

Caracterização e avaliação da influência do pH na adsorção de íons Ni (II) em águas utilizando cascas trituradas de Barú (*Dipteryx alata*).

Aniely Sodré Pedrosa¹ (IC), Cleide Sandra Tavares Ara jo² (PQ)

Universidade Estadual de Goiás – Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo;

anielysodre@gmail.com;

² Universidade Estadual de Goiás – Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Henrique Santillo

Resumo: No processo de adsor o, fatores como as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura e pH do meio podem influenciar diretamente no processo. O pH do meio determina a intensidade das intera es eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. Com o objetivo de caracterizar e avaliar a influência do pH na adsor o de  ns Ni(II) em sistemas aquosos utilizando cascas trituradas de Bar  (*Dipteryx alata*), fruto de uma espécie arbórea do cerrado brasileiro, que vem sendo estudado sobre sua potencialidade como material bioissorvente na remo o de  ns metálicos em sistemas aquosos. As avalia es serão feitas através de experimentos que determinam a porcentagem de remo o de  ns Ni(II) em diferentes valores de pH, a determina o do pH do ponto de carga zero e da caracteriza o por espectrofotometria vibracional na região do infravermelho. Os resultados obtidos até o momento demonstram que o pH   uma variável essencial a ser observada, pois influencia na superfície do material e nas intera es entre as moléculas que o constituem e portanto conclui-se que o pH   um fator determinante na adsor o entre cascas de Bar  e  ns Ni(II)

Palavras-chave: Bar , níquel, adsor o,  guas.

Introdu o

A  gua   um recurso natural de extrema relevância para a manuten o da vida, com grande capacidade em dissolver substâncias, tais como sais minerais, além de garantir o desenvolvimento de diferentes atividades com a produtividade econ mica e o bem-estar social (RIBEIRO et al., 2012).

Diversas substâncias, ainda que em baixas concentra es, podem contaminar o ambiente aquático, entre eles  ns metálicos. Esses contaminantes ameaçam a saúde humana, pois podem se tornar citotóxicos e carcinog nicos, quando há acúmulo nos tecidos, pois o organismo humano não   capaz de metabolizar ou eliminar metais (MÓDENES et al, 2013).

A adsorção destaca-se entre os métodos convencionais de remoção de íons metálicos em águas, como precipitação química (AFONSO et al., 2011), troca iônica (TAGLIAFERRO et al., 2011). O fenômeno da adsorção pode ser definido como a acumulação de moléculas (adsorvato) pela superfície externa de um material sólido (adsorvente) através do contato em solução (COELHO et al., 2014). O mecanismo de adsorção é resultado da formação de complexos entre grupos funcionais na superfície de adsorvente e as espécies químicas em solução (UCUN; AKSAKAI; YILDIZ, 2009).

Diversos fatores podem afetar o processo de adsorção, como área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (DO NASCIMENTO et al., 2014). O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

Os materiais porosos que possuem uma elevada área superficial para uma dada massa são chamados de adsorventes que podem ser classificados em sintéticos e naturais, que se sub classificam em biossorvente, adsorventes minerais e adsorventes ligninocelulósicos e húmicos, em que podemos destacar o Barú (ARAÚJO, 2009).

O Barueiro é uma leguminosa, que pertence à divisão Magnoliophyta (Angiospermae), de classe Magnoliopsida (Dicotyledonae), da ordem Rosales e da família Leguminosae Papilionoideae, encontrada no bioma cerrado. O Barú (*Dipteryx alata*), fruto dessa espécie arbórea do cerrado brasileiro apresenta grande potencial econômico sendo utilizado para fins alimentícios, madeireiro, paisagístico, vem sendo estudado sobre sua potencialidade como material biossorvente na remoção de íons metálicos em águas (ÁVILA; OLIVEIRA; ASCHERI, 2010).

