



I-370- DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO EM ADSORVENTE VEGETAL VISANDO ADSORÇÃO DE METAIS EM ÁGUA CONTAMINADA

Yannice Tatiane da Costa Santos⁽¹⁾

Doutora em Química Biológica pela Universidade Regional do Cariri (URCA). Professora do Instituto Federal do Ceará- Campus Juazeiro do Norte.

Gilvânia Pereira da Costa

Graduada em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) campus Juazeiro do Norte.

Clara Beatryz Gomes Vieira

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) campus Juazeiro do Norte.

Francisca Adriana Fernandes Simões

Mestre em Engenharia Civil e Ambiental e Técnica do Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária (LEAS) do Instituto Federal do Ceará- Campus Juazeiro do Norte.

Raimundo Nonato Pereira Teixeira

Professor do Departamento de Química Biológica da Universidade Regional do Cariri (URCA) - campus Pimenta - Crato.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Plácido Aderaldo Castelo, 1646. Planalto. Juazeiro do Norte - CE. CEP: 63.040-540. - Tel: (88) 2101-5343 - e-mail: yannice@ifce.edu.br

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo determinar o pH_{pzc} de cinco amostras provenientes da entrecasca da árvore “Juá” (*Ziziphus joazeiro*) modificadas quimicamente, para fins de adsorção de metais tóxicos. Este trabalho também propôs descrever a metodologia para a determinação experimental do pH_{pzc} em adsorventes sólidos. As etapas conferiram a preparação de soluções ácidas e alcalinas com pH variando de 1 a 13; contato da biomassa com as soluções por 2 horas em mesa agitadora a 100 rpm; filtração e determinação do pH do efluente pós-contato; e por fim a elaboração do gráfico pH (resultado do $pH_{inicial}$ menos o pH_{final}) versus o $pH_{inicial}$. A $pHPZC$ foi definida através do ponto de interseção da curva com a abcissa. Concluiu-se que as amostras de entrecasca da árvore de Juá natural e modificadas apresentaram $pHpzc$ entre 4,0 e 5,6, apontando para a permanência do pH do meio aquoso acima desses valores, caso a intenção seja a remoção de poluentes de carga positiva, caso dos metais (Cr, Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Mg e Fe), com o cuidado em mantê-los ainda em fase dissolvida, evitando sua precipitação ocorrendo em pH mais altos. Objetivando a remoção de nitrito, nitrato, sulfato, carbonatos e bicarbonatos, o ajuste deve ser feito para manter o pH abaixo do $pHpzc$ para favorecer a interação desses ânions com a superfície do adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Carga elétrica, Superfície partícula, Adsorção, Adsorbato.

INTRODUÇÃO

Muitas estações de tratamento O método de adsorção tem sido alvo de pesquisas, em vista da sua eficiência de remoção dos contaminantes químicos, fácil operação e o baixo custo de implantação em sistemas de tratamento de águas residuárias. Esse método pode ser caracterizado como um processo de transferência de massa, que consiste na eficiência de certos sólidos (adsorventes) concentrar em sua superfície, determinadas



substâncias (adsorbatos), sendo elas líquidas ou gasosas (NASCIMENTO et al., 2020), e útil no tratamento de água para consumo humano, visto sua aplicação para a remoção de íons metálicos tóxicos (AGARWAL et al., 2020), ferro e manganês (BANGARAIHAH, 2018; KIM et al., 2020; OMRI; BENZINA, 2012; ZAND; ABYANEH, 2020), (YEGANEH et al., 2019) e dureza (BHARGAVA et al., 2019).

Diversos fatores podem interferir no processo de adsorção: temperatura, propriedades do adsorvente e do adsorbato e o pH. Este último, dito como um fator determinante do grau de distribuição das espécies químicas, que depende das propriedades do adsorvente que caracterizam as cargas superficiais (NASCIMENTO, 2020). Diante disso, é de suma importância a determinação do Ponto de Carga Zero (PZC) do adsorvente, por configurar-se como uma variável capaz de fomentar ou dificultar a adsorção do poluente, assim como nas partículas coloidais das águas naturais, oriundas da matéria orgânica natural, alvo de diversos estudos adsorptivos (BOURAS et al., 2015; KACHABI et al., 2019; MSAAD et al., 2018) e atuantes na etapa da coagulação-floculação submetidas ao tratamento para distribuição humana. A depender da solução posta em contato com o adsorvente, o estudo do pH_{pzc} possibilita, por meio da análise de pH, a determinação de uma superfície eletricamente neutra/zero.

