

XII-043 - REMOÇÃO DE ÍONS Pb(II) A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO TALOS DE RICINUS COMMUNIS L. MODIFICADO EM LEITO FIXO: OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Carla Bastos Vidal⁽¹⁾

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)
Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Giselle Santiago Cabral Raulino

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre e Doutoranda em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Diego de Quadros Melo

Químico pela Universidade Estadual do Piauí (UFPI)

Mestre e Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professor efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Químico pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Doutor em química pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Titular da Universidade Federal do Ceará (UFC)

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Campus do Pici, Bloco 940 Pici, CEP 604519-70 - Fortaleza, CE - Brasil - 9518 - e-mail: carlab.vidal@gmail.com

RESUMO

Íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos e cancerígenos para os seres vivos, sua presença no ambiente aquático tem sido motivo de grande preocupação devido à sua toxicidade e natureza não biodegradável. A remoção desses íons metálicos tóxicos de água e efluentes industriais se faz extremamente necessário. O presente trabalho trata da remoção dos íons Pb(II) de soluções aquosas por meio de adsorção em leito fixo utilizando talos de mamoneira ativada. Um estudo de adsorção em leito fixo utilizando talos de mamoneira foi realizado, e a verificação da influência das variáveis foram avaliadas: fluxo do adsorvente (1, 2 e 3 mL min⁻¹), altura da coluna (5, 7 e 10 cm) e concentração inicial (100, 200, 300 mg L⁻¹) pelo planejamento de Box-Behnken. Este revelou que não há influência mútua entre as variáveis no intervalo estudado. As curvas de ruptura experimentais foram bem ajustadas ao modelo teórico de Thomas.

PALAVRAS-CHAVE: Metais tóxicos, planejamento experimental, leito fixo.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da tecnologia afeta de várias maneiras o mundo em que vivemos. Se por um lado somos beneficiados com bem-estar e comodidade, por outro causamos enormes problemas ambientais. Efluentes de diversas atividades seja ela industrial ou doméstica, são preocupantes fontes de poluição ambiental, por causa de seus elevados teores de substâncias tóxicas. Dentre as várias substâncias e/ou espécies tóxicas encontradas em recursos hídricos, os íons metálicos, principalmente os potencialmente tóxicos, merecem maior atenção por serem biocumulativos. A presença desses em excesso é uma ameaça à saúde pública, à fauna e à flora, devido muitos serem conhecidos pela natureza carcinogênica. Como mencionado anteriormente, o problema da contaminação por metais tóxicos no meio ambiente é sua biocumulação, ou seja, esses elementos não se degradam afetando toda a cadeia alimentar, atingido assim a sociedade como um todo. Deste modo, existe uma necessidade de remover esses metais dos ecossistemas em geral, principalmente o aquático. A respeito dos malefícios que podem ser causados pelos metais tóxicos, quando não evitado o contato com seres humanos, é possível perceber a importância de oferecer processos de remoção desses poluentes presentes em efluentes, os quais são, na maioria das vezes, despejados em rios, lagos, lagoas, etc. sem um tratamento adequado.

Entre os processos usados para remoção de íons metálicos provenientes de diversas fontes encontram-se métodos de precipitação química, filtração por membranas, troca iônica e processos de adsorção envolvendo vários materiais sólidos porosos (SOUSA NETO, et al., 2014), sendo este último um dos mais utilizados em escala industrial. O processo de adsorção utiliza tradicionalmente adsorventes, tanto de origem mineral, como zeólitas (VIDAL et al., 2013) e sílica (MELO et al., 2013) como de matéria orgânica, tal como carvão ativado, quitina e quitosana (BARROS et al., 2008).

Dos materiais supracitados, o carvão ativado tem sido largamente investigado como adsorvente para remoção de íons metálicos em matrizes aquosas. Entretanto, o uso generalizado do carvão ativado comercial às vezes é dificultado devido aos seus custos mais elevados. Numa tentativa de se baratear o processo, diversas alternativas têm sido propostas para o desenvolvimento de adsorventes com menores custos, empregando materiais alternativos que possam ser eficazes tanto quanto o carvão ativado. Uma classe de adsorventes de baixo custo que tem despertado atenção dos pesquisadores são os chamados materiais lignocelulósicos. Esses materiais são atraentes não só pelo baixo custo como também devido a sua grande disponibilidade. Além das potencialidades já mencionadas, uma contribuição adicional ao uso desses materiais como adsorbentes está relacionado, por exemplo, à eliminação de resíduos agrícolas contribuindo para a proteção ambiental e agregando, de certa forma, valor econômico ao resíduo. Nesse contexto, uma vez que em um processo de remoção e recuperação de íons metálicos tóxicos os adsorventes devem ser usados em vários ciclos contínuos de adsorção-dessorção, os materiais lignocelulósicos aparecem como candidatos potenciais para satisfazer esses critérios, devido principalmente ao seu baixo custo.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAL

