



CICLOS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE ÍONS CU(II) E PB(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS A PARTIR DE HIDROGÉIS BIOCAMPÓSITOS

Marcus Vinicius Lima de Souza (e.g., Souza, M.V.L.), Maria Gisele Medeiros Chaves (e.g., Chaves, M.G.M.), Linda Emily Barbosa Pereira (e.g., Pereira, L.E.B.), João Vitor Ximenes de Azevedo (e.g., Azevedo, J.V.X.), Francisco Helder Almeida Rodrigues (e.g., Rodrigues, F.H.A.).

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Laboratório de Polímeros e Compósitos (LAPOLICOM), Universidade Estadual Vale do Acaraú – UEVA, Avenida da Universidade, 850 Campus da Betânia, 62040-370 Sobral-CE, Brasil.

mvhs201017@gmail.com

RESUMO

Hidrogéis biocompósitos baseados em amido enxertado com poli(acrilato de sódio) e cinza da casca de arroz foram sintetizados por polimerização em solução com o interesse no estudo destes sistemas como adsorventes alternativos de íons metálicos, tais com íons Cu (II) e Pb (II), a partir de soluções aquosas. A caracterização por FTIR, DRX e a capacidade de regeneração e de reutilização foi avaliada através de ciclos de adsorção e dessorção. Os hidrogéis St-g-PAAc e St-g-PAAc/5%CCA apresentaram uma elevada capacidade de regeneração e reutilização, com uma pequena perda da eficiência da capacidade de adsorção, em relação aos 6 ciclos de adsorção-dessorção na qual os mesmos foram submetidos, sendo esse efeito mais pronunciado para adsorção de íons Pb (II).

Palavras-chave: Biopolímero; Compósitos; Adsorção. Íons Metálicos

ABSTRACT

Biocomposite hydrogels based on starch (St) grafted poly(sodium acrylate) and rice hull ash were synthesized by solution polymerization with the interest in the study of these systems as alternative adsorbents of metal ions, such as Cu(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions. The characterization by FTIR, XRD and the regeneration and reusability capacity was evaluated through adsorption and desorption cycles: The St-g-PAAc and St-g-P PAAc /5%CCA hydrogels showed a high regeneration and reusability capacity, with a small loss of adsorption capacity efficiency, in relation to

the 6 adsorption-desorption cycles to which they were submitted, this effect being more pronounced for adsorption of Pb (II) ions.

Keywords: Biopolymer; Composites; Adsorption. Metal Ions.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural que atualmente vem trazendo grande preocupação, pois o índice de escassez e poluição está cada vez aumentando. Os rejeitos gerados pelas indústrias são, em geral, espécies químicas altamente tóxicas para os solos, águas e o homem. 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 tais contaminantes não são biodegradáveis. A legislação ambiental tem buscado novos métodos de controlar este descarte a fim de que o impacto ambiental seja minimizado. Dentre estes métodos, a adsorção é a técnica mais largamente utilizada devida a sua simplicidade, elevada eficiência, fácil recuperação e reutilização dos adsorventes (Rodrigues *et al.*, 2019).

Atualmente, diferentes métodos e/ou tratamentos, incluindo, principalmente, os processos físicos, químicos e biológicos têm sido usados para a adsorção de íons metálicos e corantes iônicos de águas residuais. Dentre estas, a adsorção é a técnica mais largamente utilizada por ser de baixo custo, mais eficiente, energeticamente econômica, de fácil operação, não gerar resíduos tóxicos ou outros subprodutos (Melo *et al.*, 2018). Neste sentido, a síntese de adsorventes à base de polissacarídeos tem despertado particular interesse, porque muitos polissacarídeos são atóxicos e/ou biodegradáveis. Esses novos materiais, denominados como hidrogéis inteligentes, têm despertado grande interesse quanto ao uso como sistemas de separação e adsorção de íons metálicos e/ou corantes iônicos, principalmente os hidrogéis obtidos a partir de polímeros naturais como a celulose, amido e quitosana, que estão sendo constantemente estudados para remoção de tais contaminantes em águas residuais. Por outro lado, a incorporação de cargas tem focado em partículas inorgânicas, em especial os minerais (Sharma *et al.*, 2021, Leitão *et al.*, 2015). Novos hidrogéis, a partir de fontes renováveis, contendo carga é justificado. Uma opção é a utilização de rejeitos industriais, principalmente os agroindustriais.

