgânica há uma variação muito pequena na absorção dos íons, em que o mecanismo de remoção tende a tornar-se constante, atingindo seu estado de equilíbrio.

De acordo com os resultados de Sousa e Moreira¹⁸, o uso do pó da casca de coco verde, com pré-tratamento da amostra, removeu 98,5% dos íons Cd²⁺, enquanto na metodologia proposta, com uso de moringa, foram removidos 70,28% de íons Cd²⁺. O método adotado apresentou menor eficiência em relação ao uso da fibra de coco, entretanto, nesse tratamento não se aplicou pré-tratamento da amostra o que leva a uma maior facilidade operacional, acarretando menores custos.

Na literatura, Barros e Santos¹⁹ e Pino²⁰, reportam diferentes dados sobre a influência do pH na biossorção; o pH altera a biossorção dos íons dos metais dependendo do tipo do adsorvente (biomassa) e do tipo do adsorvato (íons do metal).

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que o processo é eficiente e que pode ser inserido aos processos de tratamentos de água. Com base nos ensaios práticos observou-se que os parâmetros analisados com maior eficiência de adsorção do metal tóxico cádmio foram: pH levemente básico, com tempo de contato de seis horas, utilizando 1000 mg de moringa para cada litro de água.

O processo representa uma alternativa sustentável, pois pode propiciar um destino adequado para os materiais orgânicos que são, rotineiramente, jogados no

ambiente, aumentando o volume de lixo. Além disso, o metal adsorvido pode ser recuperado pelos processos de dessorção em meio ácido, possibilitando assim, novas aplicações, além de reduzir significativamente o teor de metais tóxicos lançados nos corpos de água.

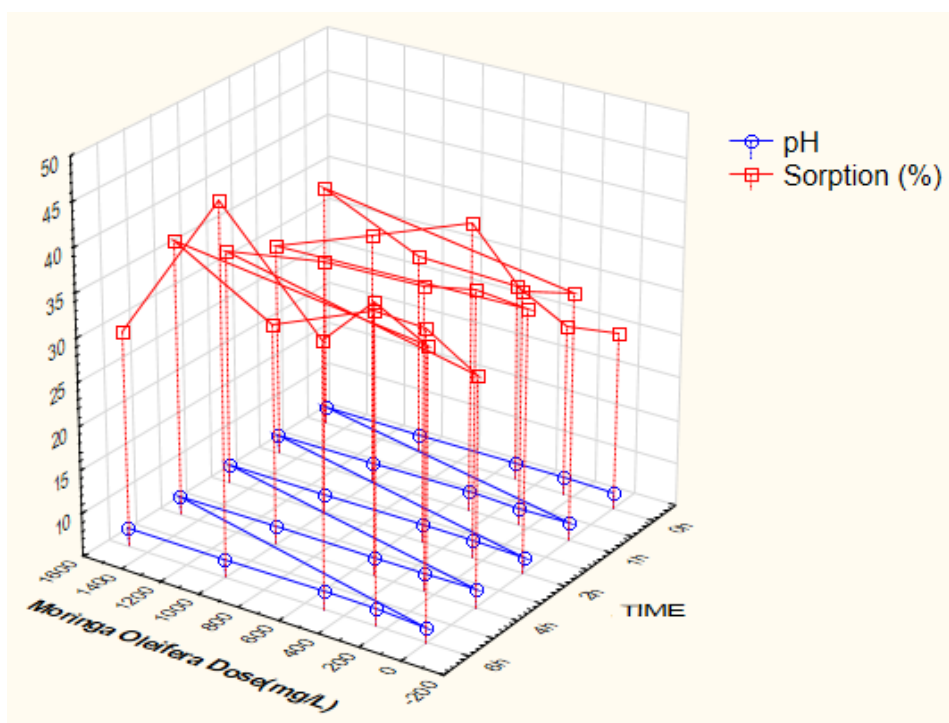


Figura 1- Sorção do Cd (%) e pH de acordo com os tratamentos utilizados.

Referências

1. Xin, X. et al. (2012). Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 184, 132 - 140.
2. Silva, M.E.M.C. (1991). *Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de Flotação de Precipitados*. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, UFMG, p302.
3. Oliveira, A.P.A.; Luz, A.B. (2001). *Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração*. (Série Tecnologia Ambiental, 24), CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p36.
4. Centro de Informação Metal Mecânica- CIMM. (2002). *Meio Ambiente*. Disponível em: www.cimm.com.br.
- 5 ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - WHO. Primary prevention of

coronary heart disease. Anacapri. (Euro Reports and Studies, 98). 1984.

6. Costa, C.A.; Schneider, I.A.H.; Rúbio, J. (1999). Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento Ambiental*, 59, 50 - 56.

7. Correa, E. S. *Síntese e caracterização de analcina obtida a partir de rejeito caulim com aplicação em adsorção*. (2011). 135f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

8. Silva, G. C et al. (2012). Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As (III) from aqueous solutions. *Materials Research*, 15, 403 - 408.

9. Casqueira, R. G.; Torem, M. L. (2003). Flotation applied to the removal of heavy metals. *CETEM/MCT Environmental Technology Series*, 28, 1 - 74.

10. Jimenez, R. S.; Bosco, S. M.; Carvalho, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27, 734 - 738.

11. Silva, E.R.; Assis, O.B.G. (2004). Avaliação de técnica eletroquímica na remoção de resíduos orgânicos em água com emprego de unidade em escala de laboratório. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9, 193.

