

APLICAÇÃO DE UM PROCESSO DESSORTIVO NO HIDROGEL COMPOSTO POR QUITOSANA E GOMA DO CAJUEIRO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO ÍONS DE COBRE E ZINCO

Olinda A. CHAGAS (1); Francisco C. B. NETO (2); Paulo H. L. AQUINO (2); Patrícia M. CARNEIRO (1); Hugo L. B. BUARQUE (1); Haroldo C. B. PAULA (3)

(1) Grupo de Pesquisa em Processos Químicos e Ambientais
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
Av. Treze de Maio, 2081, Benfica, 60.040-531, Fortaleza, Ceará
telefone/fax: +55 (85) 3307-3647 / +55 (85) 3307-3711,
E-mails: olindachagas@yahoo.com.br

(2) Colégio Christus – Núcleo de Pesquisa Christus – NPC. . Rua João Carvalho, 630, Aldeota, 60140-140 Fortaleza, Ceará

E-mail: ph.lira@yahoo.com.br; fo-netinho@hotmail.com

(3) Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, CEP – 60451-970, Fortaleza, Ceará E-mail: dqoi@ufc.br

RESUMO

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação de metais pesados nos corpos hídricos. Os efluentes contendo metais pesados devem receber tratamentos adequados antes de sua disposição no meio ambiente para evitar o desequilíbrio de ecossistemas aquáticos, haja vista que os metais pesados como o cobre e o zinco não são biodegradáveis, ou seja, são acumulativos. O uso atrativo da adsorção no tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados tem se mostrado bastante atrativa, pois apresenta alta seletividade e eficiência, baixo custo relativo e certa facilidade operacional. O projeto apresentado tem duas etapas com a finalidade de reduzir a contaminação das águas pelos íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando um hidrogel feito a partir da quitosana e goma do cajueiro. Na primeira etapa, observou-se que o modelo de isoterma de Henry descreveu melhor os dados de equilíbrio na faixa de concentração investigada. Na segunda etapa, realizar-se-á um estudo mostrando um pré-tratamento químico da biomassa já adsorvida, de modo a se avaliar a viabilidade na dessorção dos metais proporcionando a sua reutilização, e a solução $\text{HCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ foi o melhor tratamento para a dessorção dos metais. Conclui-se que a dessorção pode apresentar-se como uma alternativa eficiente na regeneração da biomassa utilizada no tratamento de águas industriais contendo íons de cobre e zinco.

Palavras-chave: dessorção, metais pesados, efluentes industriais, goma de cajueiro, quitosana.

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial é um ramo que contribui para a liberação de metais no meio ambiente, representando assim uma importante fonte de contaminação dos recursos hídricos, que representam um dos principais constituintes de todos os organismos vivos, que são os meios mais afetados pela liberação desses metais pesados. Resultando em um grande prejuízo para saúde humana e gerando produtos residuais em quantidades maiores do que as que o meio ambiente suporta (JIMENEZ et al., 2004).

Diferentes métodos físicos e químicos têm sido empregados para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados. Porém, além de serem demasiadamente onerosos, a maioria destes métodos se apresenta pouco eficientes devido à natureza não biodegradável desses compostos, a necessidade de usar grande quantidade de reagentes e a geração de resíduos tóxicos que vão comprometer o tratamento e exigir extremo cuidado com o seu descarte final (KAPOOR et al., 1999; VIEIRA, BEPPU, 2006).

Dentre os diversos métodos convencionais utilizados na remoção de metais pesados em efluentes industriais, destaca-se a adsorção, é a captação passiva de íons metálicos de materiais biológicos. É uma tecnologia que vem emergindo na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas que possibilita a reutilização do adsorvente, alta seletividade, eficiência, baixo custo relativo e certa facilidade operacional (VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006; VIEIRA, BEPPU, 2006).

