

## ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ADSORÇÃO DO TEOR DE CHUMBO EM EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO ARGILA CHOCOBOFE

Elaine Lopes da Silva (1); José Vanderley do Nascimento Silva (1); Meiry Gláucia Freire Rodrigues (1)

(<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química).  
[ellay\\_lop@hotmail.com](mailto:ellay_lop@hotmail.com)

**RESUMO:** A remoção de íons metálicos tóxicos de poluentes de efluentes industriais vem se tornando uma preocupação constante devido os efeitos tóxicos que esses metais causam ao meio ambiente poluindo as águas e o solo. A proposta deste trabalho foi caracterizar e investigar o potencial da argila esmectita Chocobofo proveniente do estado da Paraíba, como adsorvente para a remoção de Chumbo em sistema de banho finito. A argila foi caracterizada por meio de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Um planejamento fatorial  $2^2$  foi conduzido com triplicata no ponto central em sistema de banho finito para determinar a percentagem de remoção (% $R_{em}$ ) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) da argila. Uma análise estatística dos resultados foi realizada. Valores entre 88,53 à 99,44% de percentagem de remoção e 0,44 à 3,36 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso da argila Chocobofo apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Chumbo ( $Pb^{2+}$ ).

**Palavras-chave:** argila, chumbo, remoção de metais, chocobofo.

### INTRODUÇÃO

A poluição ambiental causada pela disposição de metais pesados tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Os principais íons metálicos que têm recebido atenção especial no tratamento de efluentes industriais devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg) (1).

O termo metal pesado tem sido frequentemente utilizado como o nome de um grupo que inclui os metais e os metaloides que estariam relacionados com toxicidade e ecotoxicidade (2).

A poluição por chumbo é resultante de atividades industriais de diversos segmentos como tinturas e têxteis, indústrias de cerâmica e vidro, refino de petróleo, fabricação de baterias, operações de mineração e indústrias de tintas (3). Devido aos efeitos tóxicos dos íons  $Pb^{+2}$ , a sua retirada de águas e efluentes é importante em termos de proteção da saúde pública e meio ambiente. De acordo com a resolução do CONAMA n. 430 (4) o valor máximo permitido de Pb contido em qualquer fonte poluidora é de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

As principais técnicas utilizadas para redução da quantidade de íons de metais pesados em efluentes são a precipitação química, troca iônica (colunas e resinas), adsorção com carvão ativado, separação por membrana, osmose reversa e métodos eletrolíticos. Entretanto a aplicação desses métodos é limitada, pois envolvem altos custos de implantação e operação. Isso incentivou pesquisas exigindo tecnologias de baixo custo (5, 6,7).

As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados devido à grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de troca catiônica (8).

Diante do exposto este trabalho visa contribuir com estudos nesta área, cujo objetivo foi avaliar o desempenho da argila Chocobofo na remoção de chumbo em efluente sintético e realizar um estudo estatístico.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Utilizou-se uma amostra da argila natural Chocobofo proveniente do município de Boa-Vista/PB.

### ***Técnicas de Caracterização***

#### **Difração de Raios X (DRX)**

A amostra foi analisada na forma de pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ( $\lambda = 1,5418\text{Å}$ ), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em  $2\theta$ , tempo de exposição por passo de 1 s e numa faixa de ângulo  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $50^\circ$ .

#### **Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)**

As análises foram realizadas com pastilhas preparadas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s. As referidas amostras foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **Capacidade de troca de cátions (CTC)**

Para a determinação de capacidade de troca catiônica (CTC), a argila Chocobofo foi submetida ao procedimento de troca catiônica, através do método do acetato de amônio. Para determinação da CTC foi utilizado um equipamento de destilação Kjeldahl. O valor da CTC foi calculado através da equação 1:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Em que, CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/g); N é a normalidade do HCl = 0,1N; f é o fator de correção do ácido (f=1);  $V_{HCl}$  é o volume de HCl gasto na titulação (mL); M é a massa da amostra (g).

### *Planejamento Experimental*

Adotou-se o planejamento experimental fatorial ( $b^k + 3$  ptct), que possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. Com o objetivo de verificar a existência de efeito significativo entre os fatores: concentração inicial e pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 17.0. Realizou-se um planejamento fatorial  $2^2$  com 3 repetições no ponto central, como mostra a Tabela 1. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição de repetições no ponto central permite avaliar o erro experimental e não-linearidades (efeitos de curvatura) (9). A matriz de planejamento é apresentada na tabela 1, totalizando 7 experimentos.

