

## **SEMENTES DE *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

REBECCA MANESCO PAIXÃO<sup>1\*</sup>; GESSICA WERNKE<sup>2</sup>; ISABELA MARIA RECK<sup>3</sup>; ROSÂNGELA BERGAMASCO<sup>4</sup>; ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Engenharia Química, UEM, Maringá-PR, rebeccapaixao@gmail.com

<sup>2</sup>Doutoranda em Engenharia Química, UEM, Maringá-PR, gessica.wernke@hotmail.com

<sup>3</sup>Mestranda em Engenharia de Alimentos, UEM, Maringá-PR, isabelareck@hotmail.com

<sup>4</sup>Doutora em Engenharia Química, Docente do Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá-PR, ro.bergamasco@hotmail.com

<sup>5</sup>Doutora em Engenharia Química, Docente do Departamento de Engenharia de Alimentos, UEM, Maringá-PR, amsvieira@uem.br

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016  
29 de agosto a 1 de setembro de 2016 – Foz do Iguaçu, Brasil

**RESUMO:** O nitrato, presente na água de consumo, está associado a doenças como câncer e metaemoglobinemia em seres humanos. A adsorção na remoção deste íon é um método alternativo ao tratamento de água convencional, que apresenta baixo custo e simplicidade operacional. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo utilizar a semente da *Moringa oleifera* Lam tratada quimicamente, na biossorção de nitrato. Soluções contendo 100 mg/L de nitrato como (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) foram preparadas e submetidas a ensaios de biossorção, conduzido em batelada, com a semente da *Moringa oleifera* Lam tratada quimicamente como adsorvente. Fatores que influenciam a adsorção foram avaliados, como: tempo de contato, quantidade de adsorvente e pH. O tempo de 40 minutos é necessário para atingir o equilíbrio, com remoção média de 40%. Elevadas capacidades adsorptivas foram encontradas para a menor quantidade de massa e pH 8.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitrato, adsorção, *Moringa oleifera* Lam.

### **SEEDS OF *MORINGA OLEIFERA* LAM AS BIOSORBENT IN NITRATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION**

**ABSTRACT:** Nitrate present in consumption water is associated with diseases such as cancer and methemoglobinemia in humans. The adsorption on the removal of this ion is an alternative method to conventional water treatment, which features low cost and operational simplicity. Thus, this study aimed to use the seeds of *Moringa oleifera* Lam chemically treated in nitrate biosorption. Solutions containing 100 mg/L of nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) were prepared and biosorption tests were conducted batchwise with *Moringa oleifera* Lam seeds chemically treated as adsorbent. Factors influencing the adsorption were tested, such as contact time, amount of adsorbent and pH. The time of 40 minutes is necessary for the equilibrium, with average removal of 40%. High adsorptive capacity was found to lower amount of weight and pH 8.

**KEYWORDS:** Nitrate, adsorption, *Moringa oleifera* Lam.

### **INTRODUÇÃO**

Devido à sua alta estabilidade e solubilidade em água, e falta de conscientização da população (Jain et al., 2015), o nitrato é o contaminante aquático mais difundido no mundo, o qual pode chegar aos corpos hídricos por meio da erosão de solos, fertilização artificial de campos agrícolas, despejos domésticos e industriais, vazamento de sistemas sépticos, disposição inadequada de resíduos sólidos, chorume de aterros sanitários, e também pela própria decomposição natural da matéria orgânica biodegradável existente no solo e na água (Bhatnagar et al., 2010; Bhatnagar e Sillanpaa, 2011; Braga et al., 2005; Von sperling, 1996; Weyer et al., 2001). Quando presente em água, pode causar sérios

problemas à saúde humana devido a sua conversão em nitrito, como câncer e metaemoglobinemia (Aghaii et al., 2013).

Várias técnicas para remoção do íon nitrato em água são estudadas, à exemplo da troca iônica, osmose reversa, desnitrificação biológica, eletrocatálise e processos de redução química (Eneji et al., 2013). No entanto, essas tecnologias possuem limitações, por serem processos de tratamento de custos elevados (Kumar et al., 2004). Assim, Bhatnagar et al. (2010), citam a adsorção como um método atrativo na remoção de nitrato, em termos de custo, simplicidade de operação e design.

A *Moringa oleífera* Lam é uma planta que possui atributos nutricionais, medicinais, fonte de combustível, matéria prima na fabricação de carvão ativo, insumo na indústria de celulose e fonte de proteínas na floculação de impurezas da água (Akhtar et al., 2007; Bezerra et al., 2004; Frighetto et al., 2007; Kumar e Gaur, 2011) sendo utilizada principalmente em processos de coagulação, clarificação e adsorção em soluções aquosas na remoção de poluentes (Meneghel et al., 2013), com a vantagem de não modificar o pH e o gosto da água (Amaral et al., 2006).

