

Análise fatorial da adsorção de cobre em solução aquosa por hidroxiapatita

Factor analysis of copper adsorption in aqueous solution by hydroxyapatite

Dany Geraldo Kramer^{1*} , Geraldo Barroso Cavalcanti Junior¹ ,
Anesio Mendes de Sousa¹ , João Batista Costa¹ 

RESUMO

O cobre (Cu) é um contaminante frequente das águas residuais, o que pode levar a intoxicação humana e danos ambientais. A hidroxiapatita (HAP) pode ser utilizada para remoção dessa substância de efluentes, pois é de fácil produção e alto rendimento. Assim, o presente estudo objetivou analisar a influência de vários fatores (*factorial design*) na adsorção de Cu²⁺ em solução. A HAP foi produzida por meio de precipitação aquosa e, subsequentemente, caracterização por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A influência das variáveis pH, concentração inicial (Ci) e massa adsorvente na adsorção de Cu²⁺ foi analisada por intermédio de um planejamento fatorial 12 (2³), com 4 pontos centrais. As três variáveis analisadas foram estatisticamente significantes, sendo possível observar remoções acima de 80% do metal dissolvido em solução. A análise de variância (ANOVA) mostrou que o pH da solução (1), a massa adsorvente (3), a concentração inicial de metal (2) e a interação 2x3 (2³) foram estatisticamente significantes. A eficiência máxima de remoção de Cu²⁺ obtida no procedimento de otimização foi de 85,33%.

Palavras-chave: adsorção; cobre; hidroxiapatita; fatorial; solução; análise.

ABSTRACT

Copper is a frequent contaminant of wastewater, which can lead to human intoxication and environmental damage. The hydroxyapatite (HAP) can be used to remove this substance from wastewater, as it is easy to produce and has high yield. Thus, the present study aimed to analyze the influence of several factors (*factorial design*) on the adsorption of Cu²⁺ in solution. HAP was produced by means of aqueous precipitation and subsequently characterized by XRD, FTIR, EDS, and TEM. The influence of the variables pH, initial concentration (Ci), and adsorbent mass on the adsorption of Cu²⁺ was performed through 12 factorial design (2³), with four central points. The three variables analyzed were statistically significant, being possible to observe removals above 80% of the dissolved metal in solution. The analysis of variance (ANOVA) showed that the pH of the solution (1), the adsorbent mass (3), the initial concentration of metal (2), and the interaction 2x3 were statistically significant. The maximum Cu²⁺ removal efficiency obtained in the optimization procedure was 85.33%.

Keywords: adsorption; copper; hydroxyapatite; factorial; solution; analysis.

INTRODUÇÃO

O cobre (Cu) é um metal pesado que pode ser liberado no meio ambiente por meio da mineração, do setor industrial (refinarias de petróleo, cimento, concreto e produção de papel) e das indústrias de cerâmica e vidro, levando a riscos às saúdes humana e ambiental (CHENG *et al.*, 2010; SHENG *et al.*, 2010; DA'NA; SAYARI, 2011; KUMAR *et al.*, 2011; CÔRDOVA *et al.*, 2012; ROSSKOPFOVA *et al.*, 2012, KYZAS *et al.*, 2013).

As técnicas de remoção de metais pesados têm sido investigadas nos últimos anos, como precipitação química, troca iônica, osmose reversa e adsorção. A adsorção tem vantagens por sua eficiência, facilidade de manuseio e aplicabilidade de adsorventes de baixo custo (CHENG *et al.*, 2010; DA'NA; SAYARI, 2011; SANTOS *et al.*, 2011; CÔRDOVA *et al.*, 2012; ROSSKOPFOVA *et al.*, 2012).

Bagaço de cana (SANTOS *et al.*, 2011), sílica (DA'NA; SAYARI, 2011), castanha de caju (KUMAR *et al.*, 2011), folhas de árvore triturada (CHEN *et al.*, 2010) e HAP em pó (GHANDHI; KOUSALYAB; MENAKSHI, 2011; LIANG *et al.*, 2011; ROSSKOPFOVA *et al.*, 2012) são exemplos de materiais relatados na literatura para a remoção de Cu por adsorção.