A escolha do adsorvente baseou-se no fato que diversos estudos têm sido realizados, pois se trata de um material natural e bastante abundante no estado do Ceará. Utilizou-se um hidrogel feito basicamente por quitosana e goma do cajueiro. A quitosana é um biopolímero muito utilizado, pois se trata de um material natural que revela aptidão para fixar íons metálicos, no entanto, o processo de dessorção tem sido pouco estudado (YAMAURA, 2006).

O objetivo deste projeto é avaliar o equilíbrio de adsorção e o efeito do processo adsorção/dessorção dos íons de cobre e zinco, a partir de soluções aquosas sintéticas desses compostos no hidrogel em função de diferentes tratamentos químicos, para a otimização do material na sua reutilização.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Devido à grande mobilidade dos íons de metais pesados em ecossistemas aquáticos e aos riscos de contaminação que os mesmos trazem às diversas formas de vida, estes elementos ganharam grande destaque como os principais contaminantes inorgânicos do meio ambiente (CARNEIRO, 2008).

O cobre, espécie metálica objeto deste estudo, é um metal de transição, encontrado em abundância na natureza e que possui diversas aplicações na indústria, principalmente nos processos de galvanoplastia, na produção de fertilizantes, de perfumes, na produção de ligas metálicas e de materiais elétricos condutores, nas indústrias de bebidas e na agricultura (AKAR, TUNALI, 2006).

Em pequenas quantidades, o cobre é essencial à vida humana, pois contribui na formação de glóbulos vermelhos e na manutenção dos vasos sanguíneos, porém, a exposição a concentrações muito altas deste elemento pode causar: danos ao sistema nervoso e gastrointestinal, doenças de pele e de coração, bem como existe a possibilidade do desenvolvimento de algum tipo de câncer (CORAMI, et al., 2007; CRNEIRO, 2008).

A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde definiu 2,0 mg/L como a concentração máxima permitida de íons cobre em águas de consumo humano (BRASIL, 2004).

Diante deste contexto, o uso de materiais biológicos para a remoção e recuperação de metais pesados de efluentes industriais (biossorção) surgiu como uma das técnicas mais promissoras para o tratamento destes efluentes, pois apresenta alta seletividade e eficiência, baixo custo relativo, como também a possível recuperação da espécie metálica e o bom desempenho na remoção (AKSU, 2005; MUKHOPADHYAY et al., 2007).

A quitosana, um biopolímero derivado da quitina, possui habilidade para formar complexos com íons de metais de transição devido a presença de grupos amino da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicose. A observação de que a quitosana possui uma afinidade por todos os íons metálicos do grupo III, cátions de metais de transição em concentrações na faixa de 20-40 ppm é bem conhecida (MUZZARELLI, 1973; MUZZARELLI, 1977; MASRI ET AL. 1974).

As gomas naturais, provenientes dos exsudatos e extratos que aparecem no tronco e ramos da árvore, apresentam-se geralmente amorfas, não-voláteis, inodoras e insípidas. Elas apresentam uma coloração amarelada e são comumente classificadas pelas características de solubilidade, produzindo suspensões ou soluções viscosas misturadas em água. Provem disto a razão destas substâncias serem chamadas de hidrocolóides (SOARES, 1986).

Aliando esses dois produtos biológicos supracitados, temos um excelente adsorvente o qual fará parte de um processo que, em síntese, é relativamente rápido, podendo ser reversível, com possível recuperação do poluente, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (VOLESKY, 2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa, com o intuito de se avaliar a eficiência do processo e as possibilidades de aplicação, assim como de se desenvolver um sistema de adsorção de baixo custo, canalizaram-se os esforços para o estudo da matriz biopolimérica destinada a realizar adsorção de íons de cobre e de zinco diluída contendo quantidades de gel polimérico, que faz o papel de adsorvente. Esta categoria trata-se dos ensaios relacionados à preparação do hidrogel, isoterma de equilíbrio e teste adsorptivo / dessorptivo.

