

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA REMOÇÃO DE (Zn²⁺) DE EFLUENTE AQUOSO USANDO POLIACRILAMIDA IÔNICA

L. A. NASCIMENTO¹; M. M. L. DUARTE¹; E. L. de BARROS NETO¹; W. P. N. SILVA¹; V. E. S. FERREIRA²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Graduação em Bacharelado em Ciência e Tecnologia
E-mail para contato: luiznascimento@eq.ufrn.br

RESUMO – A contaminação de corpos d'água por metais pesados é uma realidade em algumas regiões do Brasil. Elementos como Zn, Pb, e o Hg estão entre aqueles capazes de causar impacto ambiental ao serem descartados em concentrações acima do valor máximo estipulado por lei. Como estes ambientes também são a fonte para a obtenção de alimento, a contaminação de pessoas seria extremamente danosa. Íons zinco em solução (Zn²⁺) foram submetidos a um processo de remoção usando o AN 977 SH, um polímero à base de acrilamida com alto teor de ionicidade. Este trabalho apresenta o tratamento estatístico de dados experimentais da remoção desses íons de um efluente sintético em duas condições de pH (4,3 e 9,3) e temperatura ambiente. Para tanto foi utilizado o delineamento fatorial 2², sendo as variáveis independentes a concentração do polímero e o pH do meio e a variável dependente massa de metal removida. Os resultados mostraram que o modelo proposto é significativo e conseguiu prever os dados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por metais pesados da água doce que serve como fonte de água potável à população é uma realidade a ser enfrentada por órgãos, entidades ou empresas ligadas à preservação do meio ambiente em diversas localidades, seja em povoados rurais seja nos centros urbanos. Uma vez que ela é um bem preciosíssimo e indispensável, é preciso que tenha qualidade para ser usufruída sem receio. Os rios cujas águas recebem efluentes com esses elementos, por exemplo, faz com que animais e plantas atingidos por eles acabem por entrar na cadeia de alimentação das pessoas (WANG et al., 2005), o que poderá levá-las a ficar igualmente contaminadas. O perigo dos metais pesados está no fato de eles serem cumulativos, e suas vítimas sofrem ataques em seu sistema nervoso central e em órgãos como rins, fígado, etc. (ZHUANG et al., 2009).

A zincagem é uma técnica que permite o cobrimento em uma superfície metálica, geralmente ferro, por uma finíssima camada de metal (zinco, no caso) com a finalidade protegê-la da corrosão provocada pela ação de intempéries. Sua ação na peça trabalhada origina uma proteção catódica, na qual o zinco sacrifica-se no lugar do ferro. Um dos modos de ela ser empregada é a técnica de imersão a quente (ou a fogo, como é mais conhecida). Este processo é feito em banhos contendo íons

dissolvidos do metal que se deseja fixar à superfície; ao final, todo o material ficará uniformemente coberto por camada de até 120 µm de zinco metálico o que consome cerca de 600 g deste metal por metro quadrado. Esta técnica permite um aumento na vida útil da peça sem provocar alterações em suas propriedades.

Águas residuais, como aquelas descartadas pelas indústrias que usam o processo de galvanização eletrolítica, podem vir com uma elevada carga de metais pesados o que a deixa completamente impossibilitada de ser descartada sem um rígido tratamento que venha garantir-lhe uma redução aos níveis exigidos por lei. O CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) em sua resolução n. 357/2005 afirma que *“o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida”* (CONAMA, 2005). A fim de dar uma resposta a exigências como estas foram criadas técnicas tais como a precipitação química – uma prática há muito tempo empregada com sucesso –, a eletrodeposição, a troca iônica, etc. Porém, essas técnicas podem apresentar limitações como o custo do tratamento, a formação de borra e a regeneração do material para reutilização (VERMA; KHANDEGAR; SAROHA, 2013). O uso da poliacrilamida no processo de adsorção é mais uma que vem somar-se às demais com o claro objetivo de mitigar o risco ambiental trazido por espécies químicas tão nocivas como são os metais pesados.

É sempre importante, tendo em mente o trabalho a ser executado, a realização de um planejamento experimental, pois com ele será possível fazer uma comparação das diferentes variáveis atuantes em determinado fenômeno (SILVA, 2012). Sabe-se que o uso de ferramentas de modelagem estatística é extremamente útil na previsão dos efeitos das variáveis no processo executado. No presente trabalho foi estudado a influência da concentração de polímero AN 977 SH e da variação do pH na remoção de íons zinco de uma solução aquosa por meio da adsorção dos mesmos.

