

Avaliação do Perfil Cinético e do Equilíbrio de Adsorção de Cr(III) pelas Sementes de *Moringa oleifera* aplicadas em Sistemas Aquosos

Bruno E. S. Costa, Nívia M. M. Coelho
& Luciana M. Coelho

Os sistemas convencionais de tratamento de água não oferecem uma remediação eficiente frente a contaminação com metais pesados, o que tem estimulado o desenvolvimento de procedimentos alternativos. Neste contexto, sementes de *Moringa oleifera* foram avaliadas como adsorvente natural para remoção de cromo (III) em soluções aquosas. As condições otimizadas proporcionaram remoção em até 98%, baseado em mecanismo de quimiossorção previsto pela cinética de pseudo-segunda ordem e melhor adequação pela isoterma de Freundlich. Nessas condições, as sementes de *Moringa oleifera* se tornam uma opção viável para remediação de águas contaminadas com cromo, de forma segura e em concordância com a legislação.

Palavras-chave: *moringa oleifera*; cromo; água.

Conventional water treatment systems do not offer efficient remediation against heavy metal contamination, which has encouraged the development of alternative procedures. The application of *Moringa oleifera* seeds has been evaluated as a natural adsorbent for chromium (III) removal in aqueous solutions. The optimized conditions provided removal of up to 98%, based on a mechanism of chemisorption predicted by the kinetics of pseudo-second order and better adjustment by the Freundlich isotherm. Under these conditions, *Moringa oleifera* seeds become a viable and safely option for remediation of waters contaminated with chromium, in accordance with the legislation.

Keywords: *moringa oleifera*; chromium, water.

Introdução

Cada vez mais cresce a percepção de que novas tecnologias baseadas em mecanismos alternativos podem contribuir para a melhoria da qualidade do meio ambiente, participando no desenvolvimento e modificação de metodologias e processos que venham a minimizar a poluição ambiental. Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra básica manter a qualidade de vida, no entanto o maior desafio é a continuidade de tal desenvolvimento, porém diminuindo os danos causados ao meio ambiente.

A água, substância essencial para manutenção de qualquer forma de vida, apresenta a capacidade de solubilizar uma enorme quantidade de substâncias, o que a torna mais vulnerável a contaminação, principalmente pela presença de metais pesados de elevada toxicidade como cádmio, cromo, chumbo dentre outros. Para tanto é necessário que atenda aos requisitos de potabilidade ao consumo humano, incluindo as quantidades limites em relação aos diversos elementos químicos que podem ser toleradas na água, se enquadrando dentro da faixa deliberadas por decretos e regulamentações¹.

Um elemento que tem chamado atenção devido a problemática toxicológica é o cromo. As formas mais comuns que esse metal se manifesta no ambiente são como cromo metálico, cromo (III) e cromo (VI). O cromo (III) pode ser encontrado naturalmente no ambiente e é um elemento essencial, enquanto que o cromo (VI) e o cromo metálico são produzidos geralmente em processos industriais, como o processo de curtição de couro, e neste caso o elemento pode ser considerado carcinogênico². O CONAMA estabelece o limite tolerável de concentração de cromo em águas do tipo classe II de até 50,0 µg L⁻¹³.

Na procura de alternativas para despoluir áreas contaminadas, procura-se identificar técnicas que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade na execução, menor tempo demandado pelo processo e menor custo. Uma dessas alternativas que tem despertado interesse é caracterizada pela utilização de organismos vivos como bactérias e plantas⁴.

Uma alternativa bastante promissora para extração de metais é baseada no mecanismo de adsorção, e diversos materiais de origem natural, denominados adsorventes naturais vêm recentemente sendo utilizados com êxito em tratamento de resíduos. Dentro desse grupo, a espécie vegetal *Moringa oleifera* vem se destacando como um material alternativo usado no tratamento de águas, devido as propriedades adsorptivas e coagulantes que suas sementes apresentam⁵⁻⁸. Assim o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência das sementes de *Moringa oleifera* na remoção de cromo em soluções aquosas, após o tratamento em meio básico, investigando os fatores que influenciam na adsorção do metal e assim contribuir para o desenvolvimento de metodologias ecologicamente viáveis, mais simples e de baixo custo, de forma que possam ser facilmente implementadas em setores de tratamento de água, correspondendo a uma alternativa aos métodos convencionais.

Propõe-se ainda, a aplicação do procedimento em amostras de água sujeitas a contaminação com cromo, a partir de regiões que recebem influência de atividade mineral, como ocorre na cidade de Catalão-GO. Para que o objetivo deste trabalho seja alcançado, é necessário uma exploração físico-química, a partir do controle dos mecanismos de interação estabelecidos por estudos cinéticos e do equilíbrio de adsorção em sistemas aquosos. A elucidação as propriedades funcionais envolvidas por esses estudos, se torna uma ferramenta essencial para o controle de qualidade na aplicação de procedimentos alternativos, baseados em fenômenos interfaciais, voltados para a preservação ambiental.

Metodologia

REAGENTES E MATERIAIS

Soluções estoque de cromo foram preparadas a partir do padrão de grau analítico (Vetec) de 1000 mg L⁻¹, utilizando água deionizada obtida do sistema de purificação Gehaka de resistividade 18,0 MΩ cm.

A determinação de cromo nas soluções foi realizada

por um Espectrômetro de Absorção Atômica por chama (FAAS) Perkin Elmer AAnalyst 400, equipado com corretor de fundo por lâmpada de deutério. Lâmpada de cátodo oco foi utilizada como fonte de radiação e as leituras de absorvância foram realizadas nas condições instrumentais recomendadas pelo fabricante.

Os valores de pH foram medidos potenciométricamente através de um pHmetro digital (Gehaka PG1800, São Paulo, Brasil). O contato das soluções contendo o metal com o material adsorvente foi realizada por meio de agitação controlada por agitadores magnéticos e mesa agitadora.

COLETA E PREPARO DO ADSORVENTE

As sementes de *Moringa oleifera* foram obtidas na cidade de Uberlândia-MG. As cascas das sementes foram retiradas e separadas manualmente da polpa, sendo posteriormente trituradas com o auxílio de um liquidificador de uso doméstico. O pó obtido foi separado por granulometria com o uso de um agitador de peneiras. O material foi separado de acordo com a malha das peneiras, obtendo granulometrias correspondentes ao tamanho das partículas de 250, 300 e 600 μm . A granulometria de 600 μm foi utilizada inicialmente nos ensaios.