3.1. Preparação do adsorvente

O adsorvente utilizado nos experimentos foi obtido a partir da purificação e pulverização da goma do cajueiro, a qual foi diluída em água e em seguida acrescentou-se uma solução de quitosana em ácido acético, na proporção de 1:10. Após este processo adicionou-se anidrido acético a fim de deixar o sistema na forma de um gel polimérico. Depois de alguns minutos em repouso, o sistema adquiriu a forma de um colóide, ou seja, a forma de gel. O gel pode ser usado em duas formas: úmido ou então ser seco (liofilizado) para um uso posterior, o qual no presente estudo foi utilizado. O hidrogel utilizado como adsorvente nos experimentos foi cedido pelo LABIOPOL, Laboratório de Biopolímeros da Universidade Federal do Ceará.

3.2. Isoterma de equilíbrio

O equilíbrio de adsorção relaciona a concentração do sorbato na fase fluida e adsorvida a uma dada temperatura. Para a obtenção do equilíbrio foram preparadas soluções estoques em torno 1000 mg.L⁻¹ dos íons metálicos. Foram conduzidos num banho termostatizado a 27 °C, contendo 100 mL de soluções de concentrações entre 20 à 200 mg.L⁻¹ para o metal Zn²⁺ e de 20 à 60 mg.L⁻¹ para o metal Cu²⁺, mantidos em pH e temperatura adequado segundo LIMA, 2009, foram agitados durante 24 horas com aproximadamente 0,1g do hidrogel. Depois desse intervalo de tempo foram retiradas alíquotas de 5 ml, aferido em balões volumétricos de 10 ml e em seguida, a concentração dos metais

foram analisadas e quantificadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica com técnica de chama.

3.3. Experimentos de adsorção / dessorção

Aplicabilidade do hidrogel na adsorção dos íons metálicos foram realizados em condições ideais otimizadas em temperatura ambiente (27°C) e pH neutro (LIMA, 2009).

Na primeira etapa, a adsorção foi realizada com soluções de Cu^{2+} e Zn^{2+} que foram preparadas dissolvendo-se a massa apropriada de CuSO_4 e ZnSO_4 de procedência VETEC. Testamos um hidrogel já utilizado em experimentos anteriores, no qual seus valores de capacidade de adsorção nos experimentos não puderam ser calculados. Então colocou-se aproximadamente 0,1g do hidrogel em contato com 50 mL de soluções sintéticas a 30 mg/L e 100 mg/L de cobre e zinco respectivamente, em um período de 72h, com o intuito que o adsorvente entre em equilíbrio.

A quantidade de íon metálico retido pelo o adsorvente foi determinada por espectrometria de absorção atômica com técnica de chama, contra uma curva de calibração previamente obtida (ver Figura 1).