A HAP tem ocorrência natural em ossos e dentes de mamíferos. Sua utilização na remoção de metais pesados de efluentes é justificada, pois apresenta fácil produção por meio da técnica de precipitação aquosa e alto rendimento na remoção desses elementos químicos (NAYAK, 2010; GHANDHI; KOUSALYAB; MENAKSHI, 2011; LIANG *et al.*, 2011; ROSSKOPFOVA *et al.*, 2012).

Os métodos clássicos de estudo para a remoção de Cu por HAP ocorrem levando-se em consideração a definição de fator em um determinado período.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal (RN), Brasil.

*Autor correspondente: dgkcs@yahoo.com.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 20/02/2019 - Aceito: 29/09/2020 - Reg. ABES: 20190054

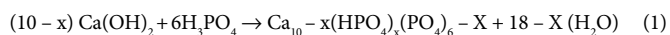
Esses estudos são mais longos e requerem maior número de experimentos para encontrar as condições ideais para a aplicação da massa adsorvente. Além disso, não permitem uma avaliação do efeito combinado de diversas variáveis no processo de adsorção (FERNAME *et al.*, 2010; NAYAK, 2010; ROSSKOPFOVA *et al.*, 2012).

A *factorial design* é uma ferramenta útil para estudo multifatorial, na qual a interação entre diversas variáveis pode ser analisada por modelos estatísticos, indicando as melhores condições experimentais em menor tempo e custo de operação (DA'NA; SAYARI, 2011; CÓRDOVA *et al.*, 2012). Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo analisar a influência de diversos fatores no processo de adsorção de Cu^{+2} por HAP.

METODOLOGIA

Síntese da hidroxiapatita

A HAP foi sintetizada por meio da técnica de precipitação aquosa, devido ao seu baixo custo e a sua simplicidade operacional. A Equação 1 ilustra a rota dessa síntese pela adição de grupos fosfato aos íons de cálcio suspensos (ESLAMI *et al.*, 2010; NAYAK, 2010; MONDAL *et al.*, 2012).



A suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,5 M) foi preparada por agitação e aquecimento (1 hora/50°C), seguida pela adição de H_3PO_4 (0,3 M), garantindo uma relação Ca/P de 1,67. A reação de neutralização ocorreu nas seguintes condições: taxa de gotejamento (2 gotas/s), temperatura a 80°C, vigorosa agitação e $\text{pH} > 9,0$ (adição de hidróxido de amônio) para reduzir subprodutos indesejáveis.

Ao final do gotejamento, o material obtido da reação foi deixado em repouso para maturação (12 horas), gerando, ao final, um precipitado branco. Esse material foi filtrado e lavado com água desionizada e ácido fosfórico (0,1 mmol/L), para remover os íons residuais de amônio e cálcio. Finalmente, o material foi seco em estufa (100°C/12 horas) e desagregado com pistilo de ágata, cujo pó resultante foi calcinado a 700°C por 1 hora (FDG-7000).

Técnicas de caracterização da hidroxiapatita

A estrutura cristalina da HAP sintetizada foi analisada por difração de raios X (XRD - Rigaku, modelo Miniflex II), operando nas condições 30kV e 15mA, ânodo de Cu, $\text{K}\alpha = 0,1542$ nm e filtro de níquel. As análises ocorreram entre os intervalos 5° e 80° (2 Theta). As fases presentes foram analisadas no programa X - High Score Philips.

A natureza química da HAP sintetizada foi determinada pela análise de bandas características de grupos funcionais por meio do FTIR/ATR (NEXUS - 470 - FTIR, resolução 04, 32 varreduras).

A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (tensão 20–30 kV). A análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi feita pelo equipamento TM 3000 (15 kV).

Adsorção de íons cobre (Cu^{+2}) em solução aquosa Influência do tempo (minutos)

A adsorção de Cu^{+2} em solução aquosa foi analisada em duas etapas, a primeira com análise em função do tempo, o sistema do estudo foi composto por 40 ml

de solução de Cu^{+2} , em concentração de 90 mg/L, e 0,04 g de HAP, sob agitação 200 rpm, por 24 horas. O pH foi ajustado para 5,0, com adição de NaOH 0,1 M. No final do experimento, as concentrações de metais foram analisadas (AAS, PERKIN ELMER ATOMIC ABSORPTION SPECTROMERT 3300).

