

## USO DE AREIA DE PRAIA *IN NATURA* NA REMOÇÃO DE ÍONS $Zn^{2+}$ EM MEIO AQUOSO

Marcos Vinícius de S. Aguiar<sup>1\*</sup>; Leonardo B. Cantanhede<sup>1</sup>; Layza N. de Sousa<sup>2</sup>. Larissa Emilly O. Silva<sup>1</sup>; Ismael Carlos B. Alves<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA/Campus Codó*

<sup>2</sup>*Programa de Pós-Graduação em Química – IFMA/Campus Monte Castelo*

<sup>3</sup>*Universidade Federal do Maranhão – UFMA/Campus Codó*

*marcosviniciusdesousaaguiarr@gmail.com*

**Palavras-Chave:** Areia de praia, Adsorção e zinco.

### Introdução

A água é, sem dúvida, um dos elementos mais fundamentais para a manutenção da vida na Terra. Ela garante as condições necessárias para o desenvolvimento de plantas, animais, microrganismos e, de forma indispensável, para a sobrevivência humana (Samiee *et al.*, 2019). Entretanto, com o aumento populacional, a intensificação da produção em larga escala e o crescimento do setor industrial têm colocado esse recurso natural sob constante ameaça de poluição. O setor industrial, em especial, é responsável por liberar expressivas quantidades de contaminantes tóxicos no ambiente, que podem ser de origem orgânica, como os corantes, ou inorgânica, como os metais. Indústrias de fibras, baterias, pilhas e do ramo alimentício estão entre as principais fontes de poluição hídrica (Choudhary; Kumar; Neogi, 2020).

Considerando a contaminação por metais, o zinco na forma de catiônica ( $Zn^{2+}$ ) é considerado um biometal essencial, pois desempenha funções vitais em sistemas biológicos, tanto em microrganismos quanto em seres humanos. No organismo dos seres humanos, o zinco na forma  $Zn^{2+}$  está presente em mais de vinte metaloenzimas, muitas delas estão relacionadas ao metabolismo dos ácidos nucleicos (Reis *et al.*, 2022). Entretanto, quando ingerido em excesso, pode provocar distúrbios gastrointestinais agudos, geralmente acompanhados de náuseas e, em casos extremos, danos aos rins e ao fígado (Hitkari; Singh; Pandei, 2017).

No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 430/2011 estabelece limites para lançamento de efluentes. No caso do zinco, o total não pode exceder 5,0 mg/L para lançamento em corpos hídricos (Brasil, 2011). Assim, embora o zinco seja importante industrialmente, seu excesso em efluentes exige controle rigoroso e o setor industrial deve monitorar seus efluentes e adotar tecnologias de tratamento para evitar danos ambientais e cumprir a legislação.

Nesse contexto, com o objetivo de reduzir e tratar a contaminação proveniente de efluentes, a adsorção tem se destacado como uma das técnicas mais utilizadas, devido a sua eficiência na remoção de poluentes. Além disso, caracteriza-se por não exigir grandes áreas físicas para sua implementação, apresentar baixo custo operacional e permitir o tratamento em curto intervalo de tempo, sendo considerada uma alternativa relativamente rápida (Mendonça *et al.*, 2022). Esse processo consiste na capacidade de certos materiais em atrair e reter moléculas indesejadas presentes em líquidos ou gases, onde o adsorvente corresponde à substância retida e o adsorvente ao material capaz de removê-lo (Reis *et al.*, 2022).

Considerando essas características, vem crescendo o interesse por pesquisas que buscam adsorventes alternativos de baixo custo e alta eficiência, já que alguns materiais convencionais apresentam valor elevado de aplicação (Silva *et al.*, 2024). Entre os diferentes tipos de adsorventes, destacam-se as biomassas, zeólitas, latossolos e silicatos (Ramirez-Madrid *et al.*, 2024; Yang *et al.*, 2025).

No caso dos silicatos, classe de minerais abundantemente encontrados na crosta terrestre apresentam notável relevância para aplicações ambientais. Nesse contexto, a areia de praia, um tipo de silicato granular amplamente disponível e de custo insignificante, surge como um promissor adsorvente alternativo para aplicações ambientais tanto pela sua ampla disponibilidade quanto pelas suas propriedades de adsorção já conhecidas (Prado; Farias; Padilha, 2005). Tais propriedades são conferidas pela presença de grupos funcionais polares como o silanol (Si-OH) em sua superfície, que lhes capacitam a realizar trocas catiônicas e a interagir eficientemente com uma gama de contaminantes polares. Devido a essa versatilidade, materiais à base de silicatos consolidaram-se como adsorventes promissores e sustentáveis para o tratamento de efluentes contaminados por espécies iônicas, incluindo metais pesados e corantes sintéticos (Santos *et al.*, 2021).