Reagentes químicos de grau analítico e água ultrapura (Millipore Direct Q3 Water Purification System) foram utilizados para o preparo das soluções. Soluções estoques de Pb(II) (500 mg.L^{-1}) foram preparadas a partir do sal de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, São Paulo, Brasil), respectivamente. Soluções-tampão pH (5,5) foram preparadas a partir do sal acetato de sódio (Synth, 99%) e ácido acético glacial (Synth, 99,7%,). Os talos da mamoneira foram ativados com NaOH 15%, triturados e separados em granulometria de 60 Mesh.

CURVAS DE RUPTURA

Testes de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados utilizando uma coluna de polietileno com 30 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro interno. A coluna foi condicionada a pH adequado por eluição com solução-tampão de acetato. A vazão foi mensurada na saída da coluna de modo a obter condições de fluxo em estado estacionário (mL min^{-1}). A amostragem do efluente da coluna foi feita em intervalos de tempo específicos (4 min). Os experimentos foram continuados até que uma concentração constante dos metais estudados fosse obtida na saída da coluna

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISES ESTATÍSTICAS (COLUNA)

O planejamento experimental foi utilizado para avaliar fatores que afetam a eficiência na adsorção dos íons Pb(II). Os três fatores foram concentração inicial, altura do leito e fluxo de líquido, e foram estudados em três níveis codificados em uma série de 15 experimentos sendo 3 pontos centrais (Box, 1978). O Software Minitab Statistical (versão 16) foi utilizado para construção do planejamento e análise estatística dos resultados. Os resultados obtidos foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem. A análise de variância (ANOVA) foi realizada a um nível de significância de $p < 0,01$. O modelo ajustado aos dados experimentais pode ser descrito pela seguinte equação genérica:

$$q_M = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC + \beta_{11}A^2 + \beta_{22}B^2 + \beta_{33}C^2 \quad \text{Eq. 1}$$

em que q_M representa a resposta (capacidade de adsorção do metal em questão), β_0 é o termo de compensação, β_i , β_{ij} , β_{ii} são os coeficientes de regressão dos efeitos principais de primeira ordem, os efeitos de interação e os efeitos principais de segunda ordem, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do planejamento Box-Behnken para a otimização da remoção de Pb(II) usando talos da mamoneira como adsorvente em sistema de leito fixo são apresentados na Tabela 1. Os resultados da análise de variância (ANOVA) são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 - Fatores codificados e resultados da matriz do planejamento Box-Behnken

Código	Fator (unidade)	(-)	0	(+)
A	Fluxo da solução (mL min ⁻¹)	1	2	3
B	Altura do Leito (cm)	5	7,5	10
C	Concentração Inicial de Pb (mg L ⁻¹)	100	200	300
Exp.	Fatores Codificados			Resposta $q_{Pb(II)}$
	A	B	C	
1	-	-	0	16,81
2	+	-	0	8,10
3	-	+	0	16,78
4	+	+	0	10,32
5	-	0	-	14,12
6	+	0	-	8,78
7	-	0	+	23,99
8	+	0	+	19,08
9	0	-	-	8,23
10	0	+	-	12,64
11	0	-	+	18,61
12	0	+	+	24,53
13	0	0	0	23,22
14	0	0	0	23,21
15	0	0	0	23,16

Os resultados mostram que o modelo é significativo dentro de 99% de confiança. O modelo de segunda ordem para a capacidade de adsorção de íons Pb(II) em termos de fatores codificados é a seguinte:

$$q_{Pb} = 23,20 - 2,63A + 2,12B + 5,31C - 5,40A^2 - 5,89B^2 - 1,31C^2 \quad \text{Eq. 2}$$

$$(\pm 0,44) (\pm 0,30) (\pm 0,30) (\pm 0,27) (\pm 0,42) (\pm 0,42) (\pm 0,42)$$

em que A, B e C são os valores codificados das variáveis estudadas, fluxo da solução sintética pela coluna, altura do leito e concentração inicial de Pb(II), respectivamente. As superfícies de resposta estão apresentadas na Figura 1(a-c).