Este trabalho propôs investigar a influência do pH na adsorção de íons Ni(II) em sistemas aquosos utilizando cascas trituradas de Barú (*Dipteryx alata*), através da caracterização por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho,

determinação do pH ponto de carga zero (PCZ) e da influência do pH na porcentagem de remoção de íons Ni(II).

Material e Métodos

Os frutos do Barú foram obtidos no pátio da Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CCET situado na Br 153, nº 3105, Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis – GO. As cascas foram separadas das amêndoas, lavadas com água deionizada, secas em estufa de circulação de ar Modelo MA-035 (Marconi, Piracicaba, SP) a 40 °C por 48 horas e trituradas em moinho de facas TE-650 (Tecnal, Piracicaba, SP). A granulometria foi definida utilizando peneiras Tyler (Bertel – Ind. Metalúrgica Ltda., Caieiras, SP) na faixa de $115 \leq G \leq 100$ mesh e o material foi acondicionado em frascos de polietileno à temperatura ambiente.

Para a avaliação da influência do pH na adsorção de íons Ni (II) 25,0 mg do material, com granulometria pré-definida, foram agitados por 20 minutos em agitador mecânico Shaker TE-42 (Tecnal, Piracicaba, SP), em sistema aberto a temperatura ambiente com 15,0 mL de solução Ni(II) de grau analítico (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) na concentração de 10 mg L⁻¹. Os valores de pH estudados foram 2, 3, 5, 7, 8 e 9. O ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando pHmetro Microprocessado 0400-MT (Quimis®, Diadema, SP), com soluções de hidróxido de sódio NaOH e ácido nítrico HNO₃ (Dinâmica, Diadema, SP) ambas em concentração 0,3 mol L⁻¹. Após a agitação as soluções foram filtradas em sistema de filtração simples utilizando papel de filtro Quanty JP-42. O sobrenadante foi analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS), Perkin Elmer, Analyst 400 (Massachusetts, USA) para analisar a porcentagem de remoção de íons Ni (II).

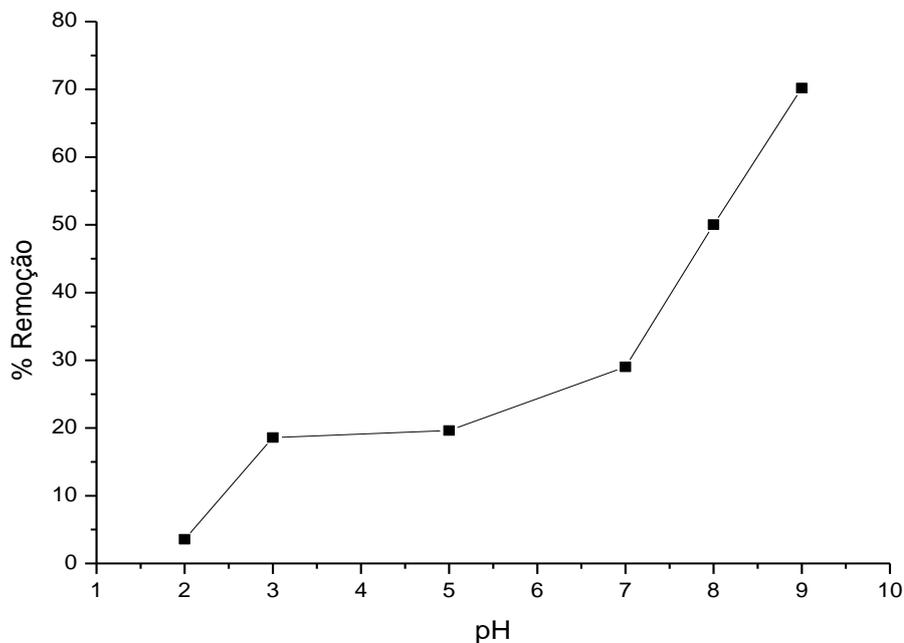
Para analisar o ponto de carga zero (PCZ), inicialmente, 50 mL de solução de Cloreto de Sódio NaCl 0,01 mol L⁻¹ foram colocados em frascos fechados e o pH foi ajustado para valores 11 valores diferentes (2-12) com soluções de HCl mol L⁻¹ (Usiquímica do Brasil, Guarulhos, SP) ou hidróxido de sódio NaOH, ambas na concentração de 0,1 mol L⁻¹ e em seguida uma porção de 200 mg do barú em granulometria definida foi adicionado a cada frasco. As misturas foram agitadas por 48h e as soluções foram filtradas em sistema de filtração simples e o pH final do sobrenadantes foi determinado através do pHmetro de bancada.

