

## **Fosfatos de cálcio funcionalizados com íons metálicos divalentes para aplicações em processos de adsorção em fase líquida de efluentes têxteis: Síntese e caracterização**

### **Calcium phosphates functionalized with divalent metal ions for applications in liquid phase adsorption processes of textile effluents: Synthesis and characterization**

J. G. Oliveira Neto<sup>1</sup>; I. F. S. Reis<sup>1</sup>, K. R. Abreu<sup>1</sup>; O. C. Silva Neto<sup>1</sup>; J. R. Viana<sup>1</sup>; A. O. Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz  
Avenida da Universidade s/n, Imperatriz - MA  
Joaogomes.quimico@gmail.com

#### **Resumo**

*O temor com a durabilidade dos recursos naturais e com a deterioração do meio ambiente pelas atividades do homem é atualmente de grande importância e destaque na sociedade. Neste contexto, a qualidade das águas é um tema que influencia de forma direta a saúde da humanidade e a preservação da fauna e flora. Atualmente os efluentes têxteis são os principais poluentes de corpos hídricos, como por exemplo os corantes utilizados para tingimentos de roupas. Por meio disto, este trabalho teve como propósito a síntese de fosfatos de cálcio com metais de transição, bem como a caracterização das propriedades físico-químicas para remoção por adsorção do corante vermelho congo em meio aquoso. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, análises térmicas e Densidade. Os resultados mostraram que os sistemas contendo metais apresentaram baixa cristalinidade, boa estabilidade térmica, alta densidade e valores consideráveis na remoção do corante em solução aquosa.*

*Palavras chave: Adsorção, Fosfatos de cálcio, Metais de transição.*

#### **Abstract**

*The fear with natural resources durability and the environment deterioration by human activities is currently of great importance and prominence in society. In this context, water quality is a topic that directly influences the humanity health and the fauna and flora preservation. Currently the textile effluents are the main pollutants of water bodies, as for example the pigment used for clothes dyeing. The purpose this work was synthesize calcium phosphates with transition metals, as well the physicochemical properties characterization for adsorption red pigment in aqueous medium. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis and Density. The results showed that the systems containing metals presented low crystallinity, good thermal stability, high density and considerable values in the removal of the pigment in aqueous solution.*

*Keywords: Adsorption, Calcium phosphates, Transition metals.*

## INTRODUÇÃO

O tratamento inadequado de efluentes industriais traz ameaças a saúde dos seres vivos, tal fato tem gerado uma considerável atenção na comunidade científica. Atualmente, compostos nocivos como os corantes utilizados para tingimento de roupas, encontram-se como uma das principais fontes de contaminação emergente. A poluição no ambiente destes materiais ocorre devido o mal descarte e à estabilidade físico-química que estes apresentam mesmo a longo prazo [1,2].

Nesse contexto, o setor têxtil ganha destaque quando comparado com os demais setores que produzem efluentes industriais, devido as atividades empregue no tingimento de tecidos. Na maioria das vezes, os corantes não são fixados ou não são degradáveis de forma fácil, isto gera descartes industriais que comprometem a fauna e a flora, pois complexos e sais orgânicos que compõem os corantes podem ser tóxicos, provocando impactos catastróficos aos mais diversos corpos d'água a longo prazo [1,3].

Na literatura, diversos corantes são reportados como compostos de difícil degradação e/ou remoção do meio, um dos principais são os *azos corantes*, classe de corante que possui a estrutura molecular bastante complexa, formando anéis aromáticos que dificultam a degradação destes. O descarte destes corantes no meio ambiente torna-se uma ameaça para os seres vivos devido os grupos funcionais que são constituintes desta estrutura, como por exemplo, as aminas aromáticas que são classificadas como mutagênicas e tóxicas [4].

Com isso, a necessidade é clara em pesquisas e investimentos que permitam a aplicação de processos eficazes para tratamento adequado e remoção destes compostos complexos. Neste âmbito, a adsorção é baseada na habilidade de um material sólido (adsorvente) remover compostos indesejáveis (adsorbato) de um meio reacional. A eficiência da remoção destes compostos é determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade para os compostos indesejáveis, durabilidade e regenerabilidade [5,6].

