

REMEDIAÇÃO DO ÍON COBRE POR CARVÃO VEGETAL ATIVADO EM ÁGUAS RESIDUAIS

Yargo Lucio Gentil (1); Luiz Fernando de Oliveira Coelho (2); Airton Gonçalves de Oliveira (3); Lilian de Queiroz Firmino (4); Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira (5)

Universidade Federal de Campina Grande – Campus Pombal

Resumo:

Considerada como uma alternativa tecnológica de alto potencial e de baixo custo, a adsorção utilizando carvão ativado no tratamento de águas residuais contribui de forma significativa para a preservação dos corpos hídricos receptores desses efluentes, para o desenvolvimento tecnológico do País, assim como favorece o seguimento às normas vigentes. Dessa forma, este trabalho visa investigar a aplicação da madeira da Algaroba como material adsorvente para a utilização em tecnologias, visando à remediação do cobre em águas residuárias. Vale a pena salientar que essa proposta de aplicação da algaroba em adsorção para este fim é inovadora. Para isto avaliou-se a cinética do processo de adsorção através dos modelos de Pseudo 1ª ordem e Pseudo 2ª ordem a partir da isoterma de tempo e construído uma visão gráfica para a taxa de remoção do íon por biomassa para uma maior avaliação da viabilidade científica. Para a determinação da concentração residual do íon metálico, que corresponde à concentração do soluto em equilíbrio, utilizou-se um espectrofotômetro UV/VIS. Quanto à capacidade de adsorção do biossorvente, foi determinada com base na diferença de concentração do íon metálico. Por fim, concluiu-se que esse material apresenta um potencial como adsorvente.

Palavras-chave:

Biomassa; Algaroba; Adsorção.

Introdução

No planeta, um dos grandes problemas é a falta de água com qualidade. Para o consumo humano, o qual vem se agravando cada vez mais com o aumento da poluição que contamina oceanos, rios e lagos, inviabilizando o consumo da água e causando morte da vida aquática (GOMES, BEZERRA & TERÁN, 2018).

Há muitas décadas, a contaminação ambiental por meio de metais pesados tornou-se um grande problema em muitos países. A exposição humana a alguns elementos pode causar efeitos adversos na saúde (CLARKSON, 1990) e crianças estão particularmente expostas ao risco de contaminação. Os metais pesados são

amplamente utilizados na fabricação de pesticidas, baterias, ligas metálicas, tintas para tecidos, aço, entre outros produtos. Entre os metais que mais contaminam o solo e a água destaca-se o cobre. Os efeitos adversos à saúde atribuídos às altas concentrações de metais pesados são distúrbios gastrintestinais, alterações reprodutivas, psicológicas e cognitivas; problemas cardíacos e respiratórios, assim como imunológicos e aumento significativo de vários tipos de câncer (OLIVEIRA, 2017).

Utilizado de várias formas pelas indústrias, o Cobre CU^{++} é encontrado em diversos processos produtivos, incorporando-se aos efluentes gerados, tornando-se um fator contaminante, devido ao seu potencial tóxico, por ser bioacumulativo e pela sua letalidade. Assim, por provocar danos à saúde, existe um alto interesse em desenvolver e aprimorar tecnologias capazes da sua remoção nos efluentes (SOUSA et al., 2007)

O processo de tratamento mais adequado é determinado de acordo com as características apresentadas por cada poluente, onde atenda as exigências legais, a área disponível e o custo envolvido, quando esses itens atuam de forma conjunta (PINTO, 2009). São vários os tipos utilizados no tratamento desses efluentes quanto à remoção de metais, dentre eles, destaca-se o uso do carvão ativado, sendo o mais viável por se apresentar de baixo custo e de alta disponibilidade de matéria na natureza (BORBA, 2006).

Na busca de encontrar alternativas para tratamento de efluentes, tenta-se, então, produzir carvões ativados a partir de materiais de baixo custo, maior eficiência e que causem menos danos ao meio ambiente, o que é uma necessidade para proteção ambiental em todo o mundo. Uma alternativa promissora é o uso da Algaroba como biomassa por ser extremamente abundante na região.

A Algaroba (*Prosopis juliflora*) é uma espécie vegetal abundante, sobretudo nas áreas áridas e semiáridas, pertence à família das leguminosas, não oleaginosas, nativa das regiões secas das Américas. É aproveitada para diversas utilizações (madeiras, carvão vegetal, estacas, álcool, melão, alimentação animal e humana), tornando-se, por conseguinte, cultura de valor econômico e social (OLIVEIRA, 2011).

