

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE HIDROGEL PARA A REMOÇÃO DE ÍONS PRESENTES NA ÁGUA

Jéssica Duarte Cunha

Graduanda em Engenharia Química,
Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Túlio Amaral Góis

Mestre pelo PPTE – UPE/PE
Engenheiro Químico - UFPE
Docente das Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Ricardo da Silva Ferreira Júnior

Doutor em Química – UFMS; Docente da Universidade Estácio de Sá;
Docente das Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

RESUMO

O trabalho descreve uma revisão bibliográfica de artigos e dissertações sobre o uso de hidrogel para a remoção de íons pesados presentes na água. Hidrogel é um polímero de redes tridimensionais estruturadas que possui grande afinidade com a água e pode ser obtido por reticulações químicas ou físicas. A interação entre metal-hidrogel depende dos grupamentos químicos presente na estrutura do mesmo. Portanto a remoção dos íons presente em água é feita pela adsorção que possibilita a purificação e descontaminação. É importante ressaltar que fatores como concentração, pH, temperatura podem afetar a capacidade de adsorção desses íons. Os resultados obtidos através deste levantamento bibliográfico demonstrou que o uso de hidrogel é eficaz e possui um grande potencial para a aplicação em tratamentos de efluentes e águas contaminadas.

PALAVRAS-CHAVE: hidrogel; adsorção; remoção de íons; águas contaminadas.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a contaminação de íons pesados na água é um problema muito recorrente por conta do grande número de mineradoras e indústrias. De acordo com Boniolo (2010), sua presença na água pode causar vários danos a saúde como aumento da pressão sanguínea, anemia, deficiência no aprendizado de crianças, entre outras, por conta deste grande risco o Conselho Nacional do meio Ambiente determinou concentrações máximas de alguns metais como 0,03 mg/L de chumbo (Pb), 0,02 mg/L de cobre (Cu), 0,18 mg/L de zinco (Zn) entre outros, em águas doce. Entretanto, diversos trabalhos na literatura descrevem o uso do hidrogel como um material promissor e eficaz para remoção de íons.

O hidrogel é um polímero que tem grande afinidade com a água e possui uma excelente capacidade de adsorção muito grande por conta de sua rede

tridimensional e por possuir sítios ativos negativos e positivos em sua estrutura, isso sem modificar as cadeias do polímero (BEIXIGA, 2014). Sua aplicabilidade vem se destacando nos últimos anos, pois além de ter uma alta eficiência de adsorção, possui um baixo custo de produção (MAGRI, 2010).

Ozgumus e Orbay (2003) analisaram um hidrogel sintetizado com poliacrilamida para a remoção de íons de Cu^{2+} e Pb^{2+} e observaram resultados positivos com relação a adsorção dos íons. Os autores ainda descrevem que o hidrogel pode ser utilizado várias vezes sem perder sua capacidade de adsorção.

Conforme Galvão (2017), a adsorção de íons cádmio por meio do hidrogel de álcool polivinílico apresentou uma rápida remoção dos íons, assim deixando-a com uma eficiência satisfatória podendo ser aplicada em diversas situações de contaminação em águas superficiais.

Muitos trabalhos utilizam argila incorporada na matriz dos hidrogéis, pois contribui para uma melhor eficiência de adsorção. Segundo Magri (2010), analisou a interação polímero-argila resultando num aumento da distância interplanar, o que possibilitou uma maior adsorção dos íons neste espaçamento e que a proporção em massa da argila/polímero é muito importante na eficiência de remoção dos íons.