Considerando esse cenário, e alinhado aos princípios da química verde que buscam soluções tecnológicas de baixo custo e alto impacto, este trabalho buscou investigar o desempenho da areia de praia *in natura*, como um adsorvente alternativo para remoção de contaminantes. O foco do estudo foi avaliar o seu potencial adsorptivo na remoção específica de cátions de zinco ( $Zn^{2+}$ ) em meio aquoso. Pois o zinco representa um contaminante comum em efluentes industriais de diversos setores. Assim, explorar a capacidade de um material acessível como a areia de praia sem nenhum tratamento químico específico para a remediação de contaminantes constitui um passo significativo no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes mais simples, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

## Material e Métodos

### *Preparo e Caracterização do adsorvente*

O adsorvente utilizado foi areia de praia, coletada na Lagoa do Portinho, na cidade de Parnaíba (PI). As coordenadas do local de coleta são  $2^{\circ}55'43.2"S$  e  $41^{\circ}40'30.7"O$ . A areia passou por sucessivas lavagens com água destilada para remover impurezas e sais solúveis presentes em sua superfície. O processo de lavagem foi acompanhado pela medida da condutividade da água sobrenadante, sendo repetido até que o valor da condutividade da água sobrenadante se tornasse equivalente à da água destilada utilizada. Após a lavagem, a areia de praia, foi seca em estufa a  $60^{\circ}C$  por 24 horas. Por fim, o material foi peneirado e a fração com granulometria  $\leq 150 \mu m$  foi selecionada para os experimentos adsorptivos.

Para a caracterização superficial do adsorvente, foi determinado o pH no ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) e a composição química por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A determinação do  $pH_{pcz}$  foi realizada pelo método de deslocamento de pH. Para tanto, preparou-se uma solução de  $NaCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte e alíquotas de  $20 \text{ mL}$  desta solução foram transferidas para onze frascos Erlenmeyer. O pH inicial ( $pH_i$ ) de cada

frasco foi ajustado para valores entre 2 e 12, utilizando soluções de HCl e NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com auxílio de um peagâmetro Kasvi (K39-0014PA). Em seguida, adicionou-se 100 mg de areia a cada frasco, que foram, então, vedados e mantidos sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse período, o pH final (pH<sub>f</sub>) de cada frasco foi novamente medido. O valor do pH<sub>pcz</sub> foi determinado graficamente, plotando-se a variação do pH ( $\Delta$ pH = pH<sub>i</sub> - pH<sub>f</sub>) em função do pH<sub>i</sub> (Jimenez, 2004). As análises de FT-IR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu, modelo IR Prestige-21, em pastilha de KBr, com banda a absorção entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

### Estudo adsortivo

Para análise da capacidade adsorptiva da areia *in natura* para a remoção do cátion Zn<sup>2+</sup>, foram realizados experimentos em batelada para determinar o tempo de equilíbrio e a variação da massa do adsorvente. A quantificação do metal adsorvido foi realizada por análise complexométrica com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) (Merk, 1972).

O tempo de equilíbrio adsorptivo foi determinado a partir do contato de 500 mg da areia com uma solução de Zn<sup>2+</sup>, 0,011 mol.L<sup>-1</sup>. As amostras foram agitadas por diferentes intervalos de tempo (1, 2, 5, 10, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos). Ao término de cada intervalo, a concentração residual de Zn<sup>2+</sup> no filtrado foi determinada. Já para determinar a massa ideal da areia que proporciona a máxima eficiência de adsorção, diferentes massas de areia (20, 50, 100, 200, 300, 500, 600 e 800 mg) foram colocadas em contato com 20 mL de uma solução de Zn<sup>2+</sup> na concentração de 0,009 mol.L<sup>-1</sup>. Após atingir o equilíbrio, cada amostra foi filtrada e a concentração residual de Zn<sup>2+</sup> foi determinada.

