

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ADSORÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} PELA ARGILA CHOCOLATE B (NATURAL E MODIFICADA) AVALIANDO OS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL E pH EM SISTEMA DE BANHO FINITO

J. D. MOTA¹, R. S. S CUNHA² e M. G. F. RODRIGUES³

^{1,2,3} Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: joseanemota2006@hotmail.com

RESUMO – O objetivo inicial deste trabalho foi estudar os efeitos da concentração inicial (C_i) e pH na remoção de íons chumbo pela argila chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C em sistema de banho finito. Foi adotado um planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais, totalizando sete ensaios, em que foi avaliada a resposta percentual de remoção (%Rem) sobre o pH e C_i . A argila chocolate B (natural e modificada) foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e adsorção física de nitrogênio. Observou-se por meio dos resultados de caracterizações que a argila chocolate B é pertencente ao grupo das esmectitas e que ocorreram modificações na estrutura desta quando modificada termicamente. Os efeitos das variáveis C_i , pH e interação foram significativos sobre a resposta %Rem para a argila natural, enquanto que apenas o pH teve efeito sobre a argila modificada.

1. INTRODUÇÃO

As crescentes demandas industriais e tecnológicas têm ocasionado para a sociedade grandes mudanças ambientais, com geração de elevadas quantidades de lixo poluentes. Assim, o desenvolvimento de pesquisas neste sentido vem ganhando cada vez mais espaço, na tentativa de se obter novas formas de minimização desses impactos ambientais provocados por diversas formas de poluição. Por isso as legislações vigentes também estão cada vez mais atentas às várias maneiras de proteção dos ecossistemas.

Os metais pesados estão em destaque entre os poluentes mais importantes de mananciais e água tratada e são considerados um grave problema de saúde pública. Os efluentes industriais constituem a principal fonte de poluição por metais pesados (Demirbas, 2008). São conhecidos por sua toxicidade, seu vasto emprego e sua importância, alguns desses metais pesados: níquel, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, cádmio, zinco, antimônio.

Geralmente, na remoção de metais pesados de águas contaminadas e efluentes industriais, os métodos mais empregados incluem a precipitação química, separação por membranas, troca iônica e adsorção. No entanto, diferentemente dos demais métodos, a adsorção se sobressai dos demais, devido à sua eficiência em empregar diversos adsorventes, principalmente pelo baixo custo dos materiais utilizados neste processo.

Segundo Abreu (1973) as argilas esmectíticas possuem um alto potencial de adsorção, como também a possibilidade de ativação quando submetida a processos que promovam melhorias de suas propriedades. As esmectitas são largamente usadas numa gama de aplicações devido a sua

capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção.

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de metais pesados (Rodrigues, 2003; Lima et al., 2011; Patrício, 2012; Mota 2013), foi realizado para caracterizar a argila Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e adsorção física de nitrogênio, visando sua utilização como adsorvente no processo de remoção de chumbo por meio de ensaios de banho finito. Foi realizado um planejamento experimental fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos analisando-se os fatores pH (3, 4 e 5) e concentração inicial de metal (10, 30 e 50). Assim, com o objetivo de verificar se existem efeitos significativos sobre a resposta percentual de remoção (%Rem) foi realizada a Análise de Variância (ANOVA).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada neste trabalho foi a argila Chocolate B do grupo das esmectitas, fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB. A mesma foi submetida a modificação térmica a 500°C em forno mufla por 24 horas e em seguida caracterizada (natural e modificada) pelos seguintes métodos: difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e adsorção física de nitrogênio (método BET).

2.1 Caracterização

Difração de raios X (DRX): Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5° a 50°.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC): A capacidade de troca de cátions foi realizada por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, de acordo com Mota (2013).

Adsorção Física de Nitrogênio (método BET): Na obtenção das isotermas de adsorção de N_2 a -196°C para argila Chocolate B utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics, onde a amostra inicialmente foi pesada e levada à secagem a 300°C por 24 horas sob vácuo. Logo após, a amostra foi novamente pesada e assim iniciou-se a análise, para a obtenção de isotermas de adsorção de N_2 a -196°C (77K), em diferentes pressões parciais de N_2 .