Foram pesadas 50 g da polpa triturada das sementes de moringa e tratada com 50 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ durante uma hora sob agitação magnética constante. Em seguida, a referida massa foi lavada exaustivamente com água deionizada a fim de eliminar o excesso de HCl até a neutralidade do meio. Após a neutralização, a polpa da semente tratada com HCl foi filtrada e seca em estufa (aproximadamente 75°C) até peso constante. O mesmo procedimento foi realizado substituindo a solução de HCl por NaOH 0,1 mol L⁻¹ e também com solvente orgânico n-hexano. Todo esse procedimento também foi realizado com a casca das sementes de moringa.

Foram pesadas 400 mg da polpa das sementes de moringa sem nenhum tratamento (*in-natura*) e adicionados 50 mL da solução de cromo na concentração de 4,0 mg L⁻¹. A mistura foi submetida a agitação magnética durante 15 minutos e filtradas. O sobrenadante foi recolhido e

levado para determinação de cromo por FAAS. Todo o procedimento foi repetido, substituindo a polpa pela casca triturada das sementes *in-natura*. Os resultados obtidos com a polpa e casca das sementes não tratadas foram comparados com os resultados obtidos com a polpa e a casca tratadas com HCl 0,1 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹ e n-hexano.

Tendo obtida a concentração residual de cromo no sobrenadante, a adsorção do metal pelas sementes de moringa foi expresso em porcentagem de remoção, utilizando a equação 1:

$$\% \text{ Remoção} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde C_o é a concentração inicial do metal, C_e é a concentração do metal em equilíbrio no sobrenadante.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

As variáveis que influenciam no processo de adsorção, tais como intervalo de tempo, massa do adsorvente, granulometria e pH foram otimizadas de forma univariada e em triplicata. Todos os resultados foram expressos em função da porcentagem de remoção de cromo.

No estudo do melhor tempo de adsorção, soluções de 50 mL de cromo 4,0 mg L⁻¹ foram agitadas nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos com as partes das sementes de moringa na melhor condição de pré-tratamento. Após o intervalo de tempo definido, a mistura foi filtrada e o sobrenadante recolhido para determinação de cromo por FAAS.

A melhor quantidade de massa de cada parte das sementes de moringa foi avaliada no intervalo de 500 a 2000 mg, e as dimensões das partículas do adsorvente foi estudada nas granulometrias de 250, 300 e 600 μm . O efeito do pH do meio sobre a adsorção do metal foi avaliado para os seguintes valores de pH: 2, 4, 6, 8 e 10. Os referidos valores de pH foram ajustados por meio da adição de soluções de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Depois de devidamente preparadas e homogeneizadas, as soluções tiveram seus valores de pH aferidos com a finalidade de verificar se o pH alcançado era de fato o pH a ser trabalhado.

As soluções foram agitadas com o material adsorvente nas condições de otimização e filtradas. O sobrenadante foi recolhido e levado para determinação de cromo por FAAS.

INTERFERÊNCIA DE METAIS CONCOMITANTES

A interferência de metais concomitantes sobre a adsorção de cromo pelas sementes de moringa nas condições otimizadas foi avaliada. Os metais concomitantes utilizados neste estudo além do analito foram: Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cd(II).

As soluções foram preparadas com concentrações distintas dos metais concomitantes em relação a concentração de cromo. As proporções cromo/interferente avaliadas foram 1:1, 1:2, 1:4, 2:1 e 4:1. Cada proporção representa uma situação de interferência, em que as soluções constam todos os metais presentes simultaneamente. Estas soluções foram agitadas com o material adsorvente e filtradas. O sobrenadante foi recolhido e levado para determinação de cromo por FAAS. Os resultados foram expressos em função da porcentagem de remoção.

ESTUDO CINÉTICO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção de Cr(III) pela casca e polpa das sementes de moringa tratadas com NaOH, foram realizados estudos cinéticos a partir dos resultados obtidos da variação do tempo de contato, até o alcance do equilíbrio. Os resultados foram aplicados aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami.

Para os ensaios de isotermas de adsorção, foram preparadas soluções de cromo nas concentrações de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹ e submetidas a agitação com o material adsorvente nas condições otimizadas. A concentração de cromo no equilíbrio foi determinada pela leitura da solução obtida por filtração, seguindo o mesmo procedimento do tópico “Otimização do processo de adsorção”. Os dados

experimentais foram tratados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Este procedimento permitiu verificar matematicamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente, bem como os parâmetros relacionados a afinidade do metal pelo adsorvente.

Em ambos os estudos, a concentração do metal no equilíbrio (C_e) foi usada para calcular a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q_e) em miligramas por grama de adsorvente, por meio da equação 2:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2)$$

onde C_o é a concentração inicial do metal, V é o volume da solução em litros e m é a massa do adsorvente em gramas.

Resultados e Discussões

ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS SEMENTES DE *MORINGA OLEÍFERA*

Os resultados obtidos para remoção de cromo frente as diferentes formas de pré-tratamento das partes da sementes de *Moringa oleífera* é apresentada na Figura 1. Pode ser observado que a casca e polpa apresentam capacidades diferenciadas na remoção do metal. Melhores resultados foram obtidos com a polpa da semente, enquanto que para a casca não foram observadas variações significativas na remoção. Para os testes envolvendo a polpa in-natura (sem nenhum tratamento) e a polpa tratada com n-hexano, foram observados problemas com a dispersão do material finamente dividido, levando a formação de aglomerados maiores, prejudicando consequentemente o processo de adsorção. Como tratamento com NaOH 0,1 mol L⁻¹ se mostrou mais eficiente na remoção de cromo, então optou-se por esse tratamento tanto na polpa quanto na casca para os próximos ensaios.