Neste contexto, ao ser posto em contato com uma solução de pH acima do pH_{pzc}, o adsorvente apresenta uma superfície carregada negativamente, já quando exposto em soluções de pH abaixo do pH_{pzc}, o mesmo apresenta superfície carregada positivamente (MENK et al., 2019).

Portanto, sabe-se que a partir da determinação do pH_{pzc} do adsorvente, é possível mensurar maior eficiência da adsorção, por meio de ajustes capazes de gerar diferenças de cargas negativas e positivas entre o adsorvente e o adsorbato, a fim de evitar a repulsão entre as substâncias devido suas cargas.

O presente trabalho teve como objetivo determinar o pH_{pzc} de cinco amostras provenientes da entrecasca da árvore “Juá” (*Ziziphus joazeiro*) modificadas quimicamente, para fins de adsorção de metais tóxicos. Este trabalho também propõe descrever a metodologia para a determinação experimental do pH_{pzc} em adsorventes sólidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada na produção do adsorvente foi obtida no mercado público de Juazeiro do Norte - CE, na forma de raspas do “Juá” (*Ziziphus joazeiro*). Após a aquisição o produto passou por processos de maceração e peneiração, a fim de obter a amostra com granulometria entre 300 a 1.180 μm (Figura 1). Em seguida foram realizados procedimentos para a obtenção dos diferentes tipos de classificados como: Natural (N); lavado com água (WW); extraído com etanol (EE), em pó (NP) e lavado com hidróxido de sódio 0,5 N (NaOH).



Figura 1: Amostra de casca de *Ziziphus joazeiro* – “Juá” usado nos experimentos da pesquisa. a) Material comercial oriundo do Mercado Central de Juazeiro do Norte, b) durante o processo de maceração manual, c) Peneiramento automatizado e d) distribuição granulométrica das frações obtidas.

A sequência metodológica seguiu as etapas ilustradas na Figura 2.

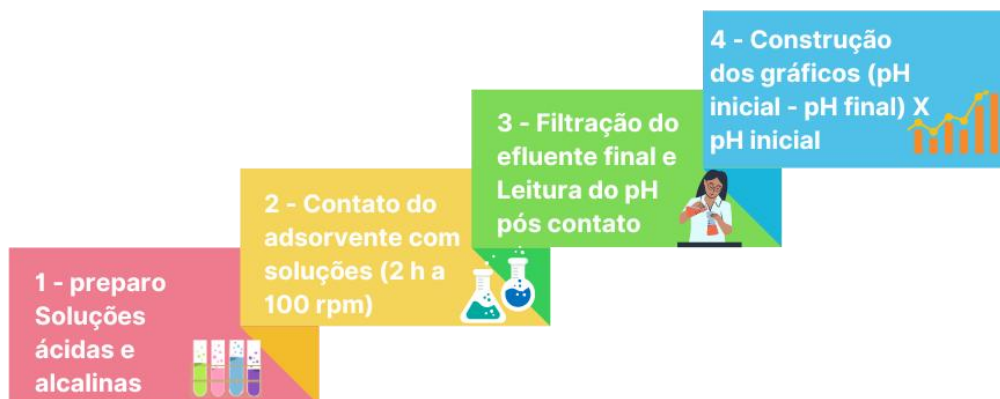


Figura 2: Fluxograma das etapas seguidas para determinação do pH pzc em amostras da entrecasca do Juá.