O desenvolvimento de materiais adsorventes eficientes para a remoção de adsorbatos tende a contribuir para o avanço da preservação dos corpos d'água. Dessa forma, o interesse pelo uso de substâncias adsorventes tem aumentado, pois estes materiais podem apresentar um baixo custo de produção e em alguns casos uma relativa facilidade de regeneração. Na literatura encontram-se difundidas muitas pesquisas envolvendo adsorventes comerciais como os carvões ativados e os materiais não convencionais como os resíduos naturais celulósicos, principalmente bagaços em pó, carvões vegetais de coco e cana de açúcar [7,8].

Neste contexto, fosfatos de cálcio apresentam-se como compostos contendo estrutura flexível, grande capacidade de troca iônica e estabilidade térmica que podem ser de interesse considerável como biomateriais catalíticos, adsorventes e trocadores de íons. Devido à sua alta capacidade de remoção e propriedades ácido/básicas, estes materiais tem atraído muita atenção como suporte para catalisadores de metais de transição em várias reações, dentre elas a adsorção [9-11].

Entre estes métodos, a remoção seletiva de corantes por meio da adsorção por complexação- $\pi$  é atualmente a alternativa mais promissora, Estes processos são menos complexos e partem do princípio de que adsorventes específicos (contendo metais de transição) são capazes de capturar seletivamente variados tipos de adsorbatos [12]. Assim, este trabalho objetivou sintetizar fosfatos de cálcio e funcionalizar estes compostos com íon divalentes,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , além do material puro, bem como estudar as propriedades térmicas e estruturais para aplicação em processos adsorptivos na remoção de poluentes em efluentes industriais coloridos como o corante, vermelho congo.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Síntese dos Fosfatos de Cálcio

Para a síntese dos fosfatos de cálcio utilizou-se soluções de  $\text{CaCl}_2$  (0,2 mol/L) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,15 mol/L), na qual o ácido fosfórico foi gotejado na solução de cloreto de cálcio. Utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  o pH dos adsorventes foi ajustado para 8,5 para precipitação dos sistemas. Para funcionalizar os adsorventes com íons metálicos divalentes, adicionou-se solução de cloreto de crômio, manganês, ferro, cobre e níquel (0,1 mol/L) a solução de cloreto de cálcio. Após a precipitação dos materiais, estes foram filtrados, lavados com metanol e secos em uma estufa durante 3 horas a 70 °C.

### Caracterização dos Materiais

Para o estudo estrutural dos materiais, difração de raios X em função em temperatura ambiente utilizou-se um difratômetro da *PANalytical* modelo *Empyrean*, operando com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), geometria Bragg-Bretano, monocromador de grafite pirolítico. As análises foram feitas no intervalo angular ( $2\theta$ ) variando de 20° a 60°, utilizando uma velocidade de passo de 0,02, com tempo de aquisição de 2 s/passos. A partir dos difratogramas

obtidos com as medidas, empregou-se o método *Rietveld*, (método utilizado na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó), onde foi utilizado o *software* GSAS-EXPGUI para realização do refinamento da estrutura cristalina do material.

Foi realizado o estudo das propriedades térmicas do cristal ternário FGCu, usando medidas de TG-DTA simultâneos. As amostras foram analisadas por meio de um analisador termogravimétrico da *Shimadzu* modelo DTG-60, utilizando cadinho de alumínio fechado, numa atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, com uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C, em razão de aquecimento de 10°C/min.

Para análise de densidade, foram realizadas medidas a temperatura ambiente (25 °C), utilizando picnômetro de 25 mL, com água destilada. As amostras foram imersas em água deionizada por 10 minutos para saturação de poros.

### Ensaio de Adsorção

O efeito de dosagem no adsorvente é um parâmetro muito importante na determinação da capacidade de adsorção e eficiência de remoção. Avaliou-se três massas para cada adsorvente, a fim de verificar um ótimo desempenho e de custo menor para aplicação em experimentos futuros. Em um *shaker* com rotação orbital de 120 rpm, sob temperatura ambiente (28°C +/- 2°) e período de agitação de 240 min, utilizou-se erlenmeyeres de 125 mL contendo 50, 75, e 100 mg de cada adsorvente, e 25 mL da solução vermelho congo em água (25 mg/L). Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e foram analisadas em um espectrofotômetro *UV/VIS/NIR/UV* da marca Thermo Scientific modelo Evolution 220.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