**Tabela 1.** Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central ( $b^k + 3$  ptct).

Ensaio	Fator 1	Fator 2	$C_0$ (mg/L)	pH
1	-	-	10	3
2	+	-	50	3
3	-	+	10	5
4	+	+	50	5
5	0	0	30	4
6	0	0	30	4
7	0	0	30	4

### *Preparação dos Efluentes Sintéticos*

Foi preparada uma solução de nitrato de chumbo contendo uma concentração de 1500 mg/L de  $Pb^{2+}$  utilizando o sal nitrato de chumbo ( $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), tendo sido preparadas por diluição desta, as soluções nas concentrações definidas para os ensaios: 10,30 e 50 mg/L. Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em

contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial  $2^2$  com 3 experimentos no ponto central.

### ***Ensaio de Banho finito***

A capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) e a Percentagem de remoção ( $\%R_{em}$ ) do metal chumbo foram avaliadas por meio de ensaios em banho finito, utilizando a argila Chocobofo. Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo chumbo com concentrações de 10, 30 e 50 mg/L. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 e 5,0 e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 minutos observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário).

### ***Determinação do teor de metal***

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

A percentagem de remoção ( $\%R_{em}$ ), bem como a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram obtidas através das equações 2 e 3, respectivamente:

$$\% R_{em} = \left( \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que,  $\%R_{em}$  é a percentagem de zinco removido;  $C_o$  é a concentração inicial (mg/L);  $C_{eq}$  é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (3)$$

Em que,  $q_{eq}$  é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg /g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g);  $C_o$  = concentração inicial (mg/L);  $C_{eq}$  = concentração no equilíbrio (mg/L).

### ***Análise estatística dos Dados***

Para verificar se existem efeitos significativos entre a resposta média do tratamento foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem,

se os são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura a determinado nível de confiança.

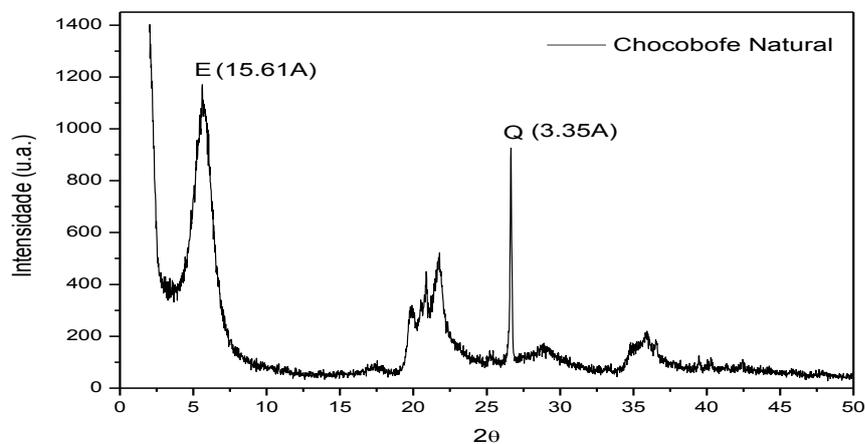
Pode-se encontrar um **valor p** para a estatística de teste, conforme critério de decisão: Se  $p \leq 0,05$  há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se  $p \geq 0,05$  não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de Raios X (DRX)

Analisando o difratograma da argila Chocobofe natural, apresentado na Figura 1, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distancia interplanar de  $15,61\text{\AA}$  ( $1,561\text{ nm}$ ) e  $3,35\text{\AA}$  ( $0,335\text{ nm}$ ) característico das argilas esmectitas (10).