A capacidade de remoção de Cu por HAP foi calculada utilizando-se as expressões matemáticas indicadas por Alhakawati e Banks (2004), Jang *et al.* (2008) e Mobasherpour, Salahi e Pazouki (2012) (Equação 2):

$$q_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{M} \quad (2)$$

Em que:

q_e (mg/g) = o carregamento;

C_0 e C_{eq} = as concentrações inicial e final do metal em solução (mg/L), respectivamente;

M = a massa do biossorvente (g).

A taxa de remoção percentual (R%) do Cu em solução foi calculada por meio da expressão (Equação 3), com as especificações previamente ditas.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times 100}{C_0} \quad (3)$$

Factorial design

A adsorção do Cu foi analisada por planejamento fatorial em função de 3 variáveis: pH (2, 4 e 6), concentração inicial de metal (50, 100 e 150 mg/L) e massa de HAP adsorvente (0,02; 0,04 e 0,06 g); e a interação multifatorial (2x3) foi realizada com 4 réplicas no ponto central.

Os sistemas foram compostos da solução de metal (40 mL) e das respectivas massas de HAP, sendo agitados a 200 rpm/6 horas. O pH foi ajustado com NaOH 0,1 M ou HNO_3 0,1 M. No final do tempo esperado, a solução foi filtrada e o Cu residual em solução foi analisado por espectroscopia atômica em chama (AAS, PERKIN ELMER ATOMIC ABSORPTION SPECTROMERT 3300).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da hidroxiapatita

A identificação cristalográfica da amostra de HAP foi determinada pela análise de XRD (Figura 1A), mostrando picos intensos e finos entre as regiões de 25° < 2θ < 50,0°. A análise da composição molecular foi realizada por FTIR (Figura 1B), em que se observam as seguintes vibrações típicas de HAP: PO_4^{3-} (560–610 e 1.000–1.100 cm^{-1}) e OH^- (636) (CENGIZ *et al.*, 2008; NEIRA *et al.*, 2009; SALIMI *et al.*, 2012). O diâmetro das partículas de HAP foi analisado por meio de TEM, apresentando grãos circulares e tamanhos entre 40 e 290 nm (Figura 1C).

Efeito do tempo de contato de hidroxiapatita na adsorção de Cu^{+2}

O efeito do tempo de contato para adsorção de Cu^{+2} pela HAP foi analisado e os resultados são apresentados na Figura 2. Observaram-se rápida adsorção e equilíbrio estabelecido em menos de 50 minutos.

Os resultados são similares a outros estudos com tempo de adsorção inferior a 100 minutos (CHEN *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2011). Ghandhi, Kousalya