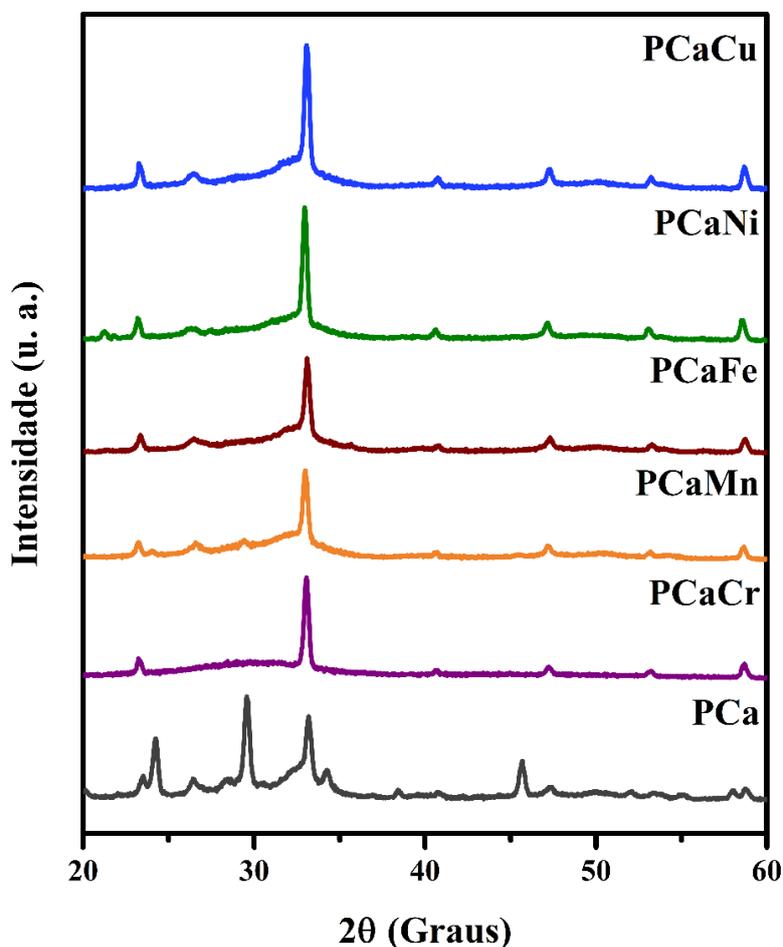
### Difração de raios X

Na Figura 1, são mostrados os difratogramas de raios X para os fosfatos de cálcio (PCa) puros e funcionalizados com metais de transição ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ). Pode-se verificar que a estrutura dos PCa não foi alterada pela incorporação de cromo, manganês, ferro, níquel e cobre.

O difratograma obtido para o PCa apresentou variados picos que apontam uma cristalinidade no material. O mesmo não foi verificados para as amostras, PCaCr, PCaMn, PCaFe, PcaNi e PCaCu, onde para estes houve uma redução na cristalinidade ao inserir o íon

na matriz orgânica, promovendo uma estrutura semicristalina quando comparada com o PCa puro.

De acordo com a literatura, os fosfatos de cálcio possuem estruturas regiões amorfas e cristalinas. A parte cristalina é responsável por uma elevada resistência à tração e reduz os ataques químicos e físicos devido as fortes interações de hidrogênio entre os átomos. Já materiais amorfos são mais susceptíveis a degradação [13].



**Figura 1** – Padrão de difração de raios X para os adsorventes funcionalizados com metais de transição.

#### Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

A Figura 2(a) apresenta os termogramas para a amostra PCa pura e dopada com íons metálicos divalentes. Para todos os adsorventes observou-se 2 eventos de perda de massa, o primeiro associado aos solventes residuais nas superfícies porosas das cerâmicas, e o segundo a decomposição parcial de uma parte da estrutura dos adsorventes. Até 900 °C, as amostras PCa, PCaCr PCaMn, PCaFe, PCaNi e PCaCu perderam respectivamente, 34,91; 30,25; 29,40; 33,97; 34,11; e 32,87 %, de peso da massa inicial.

Análogo as curvas TG, a Figura 2(b) mostra a análise térmica diferencial para as cerâmicas. Logo no início da curva DTA, é observado um evento endotérmico para todas as amostras, este é associado a evaporação do solvente na superfície dos materiais como reportado na TG. Os demais eventos endotérmicos apresentados ao longo do termograma indicam a decomposição dos compostos orgânicos na estrutura dos fosfatos.

Por meio das análises térmicas, pode-se afirmar que os materiais apresentam boa estabilidade térmica visto que somente uma pequena porcentagem do material se decompõe até 900 °C.