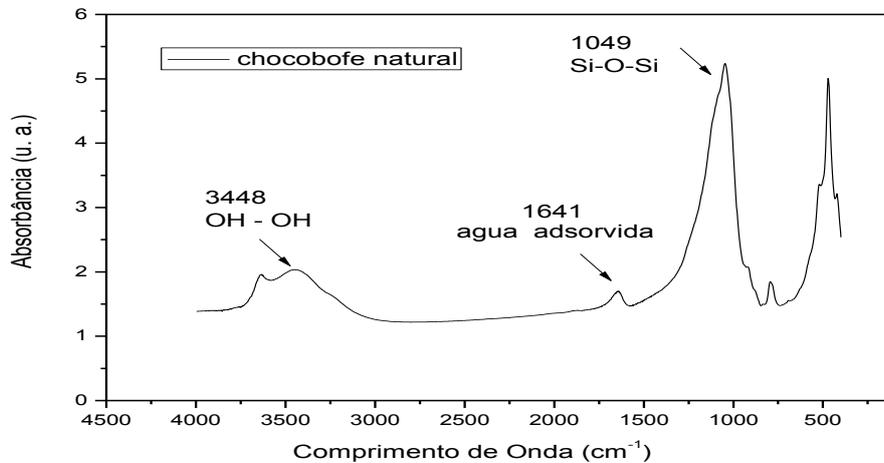
**Figura 1.** Difratograma da argila Chocobofe natural.



### Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Com base no espectro apresentado na Figuras 2 para a amostra na forma natural, apresenta bandas na região entre  $3750\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$ , às quais são atribuídas às vibrações do estiramento dos grupos hidroxilas referente a água adsorvida na estrutura do material. Bandas são observadas em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  relativas às vibrações dos grupos Si-O-Si das camadas tetraédricas de silicato, e bandas em torno de  $920\text{ cm}^{-1}$  relativas aos grupos Al-OH-Al das camadas octaédricas de alumina.

**Figura 2.** Infravermelho da argila Chocobofe.



### Capacidade de troca de cátions (CTC)

A determinação de CTC é muito útil para montmorilonitas e vermiculitas, para os demais grupos de argilominerais, isolados ou de mistura com minerais inertes não tem valores elucidativos apreciáveis porque não permite identificar univocamente o tipo de material presente. Os valores de CTC de argilas esmectitas relatados na literatura (10), encontram-se na faixa de 3 a 150 meq/100g. Valores altos de capacidade de troca catiônica, indicam que a argila apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas. Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de **66 meq/100g** para argila Chocobofe natural, valor esse dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita.

### Avaliação do potencial da Argila Chocobofe na remoção de chumbo (sistema de banho finito).

Os resultados obtidos no planejamento experimental para o sistema de remoção de chumbo em efluente líquido utilizando-se argila Chocobofe estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de chumbo, para a argila Chocobofo.

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH	% Rem	q <sub>eq</sub> (mg/g)
1	10	3	89,13	0,44
2	50	3	88,76	3,00
3	10	5	<b>99,26</b>	<b>3,36</b>
4	50	5	97,99	0,49
5	30	4	98,90	2,08
6	30	4	98,14	2,06
7	30	4	99,10	2,08

Analisando o comportamento do conjunto de dados expostos na tabela 2 verificou-se que a argila Chocobofo apresentou para o ensaio 3, os melhores resultados de remoção de chumbo, nas condições de concentração inicial 10 mg/L e pH 5, com capacidade de remoção atingindo 3,36 mg de metal removido/g de argila e percentagem de remoção 99,26%.

Quanto mais ácida for a solução maior a competição entre os íons H<sup>+</sup> e os íons dos metais de transição a ser adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção (11). Em pH superior a 7, há uma precipitação do metal na forma de hidróxido de chumbo, o que aumenta a percentagem de remoção (12). No entanto, na faixa de pH entre (3-5), os efeitos da precipitação do metal (Pb<sup>2+</sup>) em forma de hidróxidos são reduzidos, e a avaliação da percentagem e capacidade de remoção leva em consideração apenas a adsorção (13).

Os resultados são explicados pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila esmectítica pelo metal chumbo, que apresenta uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da montmorilonita, a afinidade segue a seguinte seqüência: Ca<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> (14).

### **Análise estatística sobre as respostas Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de remoção (q<sub>eq</sub>) do metal chumbo**

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da análise de variância - ANOVA, para as respostas Percentagem de Remoção e Capacidade de Remoção do metal chumbo por meio da argila Chocobofo.