Para a caracterização das cascas do Barú “in natura” pela técnica de Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho, foi utilizado o modelo de Espectrofotômetro FTIR-1605 (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) para identificar grupos funcionais presentes no material. Para a análise, a amostra do adsorvente foi adicionada ao Brometo de Potássio KBr numa proporção de 1:100 (m/m) para a produção de uma pastilha por prensagem a 9 toneladas de pressão. A faixa espectral variou de 4000 a 400 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

O pH do meio é um importante fator de estudo em processos de adsorção pois a variação do pH altera o equilíbrio químico dos grupos iônicos presente no adsorvente em estudo, influenciando assim em suas interações eletrostáticas. Para avaliar a influência do pH no processo de adsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (2,0 – 9,0). Os resultados obtidos neste estudo são mostrados na Figura 1.

Figura 1 - Efeito da variação do pH adsorção de íons Ni(II).



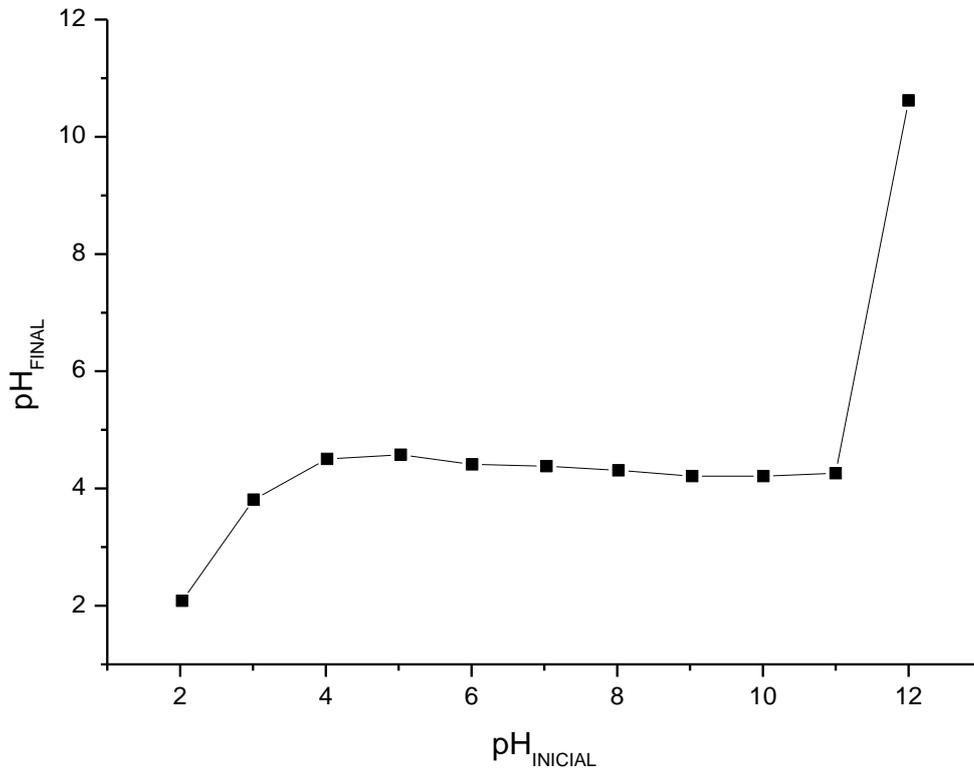
Condições: $m = 25,0 \text{ mg}$, $t_{\text{agit}} = 20 \text{ min}$, $V_{\text{sol}} = 15,0 \text{ mL}$ e $[\text{Ni(II)}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