No presente trabalho hidrogéis biocompósitos baseado em amido enxertado com poli(ácido acrílico) e cinza da casca de arroz (CCA) foram sintetizados por polimerização em solução com interesse de avaliar sua capacidade de regeneração e

de reutilização no processo de adsorção de íons Cu (II) e Pb (II), a partir de soluções aquosas.

EXPERIMENTAL

Materiais

Ácido acrílico (AAc), persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, E.U.A.). Amido de mandioca (St) foi fornecido pelo INPAL S.A. (São Tomé, Paraná, Brasil) com massa molar viscosimétrica (M_v) igual a $5,400 \text{ kg mol}^{-1}$. A casca de arroz utilizada foi proveniente das cidades circunvizinhas de Sobral-CE.

Preparação da cinza da casca de arroz (CCA)

A casca de arroz foi calcinada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h em atmosfera de ar. As cinzas da casca de arroz (CCA) foram resfriadas atmosféricamente até a temperatura ambiente, moídas e peneiradas até granulometria de 325 mesh ($44 \text{ }\mu\text{m}$) antes da utilização na preparação do compósito.

Síntese de hidrogéis biocompósitos (St-g-PAAc/CCA)

Uma quantidade de amido (St) foi gelatinizada a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética em 30 mL de água destilada sob fluxo de N_2 . Em seguida, a temperatura foi arrefecida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, e 1 % m/m de $K_2S_2O_8$ (KPS) foi introduzido para gerar radicais na St. 15 minutos depois, quantidades específicas AA (parcialmente neutralizado com solução de NaOH, 70%), 1 % m/m de N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) e 5–30 % m/m CCA foram adicionadas. O produto resultante (St-g- PAAc /CCA) foi resfriado à temperatura ambiente e, lavado com água destilada, em seguida, seco em estufa a uma temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e macerado até granulometria de 9-24 mesh ($2,00\text{-}0,71 \text{ mm}$). Além disso, uma amostra sem CCA, foi preparada (St-g- PAAc).

Técnicas de caracterização por FTIR e DRX

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos em equipamento Shimadzu FTIR-8300, operando na faixa de $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr. Os difratogramas de DRX foram obtidos através de um difratômetro modelo Rigaku (DMAxB) com radiação Cu-K α , variando 2θ de 5 a 50° .

Reuso dos hidrogéis após a adsorção dos íons metálicos

Nos testes de adsorção dos íons metálicos, Cu (II) e Pb (II), foram preparadas soluções aquosas com concentrações iniciais de 1000 mg.L^{-1} partindo do padrão de cobre e chumbo, sob a forma de sulfatos e acetato, respectivamente (Merck). As medidas de absorção foram obtidas no espectrômetro de absorção atômica da Shimadzu Modelo AA-7000. A concentração residual dos íons Cu (II) e Pb (II) foram

determinadas por meio das equações de regressão linear ($ABS = 1,6 \times 10^{-4}[Cu(II)] - 9,65 \times 10^{-3}$, $R^2 = 0,9984$) e $[ABS] = 1,32 \times 10^{-5}[Pb(II)] - 6,80 \times 10^{-4}$; $R^2 = 0,9958$), respectivamente para os íons metálicos Cu (II) e Pb (II). A capacidade do hidrogel adsorver corante (q_e) foi calculada usando a Equação (3):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3)$$

onde, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), C_o e C_e é a concentração inicial e final do íon metálico ($mg.L^{-1}$), V é o volume da solução dos íons metálicos e m a massa do hidrogel biocompósito utilizado (g). Todos os ensaios serão realizados em triplicata ($N = 3$).

Para avaliar a capacidade de reutilização e regeneração dos hidrogéis biocompósitos (St-g-PAA/5% CCA), 25 mg deste foram imersos em 25 mL de solução dos íons metálicos: Cu (II) (pH 5,0, C_o 0,5 g/L) e Pb (II) (pH 5,0, C_o 1,0 g/L), sob agitação por 60 min (etapa de adsorção). Os hidrogéis foram separados da solução e imersos em 25 mL de solução de HCl 0,1 mol/L durante 60 min (etapa de dessorção). Em seguida, os hidrogéis foram regenerados com solução de NaOH 0,1 mol/L por 30 min e lavado com água destilada por várias vezes. Os hidrogéis recuperados, foram usados novamente em outra adsorção por sucessivos 5 ciclos.