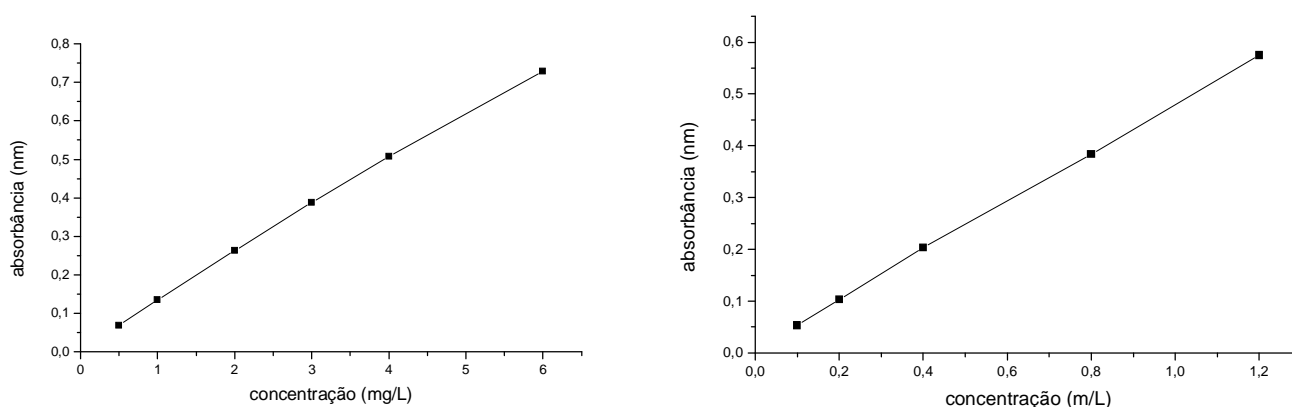


Figura 1 – Curva de calibração para o Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.

A capacidade de adsorção (Q) do íon metálico nos adsorventes estudados foi determinada empregando-se a equação:

$$Q_e = \frac{(C_o - C) V}{m} \quad [\text{Eq. 01}]$$

Onde Q_e é capacidade de adsorção, em mg do metal/grama de adsorvente, C_o e C são as concentrações (mg/L) da solução inicial e de equilíbrio do íon metálico, V é o volume da solução (L) do metal e m , a massa do adsorvente em gramas.

Na segunda etapa, com objetivo de estudar a possibilidade de reciclagem do adsorvente, foram realizados estudos de dessorção. Primeiro realizou a separação do hidrogel já adsorvido da solução, filtrou utilizando musseline e deixou em repouso por 24h com o objetivo de secar o adsorvente. O

estudo da dessorção dos íons metálicos retidos no adsorvente foi realizado em erlenmeyers fechados e sem agitação, contendo aproximadamente 0,1g de adsorvente em contato por 72h com 50 mL de solução dos seguintes tratamentos químicos: HCl 0,05 M, HCl 0,01 M, EDTA 0,01 M, NaOH 0,1 M e água deionizada. A percentagem de dessorção foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{\text{Concentração adsorvida}}{\text{Concentração inicial}} \quad [\text{Eq. 02}]$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio dos metais sobre o hidrogel depois de 24h, conforme o gráfico 7.9, mostra a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente e a concentração destes íons na fase aquosa em equilíbrio.

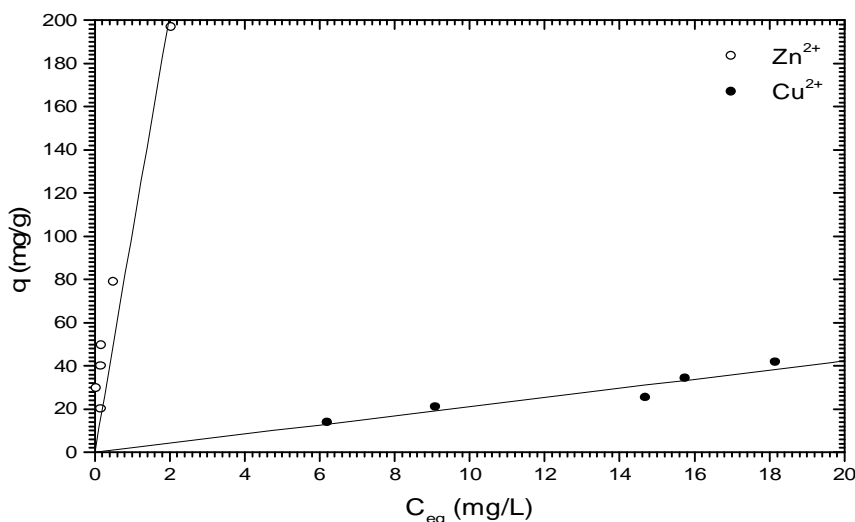


Figura 2 - Estudo do equilíbrio de adsorção para os íons metálicos cobre e zinco.