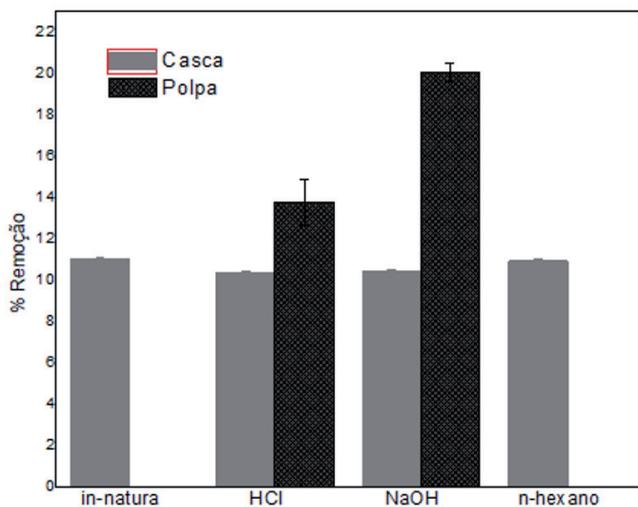


Figura 1: Estudo do tipo de pré-tratamento das partes da semente de *Moringa oleifera* na remoção de cromo.

O aumento da porcentagem de remoção de cromo ocasionada após os tratamentos do adsorvente em meios de HCl e NaOH se devem provavelmente a ocorrência de hidrólise ácida e alcalina dos biocompostos presentes, podendo levar a uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção. O tratamento com NaOH proporcionou melhores resultados, uma vez que esses sítios podem estar associados a desprotonação de grupos hidroxila e carboxila provenientes do conteúdo protéico e dos carboidratos presentes, dos quais ficam carregados negativamente, possibilitando uma interação mais efetiva com o cátion metálico. Este tratamento pode também levar a modificações estruturais que resultam numa maior extensão da área superficial devido ao aumento da porosidade do material. Tal efeito provocado por este tratamento pode ser observado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas pelo material adsorvente com e sem o tratamento com NaOH, dos quais são apresentadas na Figura 2A e 2B respectivamente.

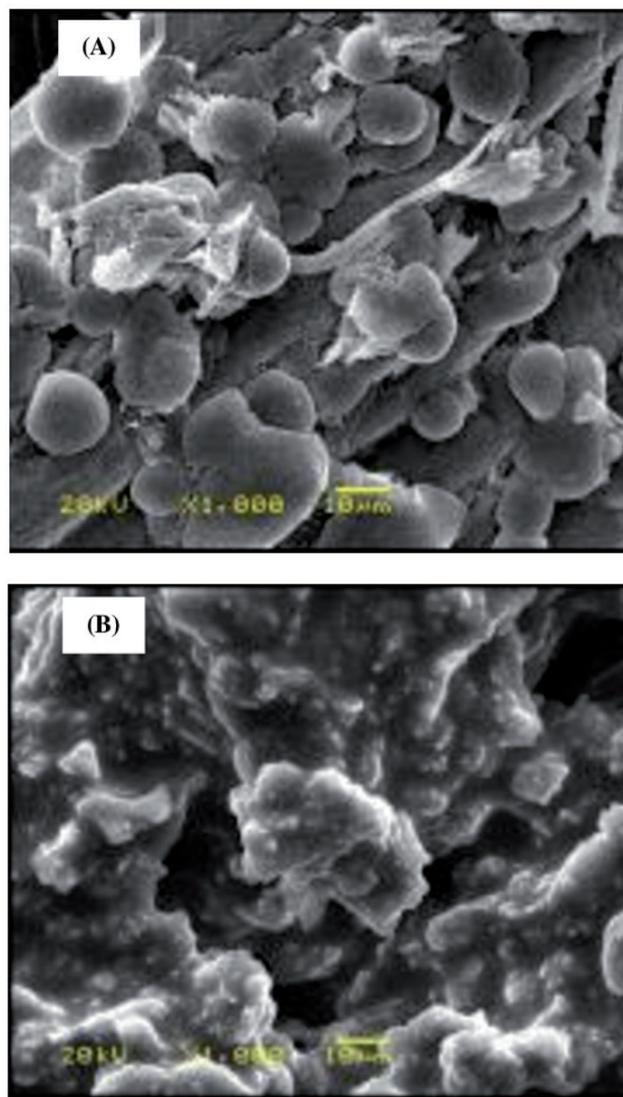


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sementes de moringa, com magnificação de 1000X sem nenhum tratamento (A), e tratadas em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (B).

Afim de elucidar estruturalmente os componentes químicos que contribuem para a capacidade adsorptiva do material, foram obtidos espectros de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das sementes de *Moringa oleifera* (M.O.) em sua forma integral

(casca mais polpa), sem modificação química, após o pré-tratamento com NaOH, bem como contendo o metal Cr(III) adsorvido em ambas as condições. A análise dos espectros FTIR da casca das sementes não foi possível uma vez que a consistência ressecada da casca levou a espectros muito ruidosos e mal definidos. Os respectivos espectros FT-IR são apresentados na Figura 3.

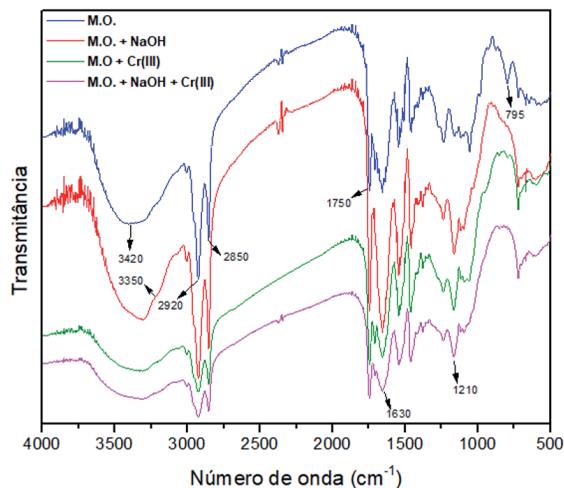


Figura 3: Espectros FT-IR das sementes de moringa antes e após adsorção com Cr(III).

De forma geral, os espectros no infravermelho apresentam um perfil característico de materiais de composição lignocelulósica. Uma banda larga centrada em 3420 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações -OH provenientes da água adsorvida na superfície do material, bem como de grupos fenóis e álcoois.

A avaliação dos espectros FT-IR corrobora para uma prospecção química acerca dos componentes protéicos e lipídicos como atuantes no processo de adsorção. A presença de bandas características ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos metileno pode ser observada entre $2850 - 2920\text{ cm}^{-1}$. Tais bandas podem ser associados em parte ao conteúdo de cadeia graxa presente. As sementes de moringa são ricas em conteúdo protéico, podendo corresponder a uma composição de 29,36% em massa⁹. Portanto, é possível atribuir a elevada intensidade destas bandas a fração protéica, devido ao grupo amida das

ligações peptídicas, dado pelo conjunto de bandas entre 1500 e 1640 cm^{-1} ¹⁰⁻¹¹.

