

ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE (Cu^{2+}) EM SOLUÇÃO AQUOSA SINTÉTICA UTILIZANDO RESÍDUO DE BÚZIO NATURAL

L.M. CORREIA¹, A. L. CARNEIRO¹, C.L.C. JÚNIOR¹, R.S. VIEIRA¹

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química.

E-mail para contato: rodrigo@gpsa.ufc.br

RESUMO- As conchas dos búzios são encontradas nas praias do litoral brasileiro, podem ser utilizadas como adsorvente no tratamento de efluentes com elevada concentração de íons metálicos tóxicos para o ser humano. Alguns estudos tem mostrado que a adsorção utilizando adsorventes naturais removem íons metálicos em soluções aquosas sintéticas. O objetivo deste trabalho foi investigar a viabilidade de aplicação do búzio natural como adsorvente sólido para a remoção de íons cobre (Cu^{2+}) em solução aquosa sintética. O material natural foi caracterizado pelas técnicas de potencial hidrogeniônico (pH), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e distribuição do tamanho das partículas. A adsorção em batelada foi estudada, avaliando-se os efeitos da variação da massa do adsorvente, a concentração do adsorbato e o tempo de contato da massa de adsorvente com o adsorbato, através da utilização de um planejamento fatorial. Os resultados mostraram que o búzio natural foi eficiente como material adsorvente, obtendo uma capacidade de adsorção de $13,82 \pm 1,83$ mg/g a partir de uma solução aquosa sintética.

Palavras-Chave: conchas dos búzios, íons cobre e planejamento fatorial.

1. INTRODUÇÃO

A elevada geração de resíduos líquidos com altos níveis de metais tóxicos como cobre, chumbo, cádmio, cromo, zinco e mercúrio, oriundos das indústrias, da mineração e da agroindústria, tem despertado preocupação dos órgãos ambientais devido à sua grande capacidade poluidora ao meio ambiente. Os tratamentos convencionais que são utilizados para remover estes metais pesados, a partir dos resíduos líquidos, são como exemplos: precipitação, coagulação, processos com membranas, troca iônica, adsorção física e adsorção química. Contudo, a aplicação dos tratamentos convencionais apresentam elevados custos e restrição, uma vez que não podem garantir que a concentração dos metais tóxicos esteja dentro dos limites requeridos pelos padrões regulatórios, estabelecidos pelos órgãos ambientais. Alguns estudos tem mostrado que a adsorção utilizando adsorventes naturais removem íons metálicos em soluções aquosas à baixa concentração, sendo um atrativo devido ao seu baixo custo e excelente desempenho da remoção dos íons metálicos.

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério colpita (CuFeS_2). Possui número atômico 29 e número de massa 63,5 u.m. Meena *et al.* (2005) relata que o cobre é usado na indústria elétrica por causa da sua alta condutividade, em dutos de água, devido sua inércia

química, em ligas metálicas e na agricultura como fungicida. Pino (2005) descreve o cobre como essencial à vida, pois se liga as proteínas do organismo, ou enzimas, no transporte de oxigênio, na oxidação do ácido ascórbico e na oxidação do grupo ^-OH em monossacarídeos. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas. As principais fontes de contaminação antropogênica para cobre são as águas residuárias municipais e os efluentes dos processos de manufatura das peças de cobre. Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal seja de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cu.

Os búzios naturais têm sido descartados no meio ambiente em locais inadequados, causando mau cheiro e degradação, desconforto aos banhistas e prejuízos à paisagem. Faz-se necessário o desenvolvimento das técnicas as quais possibilitem sua disposição no meio ambiente com menor impacto ambiental ou a reutilização desses resíduos de forma adequada. Uma vez que a técnica mais utilizada em desenvolvimento é a adsorção física ou química, o objetivo da técnica é utilizar materiais sólidos para remoção de compostos inorgânicos e orgânicos em soluções aquosas. Lo Monaco *et al.* (2012) utilizaram o búzio natural para correção da acidez do solo, em função da sua composição química, o carbonato de cálcio (CaCO_3).