Já Vieira (2018) utiliza o hidrogel com quitosana/ montmorilonita para a remoção de íons chumbo e níquel da água e observou que a montmorilonita foi mais eficiente por ser mais hidrofílica e que fatores como pH, massa do polímero, concentração da solução e tempo de contato influenciam no resultado de adsorção dos íons. Portanto, é notório que o uso de hidrogel é um material promissor para ser aplicado como remoção de íons.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo mostrar a utilização de hidrogéis, associados ou não às argilas, para a recuperação de água contaminada com metais pesados, avaliar as técnicas utilizadas e conseqüentemente, os resultados obtidos em cada uma delas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

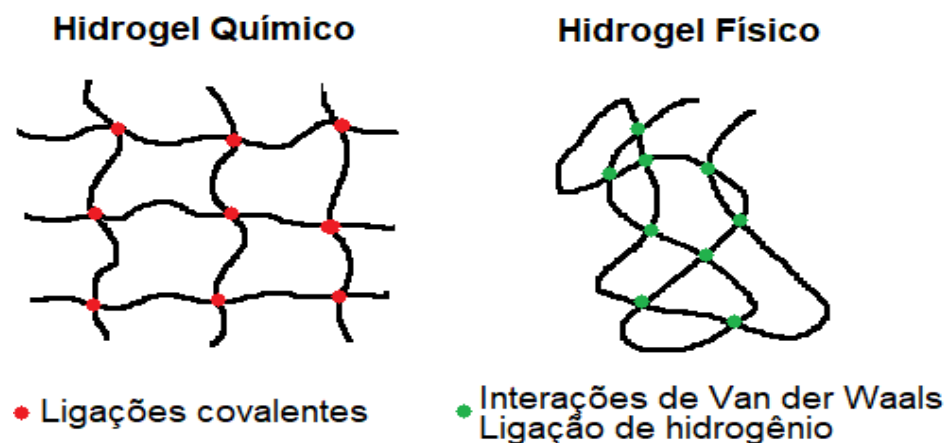
Para a realização deste artigo foi realizada uma revisão de literatura

almejando contribuir para uma visão sintética sobre o tema dissertado. Foram pesquisados artigos anexados nas plataformas Capes, Scielo, Google Acadêmico, utilizando com palavras-chaves os termos (hidrogel para remoção de íons, hidrogel, contaminação por íons). Os textos mais expressivos estão dispostos no tópico referências e discutidos a seguir.

4 HIDROGEL

Os hidrogéis são compostos por redes poliméricas tridimensionais, ou seja, cadeias de macromoléculas que se interligam espacialmente. Quando os hidrogéis são obtidos por ligações covalentes são classificados como químicos ou permanentes, uma vez que obtida não será mais desfeita. De outro modo, os hidrogéis físicos quando constituídos por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, suas redes poliméricas podem ser desfeitas por mudanças do meio, como por exemplo, pH, concentração e temperatura (AOUADA, 2009). A Figura 1 retrata os dois tipos de hidrogel.

Figura 1. Tipos de hidrogel e ligações formadas.



Fonte: Elaborado pelos autores.

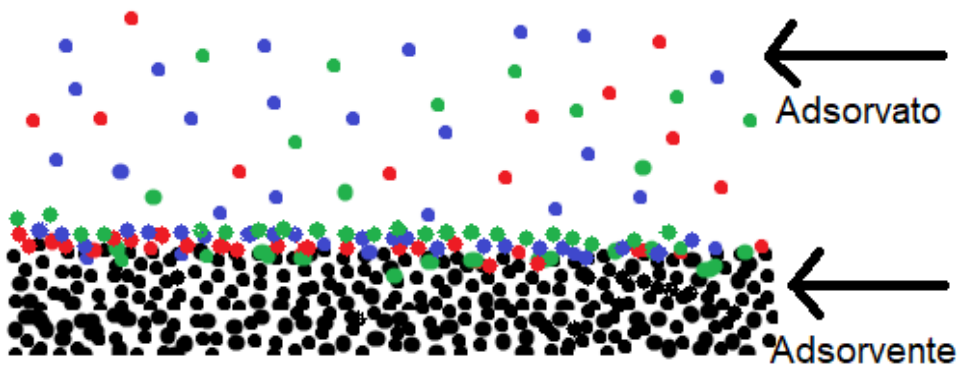
Uma característica importante do hidrogel é sua hidrofiliçidade, ou seja, a sua alta capacidade de intumescimento, no qual está diretamente relacionada com os grupos hidrofílicos da matriz do hidrogel como os grupos hidroxilas (OH^-), ácidos sulfônicos (SO_3H^-), amidas (CONH_2^-) entre outros. Tais grupos também são responsáveis pela adsorção dos íons presentes na água, já que suas diferenças de cargas fazem com que os íons pesados se liguem ao hidrogel, retirando-os do solvente (YONEZAWA, 2016).