O conjunto de bandas entre 1750 e 1630 cm^{-1} revelam a presença de funções carboniladas provenientes de diferentes grupos, refletindo a natureza heterogênea das sementes. Uma diferença notável entre os espectros da semente sem tratamento químico e após o tratamento com NaOH, é uma melhor definição das bandas em 1750 cm^{-1} e em 1210 cm^{-1} , que podem ser indicativos da hidrólise alcalina dos ésteres de ácidos graxos. Reitera-se ainda que essa última banda é existente nos espectros da semente contendo Cr(III) em ambas as condições, sugerindo que a interação do material com o metal pode envolver mudanças na energia da ligação -C-O de grupos carboxilatos. Dentro dessa faixa, vale ressaltar que a presença de bandas entre $1600 - 1210\text{ cm}^{-1}$ são característicos do estiramento da ligação -C-O(H) em esqueletos aromáticos, atribuídos principalmente aos grupos fenólicos que constituem a lignina¹².

Ligeiras alterações que compreendem as regiões do estiramento -C-N em 3350 cm^{-1} sugerem mudança na conformação espacial da proteína, além do desaparecimento de uma banda em 795 cm^{-1} quando o Cr(III) está presente¹³. A presença de bandas entre $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ podem ser características de haletos de alquila, que também podem atuar no processo de adsorção como sítios ativos em mecanismos de complexação com o metal.

OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS

O tempo em que as soluções contendo cromo permanecem em contato com as sementes de moringa tratadas com NaOH foi avaliado na faixa de 10 à 60 minutos. Pode-se notar que a taxa de adsorção aumenta com o aumento no tempo de contato entre o metal e o adsorvente, alcançando uma remoção de até 31% com a utilização da casca (Figura 4). Foi possível obter uma melhora na remoção de cromo, aumentando-se a quantidade do material adsorvente e assim dispor de mais sítios ativos para a adsorção até o momento em que se atinge o equilíbrio. Conforme pode ser observado pela Figura 5, uma remoção semi-quantitativa de cromo (94,8%) foi obtida quando se aumentou a massa até 2000 mg das sementes durante 60 minutos de agitação. Tal resultado é decorrente também da cinética de adsorção de cromo conforme estudado por

Meneghel *et. al.*¹⁴, onde características relativas a cinética de pseudo-segunda ordem se adequam melhor, em que a quimiossorção pode ser considerada etapa limitante do processo e este é dependente da massa do adsorvente, conforme será discutido mais adiante.

Apesar da polpa e da casca das sementes de moringa apresentarem capacidades adsorptivas diferentes, optou-se por empregar nos próximos ensaios as sementes de moringa na sua forma integral, sob as mesmas condições de tratamento com NaOH 0,1 mol L⁻¹, uma vez que a polpa e a casca juntas podem ser complementares, atuando de forma sinergicamente favorável sobre a eficiência de adsorção.

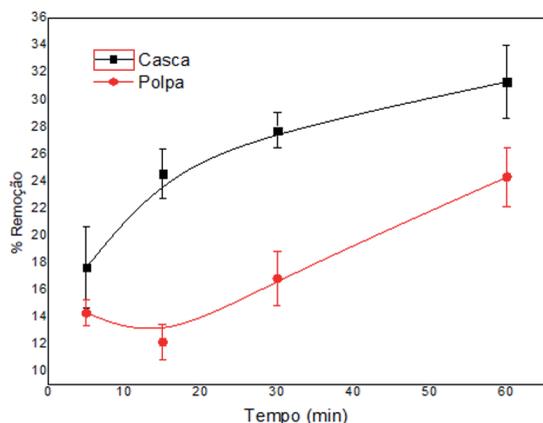


Figura 4: Resultados da variação do tempo de adsorção pelas partes da semente de moringa na remoção de cromo.

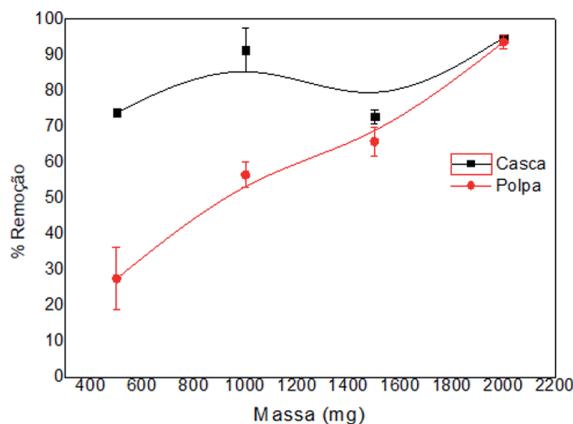


Figura 5: Resultados da variação de biomassa pelas partes da semente de moringa na remoção de cromo.

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos com a variação do diâmetro da partícula do adsorvente. Observa-se remoções muito próximas de 100% com o material fragmentado na menor granulometria. Nesta condição, o material encontra-se mais finamente dividido aprimorando a superfície de contato com o cromo presente no meio, favorecendo a adsorção. Entretanto cuidados devem ser tomados no momento em que a solução entra em contato com o adsorvente. A solução deve ser adicionada lentamente e sob agitação, de forma em que o material fique bem disperso sobre o meio e assim evitar a formação de aglomerados devido as pequenas dimensões das partículas. Logo foi selecionado tamanho de partícula de 250 µm para remoção de cromo.

Foi realizado um estudo do efeito do pH do meio sobre a remoção de cromo pelas sementes de moringa no intervalo de 2 a 10. Conforme pode ser observado na Figura 7, a remoção de cromo torna-se favorável para os valores de pH compreendidos entre 2 e 6, obtendo-se remoção acima de 90%.