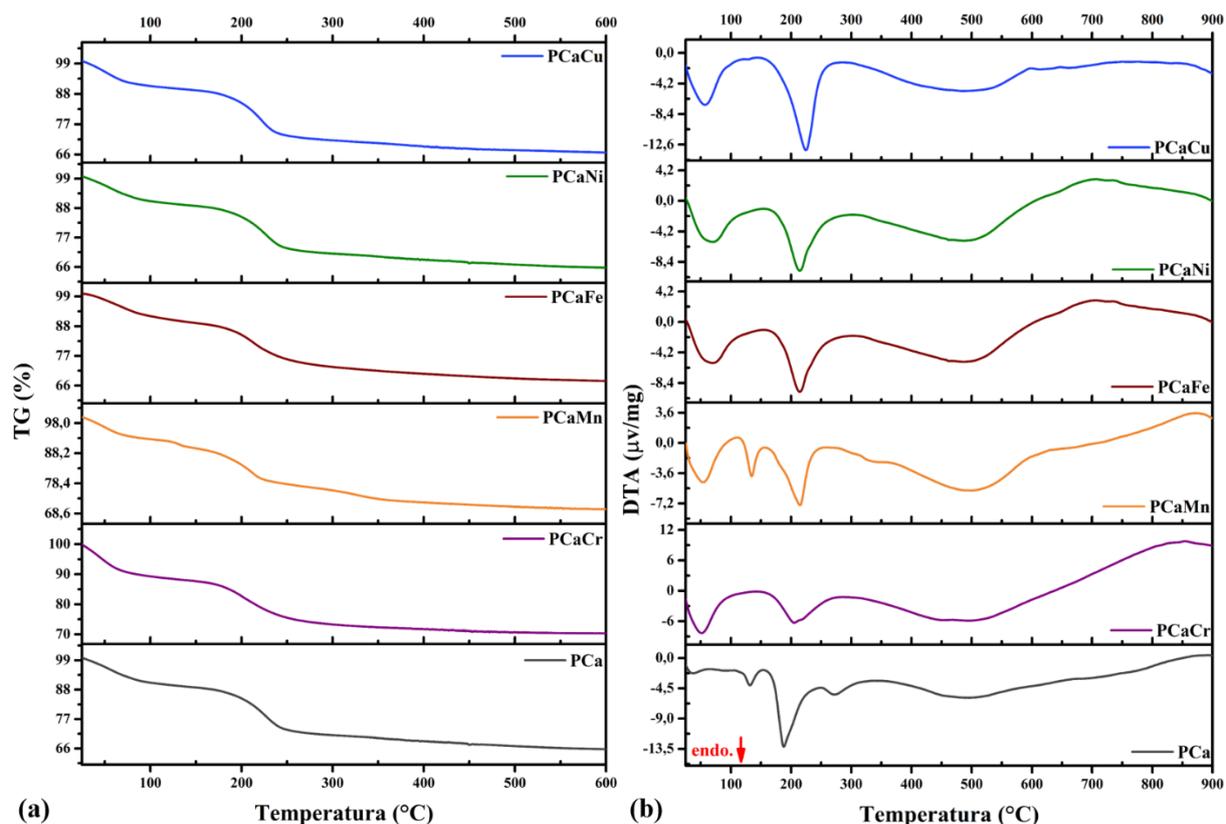
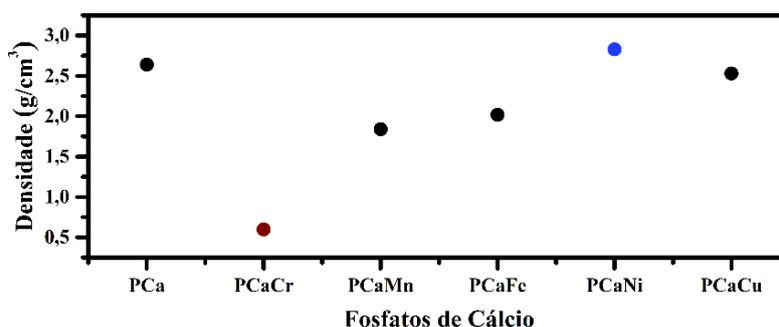


Figura 2 – Curvas TG-DTA para o fosfato de cálcio puro e dopado com metais de transição divalentes.