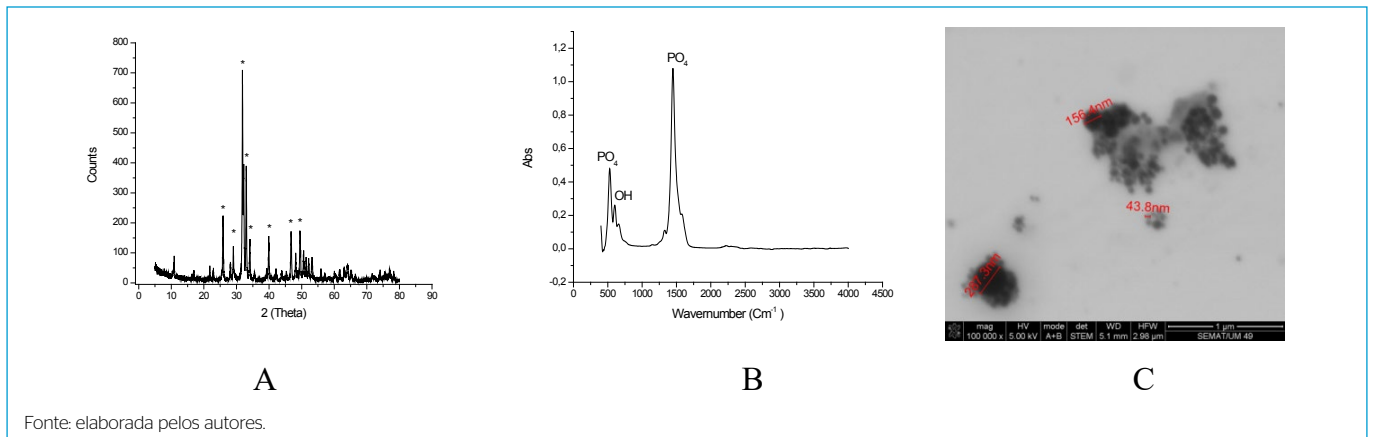


Figura 1 - (A) Análise de difração de raios X, (B) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e (C) microscopia eletrônica de transmissão da hidroxiapatita produzida.

e Meenakshi (2011) analisaram a adsorção de Cu por HAP e composto HAP/quitosana, e encontraram resultados equivalentes aos do presente estudo, com equilíbrio próximo a 30 minutos de exposição à solução metálica.

Factorial design

A Tabela 1 mostra o desenho experimental e os respectivos resultados analíticos, incluindo porcentagem de remoção, sendo observados alguns rendimentos superiores a 80%. O modelo matemático de eficiência de remoção de Cu^{+2} é representado pela Equação 4:

$$R\% = 83,766 + 16,677A - 25,837B + 27,859C - 0,336AB + 1,159AC - 26,078BC \quad (4)$$

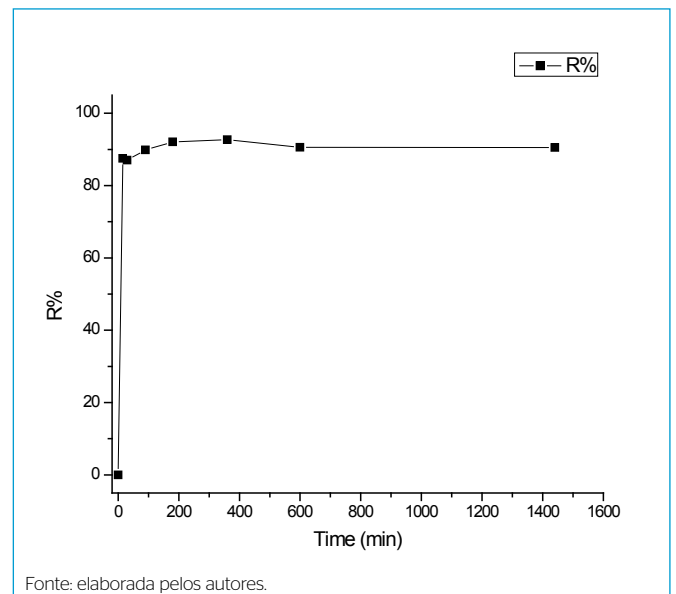
Uma análise de correlação foi realizada usando os dados obtidos da porcentagem de remoção (R%) com ANOVA e respectivo valor p, sendo demonstrada por meio do gráfico de Pareto (Figura 3A), com nível de confiança de 95%. Os três fatores — pH da solução (1), massa adsorvente (3) e concentração inicial de metal (2) — e a interação 2×3 foram considerados importantes na remoção de Cu^{+2} . A correlação entre os dados experimentais e preditivos foi obtida a partir dessas análises com $R^2 = 0,982$ (Figura 3B).

Análise de superfícies e espectroscopia por energia dispersiva

A presença do Cu^{+2} adsorvido pelo HAP foi utilizada para construir os gráficos de superfície em função da R% (Figuras 4A e 4B). A ocorrência do Cu^{+2} adsorvido pela HAP foi confirmada na análise do espectro EDS (Figura 4C).

A taxa percentual de remoção está diretamente correlacionada ao pH da solução, com maior rendimento entre pH 4,0 e 6,0, sendo considerado sendo considerado ideal para máxima remoção de Cu^{+2} , conforme ilustram as regiões em vermelho (Figura 4). Em pH mais baixo, a competição entre o íon metálico (Cu^{+2}) e H^+ ocorre, dificultando a adsorção do metal (CHEN *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2011).