O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial do emprego da concha de búzio natural na forma de pó, como material adsorvente, utilizando o processo batelada para adsorção de íons (Cu^{2+}) em soluções aquosas sintéticas. O material natural foi caracterizado segundo as técnicas das análises: pH, DRX, FRX, TG/DTG, FTIR, e a curva de distribuição do tamanho da partícula, a fim de mostrar as propriedades físicas e químicas relevantes do material adsorvente. A otimização da remoção e capacidade de adsorção foi realizada, utilizando um planejamento fatorial para estudar as variáveis que influenciam: concentração do íon cobre (Cu^{2+}) em mg.L^{-1} , massa do adsorvente (mg) e tempo de contato em (minutos) da solução metálica com o adsorvente.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais e métodos

O búzio natural calcário na forma de pó foi doado pela Empresa Cysy LTDA situada no Rio Grande do Sul-Brasil. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. A solução padrão do metal Cu^{2+} foi preparada dissolvendo $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de modo a obter uma solução de 500 mg.L^{-1} de Cu^{2+} em água destilada, e as demais soluções foram preparadas pela diluição dessa solução. O pH foi ajustado com o uso das soluções de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou NaOH $0,098 \text{ mol.L}^{-1}$ padronizadas. As vidrarias utilizadas e os frascos de adsorção foram descontaminados com uma solução de HNO_3 a 10 % v/v. O equipamento para quantificação do Cu^{2+} foi um Absorção Atômica da Marca Varian, modelo 240 Fast Sequencial.

O búzio natural na forma de pó foi caracterizado através das técnicas de pH (potencial hidrogênionico), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e a curva da distribuição do tamanho das partículas. O objetivo das análises de caracterização foi com o intuito de avaliar as propriedades físicas e químicas relevantes para adsorção de íons (Cu^{2+}) em soluções aquosas sintéticas.

2.2. Planejamento fatorial para adsorção de íons Cu^{2+}

O processo de adsorção em batelada para o Cu^{2+} foi determinado por meio de um planejamento experimental, fatorial 2^3 e 3 repetições no ponto central. As variáveis de entrada correspondem à concentração do Cu^{2+} ($30\text{-}90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), quantidade de adsorvente ($50\text{-}150 \text{ mg}$) e tempo de contato da solução do íon metálico com o adsorvente ($15\text{-}45 \text{ minutos}$). A Tabela 1 mostra o resumo do planejamento fatorial realizado para os ensaios de adsorção em batelada, sendo realizado um total de 11 experimentos. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando 50 mL da solução sintética de cobre, em uma temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação de 25 rpm , e pH igual a $5,0$. Os resultados obtidos logo após os testes de adsorção foram a remoção de cobre (%) e a capacidade de adsorção de cobre (mg/g).

Tabela 1 - Níveis e variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis codificados		
	-1	0	1
Cu em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30	60	90
Massa do adsorvente (mg)	50	100	150
Tempo de contato (minutos)	15	30	45

2.3. Cálculo da Remoção e Capacidade de Adsorção dos íons Cu^{2+}

O cálculo da porcentagem dos íons Cu^{2+} adsorvida foi realizado pela diferença entre as concentrações inicial e final dos íons Cu^{2+} presentes na solução aquosa sintética, conforme a Equação 1.

$$\text{Remoção (\%)} \text{ de } \text{Cu}^{2+} = (C_o - C_e) / C_o \cdot 100 \text{ (Equação 1)}$$

onde C_o é a concentração inicial dos íons Cu^{2+} em mg L^{-1} e C_e a concentração do equilíbrio dos íons Cu^{2+} em mg L^{-1} .

A capacidade de adsorção de cobre, expressa em mg/g , foi calculada pela Equação 2, sendo Q_e (mg/g) a quantidade dos íons Cu^{2+} removidos, massa de adsorvente (em mg), e o volume (em mL) da solução aquosa sintética dos íons Cu^{2+}

$$Q_e = V(C_o - C_e) / m \text{ (Equação 2)}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Potencial hidrogênionico (pH)

O valor de pH encontrado para o búzio natural estudado foi de $9,91 \pm 0,04$. Este material apresenta caráter básico em função da presença dos grupos superficiais das hidroxilas, e dos carbonatos presentes na superfície do adsorvente.

3.2. Caracterização do Adsorvente

O difratograma de raios-X obtido do búzio natural está apresentado na Figura 2 (A). Observa-se que o búzio natural é um material constituído por uma única fase

cristalina de aragonita correspondente a 100 % de CaCO_3 (sistema cristalino: ortorrômbico), que está de acordo com microficha de número do ICDS (01-076-0606). Os resultados obtidos de TG/DTG na Figura 2 (B) e FTIR na Figura 2 (C) apresentaram similaridades em relação à estrutura cristalina do carbonato de cálcio das conchas de calcário do búzio natural.