A metodologia empregada para a determinação do pH_{pzc} das amostras foi a denominada “experimento dos 11 pontos” descrita por Regalbutto e Robles (2004). Consistindo na preparação de soluções de ácido clorídrico (HCl) a 0,1 mol/L e de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L sob diferentes condições de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9), passando por ajustes com soluções ácidas e/ou básicas quando necessário. As soluções de pH foram feitas a partir de diluições crescentes de solução HCl 0,1 mol·L⁻¹ (pH = 1) a 1,0x10⁻⁶ mol·L⁻¹ (pH = 6), e NaOH 0,1 mol·L⁻¹ (pH = 13) a 1,0x10⁻⁶ mol·L⁻¹ (pH = 8). Para a solução de pH 7, misturou-se partes iguais das soluções supracitadas, ajustando com as soluções de pH 6 e 8 até atingir a neutralidade.

Ao final foram retiradas alíquotas de 20 ml e transferidas para erlenmeyers de 125 mL e adicionados 0,10 g do adsorvente. As amostras foram mantidas em agitação em uma mesa agitadora com movimento orbital marca Nova Ética modelo 109-1 a 100 rpm por 2 (duas) horas, a temperatura ambiente. A aparência do efluente final filtrado após o contato com os adsorventes testados estão ilustrados na Figura 3.

Para cada tipo de adsorvente, foi construído um gráfico com eixos: pH (resultado do pH_{inicial} menos o pH_{final}) versus o pH_{inicial}. A pH_{pzc} foi definida através do ponto de interseção da curva com a abcissa, na qual a variação de pH seja igual a 0, obtendo-se assim o ponto de carga zero, detentor de um forte efeito de tamponamento na região onde se encontra (HAFSHEJANI et al., 2015).

Após a concretização dos procedimentos analíticos, a intercepção das retas geradas pelos gráficos plotados pH (resultado do pH_{inicial} menos o pH_{final}) versus o pH_{inicial}, obtiveram pH_{pzc} iguais a 5,3 para o Natura; 4,5 para o WW; 5,6 para EE; 4,2 para ND e 4,0 para NaOH.

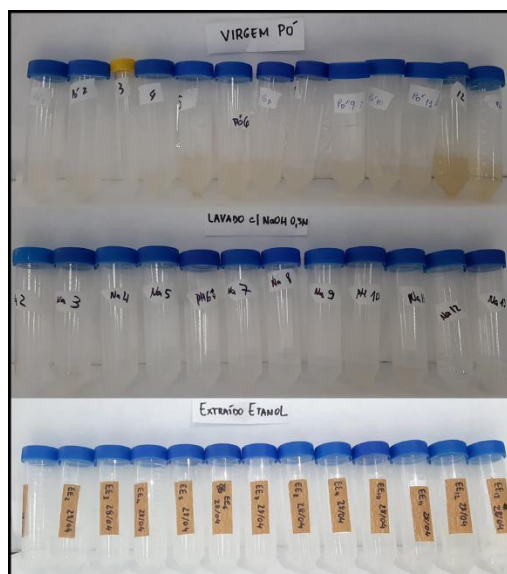


Figura 3: Visual das soluções ácidas e alcalinas da determinação do pH de carga zero (pHpzc) após contato com os adsorventes Natural powder (Virgem em pó), NaOH 0,5N e lavado com etanol (EE).

RESULTADOS

A partir dos resultados, nota-se a possibilidade de ajuste do pH da solução contendo o adsorbato quando houver a utilização desses adsorventes. Dessa forma, a mudança na faixa do pH se dá em razão da obtenção de uma maior eficiência de remoção dos poluentes. A figura 4 ilustra os gráficos com o comportamento do pH do efluente final após contato do adsorbente com as soluções de pH distintas.

Nesse contexto é perceptível que os adsorventes do tipo WW, em Pó e NaOH obtiveram valores de pH_{pzc} igual ou inferior a 4,5, o que mostra que quando há contato destes adsorventes com soluções de pH acima de 4,5, ocorre a formação de condições propícias para a obtenção de uma superfície carregada negativamente, onde será possível a remoção de poluentes como Zn, Cu, Pb, Hg, Fe e Mn com maior eficiência, levando em consideração a atração entre a superfície negativa e os cátions. Em contrapartida, quando adicionados em soluções com pH inferior a 4,5, os adsorventes apresentaram resultados satisfatórios para a remoção de ânions, como por exemplo de importância no tratamento de água, NO⁻³ e NO⁻², tendo em vista a superfície dos átomos carregada positivamente.