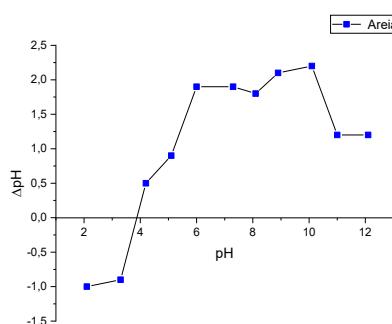
## Resultados e Discussão

### Caracterização adsorvente

#### pH no ponto de carga zero - pH<sub>pcz</sub>

O pH no ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) é uma análise essencial para entender o comportamento de materiais adsorventes. O valor de pH<sub>pcz</sub> corresponde ao pH no qual as quantidades de cargas positivas e negativas na superfície do material se igualam, resultando em uma carga total neutra. A Figura 1 apresenta a variação do pH em função do pH inicial.

Figura 1 – pH<sub>pcz</sub> da areia de praia, 25°C ± 0,1; massa do adsorvente 100 mg e tempo de contato de 24 horas.

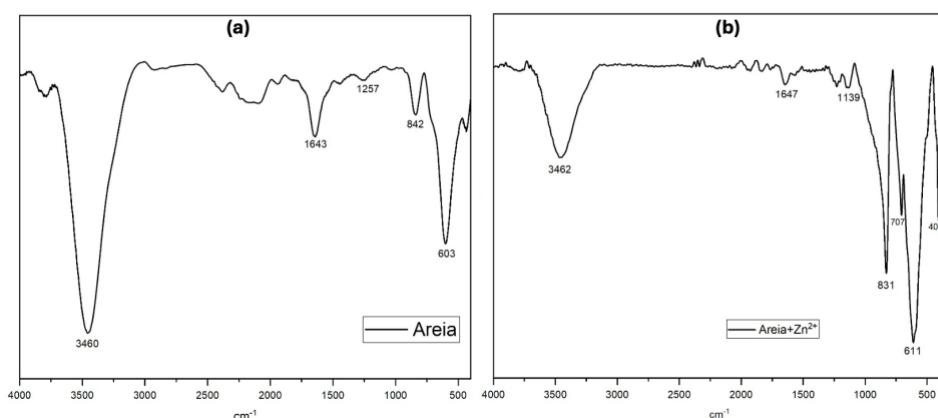


O valor do pH<sub>pcz</sub> para a areia de praia foi 3,87. Dessa forma, quando o pH do meio reacional for inferior ao pH<sub>pcz</sub>, a superfície do material adsorvente deverá adquirir uma carga superficial positiva, enquanto, para um pH do meio reacional acima de 3,87, a superfície da areia será predominantemente de cargas negativa (Giacomni *et al.*, 2017). Para que um sistema adsorvente seja eficiente, é fundamental que o adsorvente e o adsorvado possuam cargas opostas, favorecendo uma interação eletrostática mais intensa entre eles. Caso apresentem cargas iguais, a adsorção será prejudicada devido à repulsão eletrostática, tornando o processo menos eficiente (Muniz *et al.*, 2020)

#### *Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho – FTIR*

A técnica espectroscopia na região do infravermelho, é fundamental para a identificação dos grupos funcionais presentes nos diversos materiais adsorventes (Amorim, 2016). A Figura 2 representa o espectro na região do infravermelho do adsorvente, areia de praia antes e após a adsorção do cátion Zn<sup>2+</sup>.

Figura 2 – Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho da areia de praia *in natura* (a) e da areia de praia com o cátion Zn<sup>2+</sup> adsorvido em sua superfície (b).



A partir dos dados de FTIR para a areia de praia *in natura* podemos observar uma banda larga em torno de 3460 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada ao estiramento das ligações O–H, indicando presença de água ou grupos hidroxila. Já em 1643 cm<sup>-1</sup>, o estiramento é atribuído às vibrações angulares das moléculas de água. Além disso, observa-se uma banda em 1257, associada a estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si–O–Si), em 842 associada ao estiramento silanol Si–OH e 603 cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações do Si–O–Si, típicas dos silicatos que compõem a areia (Clécio *et al.*, 2025; Prado, Faria e Padilha, 2005). Já para areia contendo o cátion Zn<sup>2+</sup> adsorvido em sua superfície, é observado o estiramento de vibração assimétrica da ligação Zn–O em 611 cm<sup>-1</sup>, enquanto o estiramento simétrico em 408 cm<sup>-1</sup>, que confirmam a adsorção do cátion Zn<sup>2+</sup> na superfície da areia (Hitkari, Singh e Pandey, 2017).