Um importante parâmetro que reflete no efeito do pH sobre a adsorção de íons metálicos por uma determinada classe de materiais adsorventes é o ponto de carga zero (PCZ). Como as sementes de *Moringa oleífera* apresenta uma composição complexa, formada por proteínas, lipídios e carboidratos, a dissociação dos grupos funcionais (como hidroxilas, carboxilas, fosfatos, aminas e amidas) presentes nessa biomassa é fortemente dependente do pH. No pH caracterizado como PCZ a superfície do material não se apresenta carregada, uma vez que as cargas superficiais se anulam. Se o pH do meio estiver abaixo do PCZ, a superfície do material apresenta-se carregada positivamente devido a protonação dos grupos funcionais, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. No caso do pH do meio estiver acima do PCZ, a adsorção dos cátions torna-se favorecida uma vez que nessa situação, a superfície encontra-se carregada negativamente devido a dissociação desses grupos funcionais.

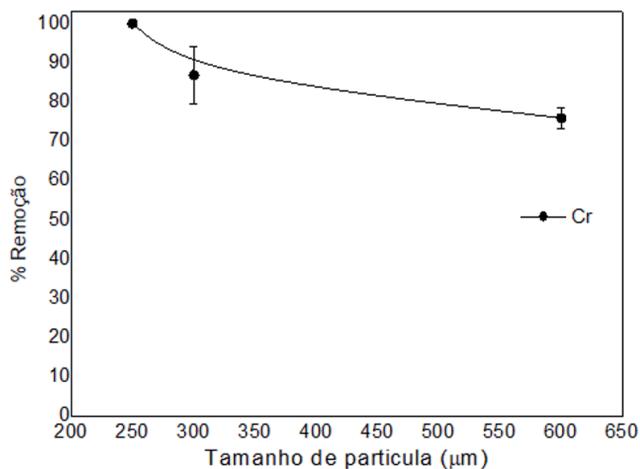


Figura 6: Resultados da variação da granulometria do adsorvente integral (casca de milho) na remoção de cromo.

Segundo estudos reportados por Alves *et. al*¹⁵ e Meneghel *et. al*¹⁴, as sementes de *Moringa oleifera* apresenta PCZ entre pH 5-6. Com relação a adsorção de cromo, percebe-se diminuição da remoção em valores de pH superiores a 6. Em altos valores de pH o cromo se manifesta majoritariamente na forma aniônica, com a predominância das espécies $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (aq), não sendo favoráveis com a interação da superfície das sementes de moringa que nessas condições estão carregadas negativamente, como mostrado nos resultados. O valor de pH 6,0 foi escolhido uma vez que se trata do valor de pH natural das amostras de água aplicadas, dispensando uma etapa adicional do ajuste prévio de pH. A boa remoção de cromo neste valor de pH, ocorre devido as interações ocorrerem nas imediações do PCZ, da qual provavelmente podem ser ora eletrostáticas, devido as espécies de cromo que se manifestam predominantemente como CrOH^{2+} e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ nas regiões imediatamente negativas, ora pela ocorrência da formação de uma dupla camada elétrica entre a superfície carregada positivamente e o meio que contém a espécies $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ¹⁵⁻¹⁶.

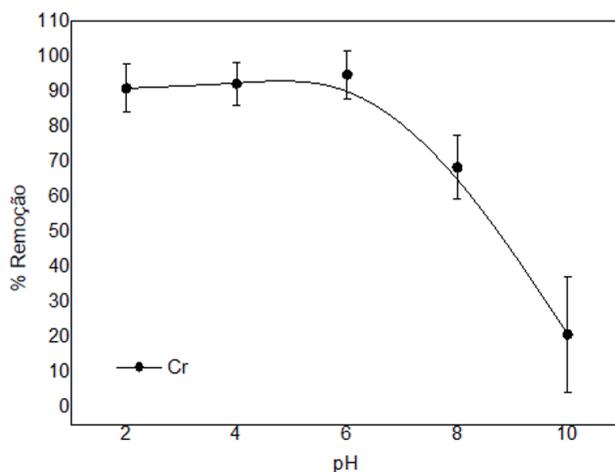


Figura 7: Resultados da variação do pH do meio na remoção de cromo pelas sementes integrais de *Moringa oleifera* tratadas.

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DE METAIS CONCOMITANTES

Após otimização das variáveis que influenciam no processo de adsorção de cromo pelas sementes de moringa, foi realizado um estudo referente ao efeito da presença de metais concomitantes: Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Soluções contendo os metais em diversas concentrações proporcionais em relação a concentração de cromo, foram submetidas em contato com o adsorvente tratado sobre as condições otimizadas. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para remoção de cromo frente a interferência dos metais concomitantes no meio.

Os resultados revelam que ocorre um processo de adsorção competitiva entre os metais quando estes se encontram simultaneamente presentes em um sistema aquoso, podendo representar, por exemplo, uma situação real de um efluente contaminado.

Verifica-se que o cromo apresenta maior afinidade pelo adsorvente quando sua concentração é próxima ao dos interferentes, alcançando uma remoção de até 90%. A interferência decorrente da presença de outros metais no meio em concentrações superiores ao do cromo não reflete necessariamente a uma limitação, uma vez que o cromo não

é encontrado em concentrações relativamente altas, fazendo com que a quantidade removida nessas condições seja suficiente para ser aplicada em finalidades de remediação por sorção do material.

Tabela 1: Avaliação da interferência de metais concomitantes na adsorção de cromo.

Proporção Analito / Interferentes	% Remoção de Cr(III)
1:1	90,92 ± 1,71
1:2	68,65 ± 0,09
1:4	55,38 ± 0,31
2:1	63,65 ± 4,21
4:1	43,55 ± 1,65

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A partir de estabelecido o equilíbrio de adsorção de cromo pela polpa e pela casca das sementes de moringa tratadas com NaOH, conforme observado no teste de variação do tempo de contato, foram testados cinco modelos cinéticos a saber: Pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami. Os dois primeiros são empregados com maior frequência, sendo que no modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergreen, a adsorção é controlada apenas pela quantidade de sítios ativos disponíveis no material adsorvente, enquanto que na cinética de pseudo-segunda ordem, a velocidade de adsorção é dependente não somente da quantidade de sítios ativos, como também da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio. Considera-se ainda neste modelo, que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química¹⁷.

O mecanismo definitivo da interação, entretanto, pode não ser explicado apenas por esses dois modelos iniciais, sendo necessário recorrer a outros modelos que consideram a permeabilidade de um filme que pode se difundir para dentro dos poros, assim como no modelo de difusão intra-partícula de Webber e Morris¹⁸. O mecanismo controlador

pode assumir ainda uma quimiossorção lenta e mudanças na taxa de adsorção no decorrer do tempo, admitindo velocidade de ordem fracionária, das quais são propostas respectivamente pelos modelos de Elovich e de Avrami¹⁹.