A algarobeira foi introduzida na década de quarenta no Nordeste do Brasil como alternativa para resolver grandes problemas dessa macrorregião, como a depredação acelerada das espécies nativas da caatinga e a escassez de alimentos para os animais nos meses secos do

Ano. Encontra-se atualmente disseminada em praticamente todas as regiões geoambientais do Semiárido Nordeste. A rápida expansão da algarobeira fez com que em muitas áreas essa planta exótica seja caracterizada como invasora, provocando desequilíbrio no ecossistema.

A adsorção e permuta iônica são processos de separação baseados na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, implicando o contato íntimo entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás) entre as quais os constituintes se distribuem indiferentemente. O objetivo destas operações pode ser de purificação de correntes (tratamento de efluentes líquidos ou gasosos) ou de separação de componentes de uma mistura (análises cromatográficas).

A adsorção (física) é um fenômeno superficial, em que as moléculas da fase fluida são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por forças de Van der Waals, formando uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas. Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa. A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente. Segundo a IUPAC (1982), os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro como macroporos com $\Phi > 50$ nm, mesoporos: $2 < \Phi < 50$ nm e microporos: $\Phi < 2$ nm.

A partição do soluto entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases baseado em princípios termodinâmicos. A maneira mais comum de descrever este equilíbrio é expressar a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (q) em função da concentração do soluto em solução (C) à temperatura constante. Uma expressão deste tipo designa-se por **isotérmica de adsorção**.

Diante disso, busca-se investigar a aplicação da madeira da Algaroba como material adsorvente para a utilização em tecnologias, visando a remediação do cobre em águas residuárias.

Metodologia

O desenvolvimento do projeto se deu no âmbito do Laboratório de Análises de Água – LAAg da UFCG – Campus Pombal.

No Preparo do bioissorvente, a madeira da algaroba foi utilizada como carvão vegetal, as amostras foram colocadas em um micromoinho e depois peneiradas, em uma fração de diâmetro menor que 500 μm .

A etapa de ativação do bioissorvente procedeu-se através de adaptação da metodologia de ativação proposta por Scheineder (2008). Cada 20 g de amostra de carvão foi imersa em solução com água purificada até pH neutro, seguida por um banho de Ácido Clorídrico, deixando-se o sistema agitar por 24 horas. Após este tempo, a amostra foi novamente lavada até pH neutro e levada a estufa a 85°C por 24 horas.

O íon metálico estudado foi o cobre II (Cu^{2+}). A solução em estoque contendo este íon metálico foi sintética, preparada com água deionizada e de concentração conhecida. O reagente contendo este íon metálico foi o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com grau de pureza analítico.

A determinação da concentração residual dos íons metálicos, que corresponde à concentração do soluto em equilíbrio foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS.

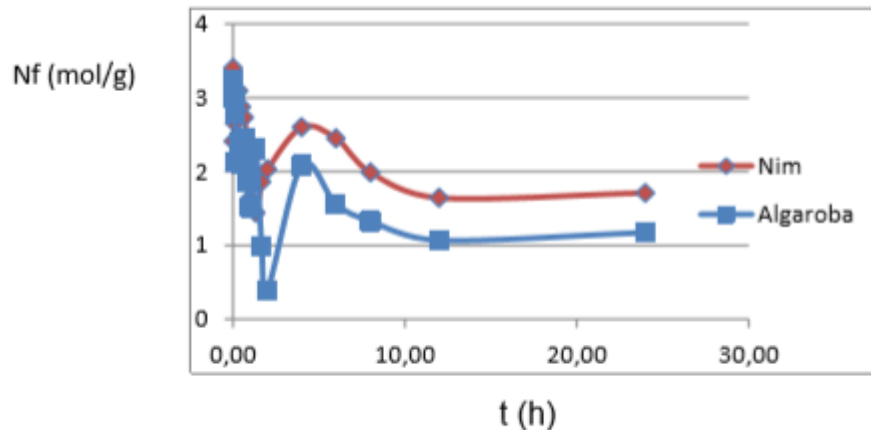
A capacidade de adsorção do bioissorvente Q (mg do metal/ g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração do íon metálico usando a equação onde, Q é a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio respectivamente, V é o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g).