12. Ramos, R. O. (2005). *Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de Moringa oleifera*. Faculdade de Engenharia Agrícola - Unicamp, Campinas, São Paulo, p276.

13. Nurchi, V. M.; Villaescusa, I. (2008). Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1178 - 1188.

14. Özer, A.; Özer, D.; Özer, A. (2004). The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 39, 2183 - 2191.

15. Butler, J. N. (1964). *Ionic Equilibrium, a mathematical approach*. Addison - Wesley Publishing Company, Massachusetts, EUA.

16. Pehlivan, E.; Yanik, B.H.; Ahmetli, G.; Pehlivan, M. (2008). Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99, 3520 - 3527.

17. Monteiro, R.A.; Boniolo, M.R.; Yamaura, M. (2009). *Uso das fibras de coco na biossorção de chumbo em águas residuárias industriais*. In: Congresso de Meio Ambiente da AUGM, 6 - Associação de Universidades Grupo Montevideu (AUGM

AMBIENTE 2009), São Carlos - SP - Brasil, 1 - 15.

18. Souza, F.W.; Moreira, S.A. (2005). *Uso da casca de coco verde como adsorbante na remoção de metais tóxicos*. Embrapa Agroindústria Tropical - CE.

19. Barros, L.J.; Santos, L.S. (2006). *Estudo da remoção do metal ferro por adsorção em mesocarpo do coco*, 1.

20. Pino, G. H. (2005). *Biossorção de metais pesados empregando pó da casca de coco verde*. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Faculdade de Engenharia Metalúrgica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A moringa apresentou-se como um eficiente sorvente para o íon Cd(II) presentes em soluções aquosas.

O pH é parâmetro particularmente importante, capaz de afetar fortemente a eficiência de sorção do cádmio, pois a eficiência do tratamento depende muito da matriz da água e, principalmente, do pH.

Diante dos estudos apresentados nesse trabalho pode-se considerar que a moringa pode ser uma alternativa interessante no tratamento de água cuja concentração de íons metálicos encontra-se abaixo de 600 mg/L, portanto com dificuldades para serem tratados por técnicas de precipitação química e/ou eletrodeposição.

Comparado às resinas sintéticas e ao carvão ativado (dados não apresentados) usados em processos de troca iônica e sorção, a moringa também apresenta vantagens devido ao baixo custo, boa eficiência de sorção, possibilidade de recuperação dos íons sorvidos e possibilidade de reutilização do sorvente.

Assim, há necessidade de experimentação com a moringa em água e ou efluentes que contenham, também, outros metais pesados.

ANEXOS

A1 - Instruções da Revista *Desalination and Water Treatment*

ISSN 1944-3986 (Online)

Instructions for authors

Thank you for choosing to submit your paper to us. These instructions will ensure we have everything required so your paper can move through peer review, production and publication smoothly. Please take the time to read and follow them as closely as possible, as doing so will ensure your paper matches the journal's requirements. For general guidance on the publication process at Taylor & Francis please visit our [Author Services website](#).

Desalination and Water Treatment is in the process of changing its publishing arrangements for 2017. From January 2017, the Journal will be solely published by [Desalination Publications](#).

All queries should be directed to the DWT Editorial Office (deswaterjournal@gmail.com) from 30 November 2016.

Manuscripts: Please submit papers via email to deswaterjournal@gmail.com

Presentation: Pages should be numbered consecutively. The full title of the paper should be followed by the full name of all authors, the names and addresses of their institutions, telephones, faxes and email addresses.

Please ensure that the names of all co-authors are provided at submission stage; the addition or removal of names after this point is strongly discouraged by the editors. For further information on authorship, please see <http://journalauthors.tandf.co.uk/preparation/writing.asp#link8>

Figures: Either incorporate the figures into the text or indicate their place in the text. Figures should be clear and the lettering legible and proportional to the size of the figure so that reduction is possible if necessary. Figures will appear in color online and in the final PDF once the paper has been accepted. Figures, photos, illustrations and graphs should be referred to in the text as figures and numbered consecutively throughout the paper by Arabic numerals.

Equations: Please number all equations consecutively, as (Eq. 1) etc.

Tables: Tables should be cited in numerical order in the text using Arabic numbers. The table headings should be as follows: Table 1, 2, 3. Each table should have a descriptive

title.

List of symbols: A list of symbols is required if equations are used.

References: References must be identified by Arabic numerals (e.g. 1, 2 etc.), numbered consecutively in the order in which they are first mentioned in the text (between square brackets) and listed at the end of paper.

For example:

Articles in journals: J.D. Jacobson, M.D. Kennedy, G. Amy and J.C. Schippers, Phosphate limitation in reverse osmosis: An option to control biofouling?, *Desal. Wat. Treat.*, 5 (2009) 198–206. (Please make sure to include titles of articles.)

Chapters in books: M. Mickley, In: M. Wilf, *Guidebook to Membrane Desalination Technology*, Balaban Desalination Publications, L'Aquila 2007, pp. 375–389.

Books: R. Sheikholeslami, *Fouling of Membrane and Thermal Units. A Unified Approach to its Principles, Assessment, Control, and Mitigation*, Balaban Desalination Publications, L'Aquila, 2007.