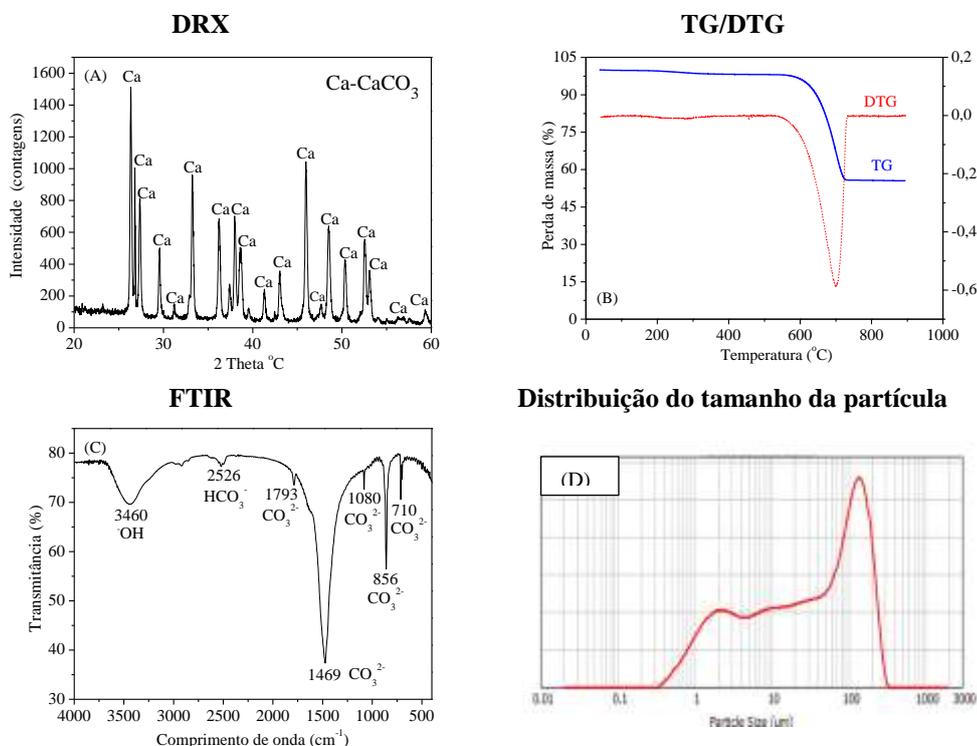


Figura 2 – DRX (A), TG/DTG (B), FTIR (C), e a curva de distribuição do tamanho de partícula (D) do búzio natural.

As curvas TG/DTG para o búzio natural são mostradas na Figura 2 (B). Observa-se que na Figura 2 (B), a decomposição ocorre em único evento. Neste evento foi observado perda de massa de 43,90 % entre 475-755 °C está associado com a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), com o pico máximo de perda de massa (%) de decomposição na temperatura de 699 °C, com a formação de óxido de cálcio (CaO), conforme mostrado na Equação (3).



A Figura 2 (C) mostra o espectro de FTIR do búzio natural. O aparecimento da banda a 3460 cm^{-1} corresponde ao estiramento da hidroxila (OH) da água, que é proveniente da umidade na superfície do material sólido adsorvente (búzio natural). A banda de absorção em 2526 cm^{-1} indica a presença do radical HCO_3^- residente no material sólido adsorvente. As bandas em 710 cm^{-1} (CO_3^{2-}), 856 cm^{-1} (CO_3^{2-}), 1080 cm^{-1} (CO_3^{2-}) e 1469 cm^{-1} (CO_3^{2-}) são correspondentes aos carbonatos na forma de Aragonita (CaCO_3), os quais são característicos do material sólido adsorvente utilizado para adsorção do íon Cu^{2+} em soluções aquosas sintéticas. Portanto, o material utilizado neste estudo é 100 % composto de aragonita, que está de acordo com o confirmado pela análise de DRX.

A curva de distribuição do tamanho de partícula para o búzio natural está mostrada na Figura 2 (D). O tamanho da partícula médio, ou seja, $d(0,5)$ foi igual a $5,477 \mu\text{m}$, esse valor encontrado foi baseado em cálculos de acordo com o método de

Sauter. A curva de distribuição do tamanho de partícula foi heterogênea para o material estudado, como foi observado na Figura 2 (D), demonstrando uma distribuição do tamanho da partícula bimodal.

Na análise de FRX foi possível obter a composição química elementar do búzio natural e os resultados estão apresentados na Tabela 2. O elemento mais abundante no material adsorvente foi o cálcio com 98,41 % p/p. Outros elementos foram encontrados em menores quantidades (Sr, Si, Fe, Al, S e K).

Tabela 2 - Composição química elementar do búzio natural.