Portanto, o presente estudo teve o objetivo de reduzir quantidades do íon nitrato em solução aquosa sintética, por meio de biossorção com sementes de *Moringa oleífera* Lam tratada quimicamente, e para isto, foram avaliados o tempo de equilíbrio em ensaios em batelada, a cinética de adsorção e a influência dos parâmetros de pH e massa de adsorvente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução com concentração de 100 mg/L de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) foi preparada a partir do nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e de água deionizada. E sua determinação foi realizada a partir da metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2004), com leitura da absorbância por espectrofotometria UV (UV-VIS HACH DR 5000) em 205 nm.

Para o biossorvente, as sementes da *Moringa oleífera* Lam (MO) foram secas à 40°C (Amagloh, 2009), trituradas e homogeneizadas em um processador e peneiradas em 20 mesh. Para o tratamento químico, a metodologia foi adaptada de Kumar e Gaur (2011) e, 50 g da semente foi pré-tratada com 50 mL de HCl 0,1 mol/L por uma hora sob agitação magnética constante. A referida massa foi lavada com água destilada, até obter-se pH neutro, filtrada à vácuo e seca em estufa à 40°C até peso constante.

No estudo de adsorção, foi avaliada a influência dos parâmetros: tempo de contato, pH e massa de adsorvente. Os ensaios foram realizados em batelada e em duplicata, em incubadora refrigerada com agitação, modelo Tecnal (TE-421), fixando um volume de solução de 50 mL em frascos de plástico de tampa rosqueável com capacidade de 100 mL.

Cinética de adsorção: Para avaliar o tempo de contato, foi fixada a massa de 0,2 g de adsorvente, temperatura de 25°C, pH 5,5 (sem ajuste) e agitação de 100 rpm, adaptado de Ota et al. (2013). As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (0 a 600 minutos), filtradas em membranas de celulose a 0,45  $\mu\text{m}$  e quantificadas em espectrofotômetro.

A quantidade adsorvida de nitrato foi determinada conforme a Equação 1:

$$(1)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de nitrato adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $V$  é o volume de solução (L),  $C_i$  a concentração inicial de nitrato na solução (mg/L),  $C_e$  a concentração de nitrato no equilíbrio (mg/L), e  $m$  a massa de adsorvente (g).

Já para a percentagem de remoção do íon nitrato em solução aquosa, utilizou-se a Equação 2:

$$(2)$$

As cinéticas de equilíbrio foram ajustadas conforme modelo de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda-ordem (Ho e Mckay, 1998), respectivamente, conforme Equações 3 e 4.

$$(3)$$

$$(4)$$

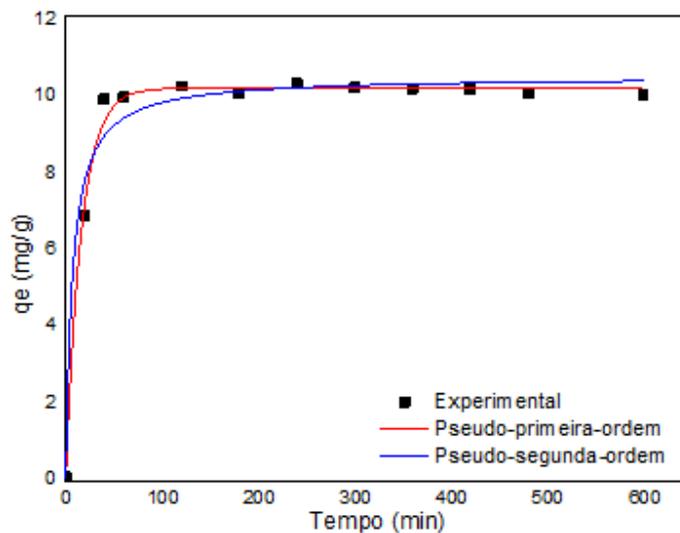
Em que  $q_t$  é a quantidade de nitrato adsorvida no tempo  $t$  (mg/g),  $k_1$  a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ), e  $k_2$  a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda-ordem (g/mg min).

Efeito do pH e da massa de bioissorvente: Para o efeito do pH, as soluções de nitrato foram ajustadas nos pHs 2-10 com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). Enquanto que para o efeito da massa de bioissorvente, utilizou-se massa variando de 0,05-1g. Os experimentos foram conduzidos sob temperatura ambiente de 25°C, velocidade de agitação de 100 rpm e tempo de contato de 4 horas. Após o processo, as amostras foram filtradas em membranas de celulose a 0,45 µm e quantificadas em espectrofotômetro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o tempo de equilíbrio para a adsorção de nitrato sobre o bioissorvente MO tratado quimicamente, assim como os ajustes aos modelos cinéticos de adsorção.