Em relação à concentração inicial do metal, a faixa ideal para melhor remoção seria entre 50 e 90 mg/L. Isso ocorre porque haverá maior disponibilidade de sítios ativos de HAP para remover esse elemento. Já em concentrações mais



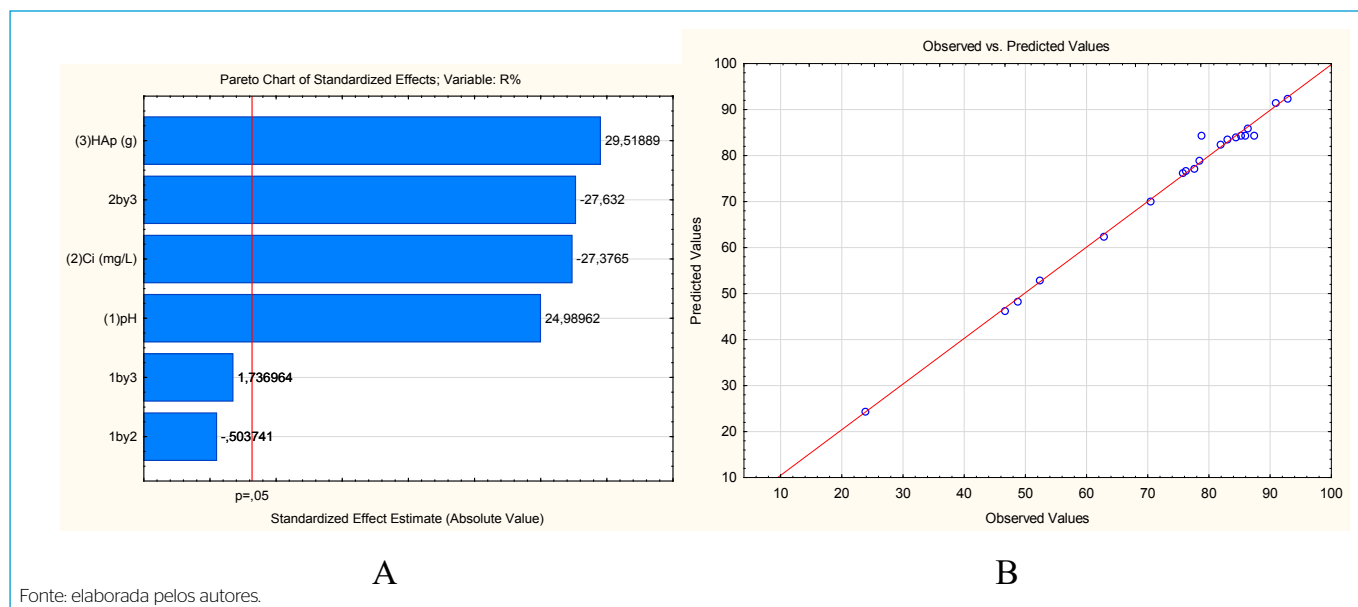
Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 2 - Tempo de adsorção de Cu.

Tabela 1 - Matriz de projeto e os resultados do planejamento fatorial (n = 3).