Os resultados referentes a aplicação em cada um destes modelos, bem como as suas respectivas equações e os parâmetros relacionados estão apresentados na Tabela 2. Os resultados foram obtidos por tratamento matemático das equações correspondentes a cada modelo, a partir do ajuste de regressão linear dos dados.

Os parâmetros K_1 e K_2 representam as constantes de velocidade de adsorção para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem respectivamente. Para este segundo modelo, pode-se estimar a taxa inicial de adsorção dado pelo parâmetro h . Para os modelos de difusão intra-partícula, tem-se os parâmetros K_d e C das quais representam respectivamente a constante difusional e a relação de espessura do filme que é permeado na superfície do material. Os parâmetros α e β do modelo de Elovich trazem, respectivamente, informações acerca da taxa inicial de adsorção e a extensão de cobertura superficial no adsorvente. Por último, tem-se K_{AV} como a constante cinética de Avrami e n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada no mecanismo de adsorção.

A partir dos resultados observa-se um melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem na adsorção de cromo tanto pela polpa quanto pela casca das sementes de moringa tratadas com NaOH. Tal fato corrobora com a escolha de empregar as sementes em sua forma integral, uma vez que tanto a casca como a polpa podem contribuir de forma sinérgica para o mesmo comportamento adsorvivo.

Nesse contexto, a etapa limitante da velocidade de adsorção é controlado através de forças de valência ou troca de elétrons entre o analito metálico e o material adsorvente, principalmente quando o adsorvato se encontra em baixas concentrações. De acordo com vários estudos reportados na literatura, a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem tem sido o modelo que mais se adequa na adsorção de íons metálicos empregando materiais ligno-celulósicos como adsorventes²⁰⁻²³.

Tabela 2: Parâmetros obtidos no estudo cinético da adsorção de Cr(III) pela casca e polpa das sementes de *Moringa oleifera*.

Modelo	Equação Linearizada	Parâmetro	Valor (Casca)	Valor (Polpa)
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e (mg g ⁻¹)	0,0083	0,0052
		K_1 (min ⁻¹)	0,0219	0,1025
		R^2	0,9681	0,9175
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q_e (mg g ⁻¹)	0,0141	0,0069
		K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	11,256	44,068
		h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0022	0,0021
	$h = K_2 q_e^2$	R^2	0,9956	0,9975
Difusão intra-partícula	$q_t = K_d t^{1/2} + C$	K_d (mg g min ^{-0,5})	0,0010	0,0003
		C (mg g ⁻¹)	0,0052	0,0042
		R^2	0,9495	0,9616
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0096	0,1198
		β (g mg ⁻¹)	434,78	1428,6
		R^2	0,9887	0,9855
Avrami	$\ln\left(\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)\right) = n \ln K_{AV} + n \ln t$	q_e (mg g ⁻¹)	0,0153	0,0067
		K_{AV} (min ⁻¹)	0,0671	0,2221
		n_{AV}	0,4401	0,6224
		R^2	0,9868	0,8263

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são úteis para investigar a nível termodinâmico o comportamento da adsorção, quando esta atinge o equilíbrio, tendo em vista a natureza das interações, bem como a quantidade máxima de adsorvato que pode ser retida em uma determinada massa do adsorvente. A partir das condições ótimas obtidas nos testes anteriores, foram realizados ensaios de adsorção de cromo, variando a concentração dos metais na solução no intervalo de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹.

A Figura 8 apresenta o perfil da isoterma de adsorção de cromo pelas sementes de moringa tratadas com NaOH. O comportamento gráfico se assemelha ao padrão do tipo L e subgrupo 3 para a adsorção de cromo, segundo a classificação de Giles *et. al*²⁴. De acordo com essa classificação, a adsorção de cromo pode ser descrita como uma saturação dos sítios ativos quando se aumenta a concentração do adsorvato no meio. Contudo, a partir de um valor de concentração mais elevado, que pode ser dado por um ponto de inflexão, a adsorção

torna a aumentar à medida que a quantidade substância adsorvida também aumenta.

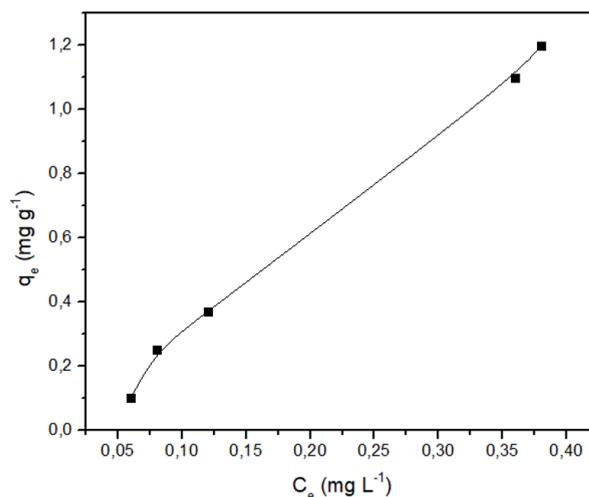
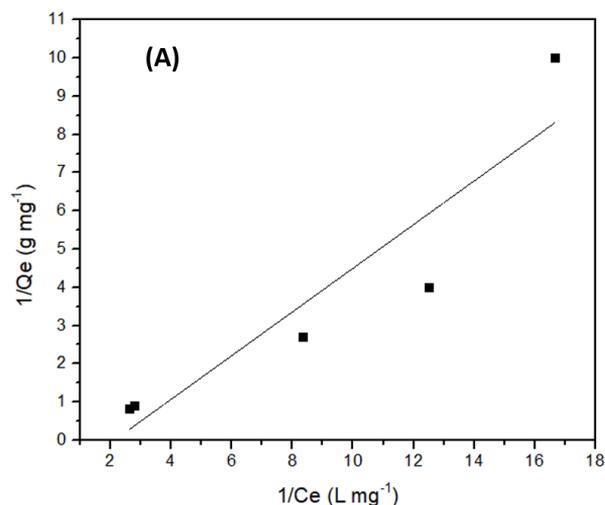


Figura 8: Isoterma de adsorção de cromo sobre as sementes integrais de *Moringa oleifera* tratadas com NaOH.