### Densidade

Aplicando o método do picnômetro, averiguou-se a densidade das amostras, a Figura 3 esboça este parâmetro. Os valores obtidos para os materiais foram: PCa – 2,62 g/cm<sup>3</sup>, PCaCr – 0,56 g/cm<sup>3</sup>, PCaMn – 1,82 g/cm<sup>3</sup>, PCaFe – 2,01 g/cm<sup>3</sup>, PCaNi – 2,81 g/cm<sup>3</sup> e PCaCu – 2,51 g/cm<sup>3</sup>. Em adsorventes, o aumento da densidade influencia na velocidade do fluido a ser

adsorvido, tal fato influencia na porosidade dos materiais, bem como na transferência de massa e eficiência do processo [14,15].



**Figura 3** – Medida de densidade pelo método do picnômetro para o fosfato de cálcio puro e dopado com íons metálicos divalentes.

### Processo Adsorativo

A Tabela 1 apresenta a influência da dosagem dos adsorventes puros e funcionalizados com metais de transição divalentes sobre a remoção do corante vermelho congo em solução aquosa.

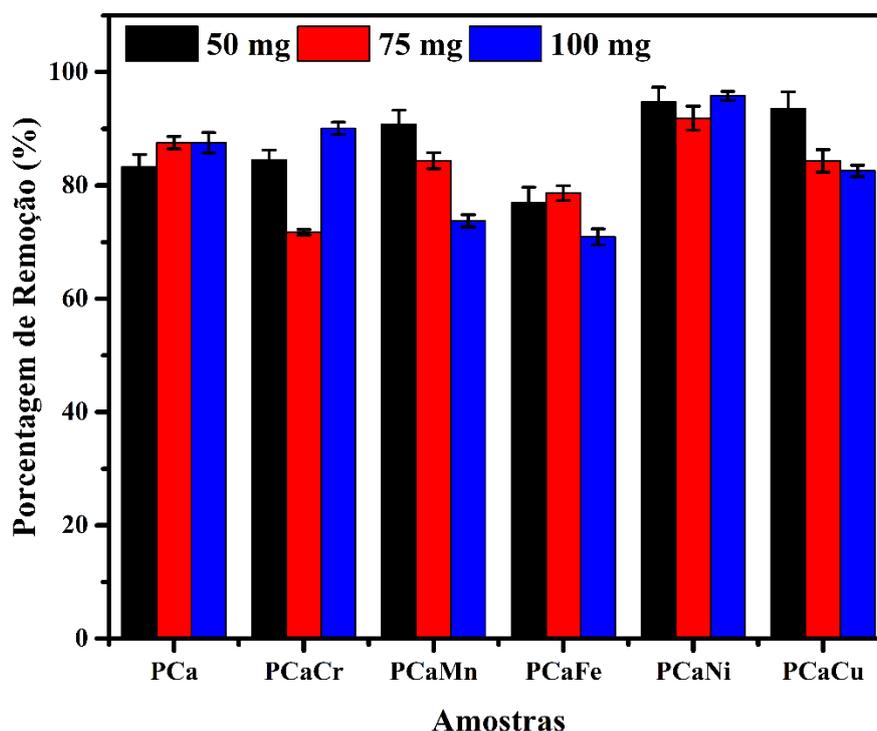
De um modo geral, para os adsorventes sintetizados, PCa, PCaCr, PCaMn, PCaFe, PCaNi e PCaCu, os resultados obtidos mostram que as remoções de vermelho congo por adsorção foram máximas na dosagem de 100 mg para a concentração de 25 ppm, com destaque para os fosfatos de cálcio funcionalizados com os metais de transição (Cr, Ni e Cu), tal fato pode ser explicado devido a maior capacidade desses íons metálicos, de capturar compostos de enxofre e nitrogênio da estrutura molecular do vermelho congo.

A maior remoção de corante utilizando fosfato de cálcio com íons metálicos também pode ser explicada devido a afinidade eletrônica dos metais de transição com os grupos funcionais do corante. Sendo a ordem de eficiência de remoção a seguinte: PCaNi > PCaCr > PCa > PCaCu > PCaFe > PCaMn.

**Tabela I** - Efeito da dosagem de adsorvente na remoção do vermelho congo em solução aquosa.

Concentração do adsorvente (mg)	Concentração do adsorbato (ppm)	Percentual de remoção (%)					
		Adsorventes					
		PCa	PCaCr	PCaMn	PCaFe	PCaNi	PCaCu
50	25	83,34	84,54	90,08	76,98	94,74	93,54
75		87,55	71,74	84,38	78,65	91,87	84,33
100		87,55	90,09	73,75	76,94	95,8	82,58