Búzio natural	Elementos (% p/p)							Σ
	Ca	Sr	Si	Fe	Al	S	K	
	98,41	0,70	0,47	0,18	0,13	0,08	0,04	100

3.3. Estudo do pH no processo em batelada de adsorção

Para avaliar o efeito do pH na adsorção dos íons cobre foram utilizadas as seguintes condições de adsorção: concentração do íon cobre (90 mg.L^{-1}), massa do adsorvente de 50 mg e tempo de contato em 45 minutos da solução metálica com o adsorvente, temperatura ambiente (27°C), agitação (25 rpm), e pH variando-se entre 1-5 (Tabela 3). **Vale salientar que a estrutura dos búzios é basicamente de CaCO_3 , e que em meio ácido (pH's entre 1-2), o material está sofrendo decomposição e liberando CO_2 e H_2O . O estudo da massa do adsorvente em função do pH não foi verificado.**

O pH influencia na adsorção dos íons Cu^{2+} e a ionização da função hidroxila e dos grupos carbonatos que constituem o material adsorvente. Além disso, os prótons competem pelos sítios de adsorção segundo Naiya *et al.* (2009).

O material adsorvente é constituído basicamente por hidroxila e carbonatos, e estes grupos funcionais agem na adsorção dos íons Cu^{2+} complexando-os, isso pode ser confirmado à presença destes grupamentos orgânicos pela análise de FTIR.

O aumento do pH provoca a desprotonação da hidroxila e dos carbonatos, aumentando a carga superficial negativa do adsorvente. Esta carga provoca a atração eletrostática dos cátions dos íons Cu^{2+} , favorecendo assim a adsorção química.

Em pH alcalino (entre pH's 7-14) pode ocorrer a precipitação dos íons Cu^{2+} na forma de óxido ou hidróxido, diminuindo a concentração dos íons Cu^{2+} livre em solução aquosa para ser adsorvido pelo material, isto é pode ocorrer a precipitação química deste metal, prejudicando o processo de adsorção química, de acordo com o descrito por El-Shafey (2010). Analisando-se os dados da Tabela 3, pode-se concluir que a faixa de pH ótima para adsorção de Cu^{2+} varia entre 3 a 5 com as mais elevadas capacidades de adsorção (Q_e) de íons Cu^{2+} no material. O pH escolhido para adsorção dos íons Cu^{2+} nas soluções aquosas sintéticas foi igual a 5.

Tabela 3 - Capacidade de adsorção (Q_e) dos íons Cu^{2+} variando o pH entre 1-5.

pH	Remoção de Cu^{2+} em (%)	Capacidade de Adsorção Q_e (mg/g)
1	$1,73 \pm 0,20$	$1,57 \pm 0,18$
2	$15,25 \pm 0,08$	$13,59 \pm 0,07$
3	$16,63 \pm 0,15$	$14,97 \pm 0,13$
4	$16,32 \pm 0,88$	$14,40 \pm 0,78$
5	$16,39 \pm 0,59$	$14,66 \pm 0,53$

3.5. Planejamento fatorial para adsorção de íons Cu^{2+}

Na Tabela 4, observa-se que a maior capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} em soluções aquosas sintéticas ocorre quando se utiliza maior concentração do íon Cu^{2+} igual a 90 mg.L^{-1} , maior tempo de contato da solução do íon Cu^{2+} igual a 45 minutos, e menor massa do adsorvente (búzio natural) igual a 50 mg. A capacidade máxima de adsorção dos íons Cu^{2+} encontrada no planejamento fatorial estudado foi igual a $13,82 \pm 1,83 \text{ mg/g}$.

Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial com a resposta, (1) remoção de íons Cu^{2+} e (2) capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} , expresso em Q_e (mg/g).

Experimento	Cu^{2+} em (mg.L^{-1})	Massa do adsorvente (mg)	Tempo de contato (min)	Remoção (%)	Q_e (mg/g)
1	30	50	15	$41,74 \pm 4,16$	$12,26 \pm 1,18$
2	90	50	15	$11,48 \pm 0,64$	$9,72 \pm 0,51$
3	30	150	15	$58,96 \pm 5,48$	$5,83 \pm 0,53$
4	90	150	15	$18,23 \pm 0,86$	$5,18 \pm 0,23$
5	30	50	45	$38,27 \pm 4,42$	$11,28 \pm 1,31$
6	90	50	45	$16,33 \pm 2,12$	$13,82 \pm 1,83$
7	30	150	45	$59,55 \pm 2,77$	$5,88 \pm 0,27$
8	90	150	45	$21,31 \pm 1,06$	$6,06 \pm 0,31$
9	60	100	30	$27,86 \pm 3,97$	$8,32 \pm 1,19$
10	60	100	30	$28,31 \pm 1,24$	$8,46 \pm 0,36$
11	60	100	30	$28,09 \pm 2,61$	$8,39 \pm 0,78$