De acordo com Magri (2010), o hidrogel é uma forma eficiente e rápida de remoção de íons. O autor ainda relata que a síntese do hidrogel com a incorporação de argila apresentou um aumento na retenção dos íons, pois estes carregados positivamente ficam retidos no hidrogel por balanço de carga, os cátions (carga positiva) serão atraídos pelos grupos funcionais do polímero que possuem carga negativa.

5 ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno físico-químico onde ocorre a fixação do adsorvato, líquido contendo os íons que poderão ser removidos, no adsorvente, no qual esse soluto irá se prender no sólido, como ilustrado na Figura 2. A interação entre o adsorvente e o adsorvato pode ser forte quando ligados quimicamente ou mais fracas quando ligados fisicamente (GOMIDE, 1980).

Figura 2. Adsorção física.



Fonte: Elaborado pelos autores.

O mais importante nesse processo é a ligação física, pois é fácil de ser desfeita e revertida, podendo assim retirar os íons adsorvidos e reutilizar o hidrogel, visto que a matriz original do polímero não é afetada, outra característica dessa interação é a possibilidade de se formar mais de uma camada de moléculas retidas (SCHNEIDER, 2008).

Quando as moléculas do adsorvente entram em contato com o adsorvato acontece uma força de atração ou desproporção de energia que são denominadas forças de Van Der Waals, sendo essas reversíveis e exotérmicas (liberam calor). Essa interação cria um campo de forças que atrai e aprisiona as moléculas, o tempo de retenção é diretamente proporcional a energia que as moléculas são adsorvidas,

ou seja, é uma relação entre o adsorvente o adsorvato e a força de campo gerada, quanto maior, mais tempo retido esse solvente fica (ADAMSON; GAST, 1997).

Os adsorventes podem ser de origem animal, vegetal e orgânico. Os adsorventes de origem animal podem ser subprodutos da indústria no processo do camarão e caranguejo, do krill e do bicho-da-seda. Alguns exemplos de adsorventes vegetais são rochas e argilas, resquícios da agricultura, cascaras de árvores e algas (PEREIRA et al., 2017).

5.1 Fatores que Afetam a Adsorção

Condições como a temperatura, agitação molecular, tamanho, quantidade e concentração do adsorvente e pH do meio podem alterar a eficácia da adsorção, assim o processo ocorre até todos os sítios ativos ficarem saturados ou até uma dessas condições serem modificadas (HAGHSERESHT et al., 2002).

Temperatura afeta diretamente a constante de velocidade de adsorção, sua elevação ocasiona uma maior agitação de moléculas e pode gerar um aumento na energia cinética. Segundo Khattri e Singh (1999), essa adição de temperatura afeta o potencial químico e a solubilidade. O aumento da taxa de difusão interna e externa do adsorvato pode causar uma penetração do adsorvente para dentro do sólido, porque a temperatura e a viscosidade são inversamente proporcionais, assim, aumentando a temperatura diminui a viscosidade do sólido causando essa entrada do líquido.