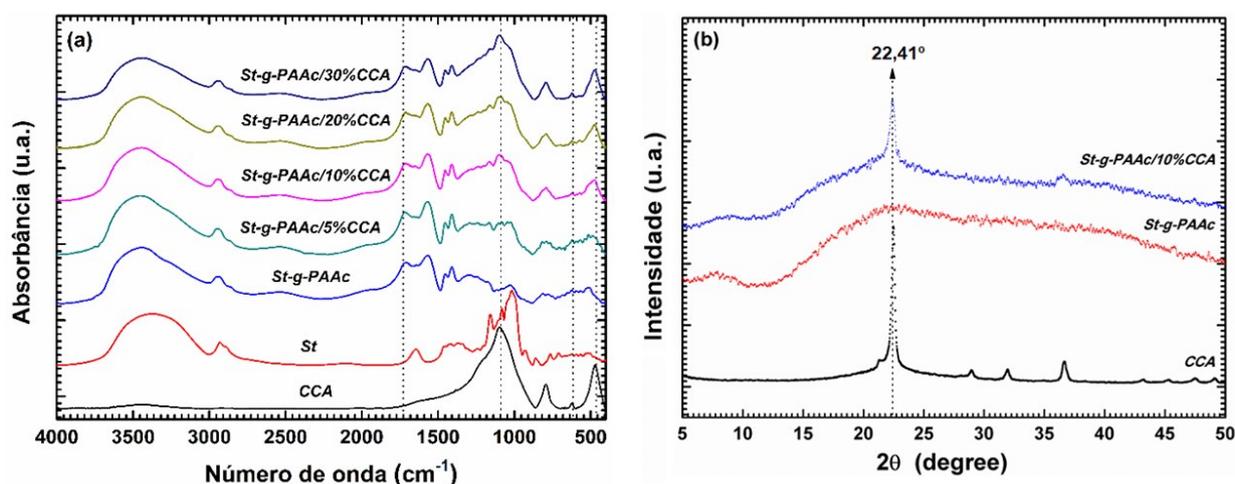
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização por FTIR e DRX

A **Figura 1(a)** mostra os espectros de infravermelho da CCA e dos hidrogéis sintetizados. O espectro da CCA apresentou as bandas referentes aos principais modos vibracionais das ligações Si-O-Si na região de 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 471 cm^{-1} . A absorção fraca observada em 621 cm^{-1} é característica de cristobalita cristalina (Azevedo *et al.*, 2017 e Vaz *et al.*, 2017). O espectro de St mostra uma banda alargada na região de 3365 cm^{-1} , correspondente ao estiramento dos grupos hidroxila OH e as bandas em 1158 , 1081 , e 1014 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento vibracional C-O. No espectro obtido para o hidrogel St-g-PAAc pode ser observado um ombro característico em 1723 cm^{-1} atribuído ao estiramento -COOH e as bandas em 1572 e 1406 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C=O. As bandas de absorção em 1647 , 1421 e 1368 cm^{-1} , atribuída a deformação C-OH do amido, não foram observadas, indicando que os grupamentos C-OH do amido participaram da reação de enxertia com o acrilato de sódio. (Spagnol *et al.*, 2012 e

Azevedo *et al.*, 2017). A formação dos hidrogéis compósitos pode ser confirmada através dos espectros do St-g-PAAc/5–30%CCA. Estes espectros mostram o aparecimento das bandas em 1098, 797, 621 e 471 cm^{-1} , atribuída a SiO_2 e ligações Si-O-Si (Azevedo *et al.*, 2017 e Vaz *et al.*, 2017).

Figura 1. Espectros de FTIR (a) e Difratomogramas de DRX (b).