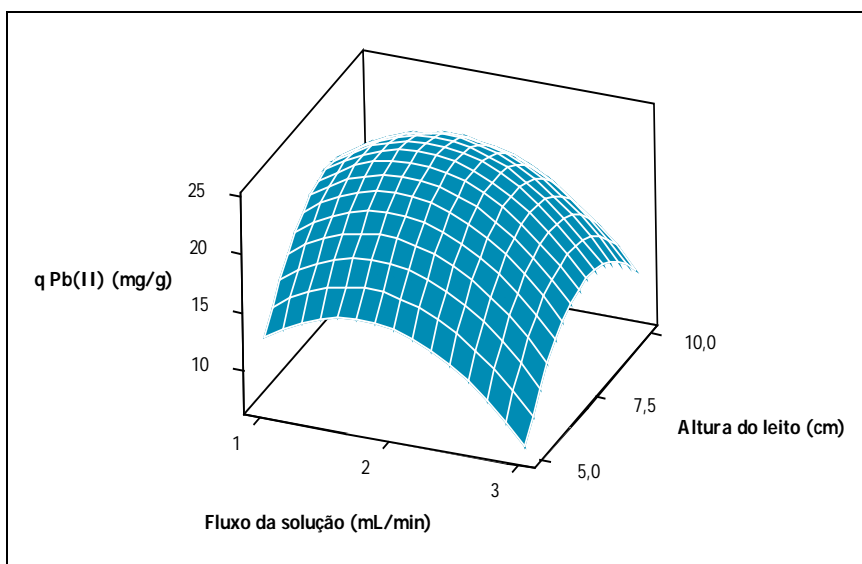
Tabela 2 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático

Fonte	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	P
Regressão	518,77	6	86,46		0,000
A	44,24	1	44,24		0,000
B	28,65	1	28,65		0,000
C	225,39	1	225,39		0,000
A ²	96,54	1	96,54		0,000
B ²	114,85	1	114,85		0,000
C ²	5,63	1	5,63		0,017
Falta de ajuste	4,10	5	0,82		0,001
Erro Puro	0,00	2	0,00		

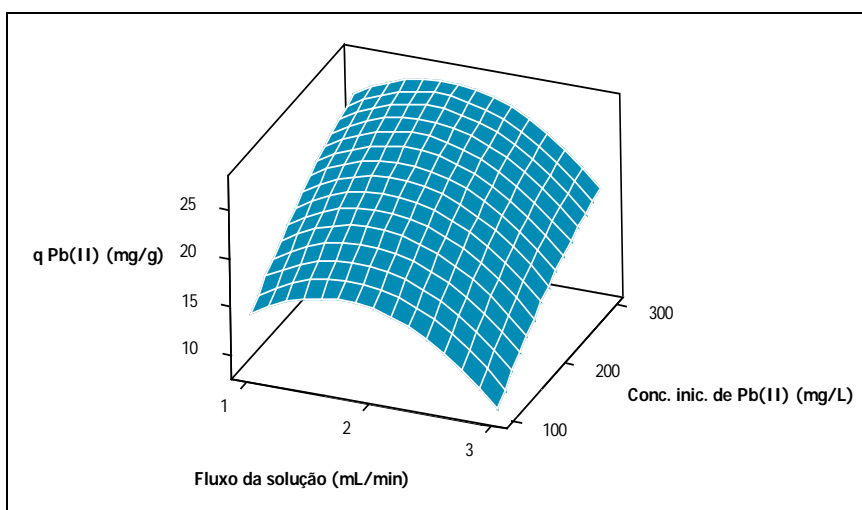
$$F = MQ_{\text{FATOR}}/MQ_{\text{ERRO}}; R^2 = 0,9922, R^2_{\text{adj}} = 0,9854$$

A Figura 1(a) ilustra os efeitos das variáveis fluxo da solução e altura de leito na adsorção de íons chumbo. Pode ser observado que fluxos menores possuem efeito positivo na resposta, ou seja, aumento da adsorção. O modelo apresenta uma curvatura entre os pontos extremos estudados. As maiores capacidades de adsorção são observadas no intervalo de fluxo da solução de 1-2 mL min⁻¹ e altura de leito entre 7,5-10 cm e menores capacidades podem ser observadas em elevados fluxos e menores alturas de leito.