Resultados e discussão

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A Isoterma de Tempo que descreve a influência do tempo de contato entre o íon em solução e o adsorvente é de suma importância para a eficiência do processo, pois, ao atingir o equilíbrio, a concentração do adsorvato torna-se constante na solução. Assim, o efeito do tempo de contato para a adsorção do íon Cu^{2+} na algaroba pode ser visualizado na Figura 01,

Figura 01- Influência do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} pela algaroba

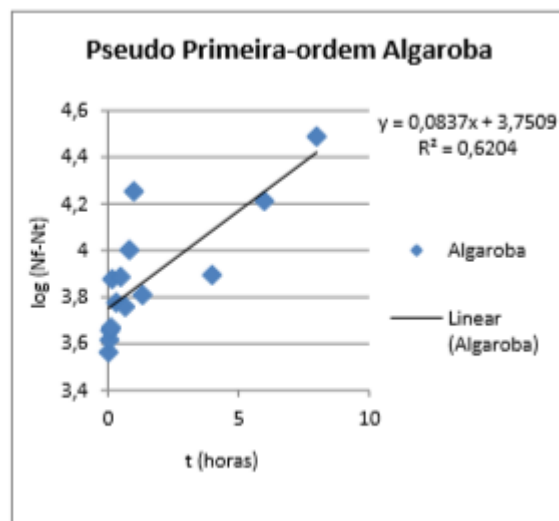


Fonte: Própria

Observando as imagens que referem à interação dos sólidos com o cobre, percebe-se que houve uma rápida adsorção nas primeiras horas, seguida por um gradual equilíbrio. Isso mostra que a adsorção máxima para o Cu^{2+} ocorreu em 12 horas. Devido o estudo inovador com a algaroba em processos adsorptivos em metal, não foi possível encontrar autores com resultados que corroborassem com os dados.

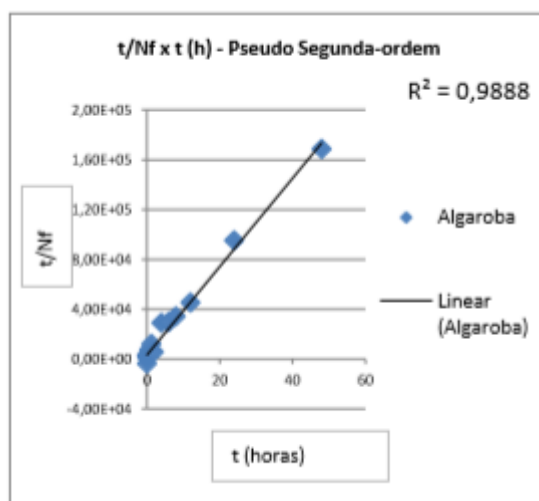
Para examinar o mecanismo de controle dos processos de adsorção, tais como transferência de massa e reação química, os dados experimentais para o sólido foram ajustados às equações cinéticas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. A Figura 02 e 03 representam os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem respectivamente, os resultados encontram-se resumidos nas Tabelas 01 e 02 abaixo respectivamente para esses modelos.

Figura 02 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon cobre (Cu^{2+}) pela algaroba à 300 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.



Fonte: Própria

Figura 03 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon cobre para algaroba à 300 K ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.



Fonte: Própria

Tabela 01 – Resultado do ajuste dos dados de tempo da adsorção do íon Cu^{2+} pela algaroba, à 300 K ao modelo de cinética de pseudo primeira ordem.

Sólido	K1	Qm cal	R ²	Qm exp
Algaroba	-0,1928	1,3219	0,6204	16,43

Fonte: Própria

É possível observar que o valor de R^2 é baixo, além da grande discrepância entre o valor de Q_m calculado e experimental, sugerindo que o processo de adsorção do íon cobre para o sólido analisado não segue o modelo de pseudo primeira ordem.

Tabela 02 – Resultado do ajuste dos dados de tempo da adsorção do íon Cu^{2+} pela algaroba à 300 K ao modelo de cinética de pseudo segunda ordem.