Os principais modelos que descrevem o comportamento empírico da adsorção são os de Langmuir e Freundlich. Os dados obtidos nos testes de adsorção de cromo pelas sementes de moringa nas condições otimizadas foram ajustados para esses modelos nas formas linearizadas e apresentadas nas Figuras 9A e 9B respectivamente.



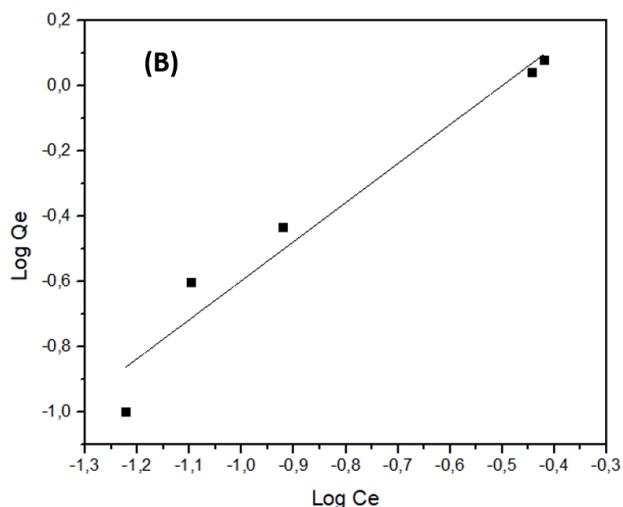


Figura 9: Linearização das isotermas de adsorção de cromo aplicado aos modelos de (A) Langmuir e (B) Freundlich.

Os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste matemático a cada modelo de isoterma, juntamente com as respectivas equações linearizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros obtidos pelos ajustes lineares para as isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção de Cr(III) pelas sementes de moringa tratadas com NaOH.

Modelo	Equação Linearizada	Parâmetro	Valor
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} b C_e}$	q_{max} (mg g ⁻¹)	0,8241
		b	2,1243
	$K_L = q_{max} b$	K_L (L mg ⁻¹)	1,7506
		R_L	0,0540
	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{max}}$	R^2	0,8613
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	K_f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	3,9774
		n	0,8355
		R^2	0,9549

Pelo modelo de Langmuir tem-se que, q_{max} é a quantidade máxima de cromo que pode ser adsorvida em uma determinada massa do adsorvente e b é uma constante relacionada a medida da afinidade do metal pelo adsorvente. A constante adimensional R_L , é denominada como fator de

separação e corresponde ao grau de adsorção. A adsorção se mostra favorável quando $0 < R_L < 1,0$. Já pelo modelo de Freundlich, o valor de K_f é um indicativo da tendência de adsorção na interface do material adsorvente ou uma medida da extensão da capacidade adsorvente do material. Quanto maior for o valor de K_f , maior será essa extensão. O parâmetro n é dependente da natureza do material adsorvente, refletindo sua heterogeneidade.

Pode-se observar que a adsorção de cromo se adequa melhor ao modelo de Freundlich, apresentando função erro de apenas $\chi^2 = 0,0143$ contra $\chi^2 = 2,1486$ para o modelo de Langmuir. A isoterma de Freundlich reflete um comportamento previsto por adsorção em multicamadas em material heterogêneo, de forma reversível e com diferentes energias de adsorção para cada sítio ativo disponível no material. Já no modelo de Langmuir, a adsorção é limitada a apenas uma monocamada que cobre toda a superfície homogênea do adsorvente, indicando sua capacidade máxima e sem interação entre as substâncias adsorvidas em sítios vizinhos.

Considerando as bases teóricas em que se estabelece o modelo de Langmuir, a adsorção de cromo se mostra favorável ($R_L = 0,0540$) com capacidade máxima adsorvente de 0,8241 mg de cromo por grama do adsorvente. O modelo de Langmuir aponta para um aumento em cerca de 60% do valor de q_{max} em relação a quantidade teórica inicial (0,5 mg g⁻¹), enquanto que o modelo ajustado de Freundlich, por sua vez já indica uma tendência de maior extensão na capacidade adsorvente, com $K_f \approx 4,0$.

APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

As sementes de moringa tratadas com NaOH nas condições otimizadas, foram aplicadas em amostras de água coletadas em quatro pontos distintos do curso urbano do Ribeirão Pirapitinga, que corta da Cidade de Catalão-GO. As amostras de água foram filtradas para remoção de sólidos suspensos e em seguida foram fortificadas com solução de Cr(III) 4,0 mg L⁻¹. Aliquotas de 50 mL de cada amostra foram submetidas ao procedimento de adsorção conforme reportado no tópico “Otimização do processo de adsorção”. A tabela 4, aponta os resultados obtidos.

Tabela 4: Remoção de Cr(III) em amostras reais de água fortificadas após aplicação das sementes de moringa tratadas com NaOH.

Amostra de água	Cr(III) inicial (mg L ⁻¹)	Cr(III) adicionado (mg L ⁻¹)	Cr(III) após adsorção (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
1	N.D.*	4,0	0,071	98,2
2	N.D.	4,0	0,076	98,1
3	N.D.	4,0	0,078	98,0
4	N.D.	4,0	0,077	98,1

*N.D.: Não detectado. Concentração menor que o limite de quantificação (<0,05 mg L⁻¹). Calculado de acordo com a recomendação da IUPAC²⁵.

Os resultados mostram a eficiência das sementes de moringa após o tratamento com NaOH na redução da concentração de cromo nas amostras de água. Nas condições empregadas, observa-se remoção em até 98%, levando a concentrações residuais de cromo nas amostras, a valores muito próximos ao que é tolerado pela legislação. Em situações reais de contaminação, isso pode representar um diagnóstico ambiental de remediação de recursos hídricos.

Vale a pena ressaltar ainda, que a eficácia da capacidade adsorviva das sementes de moringa leva em consideração o tempo de armazenamento das sementes desde a coleta e seu tratamento até a realização dos ensaios, uma vez que podem ocorrer perdas de alguma de suas propriedades funcionais. Quando tomado os devidos cuidados, as sementes de *Moringa oleifera* tratadas com NaOH, mostra-se viável para aplicação na remoção de metais pesados como o cromo. Nas condições demonstradas, os ensaios refletem para índices de remoção satisfatórios, até mesmo em comparação com outros adsorventes naturais, a exemplo da casca de banana, em um trabalho conduzido por Dias *et. al*⁶, que em condições similares, mas sem nenhum tipo de modificação, apresentou remoção em até 60% quando aplicada em amostras de água.