When citing a paper that appeared in a proceedings volume, make sure you refer to the journal (not to the proceedings). All abstracts of papers that were published in *Desalination and Water Treatment* are free of charge to view at www.deswater.com or www.tandfonline.com/tdwt.

English: We are pleased to receive papers from all regions of the world where English is not the native language. Please ensure that your paper is well presented in logic and good English. If necessary, please have your paper edited by a colleague who is a native speaker before you submit it. A clear and concise language will help editors and reviewers concentrate on the scientific content of your paper and thus help in the peer review process.

If required, a list of professional language editing services can be found on the Taylor & Francis Author Services website at: <http://journalauthors.tandf.co.uk/benefits/resources.asp>.

Open access: Taylor & Francis Open Select provides authors or their research sponsors and funders with the option of paying a publishing fee and thereby making an article permanently available for free online access – open access – immediately on publication to anyone, anywhere, at any time. This option is made available once an article has been accepted in peer review.

Open Select publication (Gold Open Access) for *Desalination and Water Treatment* is 960 USD.

A2 - Artigo submetido à Revista Desalination and Water Treatment

Cadmium Sorption by *Moringa oleifera* Lam.

Pedro Manoel Araújo de Santana¹, Arminda Saconi Messias^{2*}.

¹Catholic University of Pernambuco - UNICAP, Mastery in Development of Environmental Processes, Recife, Pernambuco, Brazil; ^{2*}Teacher of Environmental Engineering and Mastery in Development of Environmental Processes at the Catholic University of Pernambuco. E-mail: saconi@unicap.br

ABSTRACT: Inadequate disposition of industrial waste containing potentially toxic metals in water sources represents a major problem for the biota and also to humans. The goal of this paper was to assess the adsorptive capacity of grinded *Moringa oleifera* Lam. seeds as an alternate material to remove the cadmium ion of Capibaribe river waters in Recife, Pernambuco, Brazil, which were adjusted by a CCD. Measurements of pH and cadmium levels were performed before and after the experimental treatments in compliance with the official methodology. Obtained data were statistically analyzed by Statistic program – version 10, using Box Plots technique. The results that there has been a reduction in cadmium concentration of 70.28%, proving this alternative methodology not only to be cheap, but also easily employed and contributes to diminish the severe impacts on human health and environment that this metal could cause.

KEYWORDS: alternate biosorbent, heavy metals, adsorptive capacity, urban rivers.

Introduction

Soil and water pollution by metallic compounds affects environmental quality and presents a risk to human health¹.

Pollution caused by heavy metals results from a wide range of economic activities, most of which industrial, although agriculture and domestic waste also play a role in discarding heavy metals in the environment². Metallurgic, ink, chloride, battery, plastic, and a number of other industries employ in their production lines many kinds of metals, part of which is released in waterbeds³. Other sources of contamination are the incinerators of urban and industrial waste which cause volatilization of heavy metals forming ashes rich in cadmium, lead and mercury⁴.

Control of waste emission based in regimentation, Law enactment and Decrees results from worldwide concern over the poisonous effects of inconsiderate use of toxic chemicals and their disposal in the environment. Industrial effluent of mineral and metal-mechanic branches, particularly those generated by galvanoplasty industries, contains high densities of dissolved metals. According to World Health Organization⁵, cadmium, aluminum, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, mercury, and lead are the most concerning metals⁶, since their disposal as industrial waste could contaminate soil, water bodies and through such contamination reach distant places and oceanic waters⁴.

Cadmium is toxic to humans when ingested or inhaled, depositing itself in several tissues of the human body, causing kidney dysfunction, hypertension and arteriosclerosis. Such metal is also widely employed in some industrial processes, being a common pollutant in residue waters and sediments⁷.

In the past years, several alternate sorbent materials have been studied aiming to remove heavy metals. Some of biologic origin, such as biosorbents, microorganisms (bacteria, microalgae and fungi) and macroscopic vegetables (algae, grass-plots, aquatic plants) present the capacity to accumulate heavy metals⁸. In order to improve environmental quality some of these materials have been investigated as possible solutions to remove metallic ions of diluted solutions and recovery of chemical compounds which possess economic value⁹.

Among the existing methods to remove metals in aqueous medium the adsorption process has risen prominent, in which low cost adsorbents with good removal properties can be employed¹⁰.

Natural adsorbents constitute an excellent alternative in chemical remediation due to their high adsorption capacity, low cost and high availability¹¹.

Based on the performed observations, the present study is founded on the study of new alternate natural materials which can be employed as potentially toxic metallic ions extraction systems, particularly cadmium. The natural adsorbent studied was *Moringa oleifera* Lam.

Methodology

Water Collection

The crude water employed in the experiment was collected from Capibaribe River, at the Teacher Lima de Castilho Bridge, located in Abdias de Carvalho Av., close to the Chico Science tunnel, in the city of Recife, Pernambuco, Brazil (latitude = -08°

03' 14" and longitude = -34° 52' 52").

Collection and preparation of *Moringa oleifera* Lam. seeds

According to the recommendation of Ramos ¹², moringa seeds were collected and dried in an oven at 70 °C for 30 minutes. After drying the seeds were dusted and sieved at 14 mesh ¹². The dust was stored in a sealed plastic recipient to avoid exposure to umidity.