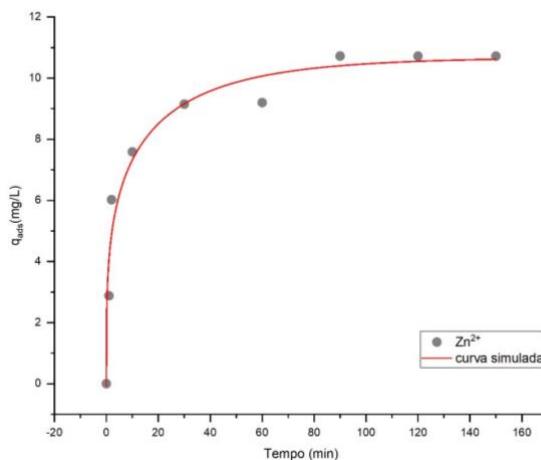
#### **Estudo adsorvente**

##### *Tempo de equilíbrio*

O tempo de contato necessário para que ocorra a interação entre adsorvente e adsorvado, é um parâmetro essencial na análise da viabilidade econômica desse material na remoção de

contaminantes em soluções aquosas (Silva *et al.*, 2024). Assim a influência do tempo de contato da areia para adsorção do zinco foi determinada experimentalmente. A Figura 3 a seguir apresenta a variação da quantidade adsorvida em função do tempo.

Figura 3 – Tempo de equilíbrio do silicato na adsorção do  $Zn^{2+}$  em meio aquoso,  $V = 20$  mL, massa da areia = 500 mg, agitação constante,  $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 5,9$ .



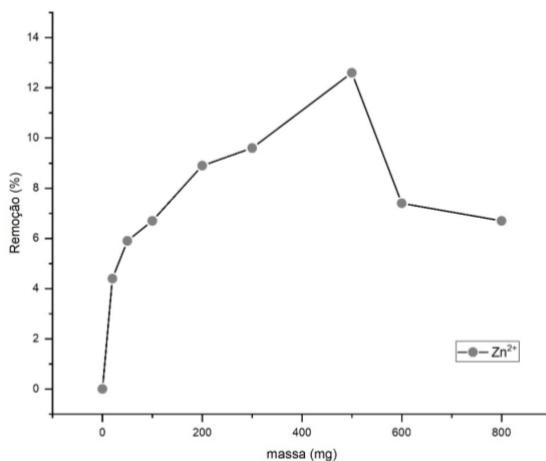
O tempo necessário para que o processo de adsorção dos íons  $Zn^{2+}$  na areia de praia *in natura* atingisse o equilíbrio foi de 90 minutos. Observou-se uma cinética de adsorção rápida nos primeiros 10 minutos, caracterizada por uma alta taxa de remoção dos cátions  $Zn^{2+}$ . A partir de 30 minutos, a taxa de adsorção apresentou redução progressiva até estabilizar-se em um platô aos 90 minutos, o que caracteriza o estado de equilíbrio adsortivo.

Essa observação pode ser atribuída à elevada disponibilidade de sítios ativos na superfície da areia no estágio inicial da reação. A disponibilidade de sítios na superfície da areia diminui gradualmente devido à saturação desses locais de superfície à medida que o tempo de contato aumentava, bem como às forças repulsivas existentes entre as moléculas de soluto e a fase em massa. Assim, a capacidade de adsorção aumentou até o preenchimento dos sítios disponíveis, momento em que o sistema atingiu um valor constante, caracterizando o equilíbrio dinâmico do processo (Corda e Kini, 2018).

#### *Efeito da massa do adsorvente*

Para determinar a quantidade ideal de areia para a adsorção do cátion  $Zn^{2+}$ , foi realizado um estudo de dosagem do adsorvente (areia), mantendo-se uma concentração inicial específica de adsorvato. Assim, é possível estabelecer a proporção mais adequada entre a quantidade de areia utilizada e sua capacidade de adsorção dos íons  $Zn^{2+}$ . A Figura 4 apresenta a variação do percentual de remoção do cátion  $Zn^{2+}$  em função da massa da areia de praia.

Figura 4 – Efeito da massa do silicato na adsorção do  $Zn^{2+}$  em meio aquoso,  $V = 20$  mL, agitação constante,  $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 5,9$ .