Para o sistema de estudo pode-se observar que o equilíbrio se aproximaram da forma linear, seguem, portanto a lei de Henry (RODRIGUES, 1993). Que descreve uma adsorção em soluções diluídas, sendo útil no estudo nas concentrações suficientemente baixas, obtém assim uma relação de equilíbrio em que H, constante de Henry, em função da temperatura. Estes parâmetros possibilitam uma estimativa da constante de equilíbrio de lei de Henry (K_H) e da capacidade máxima de adsorção de um dado sistema sorbato/adsorvente (q_{eq}), descrito na equação abaixo:

$$Q_{eq} = K \cdot C_{eq} \quad [\text{Eq. 03}]$$

Pode-se observar, através dos valores dos coeficientes de regressão (R^2), que não varia entre os metais. Porém, a constante de Henry (K) indica mais uma vez que afinidade dos íons metálicos do zinco pelo adsorvente é melhor do que para o cobre.

TABELA 1 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção dos metais no hidrogel a 27°C.

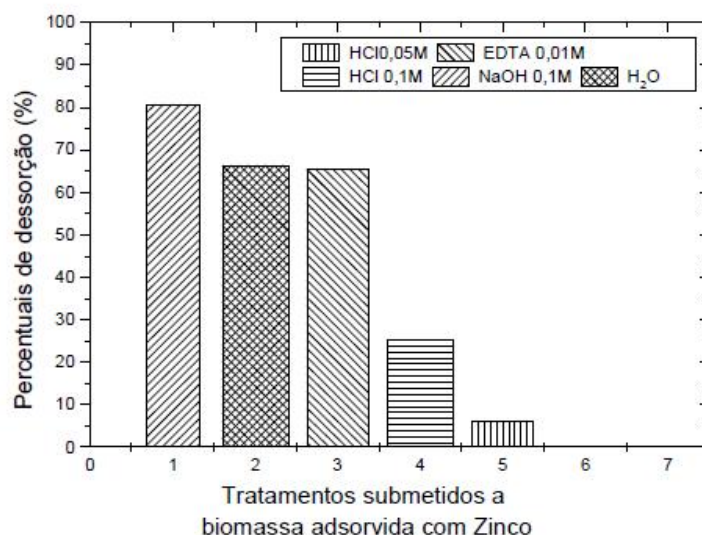
Metal	Lei de Henry	
	K	R ²
Cobre	2,11 ± 0,11	0,9
Zinco	101,4 ± 11,1	0,9

4.2. Ensaios de adsorção / dessorção

Os valores de capacidade de adsorção (Q_e) foram estimados em relação aos dados obtidos experimentalmente e verificou-se que o zinco obteve maior adsorção do que o cobre, esse comportamento, já foi observado anteriormente por Lima, 2009.

Para o ensaio de dessorção podemos observar pelo esquema ilustrado pela Figura 2 que a capacidade dessorativa para o zinco o desempenho mais uma vez é melhor em relação ao cobre.

As quantidades de Cu e Zn dessorvidas foram calculadas, descontado-se a quantidade de cada metal retida na solução, após a retirada do sobrenadante no experimento de adsorção dos metais. O tratamento com HCl 0,05 M em relação o outros supracitados proporcionou o aumento na dessorção para o dois metais, representando, aproximada-mente, 81% para zinco e 30% para o cobre durante 72h em repouso.



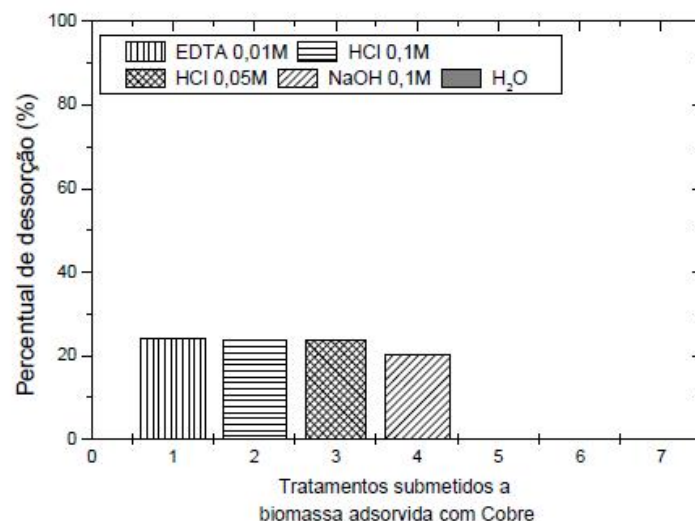


Figura 2 – Demonstração gráfica da capacidade dessortiva em relação aos tratamentos químicos dos metais Zn e Cu respectivamente.