A remoção do íon metálico na solução está estritamente ligada a disponibilidade dos grupos funcionais presentes no adsorvente (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; ELHADIBY, 2014). A baixa adsorção do íon metálico em pH ácido é devido a presença de grandes concentrações do próton H^+ fazendo com que ocorra concorrência com os íons $Ni(II)$ pelos sítios de adsorção. No pH alcalino ($pH > 8,0$) foi observado um aumento muito significativo na porcentagem de remoção, possivelmente devido a elevada concentração de OH^- que podem precipitar o metal na forma de hidróxidos. Em pH neutro ($pH 7,0$), a presença de H^+ não são suficientes para competir com o metal pelos sítios de adsorção.

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o pH em que abaixo desse valor a superfície do adsorvente é positiva e acima é negativa (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005). O pH_{PCZ} é uma importante variável no processo de adsorção, pois as cargas do adsorvente e do adsorvato devem ser opostas para que haja uma melhor interação eletrostática entre ambos (TOLEDO et al., 2005).

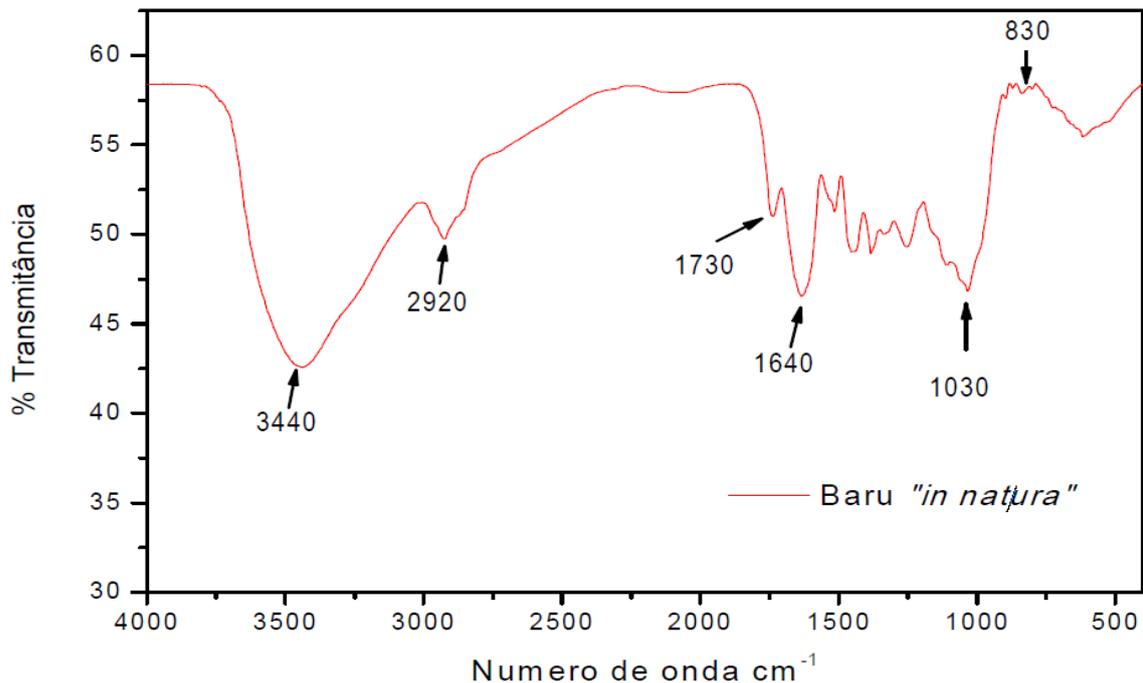
Como mostra a Figura 2, o pH_{PCZ} do Barú “*in natura*” é de 4,4, ou seja, acima desse valor a superfície do adsorvente estará mais favorável para a adsorção de íons $Ni(II)$.