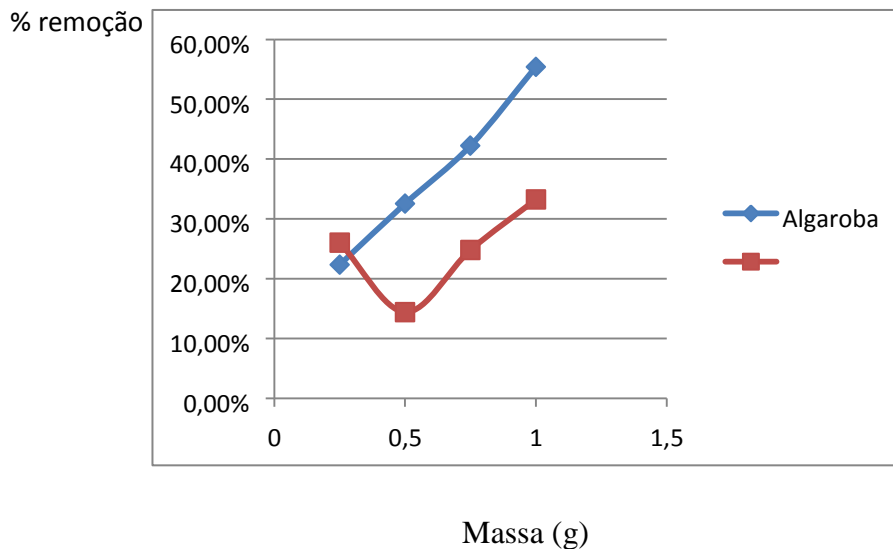
sólido	K2	Qm cal	R ²	Qm exp
algaroba	0,03463	16,67	0,9888	16,43

Fonte: Própria

Comparando-se o valor de Q_m calculado e experimental verifica-se que estes estão bem próximos e o valor de R^2 está bem próximo de um. Com isso, percebe-se que houve um melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem para o cobre em Algaroba. Os resultados demonstram que o modelo cinético que melhor representou o processo de adsorção para algaroba com o íon cobre foi o modelo de pseudo segunda ordem, pois este apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando altos valores de correlação linear e os valores de Q_m calculado e experimental estarem bem próximos. A expressão taxa de pseudo segunda ordem descreve processos de quimissorção envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato como forças covalentes e troca iônica.

A Figura 04 ilustra a avaliação da influência da dosagem de adsorvente, com o tempo de reação estabelecido, utilizando a massa de carvão na faixa entre 250 e 1000 mg e concentração de $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Figura 04 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de Cu^{2+} pela algaroba.



Fonte: Própria

Pode-se perceber que há um aumento no percentual de remoção com o aumento da dosagem do biossorvente o que pode ser atribuído ao acréscimo ocorrido no número de sítios ativos disponíveis para a adsorção, aumentando dessa forma, o valor do percentual de remoção.

Conclusões

A utilização de Algaroba em processos adsorptivos para remoção do Cu^{2+} em ambientes aquosos possuem um caráter inovador, sendo possível inferir que o carvão de origem vegetal produzido pela pirolise de madeira da Algaroba pode ser viável tecnicamente.

Referências

BORBA, Carlos Eduardo. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. 2006. 163 f.

CLARKSON, T.W. Mercury : an element of mystery. N. Engl. J. Med. 1990; 323:1137-9.

GIORDANO, Gandhi. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, 2004.

GOMES, Edilson Barroso; BEZERRA, Cynara Carmo; TERÁN, Augusto Fachin. Impacto Ambiental sobre a qualidade da água na Lagoa Azul, Parintís/AM. Rev. Educação Ambiental em Ação. Número 63, ano XVI, ISSN 1678-0701. Março-junho/2018.

OLIVEIRA, Natalia de Freitas. Avaliação físico-química e funcional da algaroba prosopis juliflora, proveniente da mesorregião agreste do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Dissertação-Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

OLIVEIRA, Vera Lucia Ferreira de. Análise e influência da presença de metais pesados no desenvolvimento do esmalte dentário em crianças na região do Estuário de Santos e São Vicente. Tese pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.

PASCALICCHIO, Áurea Aparecida Eleutério. Contaminação por metais pesados. **Annablume Editora**, 2002

PINTO, Karla Gomes de Alencar. Tratamento de efluentes industriais e domésticos. Campinas: Minicursos 2009, 2009. 113 slides, color. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Tratamento_ de_ efluentes_ industriais_domesticos_crq2009](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Tratamento_de_efluentes_industriais_domesticos_crq2009) [Modo de Compatibilidade].pdf>. Acesso em: 26 mar. 2018.

SCHNEIDER, E.L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. Dissertação (mestrado).

SOUSA, F.W.; Moreira, S.A.; Oliveira, A.G.; Cavalcante, R.M.; Nascimento, R.F.; Rosa, M.F.; The use of green coconut shells as absorbents in the toxic metals. **Química Nova**, v.30, p.1153-1157, 2007.