5. CONCLUSÕES

Os sistemas estudados para o equilíbrio foram ajustados a Lei de Henry, o qual prediz na forma linear dos resultados apresentados. O hidrogel apresentou capacidade dessortiva em batelada muito satisfatória dos metais em pH e temperatura ideais após 72h. Para o tratamento utilizando HCl 0,05 M, obteve-se um desempenho melhor em relação aos outros tratamentos testados, com uma porcentagem aproximadamente 80% de dessorção. Isso demonstra o potencial desse material como adsorvente para a remoção e recuperação de cobre e zinco de águas poluídas.

6. REFERÊNCIAS

AKAR, T.; TUNALI, S. **Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution.** Bioresource Technology. v. 97, p. 1780–1787, 2006.

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** Process Biochemistry. v. 40, p. 997-1026, 2005.

BRASIL, **Ministério da saúde.** Portaria 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências, 2004.

CARNEIRO, P. M. **Biossorção de íons Cu^{2+} em solução aquosa sobre a biomassa morta de *aspergillus flavus*.** Trabalho de Conclusão de Curso. Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, 2008.

CORAMI, A.; MIGNARDI, S.; FERRINI, V. **Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite.** Journal of Hazardous Materials. v. 146, p. 164-170, 2007.

YAMAURA, M. **A química das quitosanas**. Química Viva. Disponível em: http://www.crq4.org.br/qv_quitosanas. Acessado em 24/07/2008.

JIMENEZ, R. S.; Bosco, S. M. D. e Carvalho, W. A. *Quim. Nova*, p.27-734, 2004.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W.; *Quim. Nova*, p. 22-47. 1999.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T.; CULLIMORE, R.D. **Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger***. *Bioresource Technology*. v.70, p. 95-104, 1999.

LIMA, L.C.; CHAGAS, O. A.; BUARQUE, H. L. B.; PAULA, H. C. B. **Adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando um hidrogel composto por goma do cajueiro e quitosana**. Artigo apresentado na EXCETEC, Fortaleza-CE, 2009.

MASRI, M. S.; RANDALL, V. G.; PITTMAN, A. G.; *J. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, p. 19, 483. 1978.

MUKHOPADHYAY M.; NORONHA, S.B.; SURAISHKUMAR, G.K. **Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass**. *Bioresource Technology*. v. 98, p. 1781-1787, 2007.

MUZZARELLI, R. A. A.; **Natural Chelating Polymers**; Pergamon Press: New York, 1973.

MUZZARELLI, R. A. A.; **Chitin**; Pergamon Press: New York, 1977.

RODRIGUES, E, M, R.; **Adsorção de Multicomponentes de Fenois**. DEQ, FEUP, 1993.

SOARES, J.B; **O Caju: Aspectos Tecnológicos**, Fortaleza, BNB, 1986. Disponível em: http://www.olharvital.ufrj.br/2006/index.php?id_edicao=043&codigo=2. Acessado em 07/03/2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D. **Potential of *Sargassum wightii* for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 558-564, 2006.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. **Interaction of natural and crosslinked Chitosan membranes with Hg (II) ions** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v. 279, p. 196–207, 2006.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LQA/IFECE pela disponibilização dos equipamentos para análise de metais, ao LABIOPOL pela disponibilização do adsorvente e ao Colégio Christus pelo apoio financeiro para a realização do trabalho.