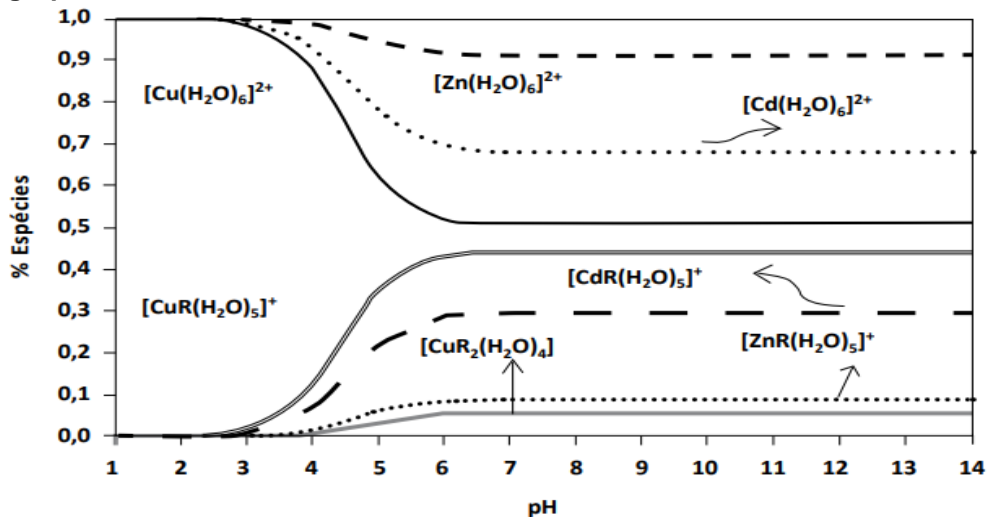
A polaridade é um fator importante quando se trata de adsorção, uma vez que a afinidade entre as moléculas é fator crucial, a polaridade delas é essencial para essa interação, os grupos polares têm maior afinidade por metais, já os apolares possuem maior afinidade com os hidrofóbicos (NGAH; HANAFIAH, 2008).

Área superficial é determinante para a adsorção, visto que a fisissorção é um processo de superfície, o contato entre as moléculas do meio e o adsorvente é importantíssimo para a captação de íons pesados presentes na água, entrando em contato com áreas maiores uma melhor remoção irá conseguir (GALVÃO, 2017).

O pH afeta a adsorção dependendo da característica do adsorvente, em que condições ele irá ser mais eficiente (ČEROVIĆ et al., 2007). O Gráfico 1 mostra que o Cu^{2+} em pH 5,5, momento onde começam a se estabilizarem, há predominância da espécie na forma de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Isso indica que, o cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e o zinco (Zn^{2+}) estão carregados positivamente, melhorando a adsorção dos íons

(VIDAL et al., 2014).

Gráfico 1. Distribuição das espécies em solução em função do pH onde R = grupo acetato.



Fonte: Extraído de Nascimento et al. (2014).

6 APLICAÇÃO DE HIDROGEL PARA REMOÇÃO DE ÍONS

Materiais poliméricos, mais especificamente o hidrogel, tem atraído grande atenção como adsorvente para remoção de metais pesados, pela fácil aplicação, simplicidade na síntese e a presença de grupos funcionais (TEOW; KAM; MOHAMMAD, 2018). O tamanho da cadeia do polímero é um aspecto importante na capacidade de adsorção de íons, pois o polímero com uma união de monômeros, quanto maior essa quantidade de monômeros utilizados na sua síntese, maior então é a cadeia do hidrogel, criando assim, maior quantidade de grupos ativos na rede polimérica, facilitando a remoção dos íons presentes na água (PEREIRA et al., 2017).

Guilherme et al. (2010) sintetizaram hidrogel à base de pectina modificada, acrilamida e acrilato, para a remoção de íons chumbo (Pb^{2+}) e cobre (Cu^{2+}). Os autores utilizaram 50 mg de hidrogel de diferentes tamanhos (300-425 μg) adicionados a soluções de $Pb(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ com concentração de 100 ppm com o objetivo de analisar a adsorção dos respectivos íons. Para calcular a porcentagem de íons metálicos adsorvidos pelo hidrogel, os autores utilizaram a equação 1:

$$A(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}} \times 100$$

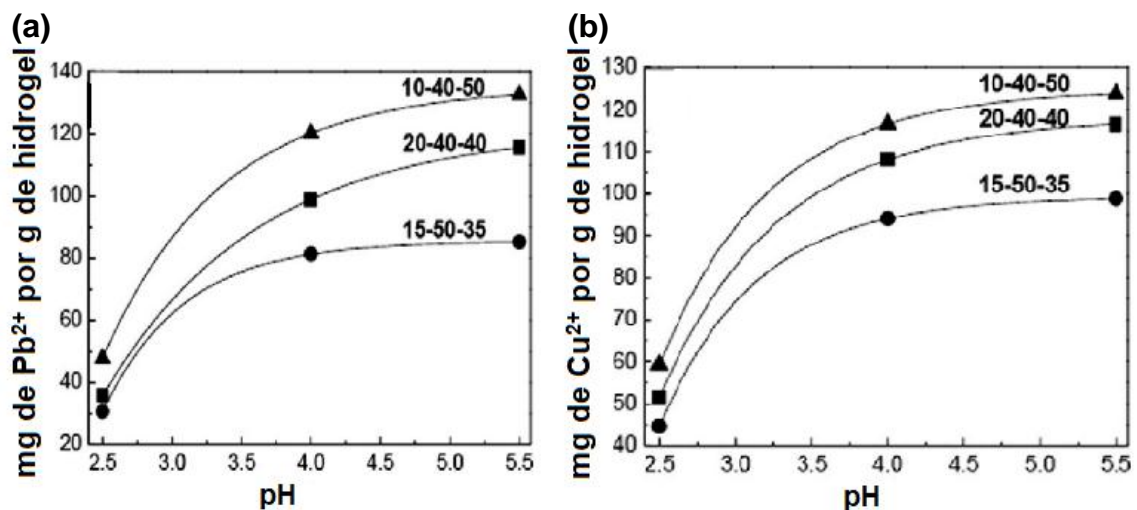
onde A(%) é a porcentagem de íons adsorvidos, C_o é a concentração inicial do metal em solução, C_{eq} é a concentração de equilíbrio do metal em solução. Por sua vez, a capacidade de adsorção do metal no hidrogel pode ser calculada pela equação 2:

$$q_{eq} = \frac{C_o - C_{eq}}{m} \times V$$

na qual, q_{eq} é a capacidade de adsorção do hidrogel no equilíbrio, m é a massa do hidrogel e V é o volume da solução contendo íons metálicos.

O Gráfico 2 mostra as curvas de concentração de íons por hidrogel, pela mudança no pH, em diferentes quantidades de pectina modificada (M-Pec), acrilamida (AAM) e acrilato (AAc), respectivamente.

Gráfico 2. Adsorção de Pb^{2+} (a) e Cu^{2+} (b), conforme variação de pH.



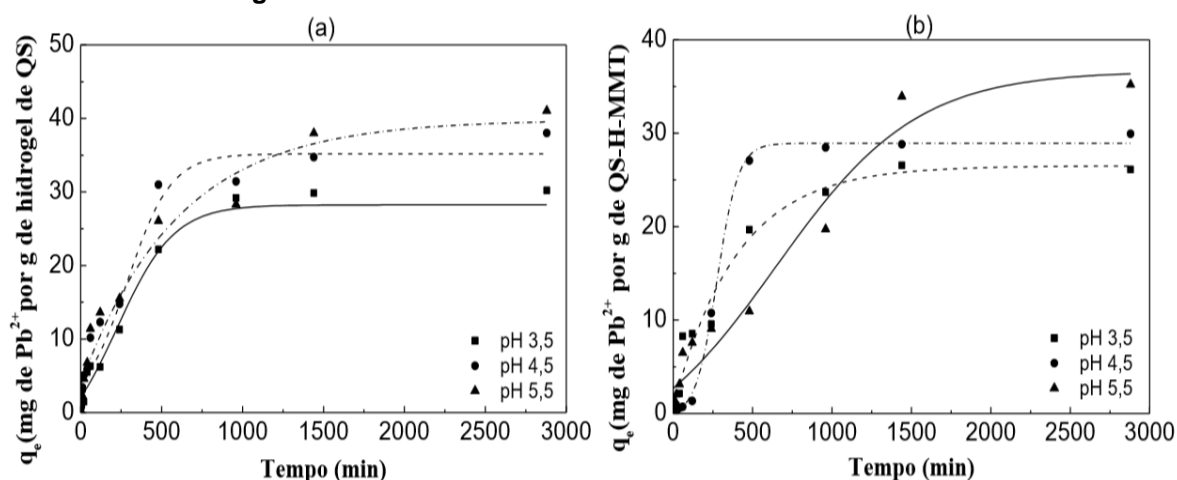
Fonte: Extraído de Guilherme et al. (2010).