2. METODOLOGIA

2.1. Planejamento Experimental

Para avaliar a influência das variáveis independentes (concentração da solução de polímero e pH do efluente) sobre a variável dependente (massa adsorvida de íons Zn^{2+}), foi elaborado um planejamento fatorial de dois níveis (-1 e +1) cujo procedimento experimental foi feito em duplicata, totalizando 8 ensaios, executados aleatoriamente, conforme matriz codificada mostrada na Tabela 1, na qual os valores da massa adsorvida são dados experimentais.

Tabela 1 – Matriz codificada das variáveis

Ensaio	Variáveis independentes		Variável Dependente
	Concentração	pH	Massa Adsorvida
1	1	1	0,0078
2	-1	1	0,1290
3	1	-1	0,0298
4	-1	-1	0,1892
5	1	1	0,0081
6	-1	1	0,1330
7	1	-1	0,0280
8	-1	-1	0,1797

Na Tabela 2 estão expressos os valores reais e os níveis dos fatores estudados. As faixas estudadas definidas para as concentrações de polímeros foram baseadas em Nunes (2012), porém a faixa de pH não teve uma referência específica.

Tabela 2 – Variáveis estudadas

Variáveis Independentes	Símbolo	Nível Codificado	
		-1	1
Concentração	X ₁	67	167
pH	X ₂	4,3	9,3

2.2. Procedimento Experimental

Todo o procedimento experimental foi realizado usando um efluente sintético cuja concentração inicial de íons zinco (Zn²⁺) era 20 ppm. O pH desta solução, chamada solução original, ficou na faixa de 4,3. Para alterar o pH foi usado o hidróxido de sódio 1 M. O polímero AN 977 SH foi obtido comercialmente da empresa SNF Floerger, com 70% de grau de ionicidade, foi utilizado nos ensaios como adsorvente. Para a realização de cada análise, volumes iguais de solução polimérica com 200 ppm de concentração eram usadas enquanto variava-se o volume da solução Zn²⁺. Os volume de cada solução era misturado permanecendo por um tempo de contato de 5 (cinco) minutos. Em seguida, retiravam-se alíquotas que eram filtradas e analisadas a fim de se determinar a concentração de íons zinco residuais que permaneceram em solução após o processo de adsorção. Para isto, foi usado o espectrômetro de absorção atômica de chama modelo AA240, da marca Varian, carregado com a lâmpada específica para o metal em análise.

3. RESULTADO

3.1. Obtenção do Modelo

A análise da regressão realizada pelo software *Statistica* versão 7.0 resultou em uma equação polinomial de primeira ordem que traduz a relação da massa adsorvida em função da concentração do polímero e do pH. A Equação 1 representa o modelo matemático empírico e codificado encontrado a partir de regressões lineares dos dados experimentais.

$$m_{ads} = 0,8807 - 0,0696x_1 - 0,0186x_2 + 0,0081x_1x_2 \quad (1)$$

O valor do teste $F_{\text{calculado}}$ (F_{cal}) foi comparado ao valor do teste F_{tabelado} (F_{tab}) para a distribuição de F a 95% de nível de confiança com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar na Tabela 3, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança pois mostrou F_{cal} superior ao F_{tab} com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9987, evidenciando que o modelo explicou acima de 99,8% da variação dos dados experimentais.

Tabela 3 – ANOVA (teste F)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$	Significância
Regressão	0,042113	3	0,01403	1002,14	152,07	Modelo significativo
Resíduos	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
Total	0,042168	7	-	-	-	-

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9987$; $F_{3,4} = 6,59$

Sendo SQ a soma quadrática, GL os graus de liberdade e MQ a média quadrática.

3.2. Otimização pela Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma ferramenta de estatística e métodos matemáticos útil para modelagem e análise de problemas de engenharia. Ela foi utilizada com o objetivo principal de otimizar a massa adsorvida que é influenciada pela concentração do polímero e pelo pH do meio. A superfície de resposta, gerada para a massa adsorvida nas condições experimentais aqui estudadas, está mostrada na Figura 1.