2.2 Planejamento experimental e ensaios de banho finito

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0 (Minitab, 2006).

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. E os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 mg. L⁻¹) e pH (3, 4 e 5).

A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 (Montgomery; Runger, 2003).

As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir do reagente nitrato de chumbo $[Pb(NO_3)_2]$, nas seguintes concentrações: 10, 30 e 50 $mg.L^{-1}$. Para ajustar o pH das soluções para os respectivos valores estabelecidos (3, 4 e 5), foram utilizadas soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). Os ensaios de banho finito foram realizados seguindo a metodologia encontrada em Mota (2013).

2.3 Análise estatística (Valor p e Análise de Variância)

Com o objetivo de verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, foi realizada a Análise de Variância (*Analysis of Variance – ANOVA*). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de significância (Montgomery; Runger, 2003).

Para analisar a regressão significativa, faz-se necessário a realização do Teste p, que é um fator importante para observar o ajuste do modelo e testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Se verificarmos que o valor calculado de p é menor ou igual a 0,05 tem-se evidências estatísticas suficientes para acreditar na existência de uma correlação entre as variáveis dependentes e as variáveis independentes. Caso o valor calculado de p seja superior a 0,05, isso significa, que não existe correlação entre as variáveis dependentes e as variáveis independentes (Sousa, 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de Raios X das argilas Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C.

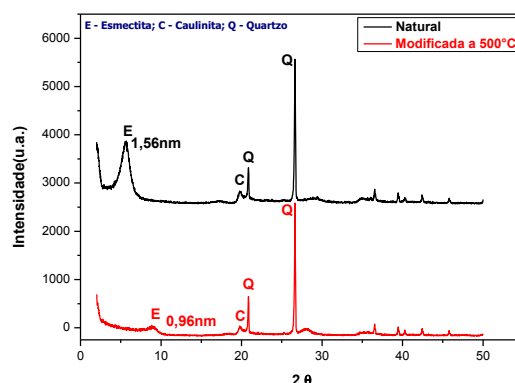


Figura 1— Difratogramas de Raios X das argilas Chocolate B: natural e modificada termicamente a 500°C.

Os difratogramas das argilas Chocolate B natural e modificada termicamente a 500 °C apresentaram os picos característicos de uma argila esmectítica, tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda a caulinita e quartzo (Sousa Santos, 1992). Em que a argila Chocolate B natural apresentou picos mais intensos. A predominância de quartzo é apresentada como impureza com picos mais intensos comparados com as outras reflexões, confirmando a quantidade considerável de sílica na argila Chocolate B (Wang; Ariyanto, 2007).

Dessa maneira, são visíveis as transformações estruturais ocorridas para a argila modificada termicamente a 500 °C. Verifica-se que o processo de ativação térmica provocou uma diminuição na intensidade do pico característico da esmectita e mantiveram-se os picos referentes aos argilominerais caulinita e o quartzo. Este comportamento pode ser explicado por uma reorganização da estrutura da argila e está em concordância com a literatura (Vilar, 2007).

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de 76 meq/ 100 g para argila Chocolate B natural, valor esse dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C encontrou-se um valor de 52 meq/100 g de argila. Observa-se uma redução na CTC da argila Chocolate B após a ativação térmica. O valor da capacidade de troca catiônica para a argila chocolate B natural está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila (Sousa Santos, 1992).

As propriedades texturais obtidas por adsorção de N₂ das argilas chocolate B, natural e ativada termicamente a 500°C são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades texturais das argilas Chocolate B natural modificada termicamente a 500°C.

Argila	S _{BET} (m ² /g)	V _{Ptotal} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	D _p (nm)
Natural	82	0,077	0,012	0,056	3,74
Modificada	59	0,055	0,010	0,039	3,74

S_{BET} (Área superficial específica); V_{Ptotal} (volume total de poros); V_{micro} (volume de microporo); V_{meso} (volume de mesoporo); D_p (diâmetro de poro).

Os valores obtidos de área superficial específica e volume total de poros para argila Chocolate B natural foram 82 m²/g e 0,077 cm³/g, respectivamente. Os valores obtidos para área superficial específica e volume total de poros para argila Chocolate B ativada termicamente 500 °C foram 59 m²/g e 0,055 cm³/g, respectivamente. Ambos, a área e o volume total diminuíram significativamente. Este comportamento está de acordo com a literatura (Onal, 2007).