Employed Treatments

The treatments (5 repetitions x 5 doses x 5 contact times = 125 experimental unities) were performed with 5 repetitions with doses equivalents to zero, 250, 500, 1000 and 1500 mg of moringa seed dust to 1.000,0 ml of water, with a contact time/sedimentation of 1, 2, 4 and 6 hours. The pH was adjusted to 3, with standard solutions of NaOH and HNO₃, both of 0,5 mmol/l, so that cadmium stayed available in its ionic form as Cd⁺².

The correlation between moringa (mg/l) and sedimentation time (h) was adjusted according to a rotational central composite design (CCD) and its values combined in an experimental matrix.

After the calculi, moringa seed dust was weighted in an analytical balance and mixed to 1.000 ml of Capibaribe river water respecting the combination of sedimentation time and concentration outlined.

Chemical Determination

After the contact time of each sample, the supernatant was filtered and pH was determined using the ASTM 1293 -12 test (Standard Test Methods for the pH of Water) and Cadmium by atomic absorption spectrophotometry with an air – acetylene flame atomization system.

Statistical Analysis

The data obtained from the different treatments were analyzed in the program Statistic - version 10, using the Box Plots techniques, graphics to locate and analyze the oscillation of a variable between different data groups.

The efficacy of the sorption process was expressed in percentage of sorption, which shows the percentage of metallic ions removed from the solution, calculated through Equation 1:

$$\text{Sorption (\%)} = (C_s - C_e/C_s) \times 100 \text{ Eq. 1}$$

Where: C_s (mg/l) is the starting concentration of Cadmium in the solution; C_e is the remaining cadmium when the solution has reached equilibrium.

Results and Discussion

The pH is the most important parameter to be assessed in metallic ion sorption, for it is a parameter that directly affects active sites of the sorbent (protonation and dissociation reactions) and the speciation of ions in solution, since hydrolysis, complex formation with organic and inorganic binders, redox and precipitation reactions are all phenomena highly influenced by pH and which affect availability of ions to sorption.

According to the majority of authors who performed sorption studies of metallic ions in biomass, negative charges favor the sorption of metallic cations due to the electrostatic interactions. As such, sorption would be completely determined by the acid-basic behavior of the functional groups present in the sorbent material^{13 14 15}. The real behavior, in fact, is much more complex and goes beyond electrostatic attraction alone, since ionic trade and coordination of metallic ions with binding groups present in the soil can also occur¹⁶.

Cadmium sorption in moringa, therefore, is higher in slightly alkaline pH, probably due to the electrostatic attraction between protonated and negatively charged sites and the Cd²⁺ ions. The highest values of cadmium sorption are reached from 2 hours of contact time forward (Figure 1).

It can be concluded, looking at the results presented in Figure 1, that at a pH of 7,11, the contact time of 6 hours between moringa (1000g) and water (1l) presented the highest efficacy in cadmium sorption (47,08%), in which the concentration was reduced to 154,53 mg/l, which equals to 70,28% of the starting concentration.

Such variation of time in function of the acid basic character of the medium can be related with biosorbent structural alterations (deprotonation in a pH above the pKa) since the change in pH value also alters the speed of ion diffusion (adsorbate) to the matrix, that is, the higher is the pH the higher is ion diffusion.

The value of pH cannot be too alkaline because the increase in OH⁻ ions in the medium could contribute to precipitate cadmium ions as insoluble base, reducing in turn the process of organic matrix adsorption.

The highest efficacy with the increase in moringa dose is due to more biosorbent active sites with electrostatic affinity interactions with the adsorbate (Cd²⁺).

Obtained results agree with what has been found by Monteiro et al.¹⁷, who identified that the higher the dose of coconut straw the higher the percentage of UO₂²⁺ ion removal. It has also been seen that from a certain point increases in organic matter mass reflects little change in ion adsorption, showing a trend to remain constant,

reaching its state of equilibrium.

According to data found by Sousa and Moreira¹⁸, the use of dried green coconut husk, with sample pre-treatment, removed 98,5% of Cd²⁺ ions, while in the proposed methodology, employing moringa, 70,28% of Cd²⁺ ions were removed. The employed method presented less efficacy than the coconut fiber, although in our methodology no pre-treatment was applied which leads to less operational difficulty, lowering costs.

In literature, Barros and Santos¹⁹ and Pino²⁰, report different data on the influence of pH in biosorption; pH alters biosorption of metallic ions depending on the kind of adsorbent (biomass) and adsorbate (metallic ion).

Conclusion

From the obtained data it is possible to state that the process is efficient and can be employed in water treatment processes. Based on the essays it was observed that the analyzed parameters with the highest efficacy of the toxic metal cadmium were: slightly basic pH, contact time of 6 hours using 1000 mg of moringa per liter of water.

The process represents a sustainable alternative, for it can propitiate an adequate destination to organic material which are usually thrown into the environment, increasing waste volume. Furthermore, the adsorbed metal can be recovered by desorption processes in acid medium, allowing for new applications and significantly reducing the amount of toxic metals released in waterbeds.