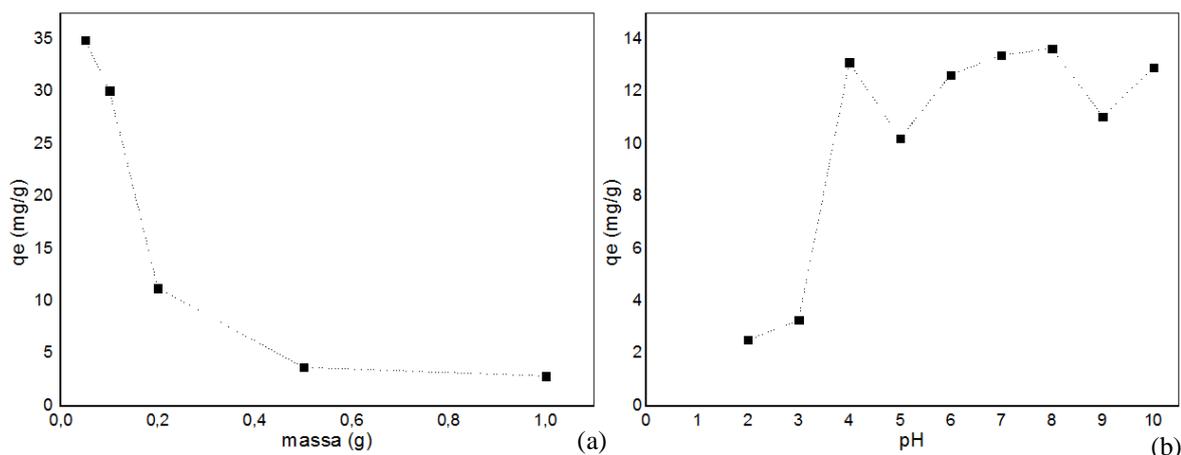
Figura 1. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.



Por meio da Figura 1 observa-se que o equilíbrio da adsorção foi atingido a partir de 40 minutos. Tanto o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem quanto pseudo-segunda-ordem se ajustaram aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação de 0,9937 e 0,9722, respectivamente. Os valores da quantidade adsorvida de nitrato foram 10,1404 e 10,4478 mg/g, respectivamente, valor próximo ao encontrado experimentalmente,  $q_e=10,05\pm 0,19$ . Dessa forma, infere-se que o modelo de pseudo-primeira-ordem melhor descreve os dados experimentais. O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem descrito por Lagergren (1898), traz uma análise simples da cinética de adsorção, onde o mesmo propõe uma equação de velocidade de adsorção para sistemas líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido, assumindo que a velocidade de remoção do adsorbato ocorre em função do tempo e é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido.

O tempo de 240 minutos resultou na maior remoção de nitrato, de 41,05%, e por isso, este tempo de equilíbrio foi adotado para os próximos ensaios. A Figura 2, apresenta o efeito da massa de bioissorvente e do valor de pH da solução na adsorção de nitrato em solução aquosa.

Figura 2. Influência dos parâmetros (a) massa de biossorbente e (b) pH da solução na quantidade adsorvida de nitrato.



Por meio da Figura 2, quanto a massa de biossorbente, observa-se que esta influência significativamente na quantidade adsorvida de nitrato, onde um menor valor de massa (0,05g) forneceu elevado  $q_e$  experimental de 34,9 mg/g, enquanto que para a maior quantidade de massa (1g) o valor de  $q_e$  encontrado foi de apenas 2,85 mg/g. Resultados similares também foram reportados por Aguaii et al. (2013) e Zhan et al. (2011) na utilização de zeólitas para remoção de nitrato, Ozturk et al. (2004) na utilização de carvão ativado na remoção de nitrato e também por Akhtar et al. (2007) na remoção de poluentes orgânicos com casca de *Moringa oleifera* Lam tratada termicamente e por Kalavathy e Miranda (2010) na remoção de metais com carvão da madeira da *Moringa oleifera*, sugerindo que pequenas quantidades de adsorbente são necessárias para acomodar todas as moléculas do adsorbato.

Já para o valor do pH em solução, a capacidade de adsorção de nitrato aumentou com o aumento do pH, onde o maior valor de  $q_e$  encontrado foi de 13,65 para pH 8. Na remoção de nitrato Aguaii et al. (2013) e Tezuka et al. (2005) também encontraram que os melhores valores que promovem elevados  $q_e$  são de 7-8. No entanto, estes resultados também sugerem que o melhor valor de pH para a remoção de um poluente esta associado as propriedades do próprio adsorbente em estudo.