Na Figura 3 (A) e (B) está mostrado os gráficos obtidos da superfície de resposta para a adsorção dos íons Cu^{2+} em soluções aquosas sintéticas utilizando búzio natural como adsorvente. Os experimentos foram avaliados em um limite de confiança de 95 % ou $p < 0,05$. Observa-se que a maior a capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} em soluções aquosas sintéticas ocorre quando se utiliza maior concentração do íon Cu^{2+} igual a 90 mg.L^{-1} , maior tempo de contato da solução do íon Cu^{2+} igual a 45 minutos, e menor massa do adsorvente (búzio natural) igual a 50 mg. Os gráficos de superfície de resposta mostram que a variável que mais influencia na obtenção elevada do Q_e (mg/g) é massa do adsorvente.

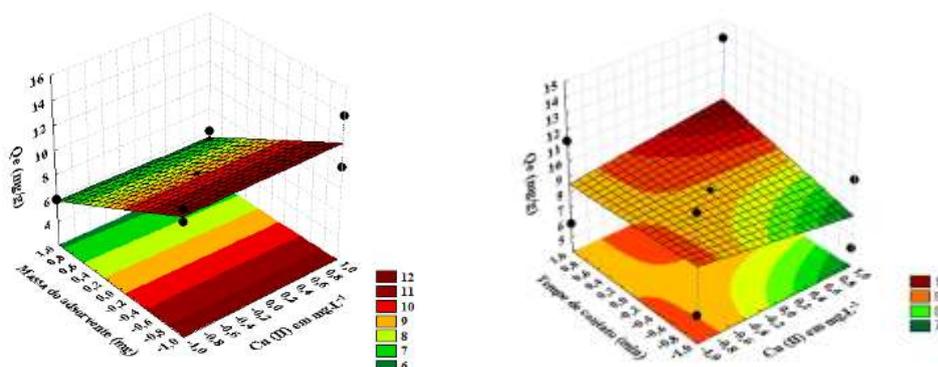


Figura 3 - Gráficos de superfície de resposta (A) Q_e x Massa do Adsorvente em mg x Cu (II) em mg.L^{-1} e (B) Q_e x Tempo de contato (min) x Cu (II) em mg.L^{-1} .

4. CONCLUSÃO

O búzio natural foi utilizado como adsorvente para remoção dos íons Cu^{2+} em soluções aquosas sintéticas. A otimização das condições de adsorção em batelada foi realizada utilizando-se um planejamento fatorial ($n = 11$ experimentos). Após a otimização das condições de adsorção em batelada, foi verificado que a capacidade de adsorção mais elevada Q_e (mg/g) foi obtida com as seguintes condições adsorptivas: 90 mg.L^{-1} de Cu^{2+} , 50 mg da massa do adsorvente, tempo de contato de 45 minutos, pH igual a 5, temperatura ambiente (27°C) e agitação de 25 rpm, obtendo-se a Q_e igual a $13,82 \pm 1,83 \text{ mg/g}$.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNCAP pela bolsa concedida de Doutorado Pleno ao Aluno: Leandro Marques Correia, ao Laboratório Núcleo de Águas (LANAGUA) do Departamento de Físico-Química e Química Analítica (DFQA) da Universidade Federal do Ceará (UFC) pela disponibilidade do Equipamento de Absorção Atômica com Chama para quantificação dos íons Cu^{2+} , e a CAPES/CNPq pela bolsa concedida do programa de jovens talentos ao Aluno de Graduação/Alexandre Lima Carneiro do Curso em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (UFC).

6. REFERÊNCIAS

El-Shafey, E. I. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. *J. Hazard*, 175 (2010) 319-327.

Lo Monaco, P.A.V., Matos, A.T., Júnior, V.E., Ribeiro, I.C.A., Teixeira, D.L. Utilização do farelo de conchas de vôngole na adsorção de fósforo e como corretivo da acidez do solo. *Eng. Agríc*, 32 (2012) 866-874.

Meena, A. K.; Mishra, G. K.; Raí, P. K.; Rajagopal, C.; Nagar, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater*, 122 (2005) 161-170.

Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Mandal, S., Das, S.K. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *J. Hazard*, 163 (2009)1254-1264.

Pino, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera). Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

Siva, D., Debacher, N.A., Junior Castihos, A.B., Rohers, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Quim. Nova*, 33 (2010) 1053-1058.