**Tabela 3** - Análise de variância para as respostas %Rem e  $q_{eq}$  na remoção de Chumbo pela argila Chocobofoe.

CHUMBO (Pb2+)					CHUMBO (Pb2+)				
%Rem					$q_{eq}$				
Resposta 1: ( $R^2_{MÁX} = 99,62\%$ ; $R^2 = 98,87\%$ )					Resposta 2: ( $R^2_{MÁX} = 100\%$ ; $R^2 = 99,99\%$ )				
G					G				
Fonte	L	SQ	QM	Valor-P	Fonte	L	SQ	QM	Valor-P
Efeitos					Efeitos				
Principais	2	94,375	47,187	0,005	Principais	2	7,397	3,699	0,004
$C_0$	1	0,672	0,627	0,247	$C_0$	1	7,358	7,358	0,006
pH	1	93,702	93,702	0,003	pH	1	0,398	0,398	0,003
Interações					Interações				
( $C_0 \times pH$ )	1	0,203	0,202	0,468	( $C_0 \times pH$ )	1	0,0242	0,0242	0,000
Curvatura	1	41,637	41,637	0,006	Curvatura	1	0,1087	0,1368	0,001
Erro Puro	2	0,513	0,2565	-	Erro Puro	2	0,00022	0,00011	-
Total	6	136,728	-	-	Total	6	7,531	-	-

Verificou-se que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade ( $P < 0,05$ ) para o fator principal pH. No entanto em relação à concentração inicial e interações entre os dois fatores ( $C_0 \times pH$ ), observa-se que não houve significância, pois o valor  $p > 0,05$ . Portanto o fator que mais influenciou nos resultados referentes à percentagem de remoção de chumbo foi a variável pH.

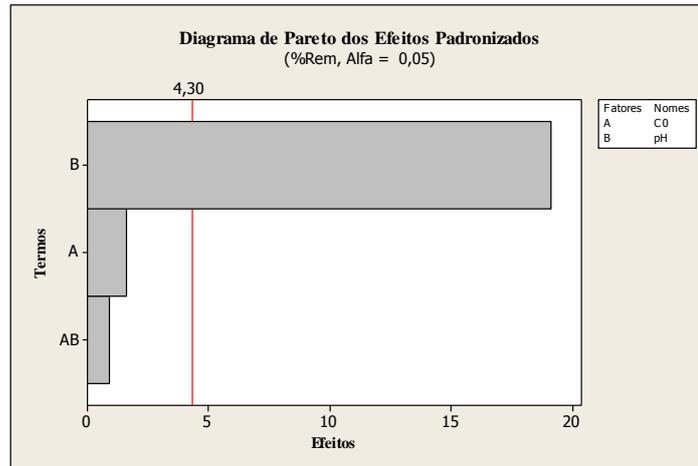
O modelo obtido para a percentagem de remoção de chumbo (% Rem) encontra-se descrito na equação 4.

$$\% Rem = 98,713 + 4,840xpH \quad (4)$$

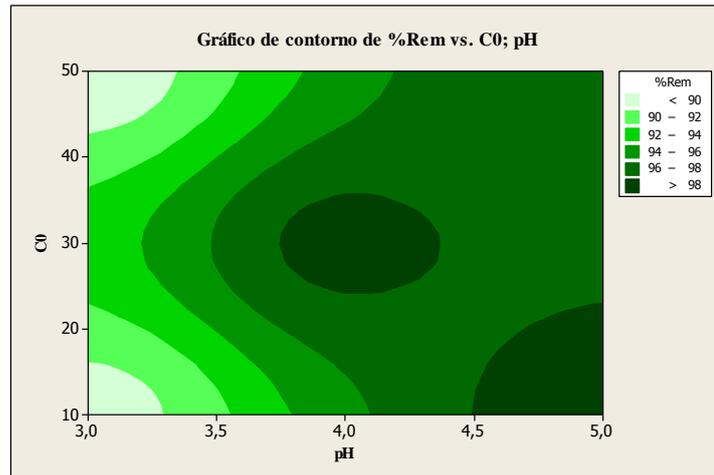
O modelo consegue explicar 98,87% da variabilidade dos dados ( $R^2 = 98,87\%$ ), enquanto que o máximo explicável foi 99,62% ( $R^2_{máx} = 99,62\%$ ).

Nas Figuras 1, 2 e 3 apresentam-se gráficos referentes ao Diagrama de Pareto, Superfície de contorno e Superfície de resposta, respectivamente, para a variável resposta %Rem.