A área superficial também influencia na capacidade de troca iônica do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, consequentemente, maior a capacidade de troca iônica do mesmo (Tagliaferro et al., 2011).

De acordo com Cases et al., 1992, a mesoporosidade na esmectita é atribuída a associações interpartículas, enquanto que a microporosidade é devida ao empilhamento irregular de camadas de diferentes dimensões laterais dentro de uma partícula. Na desidratação, a água é primeiramente perdida a partir de superfícies exteriores e mesoporos. À medida que a pressão de vapor diminui o estado de hidratação dos espaços intercamada muda gradualmente.

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as isotermas de adsorção de N₂ para a argila Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C.

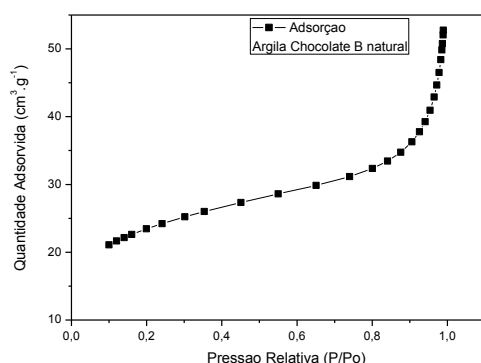


Figura 2 – Isoterma de adsorção de N₂ a -196 °C da argila Chocolate B natural.

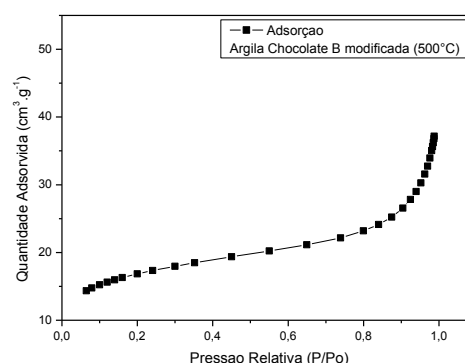


Figura 3 – Isoterma de adsorção de N₂ a -196 °C da argila Chocolate B modificada termicamente a 500 °C.

As isotermas apresentadas nas Figuras 2 e 3 apresentam são isotermas clássicas de uma adsorção, classificada como tipo II, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (Rhutven, 1984).

Comparando as duas isotermas de adsorção é possível perceber que ocorreu uma maior quantidade de N₂ adsorvido para a argila Chocolate B natural. Para pressões relativas entre 0,4 e 0,95 (região de mesoporos) a quantidade de N₂ adsorvida é menor para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C, quando comparada com a argila chocolate B natural, isso acontece possivelmente, pelo fato do valor de mesoporos da argila Chocolate B natural ser superior ao da argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C, fator que pode ser evidenciado pela Tabela 1.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de porcentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C, na remoção dos íons chumbo (Pb²⁺).

Tabela 2 – Resultados obtidos do planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para a argila Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C na remoção de Pb²⁺.

Ensaio	C _i (mg.L ⁻¹)	pH	% Rem _{Nat.}	% Rem _{Mod.}
1	10	3	88,53	60,02
2	50	3	98,61	60,29
3	10	5	97,99	98,83
4	50	5	99,44	97,64
5	30	4	98,52	88,46
6	30	4	97,71	90,30
7	30	4	98,24	84,70

De acordo com a análise do teor de chumbo, o máximo percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) pela argila chocolate B natural foi no ensaio 4, com valor de 99,44% e 3,36 mg de metal por g de argila para uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ e pH 5.

Pela Tabela 2, quando comparada com a argila chocolate B natural é possível verificar que para argila chocolate B modificada termicamente a 500°C ocorreu um pequeno decréscimo no teor de chumbo removido (98,83%), assim também como as condições de C_i (10mg.L⁻¹). No entanto, a capacidade de remoção foi duas vezes maior (6,79 mg de metal por g de argila) que o resultado encontrado para a argila natural. Isso significa que nestas condições (C_i= 50mg.L⁻¹ e pH=5) a argila chocolate B quando modificada, tem a sua capacidade de remoção de chumbo elevada.