## CONCLUSÃO

Como conclusão deste estudo, pode-se dizer que as sementes de *Moringa oleifera* Lam tratadas quimicamente exibem potencial de remoção de nitrato em solução aquosa com excesso deste íon, e é uma solução aos problemas ambientais e na saúde dos seres humanos, devido à presença do íon, apresentando remoção de 40% ao atingir o equilíbrio. A variação de pH e de massa de biossorbente demonstraram influenciar significativamente na remoção do poluente, e o uso de uma menor quantidade de massa de biossorbente, aliada ao pH 8 em solução seria justificável para se obter uma máxima remoção de nitrato, além de viabilizar a aplicabilidade do processo em larga escala.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão de bolsa de pesquisa ao primeiro autor.

## REFERÊNCIAS

- Aguaii, M. D.; Pakizeh, M.; Ahmadpour, A. Synthesis and characterization of modified UZM-5 as adsorbent for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v.113, p.24-32, 2013.
- Akhtar, M.; Hasany, S. M.; Bhangar, M. I.; Iqbal, S. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p.546-556, 2007.
- Amagloh, F. K.; Benang A. Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. *African Journal of Agricultural Research*, v.4, p.19-123, 2009.

- Amaral, L. A.; Rossi Junior, O. D.; Soares e Barros, L. S.; Lorezon, C. S.; Nunes, A. P. Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de Moringa Oleifera e radiação solar. *Arq. Inst. Biol.*, v.73, n.3, p.287-293, 2006.
- 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*, v.22, p.295-299, 2004.
- Bhatnagar, A.; Kumar, E.; Sillanpaa, M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, v.163, p.317-323, 2010.
- Bhatnagar, A.; Sillanpaa, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, v.168, p.493-504, 2011.
- Braga, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J. G. L.; Mierxwa, J. C.; Barros, M. T. L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S. *Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- Eneji, A. E., Islam, R., An, P., Amalu, U. C. Nitrate retention and physiological adjustment of maize to soil amendment with superabsorbent polymers. *J. Clean. Prod.*, v.52, p.474-480, 2013.
- Frighetto, R. T. S.; Schneider, R. P.; Lima, P. C. F. O potencial da espécie *Moringa oleifera* (Moringaceae). I. A Planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar. *Revista Fitos*, v.3, n.2, p.78-88, 2007.
- Ho, Y. S.; McKay, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, v.76, p.183-191, 1998.
- IAL-Instituto Adolfo Lutz. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4. ed. São Paulo, 2004.
- Jain, R.; Gupta, V. K.; Sikarwar, S. Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S. *Journal of hazardous materials*, v.182, p.749-56, 2010.
- Kalavathy, M. H.; Miranda, L. R. *Moringa oleifera* – A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v.158, p.188-199, 2010.
- Kumar, D.; Gaur, J. P. Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. *Bioresource Technology*, v.102, p.2529–2535, 2011.
- Kumar, V. S.; Nagaraja, B. M.; Shashikala, V.; Padmasri, A. H.; Madhavendra, S. S.; Raju, B. D. Rao, K. S. R. Highly eficiente Ag/C catalyst prepared by electro-chemical deposition method in controlling microorganisms in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.223, p.313-319, 2004.
- Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *Bihang TillKungligaSvenskaVetenskaps-akademiens. Handlingar*, Band, 24, afd.II, n.4, p.1-39, 1898.
- Meneghel, A. P.; Gonçalves Jr., A. C.; Rubio, F.; Dragunski, D. C.; Lindino, C. A.; Strey, L. Biosorption of Cadmium from water using *Moringa (Moringa oleifera* Lam.) Seeds. *Water Air Soil Pollut.*, v.224, p.1383-1396, 2013
- Ota, K.; Amano, Y.; Aikawa, M.; Machida, M. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs) – Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. *Applied Surface Science*, v.276, p.838-842, 2013.
- Ozturk, N.; Bektas, T. E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, v.112, p.155-162, 2004.
- Tezuka, S; Kar, R. C.; Sonoda, A.; Ooi, k.; Tomida, T. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. NO<sub>3</sub> – adsorptive properties of Ni-Fe layered double hydroxide in seawater, *Adsorption*, v.11, p.751–755, 2005.
- Von Sperling, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.
- Weyer, P. J.; Cerhan, J. R.; Kross, B. C.; Hallberg, G. R.; Kantamneni, J.; Breuer, G.; Jones, M. P.; Zheng, W.; Lynch, C. F. Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: The Iowa women’s health study. *Epidemiology*, v.11, n.3, p.327-338, 2001.
- Zhan, Y.; Lin, J.; Zhu, Z. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v.186, p.1972-1978, 2011.