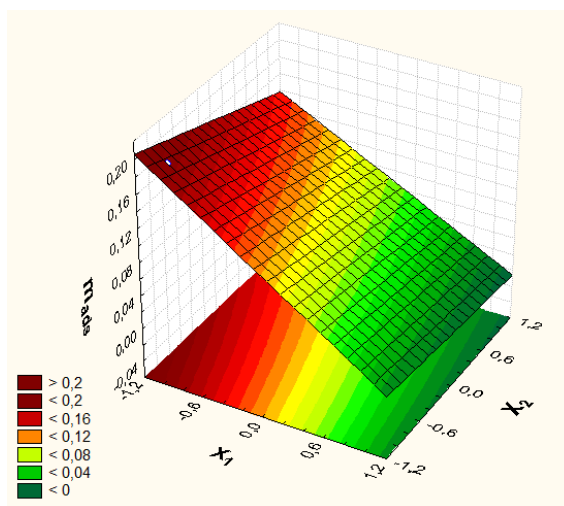


Figura 1. Superfície de resposta.

De acordo com a Figura 1, observa-se que existe uma região, representada pela região de vermelho mais intenso, em que o processo de adsorção é mais favorecido. Este local é onde a concentração de polímero e o pH da solução apresentam seus valores mais baixos. Baseando-se nela é possível afirmar que a otimização consiste em utilizar baixas concentrações de polímeros e pH na faixa de 4,3 (referente ao nível -1, conforme visto na Tabela 1). Tal efeito pode ser explicado pela maior interação entre a molécula do polímero e os íons metálicos, em oposição quando houve a elevação do pH para 9,3.

O Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 2, apresenta os efeitos das variáveis analisadas. Todas as variáveis apresentam significância acima de 0,05.

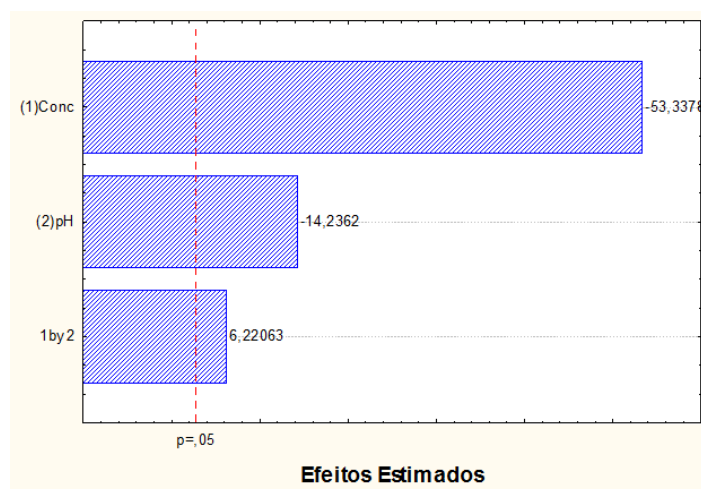


Figura 2. Diagrama de Pareto

Conforme visto na Figura 2, ao nível de 95% de confiança ($p = 0,05$), demarcado pela linha vermelha, tanto a concentração quanto o pH possuem efeitos negativos em relação à resposta, sendo ambos inversamente proporcional à massa dissolvida, como mostrado pelo sinal negativo na Equação 1 do modelo. Ou seja, para se obter valores elevados de massa adsorvida deve-se trabalhar em pH baixo (4,3) e concentração inferior a 100 ppm.

3.3. Validação do Modelo

A Figura 3 relaciona os valores reais (obtidos experimentalmente) e os valores preditos pelo modelo.