Conclusão

O emprego das sementes de *Moringa oleifera* como adsorvente natural se mostra como uma proposta bastante

acessível, eficiente e de baixo custo na remoção de cromo em meio aquoso, sendo promissora como forma de remediação na descontaminação de recursos hídricos. Investigações cinéticas remetem que a adsorção de Cr(III) pode ser baseada em mecanismos de interações químicas, como etapa limitante do processo, e em um equilíbrio característico de materiais heterogêneos, proposto pela isoterma de Langmuir.

As condições ótimas proporcionaram remoção de cromo em até 98% quando aplicadas em amostras reais de água. Neste trabalho, verificou-se que o tratamento do material com NaOH como um recurso de funcionalização, se mostrou capaz de aprimorar a capacidade adsorviva e da qual ainda não havia sido explorado em trabalhos similares encontrados na literatura, envolvendo este adsorvente.

A quantidade de cromo removida pode ser considerada satisfatória, sendo reflexo de uma cinética razoável o suficiente para que quantidade do metal em equilíbrio, em situações reais de contaminação, seja considerada segura de acordo com os níveis tolerados, estabelecidos pela legislação vigente.

Agradecimentos

Os autores agradem as agências de fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU-MG) pela disponibilização da infraestrutura instrumental para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. Yang, Q. Z.; Qi, G. J.; Low, H. C.; Song, B.; J. Clean.Product. **2011**, 19, 365. [CrossRef]
2. Shahid, M.; Shamshad, S.; Rafiq, M.; Khalid, S.; Bibi, I.; Niazi, N. K.; Dumant, C.; Rashid, M. I.; Chemosphere **2017**, 178, 513. [CrossRef]
3. BRASIL. CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Data da legislação:

17/03/2005 – Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.
Acesso em 20 de julho de 2020. [Link]

4. Coutinho, H. D.; Barbose, A. R.; Silva Lusitana **2007**, 15, 103. [Link]
5. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D.; Water. Res. **1999**, 33, 2469. [CrossRef]
6. Bhatti, H. N.; Mumtaz, B.; Hanif, M. A.; Nadeem, R.; Process Biochem. **2007**, 42, 547. [CrossRef]
7. Gallão, M. I.; Damasceno, L. F.; Brito, E. S.; Rev. Ciênc. Agron. **2006**, 37, 106. [Link]
8. Alves, V. N.; Mosquetta, R.; Coelho, N.M.M; Bianchini, J. N.; Roux, K. C.; Martendal, E.; Carasek, E.; Talanta. **2010**, 80, 1133. [CrossRef]
9. Araujo, C. S. T.; Alves, V. N.; Melo, E. I.; Coelho, N. M. M. J.; Braz. Chem. Soc. **2010**, 21, 1727. [CrossRef]
10. Araújo, C. S. T.; Alves, V. N.; Rezende, H. C.; Almeida, I. L. S.; Assunção, R. M. N.; Tarley, C. R. T.; Segatelli, M. G.; Coelho, N. M. M.; Water Sci. Technol. **2010**, 62, 2198. [CrossRef]
11. Pires, A. J. V.; Reis, R. A.; Carvalho, G. G. P.; Siqueira, G. R.; Bernades, T. F. R.; Bras. Zootec. **2006**, 35, 953. [CrossRef]
12. Porto, D. S.; Forim, M. R.; Costa, E. S.; Fernandes, J. B.; Silva, M. F. G. F.; J. Braz. Chem. Soc. **2020**, (in press). [CrossRef]
13. Ribeiro, C. M. R.; Souza, N. A. Quim. Nova **2007**, 30, 1026. [CrossRef]
14. Meneghel, A. P.; Júnior, A. C. G.; Strey, L.; Rubio, F.; Schwantes, D.; Casarim, J.; Quim. Nova **2013**, 36, 1104. [CrossRef]
15. Alves, V.N.; Coelho, N. M. M.; Microchem. J. **2013**, 109, 16. [CrossRef]
16. Fritzen-Garcia, M. B.; Souza, A. J.; Silva, T. A. G.; Souza, L.; Nome, R. A.; Fiedler, H. D.; Nome, F. J.; Colloid Interface Sci. **2006**, 296, 465. [CrossRef]
17. Simonin, J. P.; Chem. Eng. J. **2016**, 300, 254. [CrossRef]
18. Weber, W. J.; Morris, J. C.; J. Sanit. Eng. Div. 1963, 89, 31. [Link]
19. Lopes, E. C. N.; Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; J. Colloid Interface Sci, **2003**, 263, 542. [CrossRef]
20. Carmo, S. N.; Neto, J. A. S.; Alves, V. N.; Coelho, L. M.; Coelho, N. M. M.; Br. J. Anal. Chem. **2019**, 6, 27. [CrossRef]
21. Marques, T. L.; Alves, V. N.; Coelho, L. M.; Coelho, N. M. M.; Bioresources **2013**, 8, 2738. [CrossRef]
22. da Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; Pacífico, S. N.; Santiago, L. F.; Muniz, C. R.; Saraiva, G.D.; Nascimento, R. F.; Sousa Neto, V. O.; Rev. Virtual Quim. **2018**, 10, 1248. [CrossRef]
23. Altino, H. O. N.; Costa, B. E. S.; Cunha, R. N.; J. Environ. Chem. Eng. **2017**, 5, 4895. [CrossRef]

24. Giles, C. H.; Smith, D.; Huistson, A.; J. Colloid Interface Sci. **1974**, 47, 755. [CrossRef]
25. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R.; Pure Appl. Chem. **2002**, 74, 835-855. [CrossRef]
26. Dias, R. F. C.; Felisberto, R.; Ramos, A. F.; Faria, R. R.; Diaas, F. M. F.; Satzger, D. R. C.; Revista Processos Químicos **2019**, 13, 11. [CrossRef]

Bruno E. S. Costa^{1,2*}, Nívia M. M. Coelho² & Luciana M. Coelho¹

¹Departamento de Química – Unidade Acadêmica Especial de Química, Universidade Federal de Catalão. Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, 75.704-020, Catalão – GO.

²Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica, 38.400-902, Uberlândia – MG.

*E-mail: brunoeliassantos@yahoo.com.br