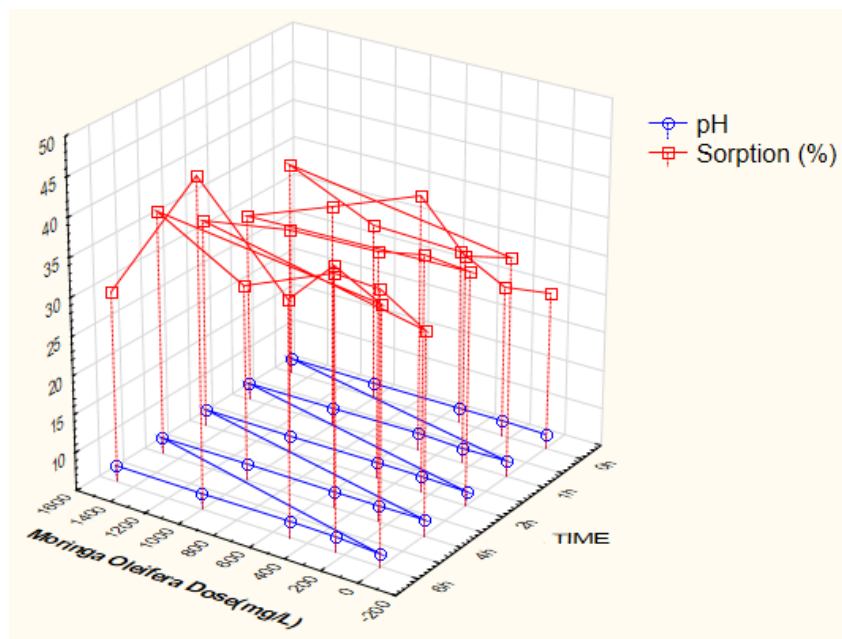


Figure 1 - Sorption of Cd (%) and pH according to the treatments employed.

References

1. Xin, X. et al. (2012). Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 184, 132 - 140.
2. Silva, M.E.M.C. (1991). *Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de Flotação de Precipitados*. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, UFMG, p302.
3. Oliveira, A.P.A.; Luz, A.B. (2001). *Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração*. (Série Tecnologia Ambiental, 24), CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p36.
4. Centro de Informação Metal Mecânica- CIMM. (2002). *Meio Ambiente*. Disponível em: www.cimm.com.br.
5. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - WHO. Primary prevention of coronary heart disease. Anacapri. (Euro Reports and Studies, 98). 1984.
6. Costa, C.A.; Schneider, I.A.H.; Rúbio, J. (1999). Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento Ambiental*, 59, 50 - 56.
7. Correa, E. S. *Síntese e caracterização de analcina obtida a partir de rejeito caulim com aplicação em adsorção*. (2011). 135f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
8. Silva, G. C et al. (2012). Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As (III) from aqueous solutions. *Materials Research*, 15, 403 - 408.
9. Casqueira, R. G.; Torem, M. L. (2003). Flotation applied to the removal of heavy metals. *CETEM/MCT Environmental Technology Series*, 28, 1 - 74.
10. Jimenez, R. S.; Bosco, S. M.; Carvalho, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27, 734 - 738.
11. Silva, E.R.; Assis, O.B.G. (2004). Avaliação de técnica eletroquímica na remoção de resíduos orgânicos em água com emprego de unidade em escala de laboratório. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9, 193.
12. Ramos, R. O. (2005). *Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de Moringa oleifera*. Faculdade de Engenharia Agrícola - Unicamp, Campinas, São Paulo, p276.

13. Nurchi, V. M.; Villaescusa, I. (2008). Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1178 - 1188.
14. Özer, A.; Özer, D.; Özer, A. (2004). The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 39, 2183 - 2191.
15. Butler, J. N. (1964). *Ionic Equilibrium, a mathematical approach*. Addison - Wesley Publishing Company, Massachusetts, EUA.
16. Pehlivan, E.; Yanik, B.H.; Ahmetli, G.; Pehlivan, M. (2008). Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99, 3520 - 3527.
17. Monteiro, R.A.; Boniolo, M.R.; Yamaura, M. (2009). *Uso das fibras de coco na bioadsorção de chumbo em águas residuárias industriais*. In: Congresso de Meio Ambiente da AUGM, 6 - Associação de Universidades Grupo Montevideu (AUGM AMBIENTE 2009), São Carlos - SP - Brasil, 1 - 15.
18. Souza, F.W.; Moreira, S.A. (2005). *Uso da casca de coco verde como adsorbante na remoção de metais tóxicos*. Embrapa Agroindústria Tropical - CE.
19. Barros, L.J.; Santos, L.S. (2006). *Estudo da remoção do metal ferro por adsorção em mesocarpo do coco*, 1.
20. Pino, G. H. (2005). *Bioadsorção de metais pesados empregando pó da casca de coco verde*. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Faculdade de Engenharia Metalúrgica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.



A3 - Resumo enviado para o Congresso ABES, de 03 a 06 de outubro de 2017, São Paulo



TEMA = I - 03 (I - Água: abastecimento, tratamento, disposição / 03 – Remoção de metais).

CÓDIGO INSCRIÇÃO = I - 05

DADOS DO AUTOR	
Nome:	Arminda Saconi Messias
Empresa:	UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
Email:	saconi@unicap.br

 **I-013 USO DA *Moringa oleifera* Lam. PARA A SORÇÃO DE CÁDMIO DA ÁGUA DO RIO CAPIBARIBE, PERNAMBUCO, BRASIL.**
Arminda Saconi Messias
Pedro Manoel Araujo de Santana
Palavras Chave: Sorventes. Metais. Recursos Hidricos.
Envio do Resumo: 12/12/2016 09:38:40 
Status: Arquivo do Resumo Recebido (Aguardando Validação)

USO DA *Moringa oleifera* Lam. PARA A SORÇÃO DE CÁDMIO DA ÁGUA DO RIO CAPIBARIBE, PERNAMBUCO, BRASIL.