Figura 2 – Variação do pH e pH_{PCZ} do Barú



A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica amplamente utilizada na área de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, por ser uma ferramenta na elucidação dos grupos funcionais presentes no material (LOPES, 2004). A Figura 3 apresenta o espectro de infravermelho obtido da casca e polpa do baru “*in natura*”.

Figura 3 – Espectro na região do Infravermelho para as cascas trituradas do Barú.



Os espectros obtidos indicam que a banda larga centrada em 3440 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H e ao estiramento da ligação N-H de amidas, devido à presença de proteínas, ácidos graxos, carboidratos nas unidades de lignina presentes nas cascas do baru. O pico que aparece em torno de 2920 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH₂, atribuído predominantemente ao componente lipídico do material. O conjunto entre 1730 e 1640 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O, devido à presença de grupo carbonila presente nos ácidos graxos da porção lipídica e das amidas da porção proteica. Na região de 1640 a 1030 cm⁻¹ se observam um conjunto de bandas sobrepostas. A banda em 1030 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento da ligação C-O presente no material (STUART, 2004).

A avaliação do espectro de infravermelho corrobora a avaliação química quanto à presença dos componentes proteicos nas cascas trituradas do Barú e permite concluir que as propriedades de remoção de íons Ni(II) estão relacionadas aos grupos funcionais principalmente das proteínas presentes.

Considerações Finais

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram a importância do pH no processo de adsorção de íons Ni(II) em sistemas aquosos utilizando as cascas trituradas do

Barú, pois é uma variável que influencia diretamente no processo, através de interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato.

Os espectros obtidos na análise do Espectrofotometria a Região do Infravermelho evidenciaram os principais sítios ativos de adsorção no material em estudo. A técnica possibilitou a elucidação da presença de ligações O-H, N-H, C-H, CH₂, C=O e C-O, grupos funcionais estes que representam sítios ativos em potencial para remover íons metálicos, que possibilitam adsorção, através de mecanismos de complexação ou troca iônica.

O Barú se apresenta como uma alternativa promissora para remoção de íons Ni(II) em sistemas aquosos, uma vez que é uma alternativa simples, de baixo custo, e que promove melhoria na qualidade das águas e tratamento alternativo para efluentes.

Agradecimentos

- À UEG – Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, pela infraestrutura;
- Ao apoio financeiro, bolsa de Iniciação Científica CNPq/AF;
- Ao Programa de Concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (PROBIP), Instituído Pela Lei Estadual N. 18.332/2013.

Referências

AFONSO, J. C.; BORGES, B. G. A. L.; SILVA, C. N.; GUEDES, L. K. S. Recuperação de chumbo, mercúrio e elementos dos grupos 4 a 7 da tabela periódica e seus resíduos. **Química Nova**, vol.34, p.720-729, 2011.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.

ARAÚJO, C. S. T. Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a *Moringa oleifera Lam.* **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia – Minas Gerais, 2009.

ÁVILA, R. DE.; OLIVEIRA, L. F. DE.; ASCHERI, D. P. R. Caracterização dos Frutos Nativos dos Cerrados: Araticum, Baru e Jatobá. **Revista Agrotecnologia**, v. 1, n. 1, p. 53–70, 2010.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005.

COELHO, G. F.; GONÇALVES Jr, A. C.; DE SOUSA, R. F. B.; SCHAWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; ELHADIBY, H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, n.68, p.125-130, 2014.

LOPES, W. A., Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, 27, 670-673, 2004.

MÓDENES, A. N. et al. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**. Ouro Preto, v. 93, n. 3, p. 355-362, 2013.

RIBEIRO, E. V.; JUNIOR, A. P. M.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora – MG: Índice de contaminação. **Revista Geonomos**, v. 20, n. 1, 2012.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 244 p.

TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, PP. H. F.; RIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

UCUN, H; AKSAKAL, O; YILDIZ, E. Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1040-1045, 2009.