A Figura 4 apresenta os dados do percentual de remoção na forma de gráficos para melhor compreensão. De acordo com Anbia e Salehi (2012) em seus estudos sobre adsorção, dosagens maiores de adsorventes possuem porcentagens de remoção superiores a dosagens menores, devido a maior área superficial e também, maior disponibilidade de sítios para o processo de adsorção, enquanto que a redução da capacidade de adsorção em dosagens altas é atribuída ao grande número de sítios de adsorção permanecerem não ocupados durante a adsorção, ou seja, com isso há um excesso de massa do adsorvente que não interage, indicando que o equilíbrio já fora anteriormente atingido. Özacar e Sengil (2005), relatam que quão maior a quantidade de massa de adsorvente utilizada, maior será a disponibilidade de número dos sítios adsorptivos, tal fato configura um maior índice de remoção na relação adsorbato/adsorvente [16,17].



**Figura 4** – Percentual de remoção do vermelho congô em solução aquosa utilizando fosfato de cálcio funcionalizado com íons divalentes metálicos.

## CONCLUSÕES

Os fosfatos de cálcio puros e funcionalizados com íons metálicos divalentes foram sintetizados com sucesso pelo método de precipitação. Os difratogramas para amostras contendo metais exibiram uma baixa cristalinidade quando comparado com o material puro. Os adsorventes exibiram boa estabilidade térmica, perdendo pouca massa até 900 °C. Os materiais exibiram densidades variadas, sendo o maior, o PCaNi com 2,81 g/cm<sup>3</sup>. Nos testes de adsorção

a massa de adsorvente que apresentou maiores percentuais de remoção foi a de 100 mg para todos os adsorventes ao longo de 4 horas, com destaque para a amostra PCaNi que obteve uma porcentagem de 95,8 % do corante vermelho congo em meio aquoso. Por meio destes dados, pode-se afirmar que os adsorventes a base de fosfato de cálcio apresentaram resultados promissores para remoção de efluentes têxteis em corpos d'água.

## AGRADECIMENTOS

Nós autores, agradecemos aos órgãos FAPEMA, CNPQ e CAPES, bem como ao laboratório LDRX e a UFMA, pelo auxílio financeiro e pela contribuição científica.

## REFERÊNCIAS

- [1] Anbia, Mansoor, and Samira Salehi. *Dyes and Pigments* 94.1 (2012): 1-9.
- [2] Daifullah, A. A. M., B. S. Girgis, and H. M. H. Gad. *Materials letters* 57.11 (2003): 1723-1731.
- [3] Axelson, Glen K., Tamar Giorgadze, and George A. Youngberg. *Journal of cutaneous pathology* 35.1 (2008): 27-30.
- [4] Lopes, A., Martins, S., Morao, A., Magrinho, M., & Gonçalves, I. *Portugaliae Electrochimica Acta* 22.3 (2004): 279-294.
- [5] Sistla, Srinivas, and Suresh Chintalapati. *International Journal of Environment and Waste Management* 2.3 (2008): 309-319.
- [6] Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., & Vegas Fernández, F. J. *Environmental science & technology* 39.16 (2005): 6246-6250.
- [7] Kavitha, D., and C. Namasivayam. *Bioresource Technology* 98.1 (2007): 14-21.
- [8] Daifullah, A. A. M., B. S. Girgis, and H. M. H. Gad. *Materials letters* 57.11 (2003): 1723-1731.
- [9] Elliott, James Cornelis. Vol. 18. Elsevier, 2013.
- [10] Opre, Z., Grunwaldt, J. D., Maciejewski, M., Ferri, D., Mallat, T., & Baiker, A. *Journal of Catalysis* 230.2 (2005): 406-419.
- [11] Huang, Jun, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 101.3-4 (2011): 560-569.
- [12] Öhman, L. O., Ganemi, B., Björnbom, E., Rahkamaa, K., Keiski, R. L., & Paul, J. *Materials chemistry and physics* 73.2-3 (2002): 263-267.
- [13] Errassifi, Farid, et al. " *Journal of colloid and interface science* 420 (2014): 101-111.

- [14] Miao, Zhi-Jun, Dong-Qiang Lin, and Shan-Jing Yao. *Industrial & engineering chemistry research* 44.22 (2005): 8218-8224.
- [15] Tong, Xiao-Dong, and Yan Sun. *Journal of Chromatography A* 943.1 (2002): 63-75.
- [16] Anbia, Mansoor, and Samira Salehi. *Dyes and Pigments* 94.1 (2012): 1-9.
- [17] Özacar, Mahmut, and İ. Ayhan Şengil. *Bioresource technology* 96.7 (2005): 791-795.