Guilherme et al. (2010) descrevem que quanto maior a quantidade de acrilato na matriz do polímero, maior é a capacidade de intumescimento, evidenciando assim, a maior a eficiência de adsorção de íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , como mostrado no Gráfico 2. Portanto, é notório que a combinação de M-Pec – AAm – AAc podem ser aplicados em águas residuais industriais, tratamento de efluentes ou rios contaminados com íons de Pb^{2+} e Cu^{2+} .

Vieira (2018) estudou dois tipos de hidrogel, um sintetizado com quitosana (Hidrogel de QS) e o outro contém quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT). Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, e em pH ácido (HCl 0,10 mol.dm⁻³). Para a determinação das concentrações de íons chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) o autor utilizou um Espectrômetro de Absorção Atômica em chama (EAAC - Analytik Jena AG, Jena, Germany, contrAA 700).

O Gráfico 3 ilustra a adsorção de íons Pb^{2+} pelo tempo, nas duas matrizes diferentes QS (a) e QS-H-MMT (b). Assim, é possível observar que em pH 5,5 adsorveu mais íons de Pb^{2+} após um mesmo período (1440 min) (Gráfico 3a). Já no Gráfico 3b, a matriz com quitosana/montmorilonita também foi mais eficiente em pH 5,5, mesmo que o tempo de contato para a sua adsorção total (antes de estabilizar) seja maior (VIEIRA, 2018).

Gráfico 3. Adsorção de íons Pb^{2+} em diferentes pH e variação do tempo com duas matrizes diferentes de hidrogéis.

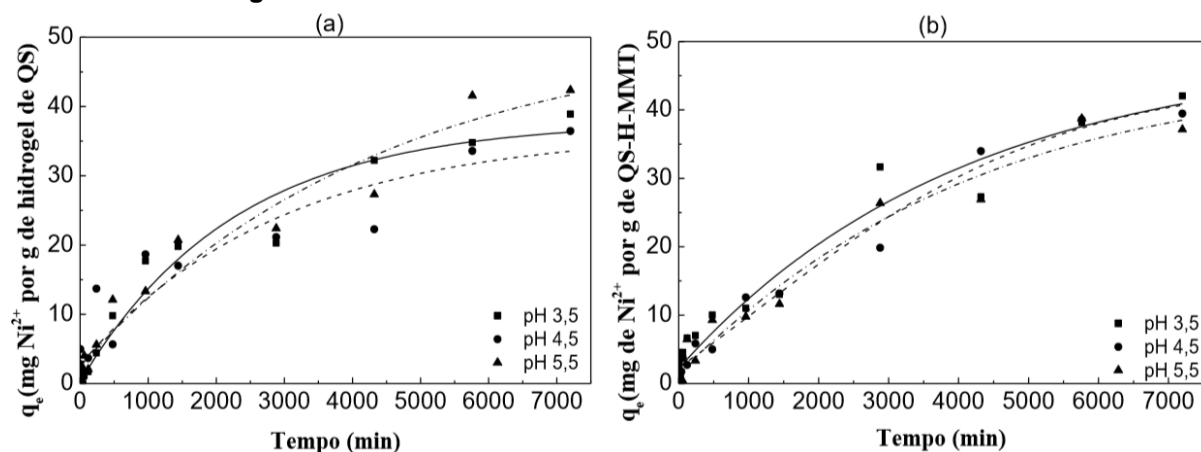


(a) matriz QS. (b) matriz QS-H-MMT.

Fonte: Extraído de VIEIRA, 2018.

No Gráfico 4, o autor estuda a adsorção de Ni^{2+} pelos hidrogéis à base de QS (Gráfico 4a) e QS-H-MMT (Gráfico 4b) em diferentes pH e variação do tempo de contato dos hidrogéis estudados.

Gráfico 4. Adsorção de íons Ni^{2+} , em diferentes pH e variação do tempo com duas matrizes diferentes de hidrogéis.