OBJETIVO

Com base nas observações efetuadas, o presente trabalho está alicerçado no estudo de novos materiais naturais alternativos (*Moringa oleifera* Lam.) que podem ser utilizados como sistemas extratores de íons metálicos considerados potencialmente tóxicos, dando ênfase ao cádmio.

METODOLOGIA

Coleta de Água

A água bruta utilizada no experimento foi coletada no Rio Capibaribe, na ponte Prof. Lima de Castilho, na Av. Abdias de Carvalho próximo ao túnel Chico Science, no município de Recife, Pernambuco, Brasil.

Coleta e Preparo das Sementes de *Moringa oleifera* Lam.

Segundo recomendação de Ramos (2005), as sementes da moringa foram colhidas na Estação Experimental de Itapirema do Instituto Agrônomico de Pernambuco - IPA, descascadas e secas em estufa a 70 °C, por 30 minutos.

Em seguida, foram trituradas em um multiprocessador, até formarem pó, e peneiradas em peneira de 14 mesh (modificado de RAMOS, 2005). O pó foi acondicionado em recipiente plástico com tampa, para evitar exposição à umidade.

Tratamentos Utilizados

Os tratamentos (5 repetições x 5 doses x 5 tempos de contato = 125 unidades experimentais) foram realizados com cinco repetições, nas doses equivalentes a zero, 250, 500, 1000 e 1500 mg do pó da semente de moringa para 1000,0 mL de água, com tempo de contato/sedimentação correspondente a zero,

1, 2, 4 e 6 horas, ajustando-se o pH para 3, com soluções padronizadas de NaOH e HNO₃, ambas 0,5 mol/L, a fim de que o cádmio fique disponível em solução na forma iônica Cd²⁺.

A relação pó de moringa (mg/L) e tempo de sedimentação (h) foi ajustada através de um planejamento composto central rotacional (DCCR) e seus valores combinados numa matriz experimental.

Após os cálculos, o pó da moringa foi pesado em balança analítica e, em seguida, misturado a 1.000,0 mL da água do rio Capibaribe, de acordo com a combinação entre a concentração e o tempo de sedimentação.

Determinação Química

Após o tempo de contato de cada amostra, o sobrenadante foi filtrado e, logo em seguida, determinados o pH utilizando-se o método ASTM D1293 - 12 (Standard Test Methods for pH of Water) e o Cádmio por espectrofotometria de absorção atômica, com sistema de atomização em chama de ar - acetileno.

Análise Estatística

Os dados obtidos nos tratamentos foram analisados estatisticamente através do Programa Statistic - versão 10. A eficiência do processo de sorção foi expressa em termos de porcentagem de sorção, que mostra em termos percentuais a quantidade de íons metálicos removida da solução, calculada através da Equação 1:

$$\text{Sorção (\%)} = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad \text{equação 1}$$

Onde: C_i (mg/L) é a concentração inicial do cádmio na solução, C_e (mg/L) é a concentração do cádmio remanescente na solução em equilíbrio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do pH da solução

O pH é a determinação mais importante a ser avaliada na sorção de íons metálicos, por ser um parâmetro que afeta diretamente sítios ativos do sorvente (reações de dissociação e protonação) e a especiação dos íons na solução, já que hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e de precipitação são fenômenos fortemente influenciados pelo pH e que afetam a disponibilidade dos íons para a sorção. De acordo com a maioria dos autores que realizaram estudos de sorção de íons metálicos em biomassas, cargas negativas favorecem a sorção de cátions metálicos devido às interações eletrostáticas. Dessa maneira, a sorção seria completamente determinada pelo comportamento acidobásico dos grupos funcionais existentes no material sorvente (NURCHI; VILLAESCUSA, 2008; ÖZER et al., 2004; BUTLER, 1964). O comportamento real é certamente muito mais complexo, e além da atração eletrostática, a troca iônica e a coordenação dos íons metálicos com grupos ligantes presentes no sorvente podem ocorrer (PEHLIVAN et al., 2008).

Portanto, a sorção do cádmio na moringa é maior em valores de pH levemente básico, provavelmente devido à atração eletrostática entre sítios ativos protonados e carregados negativamente e o íon Cd²⁺. Os maiores valores de sorção do cádmio são atingidos a partir de 2 horas de contato com a moringa (Figura 1).

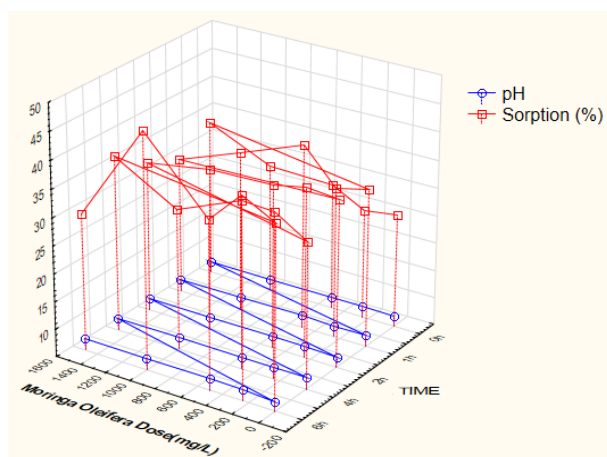


Figura 1: Sorção do Cd (%) e pH de acordo com os tratamentos utilizados.