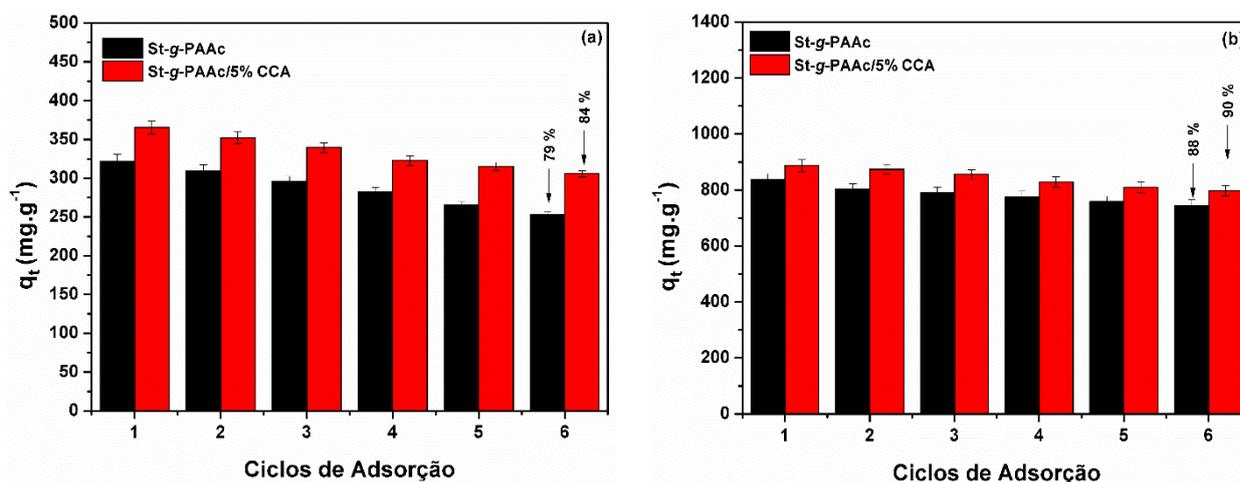
O difratograma de DRX da CCA obtida a 900 °C durante 2 h, **Figura 1(b)**, apresentou picos característicos da cristobalita, indicando que o material é predominantemente cristalino (Chandrasekhar *et al.*, 2005). Enquanto o difratograma do St-g-PNaAc não apresenta picos de difração, indicando que o hidrogel apresenta uma estrutura predominante amorfa. Por outro lado, o difratograma do hidrogel compósito (St-g-PAAc/10%CCA), a característica da sílica cristalina ($2\theta = 22,41^\circ$), foi mantida. Os resultados observados por DRX e corroborados pelo FTIR para a formação do hidrogel compósito sugerem a presença e a incorporação da CCA na matriz polimérica.

Reuso dos hidrogéis

A capacidade de adsorção dos hidrogéis St-g-PAAc e St-g-PAAc/5% CCA em cada ciclo de adsorção-dessorção de íons Cu (II) e Pb (II) é mostrada na **Figura 2**. Observou-se que a capacidade de adsorção (q_e) dos hidrogéis St-g-PNaAc e St-g-PNaAc/5% CCA apresentaram uma diminuição na eficiência de adsorção de aproximadamente 21 e 16 %, e 12 e 10 %, respectivamente, para os íons Cu (II): ($321,98 \pm 9,07$ e $365,22 \pm 8,17 \text{ mg.g}^{-1}$) e ($253,19 \pm 3,73$ e $305,83 \pm 4,07 \text{ mg.g}^{-1}$); e Pb (II): ($837,49 \pm 20,31$ e $887,27 \pm 20,77 \text{ mg.g}^{-1}$) e ($743,74 \pm 21,21$ e $797,05 \pm 19,33 \text{ mg.g}^{-1}$) quando comparados, o primeiro e o sexto ciclo de adsorção. A solução de NaOH 0,1

mol/L, revelou ser um excelente agente de regeneração, além de neutralizar o excesso de cargas positivas presentes no hidrogel compósito, proporcionado pelo meio fortemente ácido, durante o processo de dessorção, possibilitando a liberação de boa parte dos íons metálicos remanescente ainda adsorvido no compósito. A elevada eficiência de adsorção dos íons metálicos durante os vários ciclos de adsorção-dessorção pode ser atribuída à regeneração da maioria dos grupos carboxilatos presentes no compósito em estudo.

Figura 2. Capacidade de adsorção de hidrogéis biocompósitos durante vários ciclos de adsorção-dessorção de íons Cu (II) e Pb (II). St-g-PAAc/RHA: (a) Cu (II) e (b) Pb (II). Ensaio de adsorção: [Cu (II)₀] = 500 mg/L; [Pb (II)₀] = 1000 mg/L; pH_i = 5,0; Temperatura = 25,0 ± 1,0 °C; Razão molar AA/St = 7; velocidade de agitação = 200 rpm.