(a) matriz QS. (b) matriz QS-H-MMT.

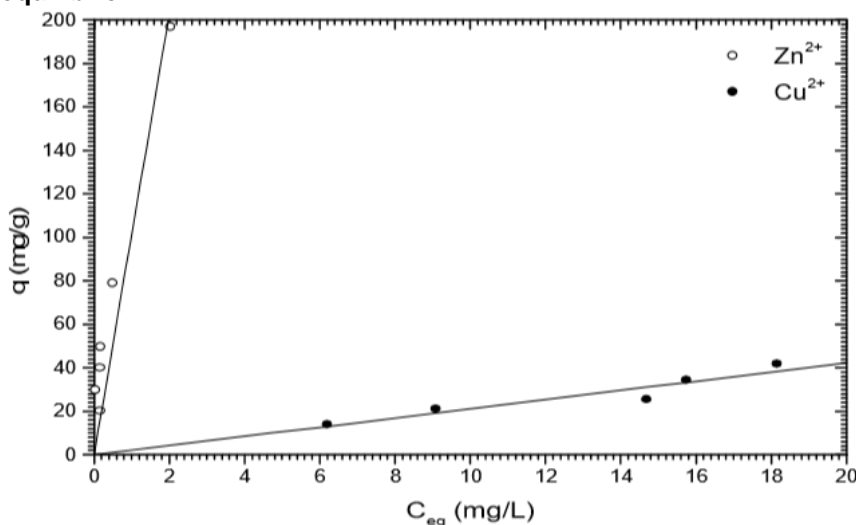
Fonte: Extraído de VIEIRA, 2018.

No Gráfico 4a nota-se que a matriz QS nos períodos de 6000-7000 min apresentou uma capacidade de adsorção de Ni^{2+} muito maior em pH menos ácido. Já no Gráfico 4b é notório que a matriz QS-H-MMT adsorveu íons Ni^{2+} com comportamento parecido nos diferentes pH e no mesmo intervalo de tempo (VIEIRA, 2018).

Vieira (2018) relata que a matriz com quitosana/montmorilonita ativada e a matriz apenas com quitosana evidenciaram resultados análogos com relação a eficiência de adsorção, dos íons Pb^{2+} e Ni^{2+} possibilitando assim, a utilização de ambos hidrogéis para a remoção de metais pesados das águas e efluentes industriais. O autor ainda descreve que em pH entre 5,0-5,5 apresentou maior adsorção de íons, porque quanto menor o pH, maior é a concentração de íons H^+ . Assim, esses íons disputam com os metais os sítios ativos do hidrogel dificultando a adsorção desses metais.

O hidrogel que Chagas et al. (2010) sintetizaram é produto da purificação e pulverização da goma do cajueiro e quitosana diluída em ácido acético que foram misturadas a matriz do polímero. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($27\text{ }^\circ\text{C}$) e em pH neutro. Cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) foram os íons utilizados para adsorção nas matrizes dos hidrogéis sintetizados por Chagas et al., (2010). O Gráfico 5 mostra a quantidade de Zn^{2+} e Cu^{2+} adsorvido pelo hidrogel, após 72 horas de contato, em que os resultados foram analisados por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica.

Gráfico 5. Adsorção de Zn^{2+} e Cu^{2+} pela concentração no equilíbrio.



Fonte: Extraído de Chagas et al. (2010).

Chagas et al. (2010) concluíram que Zn^{2+} tem maior afinidade com os íons presente na matriz do hidrogel, assim tornando mais rápido o processo de adsorção, portanto a remoção foi mais eficiente e rápida na solução de sulfato de zinco do que na de sulfato de cobre. Deste modo, os hidrogéis são uma alternativa promissora para a aplicação de remoção de íons ou metais pesados em águas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diferentes tipos de hidrogel são utilizados para a remoção de íons pesados presentes na água, a aplicação desses hidrogéis em recuperação de lagoas, rios, e em tratamento de efluentes é muito eficiente e viável.