A partir dos resultados contidos na Figura 1 constata-se que em pH 7,11 o tempo de contato de 6 horas entre moringa (1000g) e água (1L) propiciou a maior eficiência no processo de adsorção do cádmio (47,08%), em que a concentração reduziu para 154,53 mg/L, o que equivale a 70,28% da concentração inicial.

Essa variação do tempo em função do caráter ácido base do meio pode estar relacionada com alteração na estrutura do biossorvente (desprotonação em pH acima do pKa) já que a mudança do valor de pH também altera a velocidade de difusão dos íons (adsorvato) até a matriz, ou seja, quanto maior o valor de pH maior a difusão dos íons.

O valor de pH não pode ser muito alcalino, porque o aumento da concentração dos íons OH^- no meio pode contribuir na precipitação dos íons cádmio na forma de bases insolúveis, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, reduzindo o processo de adsorção na matriz orgânica.

A melhor eficiência com o aumento da dose de moringa deve-se ao aumento do número de sítios ativos do biossorvente com afinidade de interação eletrostática com o adsorvato (Cd^{2+}).

Esses resultados estão de acordo com estudo realizado por Monteiro et al. (2009) que identificaram que quanto maior a dose de palha de coco, maior a porcentagem de remoção dos íons UO_2^{2+} ; a partir de um determinado aumento da massa da matéria orgânica há uma variação muito pequena na absorção dos íons, em que o mecanismo de remoção tende a tornar-se constante, atingindo seu estado de equilíbrio.

De acordo com os resultados de Sousa e Moreira (2005), o uso do pó da casca de coco verde, com pré-tratamento da amostra, removeu 98,5% dos íons Cd^{2+} , enquanto na metodologia proposta, com uso de moringa, foram removidos 70,28% de íons Cd^{2+} . O método adotado apresentou menor eficiência em relação ao uso da fibra de coco; entretanto, nesse tratamento não se aplicou pré-tratamento da amostra o que leva a uma maior facilidade operacional, acarretando menores custos.

Na literatura, Barros e Santos (2006) e Pino (2005), reportam diferentes dados sobre a influência do pH na biossorção; o pH altera a biossorção dos íons dos metais dependendo do tipo do adsorvente (biomassa) e do tipo do adsorvato (íons do metal).

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que o processo é eficiente e que pode ser inserido aos processos de tratamentos de água. Com base nos ensaios práticos observou-se que os parâmetros analisados com maior eficiência de adsorção do metal tóxico cádmio foram: pH levemente básico, com tempo de contato de seis horas, utilizando 1000 mg de moringa para cada litro de água.

O processo representa uma alternativa sustentável, pois pode propiciar um destino adequado para os materiais orgânicos que são, rotineiramente, descartados no ambiente, aumentando o volume de lixo. Além disso, o metal adsorvido pode ser recuperado pelos processos de desorção em meio ácido, possibilitando assim, novas aplicações, além de reduzir significativamente o teor de metais tóxicos lançados nos corpos de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARROS, L.J., SANTOS, L.S. Estudo da remoção do metal ferro por adsorção em mesocarpo do coco. v.1, 2006.
2. BUTLER, J. N. Ionic Equilibrium, a mathematical approach. Addison – Wesley Publishing Company, Massachusetts, EUA, 1964.
3. MONTEIRO, R.A., BONIOLO, M.R., YAMAURA, M. Uso das fibras de coco na biossorção de chumbo em águas residuárias industriais. In: CONGRESSO DE MEIO AMBIENTE DA AUGM, 6 – Associação de Universidades Grupo Montevidéu (AUGM AMBIENTE 2009), São Carlos - SP - Brasil - 5 a 9 de outubro de 2009. p. 1 - 15.
4. NURCHI, V. M., VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. Coordination Chemistry Reviews, v. 252, p. 1178-1188, 2008.
5. ÖZER, A., ÖZER, D., ÖZER, A. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. Process Biochemistry, v. 39, p.2183-2191, 2004.
6. PEHLIVAN, E., YANIK, B.H., AHMETLI, G., PEHLIVAN, M. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. Bioresource Technology, v. 99, p. 3520-3527, 2008.
7. PINO, G. H. Biossorção de metais pesados empregando pó da casca de coco verde. 2005. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
8. RAMOS, R. O. Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de *Moringa oleifera*. Faculdade de Engenharia Agrícola - UNICAMP, Campinas, São Paulo, 276 p, 2005.
9. SOUZA, F.W., MOREIRA, S.A. Uso da casca de coco verde como adsorbante na remoção de metais tóxicos. Embrapa Agroindústria Tropical - CE, 2005.