Os adsorventes dos tipos Natural e EE, apresentaram valores de pH_{pzc} iguais a 5,3 e 5,6 respectivamente, os quais requerem soluções com faixa de pH acima de 5,6 para a obtenção de uma melhor eficiência na adsorção dos poluentes com superfície carregada positivamente, como é o caso dos cátions. Entretanto, para a remoção dos ânions necessita-se que a solução utilizada no processo de adsorção possua o pH abaixo de 5,6, ou seja, valores abaixo da faixa do pH_{pzc} para estes adsorventes.

A importância da determinação do pH_{pzc} dos adsorventes ocorre em função da peculiaridade do parâmetro, visto que o mesmo é capaz de favorecer ou prejudicar o processo de adsorção, dessa forma, têm-se uma ampla gama de pesquisas voltadas a utilização de diferentes tipos de adsorventes para a remoção de poluentes nos ambientes aquáticos. Dentre as pesquisas desenvolvidas, (MENEZES et al., 2020) utilizou a casca de *Caryocar coriaceum* Wittm, popularmente conhecido como Pequi, para a adsorção de chumbo. Este, por sua vez, encontrou o pH_{pzc} do adsorbente igual a 4,1, enquanto sua solução com o adsorbato possuía pH igual a 5,5, sendo uma faixa ideal para a interação com íons Pb(II).