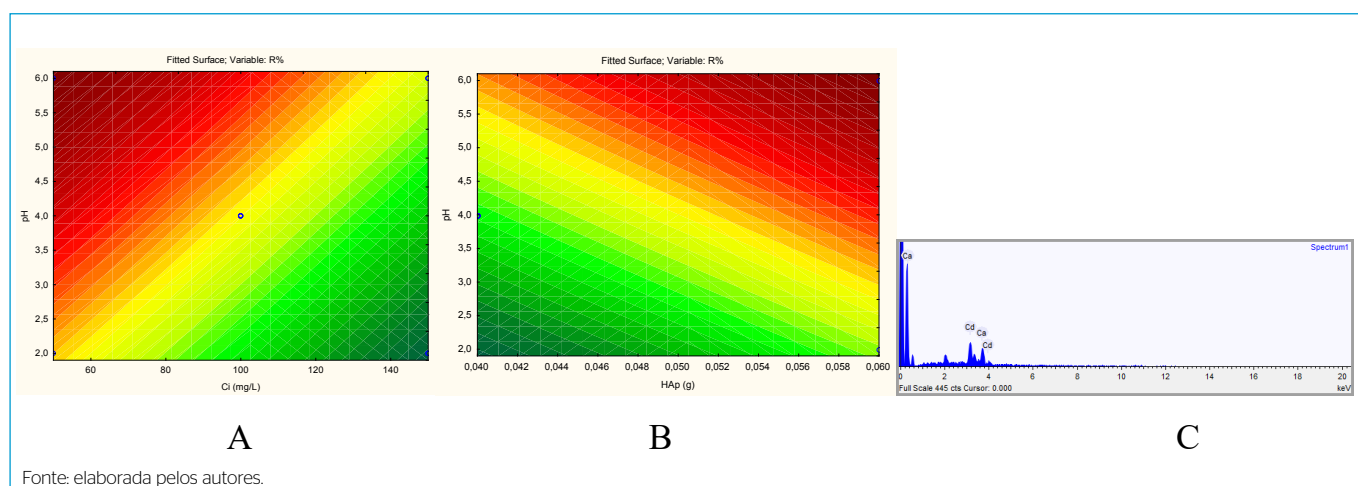
Experimentos	pH	Ci (mg/L)	HAP (m)	R%
1	0	0	0	84,42
2	+	-	-	71,52
3	-	+	-	40,96
4	0	-	+	82,26
5	-	+	+	42,21
6	+	+	-	71,33
7	0	0	0	85,33
8	0	0	0	82,56
9	-	-	-	39,81
10	+	+	+	77,21
11	0	0	0	82,75
12	-	-	+	45,76

Fonte: elaborada pelos autores.



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 3 - (A) Resultados da análise de Pareto e (B) correlação de dados experimentais e preditivos.



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 4 - (A e B) efeito do pH, do início da concentração (Ci) e da massa (HAP) na porcentagem de remoção (R%); (C) espectroscopia por energia dispersiva - detecção do Cu²⁺ adsorvido na HAP> usado mostrando Cu²⁺ adsorvido.

altas esses locais são saturados mais rapidamente, reduzindo o rendimento da adsorção (CHEN *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2011).

A massa ideal de HAP a ser utilizada na adsorção foi entre 0,05 e 0,06 g, e justifica-se pela maior disponibilidade de sítios ativos insaturados para a absorção de íons Cu²⁺ em solução (KUMAR *et al.*, 2011).

CONCLUSÕES

A análise dos efeitos de variáveis operacionais (pH, massa adsorvente e concentração inicial de metal) e suas interações na adsorção de íons Cu²⁺ por HAP foi realizada em planejamento fatorial 2x3.

A ANOVA mostrou que o pH da solução (1), a massa adsorvente (3), a concentração inicial de metal (2) e a interação 2x3 foram estatisticamente

significantes. A eficiência máxima de remoção de Cu²⁺ obtida no procedimento de otimização foi de 85,33%

A análise de correlação entre os fatores preditivos e experimentais foi analisada em R²= 0.982. Assim, a HAP demonstrou baixo custo de produção e eficiência na remoção desse metal, sendo importante para a remediação ambiental em cenário de contaminação.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Kramer, D. G.: Conceituação, Metodologia, Escrita — Primeira Redação, Investigação. Cavalcanti Junior, G. B: Curadoria de Dados, Análise Formal. Sousa, A. M: Conceituação, Análise Formal. Costa, J. B. S.: Metodologia, Investigação.