Os hidrogéis com argilas integradas em sua matriz se mostraram mais eficientes na adsorção por reduzir o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

O pH, concentração de íons e tempo de contato mostraram ser um fator muito importante quanto a capacidade de retirar esses íons da água, tais condições determinaram a eficácia do hidrogel.

Assim, o hidrogel pode ser aplicado em recuperação de áreas degradadas como no caso das mineradoras que se romperam em Mariana (2015) e em Brumadinho (2019).

REFERÊNCIAS

ADAMSON, W. A.; GAST, P. A. Physical Chemistry of Surfaces. Surface and Interface Analysis, New York, v. 25, n. 4, p. 223-298, abr. 1997.

AOUADA, A. F. Synthesis and characterization of methylcellulose polysaccharide and polyacrylamide hydrogels for controlled release of pesticides. 2009. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ARAUJO, P. C. L.; JÚNIOR, O. M. J. Síntese e caracterização de scaffolds de fibroína. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 82-91, dez. 2018.

BONIOLO, R. M.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, A. R. Biomassa residual para a remoção de íons uranilo. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, fev. 2010.

BEIXIGA, M. N. Preparo e avaliação comparativa das propriedades físico-químicas

de hidrogéis de fibroína de seda com conteúdo variado de sericina obtidos a partir dos cloretos de cálcio e lítio em sistemas distintos de solventes. 2014. 121 f. Dissertação (Pós- Graduação) – Faculdade de ciencias farmaceuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. Colloids and Surfaces. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, Rio de Janeiro, v. 27, n. 3, p. 1-6, abr. 2007.

CHAGAS, O. A.; NETO, F. C. B.; AQUINO, P. H. L.; CARNEIRO, P. M.; BUARQUE, H. L.; PAULA, H. C. B. Aplicação de um processo dessortivo no hidrogel composto por quitosana e goma do cajueiro no tratamento de efluentes contendo íons de cobre e zinco. 2010. 8 f. Trabalho Congresso - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2010.

GALVÃO, O. A. Adsorção de íons de cádmio a partir da Hidroxiapatita e do Biovidro dispersos na Blenda Polimérica (PVA/Amido). 2017. 119f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

GOMIDE, R. Operações Unitárias, 1. ed. São Paulo, 1980.

GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; PAULINO, A. T.; MOIA, T. A.; MATTOSO, L. H. C.; TAMBOURGI, E.B. Pectin-Based Polymer Hydrogel as a Carrier for Release of Agricultural Nutrients and Removal of Heavy Metals from Wastewater. Journal of Applied Science, São Paulo, v. 117, n. 6, p. 3146-3154, jan. 2010.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. The Journal of Physical Chemistry, Washington, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, out. 2002.

MAGRI, R. Formação de hidrogel: interação polímerosurfactante-argila. 2010. 122 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. 1. Ed. São Paulo: Artiliber Editora, 2005.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder:

kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. Journal of Environmental Sciences, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

PEREIRA, A. G. B.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; FAJARDO, A. R.; GUILHERME, M. R.; FARIA, M. G. I.; LINDE, G. A.; RUBIRA, A. F.; * MUNIZ E. C. Recent Advances in Designing Hydrogels from Chitin and Chitin Derivatives and their Impact on Environment and Agriculture: A Review. Revista Virtual de Química, São Paulo, v. 11, n. 2, 2017.

Resolução CONAMA nº 020/1986 – “Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional”. 18/06/1986. Alterada pela Resolução nº 274, de 2000. Revogada pela Resolução nº 357, de 2005.

SANTOS, A. A.; AGUSTINI, J. A.; MALTONI, K. L.; CASSIOLATO, A. M. R. Adição de resíduos e reintrodução de microrganismos após 45 anos de degradação do solo. Ciência Agronômica, Fortaleza v. 49, n. 3, 2018.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 93 f. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. Carbohydrate Polymers, v. 85, n. 1, p. 7-16, 2011.

TEOW, Y, H.; KAM, L. M.; MOHAMMAD, A. W. Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, p. 4588-4597, 2018.

VIEIRA, M. R. Síntese de hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita para adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages.

YONEZAWA, U. G. Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.