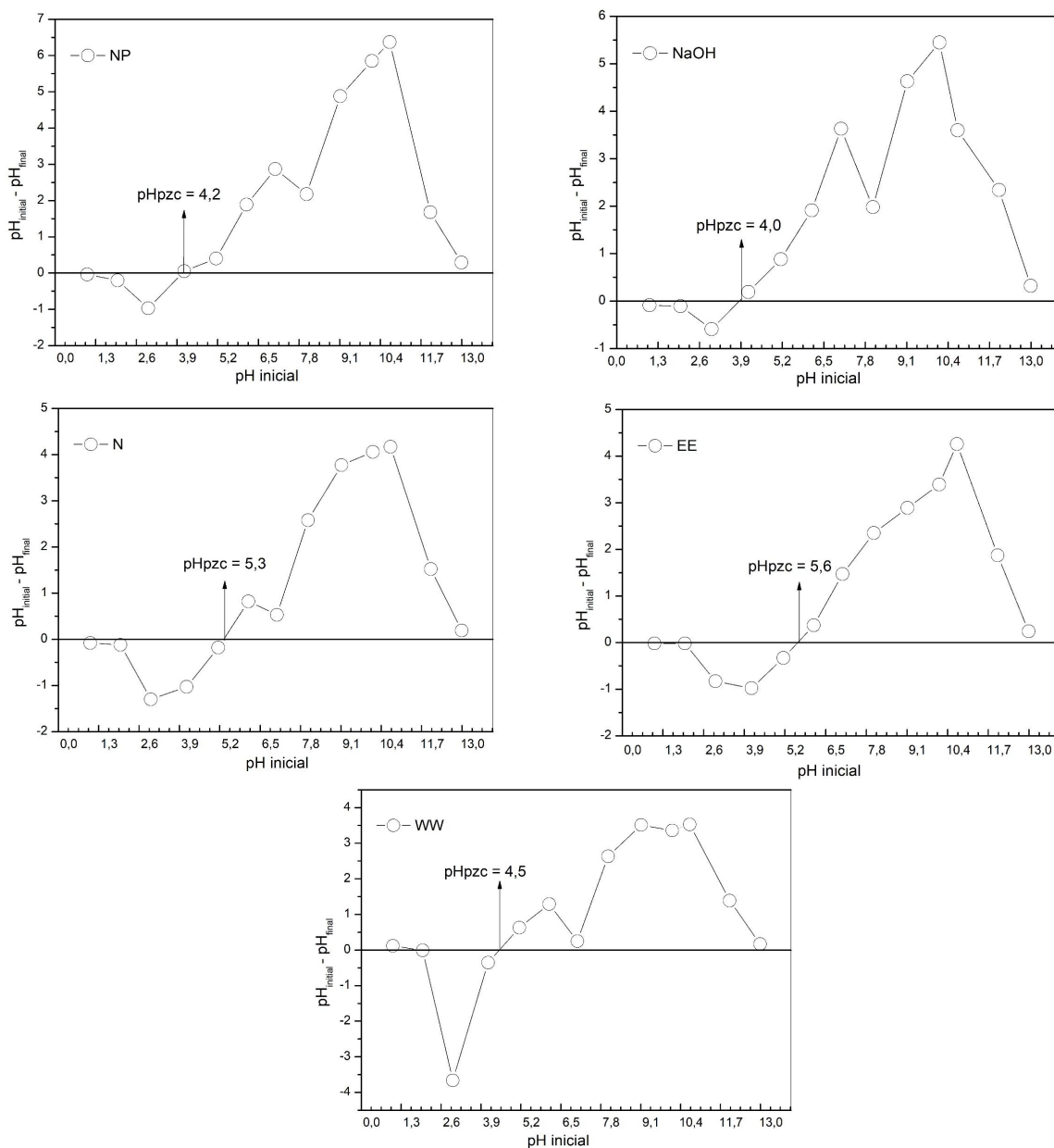


Figura 4: Comportamento do pH do efluente final após contato dos cinco adsorventes da entrecasca do Juá com soluções de pH distintas, e o ponto de interseção referente ao pH de carga zero.

CONCLUSÕES

Concluiu-se que as amostras de entrecasca da árvore de Juá natural e modificadas apresentaram pH_{pzc} entre 4,0 e 5,6, apontando para a permanência do pH do meio aquoso acima desses valores, caso a intenção seja a remoção de poluentes de carga positiva, caso dos metais (Cr, Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Mg e Fe), com o cuidado em mantê-los ainda em fase dissolvida, evitando sua precipitação ocorrendo em pH mais altos. Objetivando a remoção de nitrito, nitrato, sulfato, carbonatos e bicarbonatos, o ajuste deve ser feito para manter o pH abaixo do pH_{pzc} para favorecer a interação desses ânions com a superfície do adsorbente.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGARWAL, A. et al. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, 2020.
2. BHARGAVA, A. et al. Uses of bio-adsorbents for the purification of water: A step towards the welfare of human society. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, v. 12, n. 10, p. 4803–4806, 2019.
3. COSTA, Wégila Davi et al. Removal of copper (II) ions and lead (II) from aqueous solutions using seeds of *Azadirachta indica* A. Juss as bioadsorbent. *Environmental research*, v. 183, p. 109213, 2020.
4. DE JESUS MENK, Josilene et al. Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. *Chemosphere*, v. 237, p. 124515, 2019.
5. HAFSHEJANI, Laleh Divband et al. Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent. *Journal of molecular liquids*, v. 211, p. 448-456, 2015.
6. KACHABI, M. et al. Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan Jujube shells for the removal of COD and color from wastewater. *Mediterranean Journal of Chemistry*, v. 8, n. 3, p. 168–178, 2019.
7. KIM, H. et al. Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pre-treated biochars made from banana peels. *Water (Switzerland)*, v. 12, n. 4, 2020.
8. MENEZES, J. M. C. et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption in bioadsorbent composed by *Caryocar coriaceum* Wittm barks. *Chemosphere*, v. 261, 2020.
9. MENK, J. DE J. et al. Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. *Chemosphere*, v. 237, 2019.
10. MSAAD, A. et al. Industrial wastewater decolorization by activated carbon from *Ziziphus lotus*. *Desalination and Water Treatment*, v. 126, p. 296–305, 2018.
11. NADARAJAH, Kannan et al. Removal of heavy metals from water using engineered hydrochar: kinetics and mechanistic approach. *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, p. 101929, 2021.
12. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 10 de out. 2022
13. ZAND, A. D.; ABYANEH, M. R. Adsorption of Lead, manganese, and copper onto biochar in landfill leachate: implication of non-linear regression analysis. *Sustainable Environment Research*, v. 30, n. 1, p. 18, 9 dez. 2020.