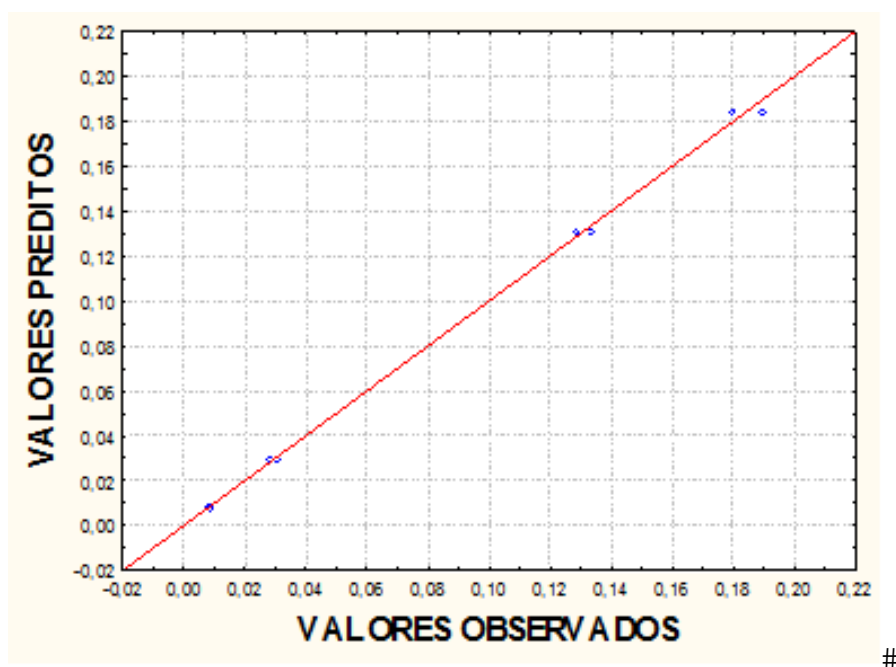


Figura 3. Valores reais *versus* valores preditos

Conforme pode ser verificado na Figura 3, há uma boa concordância entre os valores apresentados.

Após a realização do planejamento experimental para a obtenção do modelo, o mesmo foi validado a partir da utilização da Equação 1 para a obtenção da massa adsorvida calculada. A fim de se estabelecer o desvio entre os valores reais (obtidos experimentalmente) e os valores calculados pelo modelo, as condições experimentais foram substituídas na Equação 1 e a massa adsorvida foi então calculada, como visto na Tabela 4. Pode-se verificar um desvio máximo de aproximadamente 3%, que é considerado satisfatório dentro do limite de 95% de confiança estabelecido no planejamento experimental.

Tabela 4 – Massa adsorvida obtida experimentalmente e massa calculada

Valores Codificados				
Concentração	pH	Massa adsorvida	Massa adsorvida calculada	Desvio (%)
1	1	0,0078	0,0079	1,96
-1	1	0,1290	0,1310	1,52
1	-1	0,0298	0,0289	3,05
-1	-1	0,1892	0,1844	2,57
1	1	0,0081	0,0079	1,98
-1	1	0,1330	0,1310	1,52
1	-1	0,0280	0,0289	3,05
-1	-1	0,1797	0,1844	2,57

4. CONCLUSÃO

O planejamento fatorial 2^2 foi útil na previsão do comportamento da remoção de Zn^{2+} de efluente aquoso. Pode-se com isso comprovar que tanto o pH como a variação da concentração do polímero têm forte influência na eficiência da massa adsorvida. O modelo matemático proposto conseguiu prever o valor da massa adsorvida com um desvio máximo de 3%, o que torna o modelo viável. A análise da superfície de resposta possibilitou otimizar o processo através da utilização de concentração abaixo de 100 ppm correspondente ao nível zero do planejamento e pH 4,3.

5. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à CAPES, pela bolsa, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela infraestrutura de laboratórios utilizada no desenvolvimento desta pesquisa, ao corpo técnico e à equipe (professores e estudantes) de trabalho.

6. REFERÊNCIAS

CONAMA. Resolução nº 357, de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasília.

NUNES, Aquiles Filgueira. **Utilização de Polímeros à Base de Acrilamida na Remoção de Cobre de Meio Aquoso.** 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2012.

SILVA, Wanessa Paulino Neves. **Estudo dos parâmetros de extração de fenol de efluentes aquosos por um tensoativo não iônico**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

VERMA, Shiv Kumar; KHANDEGAR, Vinita; SAROHA, Anil. K.. Removal of Chromium from Electroplating Industry Effluent Using Electrocoagulation. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 17, n. 2, p.146-152, abr. 2013.

WANG, Xilong; SATO, T.; XING, Baoshan; TAO, S.. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the Total Environment**, v. 350, n. 1, p.28-37, nov. 2005.

ZHUANG, Ping; MCBRIDE, Murray B.; XIA, Hanping; LI, Ningyu; LI, Zhian. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 5, p.1551-1561, fev. 2009.