Observa-se de maneira geral, que os melhores resultados de percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) foram com os experimentos com valor de pH igual a 5. Nessa faixa de pH (3 – 5) os efeitos de precipitação de metais em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dar potencialmente por adsorção (Kaya; Ören, 2005).

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise de variância para as respostas de percentual de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B natural com o metal chumbo.

Tabela 3 – Análise de variância para a resposta %Rem na remoção de chumbo pela argila Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C.

Natural					Modificada				
% Rem (R ² = 98,81%); R ² _{máx.} = 99,60%					% Rem (R ² = 96,93%); R ² _{máx.} = 98,98%				
FONTE	GL	SQ	QM	VALOR P	FONTE	GL	SQ	QM	VALOR P
Regressão	4	85,28	21,32	0,008	Efeito Principal	2	1450,30	725,15	0,011
C _i	1	33,23	33,23	0,005	C _i	1	0,21	0,21	0,887
pH	1	26,47	26,47	0,006	Ph	1	1450,09	1450,09	0,006
C _i x C _i	1	6,95	18,61	0,023	Interação (pH x C _i)	1	0,53	0,53	0,822
C _i x pH	1	18,62	18,62	0,009	Curvatura	1	127,53	127,53	0,058
Erro	2	0,34	0,17	-	Erro	2	16,29	8,15	-

Na análise de variância do percentual de remoção utilizando argila Chocolate B natural, verifica-se efeito significativo dos efeitos principais concentração inicial ($p = 0,005 \leq 0,05$; efeito significativo) e pH ($P = 0,006 \leq 0,05$ efeito significativo) e da interação ($p = 0,009 \leq 0,05$). Pelo teste do valor p a regressão é significativa com nível de confiança de 95%. Observa-se também que o quadrado da concentração apresenta significância com $p = 0,023 \leq 0,05$. Pelo coeficiente de determinação explicável (R²), 98,81% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Por meio da Tabela 3 é possível observar a análise de variância do percentual de remoção utilizando argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C no sistema contendo chumbo. Verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal ($p = 0,011 \leq 0,05$). Pelo teste do valor p a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança. A interação apresentou valor de p maior que 0,05 ($p = 0,822 > 0,05$), ou seja, a interação entre os fatores não tem significância sobre o % Rem.

Pelo coeficiente de determinação explicável (R²), 96,93% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

As Equações 1 e 2 expressam os modelos obtidos para a porcentagem de remoção de chumbo pela argila Chocolate B natural e modificada termicamente, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = 66,07 + 0,878C_i + 5,81pH - 0,005C_i^2 - 0,108C_i \times pH \quad (1)$$

$$\% \text{ Rem} = 1,19 + 19,59pH \quad (2)$$

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou para o percentual de remoção de chumbo (Equação 1) em função das variáveis independentes: concentração e pH. Este modelo apresentado explica 98,81% do comportamento referente aos fatores analisados (pH x C_i) para a resposta %Rem, sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,60 %. É possível ainda verificar para o modelo contendo a resposta %Rem para a argila modificada que existe uma forte significância do pH sobre a resposta percentual de remoção (% Rem). Enquanto que essa significância não existe para os efeitos principais e a C_i.

As Figuras 4 e 5 apresentam o diagrama de Pareto para as argilas natural e modificada, respectivamente, sobre a resposta percentual de remoção (% Rem).

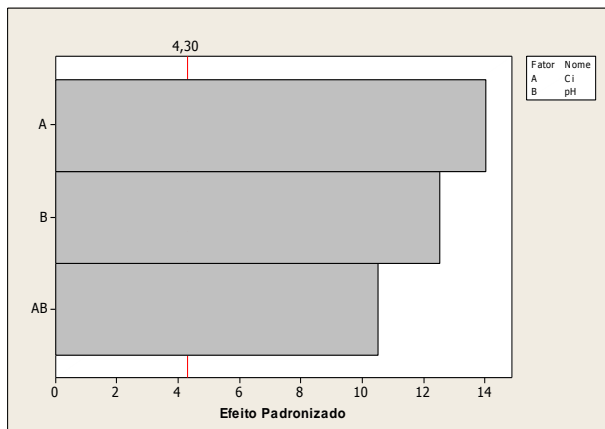


Figura 4 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema chumbo/argila Chocolate B natural.