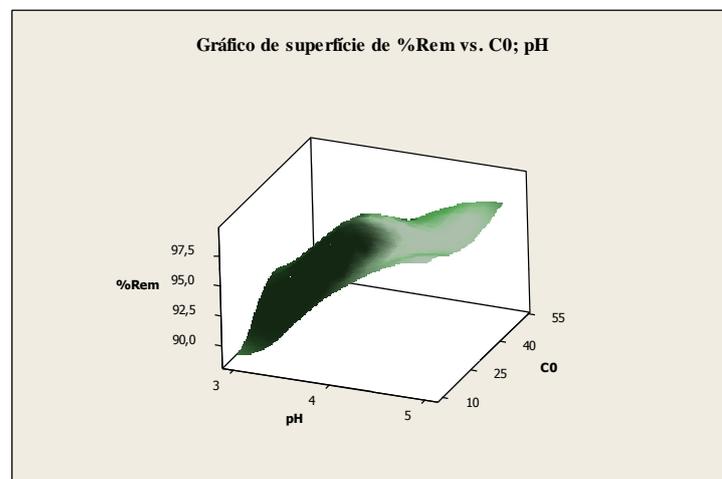
**Figura 3.** Diagrama de Pareto para resposta % Rem.



**Figura 4.** Superfície de contorno para %Rem versus Concentração inicial e pH.



**Figura 5.** Superfície de contorno para %Rem versus Concentração inicial e pH.



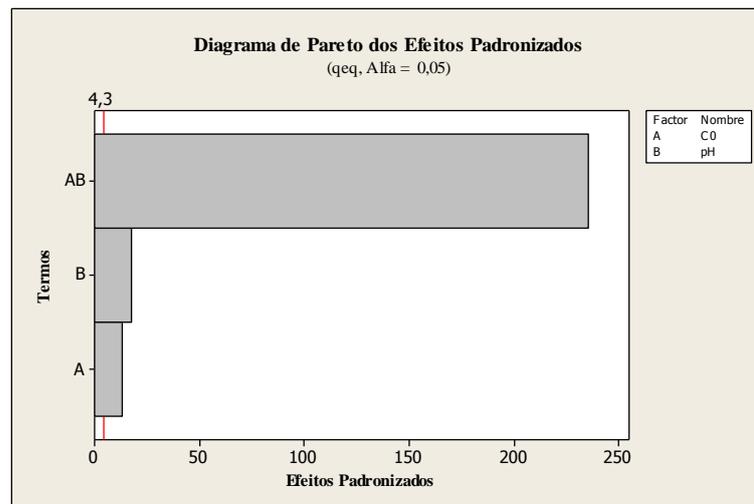
Observa-se, também na Tabela 3 para a capacidade de remoção influências significativas ao nível de 5 % de probabilidade (valor  $P < 0,05$ ), para os fatores pH, curvatura ( $C_0 \times C_0$ ) e interação entre os fatores ( $C_0 \times \text{pH}$ ). No entanto para o fator concentração inicial ( $C_0$ ) não houve significância.

A equação 5 representa o modelo obtido para a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ), que explica 99,99 % do comportamento referente aos fatores analisados ( $R^2 = 99,99 \%$ ), obtendo um valor máximo explicável dos dados de 100%.

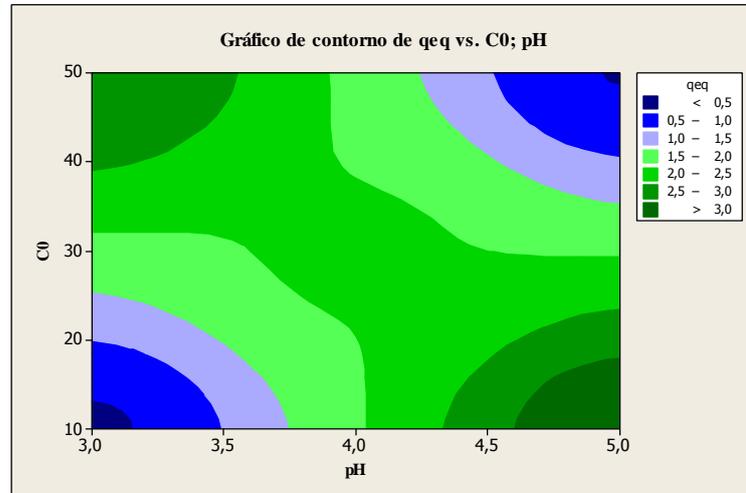
$$q_{eq} = 2,073 + 0,103pH + 0,251C_0 \times C_0 + 1,3575C_0 \times pH \quad (5)$$

Nas Figuras 4, 5 e 6 apresentam-se gráficos referentes ao Diagrama de Pareto, Superfície de contorno e Superfície de resposta, respectivamente, para a variável resposta  $q_{eq}$ .