A variação da massa de adsorvente no processo de adsorção constitui uma estratégia relevante para a determinação da capacidade máxima de adsorção da areia. Os dados obtidos indicam que para uma massa de 500 mg de areia, todos os sítios de adsorção foram saturados. Após essa massa percebe-se uma diminuição do percentual de remoção dos íons  $Zn^{2+}$ . Isso ocorre, pois a disponibilidades dos sítios vão aumentar, mas a quantidade de cátions  $Zn^{2+}$  não vai ser o suficiente para preencher todos os sítios disponíveis na reação (Ksakas, 2018).

## Conclusões

A areia de praia *in natura* apresentou eficiência de remoção de 12,6% para íons  $Zn^{2+}$  em meio aquoso, atingindo o equilíbrio em 90 minutos a  $25^\circ\text{C}$ . Apesar do percentual relativamente baixo, a caracterização revelou  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 3,87, favorecendo a aplicação em diferentes faixas de pH e bandas de Zn–O nos espectros de FTIR, confirmando a adsorção do cátion na superfície do material. Esses resultados demonstram que, mesmo com desempenho inicial modesto, a utilização da areia de praia *in natura* configura uma alternativa inovadora, sustentável e de baixo custo para o tratamento de efluentes contaminados por metais, abrindo perspectivas para otimizações e aplicações futuras.

## Agradecimentos

Ao IFMA pelo apoio financeiro (Bolsa PIBIC-Superior), ao Grupo de Estudos em Inorgânica e Catálise – GEIC e à UFMA/Campus Codó, pelo suporte na infraestrutura do Laboratório de Química.

## Referências

- AMORIM, D. J. *et al.* Characterization of Pequi (*Caryocar brasiliense*) Shells and Evaluation of Their Potential for the Adsorption of Pb<sup>III</sup>Ions in Aqueous Systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 3, p. 616-623, 2016.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, DF, ed. 92, seção 1, p. 89, 16 maio 2011.
- CHOUDHARY, M; KUMAR, R; NEOGI, S. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122441, 2020.

CLÉCIO, S. R. *et al.*, Da Areia à Sílica: Uma Abordagem Experimental para o Ensino de Química. *o. Revista Virtual de Química*. 2025

CORDA, N. C.; KINI, M. S. A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. **MATEC Web of Conferences**, v. 144, p. 1–16, 2018.

GIACOMNI, F. *et al.* Point of zero charge of protein fibers, an important characteristic for dyeing. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, p. e11827, 2017.

HITKARI, G.; SINGH, S.; PANDEY, G. Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO–ZnS synthesized by Chemical method. **Nano-Structures & Nano-Objects**. 12, 1–9, 2017.

JIMENEZ, R. S. *et al.* Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, p. 734–738, 2004.

KSAKAS, A. *et al.*, Removal of Cu (II) ions from aqueous solution by adsorption using natural clays: kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 9, n. 3, p. 1075-1085, 2018.

MENDONÇA, J. C. *et al.* Preparation of activated charcoal adsorbent from pitomba seeds (*Talisia esculenta*) and its application for  $\text{Ca}^{2+}$  ions removal. **Water Supply**, v. 22, n. 1, p. 481-495, 2022.

MERCK. **Métodos complexométricos de valoración con titriplex**. 1972.

MUNIZ, J. S. *et al.* Uso do resíduo orgânico de cápsulas de café na adsorção de íons Cu (II), Co (II), Ni (II) e Cd (II) em sistemas aquosos. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1389-1397, 2020.

PRADO, A. G. S.; Faria, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 3, 544-547, 2005.

RAMIREZ-MADRID, A. *et al.*, Effect of sodium silicate modified with  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  as dispersant on flotation of molybdenite and chalcopyrite in presence of kaolinite and seawater. **Minerals Engineering**, v. 207, p. 108551, 2024.

REIS, E. L. *et al.* Adsorção de cobre, chumbo, cádmio e zinco em resíduos sólidos urbanos estabilizados. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 16, n. 2, 2022.

SAMIEE, F. *et al.*, Exposure to heavy metals released to the environment through breastfeeding: A probabilistic risk estimation. **Science of the total environment**, v. 650, p. 3075-3083, 2019.

SANTOS, E. C. dos *et al.* Poly (melamine-formaldehyde-silica) composite hydrogel for methylene blue removal. **Materials Research**, v. 24, n. 4, p. e20200574, 2021.

SILVA, F. A. *et al.* Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado preparado a partir da casca do tamboril (*Enterolobium contortisiliquum*). **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-9, 2024

YANG, Z. *et al.*, A review of lignin-based adsorbent materials: synthesis and applications in the remediation of heavy metal/antibiotic-containing wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 119080, 2025.