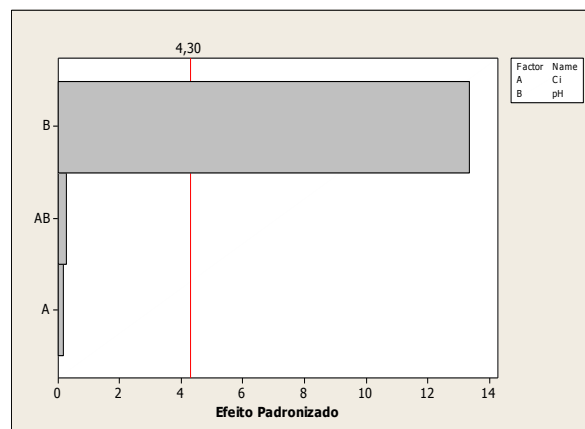


Figura 5 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema chumbo/argila Chocolate B modificada.

Observando o diagrama de Pareto para a argila chocolate B natural é possível perceber que os fatores concentração inicial e pH, assim como a interação entre esses foram significativos sobre a resposta %Rem. Enquanto que houve significância apenas para o pH na resposta %Rem com a argila modificada termicamente a 500°C.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados de caracterização obtidos para a argila chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C pôde-se perceber que após a ativação térmica da argila, ocorreu mudanças nas propriedades estruturais e texturais, evidenciadas por DRX, CTC e Adsorção física de N₂. A análise de difração de raios X confirmou que a argila Chocolate B é formada basicamente pelo argilomineral esmectita, possuindo ainda a caulinita e quartzo.

As argilas utilizadas na remoção de chumbo (natural e modificada) apresentaram comportamentos similares, com maiores valores de adsorção na maior concentração (50 mg/L) e maior pH (5) para a argila natural e C_i igual a 10 mg/L para a argila modificada.

Nos ensaios de banho finito, observa-se que a argila chocolate B natural apresentou valores de remoção de chumbo superiores a argila chocolate B modificada termicamente 500 °C, confirmando que a argila Chocolate B natural, possui uma alta afinidade com o metal chumbo, chegando a uma remoção de quase 100%.

A análise de variância, demonstrou que o fator pH possui maior significância na resposta percentual de remoção (%Rem), tanto para a argila chocolate B natural como modificada termicamente, enquanto os fatores concentração inicial e interação entre eles, têm significância sobre o %Rem apenas na argila chocolate B natural. Assim, pode-se sugerir que a argila Chocolate B natural e modificada apresentaram-se promissoras como adsorventes para utilização em tratamento de efluentes na remoção de chumbo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelas bolsas concedidas e a Bentonisa pelo fornecimento da argila.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. Edgard Blücher Ltda, Ed. v.1 p 324. São Paulo, 1973.
- CASES, J. M.; BEREND, I.; BESSON, G.; FRANC- OIS, M.; URIOT, J. P.; THOMAS, F.; POIRIER, J. E. Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonite. The sodium-exchanged form. *Langmuir* v. 8, p. 2730 – 2739, 1992.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.*, v.157, p. 220 – 229, 2008.
- KAYA, A.; ÖREN, A. H.; ADSORPTION OF ZINC AQUEOUS SOLUTIONS TO BENTONITE. *J. Hazard. Mater.* v.125, p.183-189, 2005.
- LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.
- MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. 2ª ed.; LTC Editora; São Paulo, 2003.
- MOTA, J. D. Modificação e caracterização de argila esmectita Chocolate B visando seu uso no processo de tratamento de águas contaminadas por metais pesados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, 2013.
- ONAL, M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. *Appl. Clay Sci.*, v. 37, 1-2, p.74-80, 2007.
- PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2012.
- RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*. 49:146-150, 2003.
- RUTHVEN, D. M. Principals of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, 1984.
- SOUSA, L. J. Remoção de chumbo de efluentes sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande/PB, 2009.
- SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
- TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. Á.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*, v. 34, p. 101 – 105, 2011.
- VILAR, W. C. T. Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila chocolate. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- WANG, S.; ARIYANTO, E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* v.314 p.25–31, 2007.