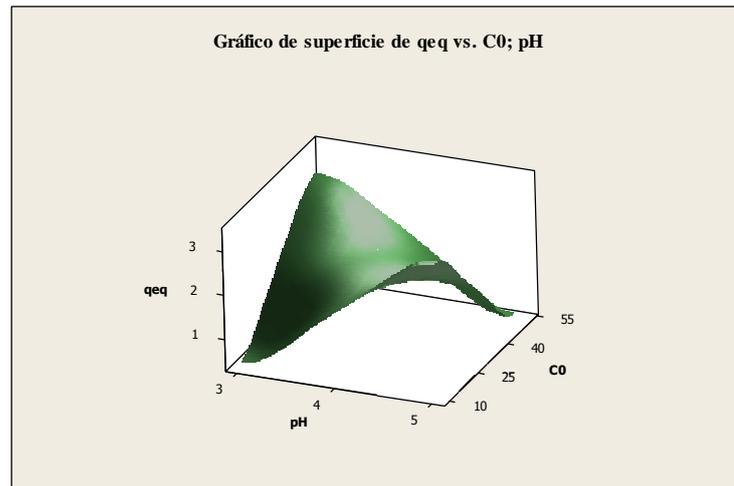
**Figura 6.** Diagrama de Pareto para resposta  $q_{eq}$ .



**Figura 7.** Superfície de contorno para  $q_{eq}$  versus Concentração inicial e pH.



**Figura 8.** Superfície de contorno para  $q_{eq}$  versus Concentração inicial e pH.



## CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização realizadas (DRX, IV e CTC) evidenciaram que a argila Chocobofofe pertence ao grupo das esmectitas. Os resultados obtidos a partir dos testes em banho finito determinaram percentuais de remoção do metal chumbo (%Rem) tão elevados quanto 99,26% e capacidade de remoção no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) de até 3,36 mg/g, indicando que esta argila em estudo é uma alternativa significativamente eficaz no processo de remoção de metais. Através da análise estatística realizada ficou comprovado que, o fator pH apresenta influência sobre as respostas: percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ). Entretanto, verificou-se influência dos fatores concentração inicial e a interação entre os dois fatores apenas na resposta capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas e a Petrobras pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. FU, F.; WANG, Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.
2. WANG, X. "Heavy Metals in Urban Soils of Xuzhou, China: Spatial Distribution and Correlation to Specific Magnetic Susceptibility," *International Journal of Geosciences*, Vol. 4 No. 2, 2013, pp. 309-316.
3. GARCÍA-LESTÓN J.; MÉNDEZ J.; PÁSARO E.; LAFFON B. Genotoxic effects of Lead: An updated review. *Environment International*, v. 36, p. 623-636, 2010.
4. SILVA, J. V. N; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M.G.F. Adsorção de Cádmio em Sistema de Banho Finito usando argila esmectita. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra de Coqueiros-SE, 2015.
5. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N°. 430, de 13 de Maio de 2011. Publicação DOU. nº 92, de 16/05/2011, p. 89.
6. CUNHA, R.S.S.; MOTA, J.D.; RODRIGUES, M. G. F. Removal of Toxic Substance (Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) in Water Using Clay as Natural Smectite Bofe Adsorbent . *Journal Materials Science Forum*, p. 535-538, 2015.
7. VASCONCELOS, P. N. M. ; LIMA, W. S. ; SILVA, M. L. P. ; BRITO, A. L. F. ; LABORDE, H. M. ; RODRIGUES, M.G. F. Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 04, p. 510-519, 2013.
8. PATRÍCIO, A.C.L.; DA SILVA M.M.; LIMA W.S.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F.; Tratamento e caracterização de argilas (brasel e bentonita verde) visando o uso em testes de remoção de zinco de efluentes sintéticos. *Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Porto de Galinhas, PE, 2011.
9. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. São Paulo – SP, LTC Editora, 2ª Ed., 2003.
10. SOUZA-SANTOS P.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Edgard Blücher, Ed.; São Paulo, 1992.
11. INGKEZAKIS, V. J.; STYLIANOU, M. A.; GKANTZOU, D.; LOIZIDOU, M. D.; Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, v. 210, p. 248-256, 2007.
12. KAYA, A.; ÖREN, A. H.; Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *J. Hazard. Mater.*, v. 125, p. 183-189, 2005.
13. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. *Scientia Plena*, v. 8, 04990-1, 2012.
14. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, v.1, 2006.