REFERÊNCIAS

- ALHAKAWATI, M.S.; BANKS, C.J. Removal of copper from aqueous solution by *Ascophyllum nodosum*. *Journal of Environmental Management*, v. 72, n. 4, p. 195-205, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.04.010>
- CENGİZ, B.; GOKCE, Y.; YLDIZ, N.; AKTAS, Z.; CALIMI, A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 322, n. 1-3, p. 29-33, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.011>
- CHEN, H.; DAÍ, G.; ZHAO, J.; ZHONG, A.; WU, J.; YAN, H. Removal of copper(II) ions by a biosorbent—*Cinnamomum camphora* leaves powder. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1-3, p. 228-236, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.022>
- CHENG, Z.; LIU, X.; HAN, M.; MA, W. Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1-3, p. 408-415, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.048>
- CÓRDOVA, J.C.; LÉON, A.M.G.; REGALADO, E.S.; GONZÁLEZ, M.N.S.; RAMÍREZ, T.L.; AVALOS, B.C.G.; MEDRANO, J.A.L. Experimental design for the optimization of copper biosorption from aqueous solution by *Aspergillus terreus*. *Journal of Environmental Management*, v. 95, supl., p. S77-S82, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.01.004>
- DANA, E.; SAYARI, A. Optimization of copper removal efficiency by adsorption on amine-modified SBA-15: Experimental design methodology. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, n. 1, p. 91-98, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.005>
- ESLAMI, H.; SOLATI-HASHJIN, M.; TAHRIRI, M.; BAKHSHI, F. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite obtained by the wet chemical technique. *Materials Science-Poland*, v. 28, n. 1, p. 34, 2010.
- FERNAME, F.; MECHERRI, M.O.; SHARROCK, P.; FIALLO, M.; SIPOS, R. Hydroxyapatite interactions with copper complexes. *Materials Science and Engineering C*, v. 30, n. 7, p. 1060-1064, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.05.010>
- GHANDHI, M.R.; KOUSALYAB, G.N.; MENAKSHI, S. Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 48, n. 1, p. 119-124, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.10.009>
- JANG, S.H.; MIN, B.G.; JEONG, Y.G.; LYOO, W.S.; LEE, S.C. Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composites foams. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 1285-1292, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.003>
- KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; SATYASELVABALA, V.; KIRUPHA, S.D.; SIVANESAN, S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, v. 266, n. 1-3, p. 63-71, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.003>
- kyzas, G.Z.; bikiari, D.N.; Kostoglou, M.; Lazaridis, N K. Copper removal from aqueous systems with coffee wastes as low-cost materials. *Web of Conferences*, v. 1, p. 25, 2013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20130125004>
- LIANG, W.; ZHAN, L.; PIAO, L.; RUSSEL, C. Lead and copper removal from aqueous solutions by porous glass derived calcium hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering B*, v. 176, n. 13, p. 1010-1014, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.036>
- MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, M.; PAZOUKI, M. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 439-446, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
- MONDAL, S.; MONDAL, B.; DEY, A.; MUKHOPADHYAY, S.S. Studies on processing and characterization of hydroxyapatite biomaterials from different bio wastes. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, v. 11, n. 1, p. 55-67, 2012.
- NAYAK, Y. *Hydroxyapatite - TZP composites: processing, mechanical properties, microstructure and in vitro bioactivity*. 196f. Thesis (Doctorate) - Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, 2010.
- NEIRA, I.; KOLEN'KO, Y. V.; LEBEDEV, O. I.; TENDELOO, G. V.; GUPTA, H. S.; GUITIÁN, F.; YOSHIMURA, M. An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis. *Crystal Growth & Design*, v. 9, n. 1, p. 466-474, 2009. <https://doi.org/10.1021/cg800738a>
- Roszkopfova, O.; Galambos, M.; OMETÁKOVÁ, J.; CAPLOVICOVÁ, M.; RAJEC, P. Study of sorption processes of copper on synthetic hydroxyapatite. *Journal Radioanal Nucl Chemistry*, v. 293, p. 641-647, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1711-4>
- SALIMI, M.S.N.; BRINDSON, R.H.; GROVER, L.M.; LEEKE, G.A. Effect of processing conditions on the formation of hydroxyapatite nanoparticles. *Powder Technology*, v. 218, p. 109-118, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.049>
- SANTOS, V.C.G.; SOUZA, J.V.T.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 216, p. 351-359, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0537-3>
- SHENG, G.; LI, J.; SHAO, D.; HU, J.; CHEN, C.; CHEN, Y.; WANG, X. Adsorption of copper(II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 333-340, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.084>