A4 - Dados Experimentais

	Tratamento		Ce = Cd	Ce = Cd
	(mg/L)	pH	(mg/L)	(média)
Tempo de contato 0h	0	6,89	386,63	
	0	6,87	393,29	
	0	6,89	379,36	387,36
	0	6,91	389,05	
	0	6,91	388,45	
	250	6,92	395,72	
	250	6,97	397,54	
	250	6,99	399,35	391,23
	250	6,97	392,69	
	250	6,95	370,87	
	500	6,99	404,81	
	500	7,00	371,48	
	500	7,01	354,51	375,48
	500	7,02	367,24	
	500	7,03	379,36	
	1000	7,04	375,11	
	1000	7,04	390,87	
	1000	7,04	329,06	373,30
	1000	7,04	394,51	
	1000	6,98	376,93	
	1500	6,98	358,75	
	1500	7,00	376,33	
	1500	7,02	365,42	345,91
	1500	7,00	346,03	
1500	7,00	283,01		

Tempo de contato 1h	Tratamento (mg/L)	pH	Ce = Cd (mg/L)	Ce = Cd (média)
	0	6,89	366,63	
	0	7,03	355,12	
	0	7,07	330,27	346,39
	0	7,03	314,51	
	0	7,05	365,42	
	250	7,04	388,45	
	250	7,03	349,66	
	250	7,03	351,48	352,81
	250	7,11	330,27	
	250	7,14	344,21	
	500	7,18	296,33	
	500	7,21	313,91	
	500	7,23	333,91	321,06
	500	7,2	334,51	
	500	7,19	326,63	
	1000	7,17	364,21	
	1000	7,18	329,06	
	1000	7,19	361,18	343,97
	1000	7,21	352,69	
1000	7,19	312,71		
1500	7,14	342,39		
1500	7,14	352,09		
1500	7,15	370,27	365,54	
1500	7,16	365,42		
1500	7,15	397,54		

	Tratamento	pH	Ce = Cd	Ce = Cd
	(mg/L)		(mg/L)	(média)
Tempo de contato 2h	0	6,93	356,93	
	0	6,94	335,72	
	0	6,94	344,81	338,15
	0	6,92	315,12	
	0	6,86	338,15	
	250	6,96	315,12	
	250	7,05	382,99	
	250	7,07	356,33	335,48
	250	7,06	293,31	
	250	7,08	329,66	
	500	7,1	352,69	
	500	7,12	333,91	
	500	7,13	345,42	341,30
	500	7,11	315,73	
	500	7,12	358,75	
	1000	7,15	348,45	
	1000	7,04	336,94	
	1000	7,05	343,61	343,12
	1000	7,07	333,91	
	1000	7,05	352,69	
	1500	7,12	389,66	
	1500	7,08	343,61	
	1500	7,07	352,09	351,61
	1500	7,07	333,31	
1500	7,11	339,36		

	Tratamento	pH	Ce = Cd	Ce = Cd
	(mg/L)		(mg/L)	(média)
Tempo de contato 4h	0	7,15	345,42	
	0	7,11	396,32	
	0	7,01	358,15	358,15
	0	7,01	348,45	
	0	6,96	342,39	
	250	7,16	343,01	
	250	7,17	339,36	
	250	7,13	330,27	340,09
	250	7,13	334,51	
	250	7,15	353,31	
	500	7,13	347,84	
	500	7,16	356,93	
	500	7,19	312,71	338,15
	500	7,16	309,06	
	500	7,16	364,21	
	1000	7,16	400,08	
	1000	7,16	389,05	
	1000	7,16	347,84	362,89
	1000	7,15	341,78	
	1000	7,15	335,72	
	1500	7,04	303,01	
	1500	7,01	324,82	
	1500	7,03	323,61	328,94
	1500	7,01	360,57	
1500	6,98	332,69		

	Tratamento	pH	Ce = Cd	Ce = Cd
	(mg/L)		(mg/L)	(média)
Tempo de contato 6h	0	6,8	364,21	
	0	6,77	327,24	
	0	6,71	296,33	323,48
	0	6,7	330,88	
	0	6,7	298,76	
	250	6,92	281,79	
	250	6,93	309,06	
	250	6,94	344,81	307,97
	250	6,97	309,67	
	250	6,97	294,52	
	500	7,02	336,94	
	500	7,07	355,12	
	500	7,09	343,01	337,67
	500	7,11	325,42	
	500	7,11	327,85	
	1000	7,12	306,64	
	1000	7,11	309,06	
	1000	7,11	335,72	275,13
	1000	7,1	320,57	
	1000	7,1	406,63	
	1500	7,12	379,36	
	1500	7,12	347,24	
	1500	7,12	342,39	365,42
	1500	7,12	384,21	
1500	7,12	373,91		

Onde: [Ce (mg/L) é a concentração do cádmio (Cd) remanescente na solução em equilíbrio].

A5 – Média de cinco repetições para pH e sorção do Cd (%) de acordo com os tratamentos utilizados

Tempo contato (h)	Doses moringa (mg/L)	pH	Sorção (%)
0	0	6,89	25,50
	50	6,96	24,76
	100	7,01	27,78
	200	7,04	28,20
	300	7,00	33,47
1	0	7,01	33,38
	50	7,07	32,14
	100	7,20	38,25
	200	7,16	33,85
	300	7,15	29,70
2	0	6,92	34,96
	50	7,04	35,48
	100	7,12	34,36
	200	7,07	34,01
	300	7,09	32,38
4	0	7,05	31,12
	50	7,15	34,59
	100	7,16	34,96
	200	7,16	30,21
	300	7,01	36,74
6	0	6,74	37,79
	50	6,95	40,77
	100	7,08	35,06
	200	7,11	47,08
	300	7,12	29,72

Onde: C_i (mg/L) é a concentração inicial do cádmio na solução (519,95 mg/L), C_e (mg/L) é a concentração média do cádmio remanescente na solução em equilíbrio.