Sabe-se que vários parâmetros, tais como: pH; temperatura; concentração inicial de íons; interações íon metálico-adsorvente; grupos funcionais do adsorvente; propriedades de superfície; a competição de íons metálicos entre si, que por sua vez, depende de sua mobilidade em solução, afetam a taxa de adsorção e sua capacidade. Alguns metais pesados, tais como, Pb (II), Cu (II), etc., podem coexistir em efluentes industriais e, portanto, presença de diversos íons metálicos em solução pode provocar competição pelos sítios disponíveis do adsorvente, além de produzir possíveis efeitos de sinergismo, antagonismo ou não-interação com o adsorvente. Portanto, a ordem quanto à capacidade de adsorção de Pb (II) > Cu (II), pode ser atribuída à especificidade dos sítios ativos, a diferentes afinidades de adsorção ou ao efeito competição (Sekhar et al., 2003), por exemplo, o potencial de eletrodo influencia na remoção de íons metálicos, $E^{\circ}_{\text{oxidação Pb (II)}} (+ 0,13 \text{ V}) > E^{\circ}_{\text{oxidação Cu (II)}} (- 0,34 \text{ V})$.

CONCLUSÕES

Formou-se hidrogéis biocompósitos de CCA e amido enxertado com poli (acrilato de sódio), como observado por FTIR e difração de Raios-X.

Os resultados demonstraram que a concentração de CCA influencia na capacidade de adsorção dos íons metálicos, e que a introdução de uma pequena quantidade de CCA ($\leq 5\%$) na matriz polimérica pode aumentar a capacidade de adsorção até certo ponto.

Os hidrogéis St-g-PAAc e St-g-PAAc/5%CCA apresentaram uma elevada capacidade de regeneração e reutilização, pois observou-se, uma pequena perda da eficiência da capacidade de adsorção, em relação aos 6 ciclos de adsorção-dessorção na qual os mesmos foram submetidos, sendo esse efeito mais pronunciado para adsorção de íons Pb (II).

Esses resultados indicam que o hidrogel compósito é um adsorvente verde de alto desempenho, baixo custo e reciclável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FUNCAP (BP5-0197-00169.01.00/22), ao CNPq e a UEVA pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, A. C. N., VAZ, M. G., PEREIRA, A. G. B., FAJARDO, A. R., RODRIGUES, F. H. A. Starch/rice husk ash based superabsorbent composite: high methylene blue removal efficiency. *Iranian Polymer Journal*, v.26, p.93–105, 2017.

CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, P. N., PRAVEEN, L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. *Journal of Materials Science*, v.40, p.6535-6544, 2005.

LEITÃO, R.C.F., MOURA, C.P., SILVA, L.R.D., RICARDO, N.M.P.S., FEITOSA, J.P.A., MUNIZ, E.C., FAJARDO, A.R., RODRIGUES F.H.A. Novel superabsorbent hydrogel composite based on poly(acrylamide-co-acrylate)/nontronite: characterization and swelling performance. *Química Nova*, v.38 (3), p.370, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150008>.

MELO, B. C.; PAULINO, F. A. A.; CARDOSO, V. A.; PEREIRA, A. G. B.; FAJARDO, A. R.; RODRIGUES, F. H. A. Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue

adsorption capacity of chitosan-*g*-poly(acrylic acid) hydrogel. Carbohydrate Polymers, v.181, p.358, 2018.

RODRIGUES, F. H. A.; MAGALHÃES, C. E. C., MEDINA, A.L.; FAJARDO, A. R. Hydrogel composites containing nanocellulose as adsorbents for aqueous removal of heavy metals: design, optimization, and application. Cellulose, v. 26, p. 9119-9133, 2019.

SEKHAR, K. C.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, International Journal of Mineral Processing, v.68, p.37-45, 2003.

SHARMA, P.; DAGAR, A.; SAPNA, VYAS, A.; SAND, A. Superabsorbent composites (SACs) based on xanthan gum-*g*-poly (itaconic acid)/kaolinite, Polymer Bulletin, v.78, p.6441, 2021.

SPAGNOL C.; RODRIGUES, F.H.A.; PEREIRA, A.G.B.; FAJARDO, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-*g*-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers. Cellulose, v.19, p.1225, 2012.

VAZ, M.G.; PEREIRA, A.G.B.; FAJARDO, A.R.; AZEVEDO, A.C.N.; RODRIGUES, F.H.A. Methylene Blue Adsorption on Chitosan-*g*-Poly(Acrylic Acid)/Rice Husk Ash Superabsorbent Composite: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics. Water Air Soil Pollution, v. 228, p. 14, 2017.