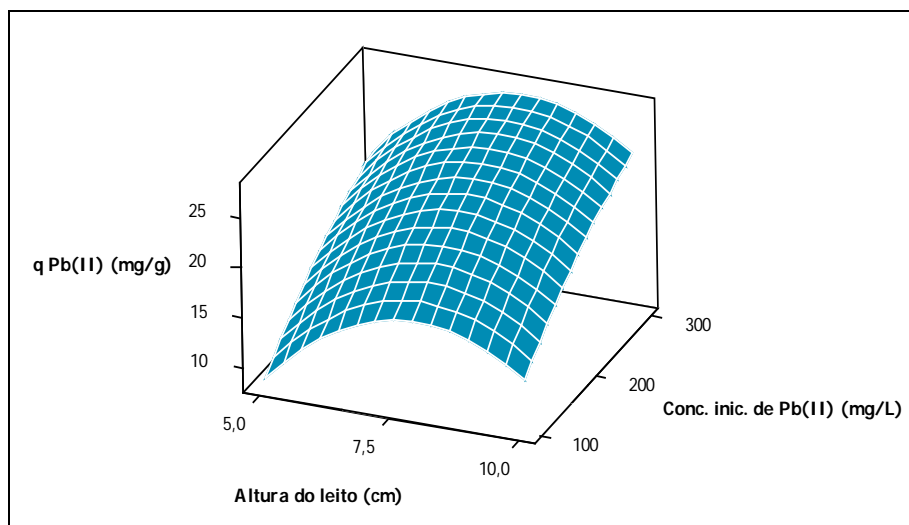
A Figura 1(b) ilustra os efeitos das variáveis fluxo da solução e concentração inicial na adsorção de íons chumbo. Como pode ser visto a concentração inicial tem um efeito positivo na resposta, pois para qualquer taxa de fluxo sempre ocorre um aumento da capacidade de adsorção quando a concentração inicial aumenta. Isso pode ser explicado pelo gradiente de concentração, quanto maior a concentração maior o gradiente de concentração e maior a difusão dos íons pelo adsorvente. Um aumento da taxa de fluxo tem um efeito negativo na resposta, ou seja, ocorre um decréscimo na capacidade de adsorção, enquanto em baixas taxas de fluxo ocorre uma melhor adsorção devido a um maior tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente. Contudo, nem sempre um menor fluxo (maior tempo de contato) tem como resultado uma maior capacidade de adsorção, pois fatores difusionais sempre estão envolvidos no processo e esses fatores estão relacionados com o tipo de adsorvente utilizado bem como propriedades do adsorvato.



(a) Efeito da taxa de fluxo de líquido e altura do leito na adsorção de Pb(II)



(b) Efeito do fluxo e concentração inicial na adsorção de Pb(II)



(c) Efeito da altura do leito e concentração inicial na adsorção de Pb(II)

Figura 11 - Gráficos de superfície de resposta para capacidade de adsorção de Pb(II)

A Figura 3(c) ilustra o efeito das variáveis altura do leito e concentração inicial dos íons na capacidade de adsorção. A concentração inicial afeta positivamente a resposta, pois para qualquer altura de leito, um aumento da concentração de íons (aumento do gradiente de concentração) leva a um aumento da capacidade de adsorção (Melo et al., 2013). Analisando o perfil da superfície de resposta em relação a altura do leito, pode ser observado que ocorre um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da altura do leito, decrescendo quando a altura do leito chega a 10 cm. No intervalo de 7,5 -10 cm ocorre um máximo, onde esta é a condição ótima gerada (para essas duas variáveis levando em conta que o fluxo está fixo no ponto central), ou seja, nesse ponto a capacidade de adsorção é máxima no intervalo estudado. Vale ressaltar que existe uma tendência no aumento da capacidade de adsorção, ou melhor, é esperado pelo perfil da superfície de resposta que um aumento da concentração inicial provocaria um aumento da capacidade de adsorção. Todas as superfícies de resposta mostraram que os dados seguem uma tendência quadrática com um máximo definido. Esse máximo foi obtido numericamente através da aplicação do algoritmo de desejabilidade composta. A condição ótima predita pelo modelo quadrático é apresentada na Figura 2.

Optimal D 0,92368	High Cur Low	Liquid f 3,0 [1,7475] 1,0	Bed heig 10,0 [7,9578] 5,0	Initial 300,0 [300,0] 100,0
Composite Desirability 0,92368				
q Pb(II) Maximum $y = 27,7103$ $d = 0,92368$				

Figura 2 - Condição ótima predita pelo modelo quadrático

A condição ótima predita pelo modelo, Figura 2, apresenta o efeito de cada fator (colunas) nas respostas e a desejabilidade composta (linhas). As linhas verticais vermelhas no gráfico representam os valores atuais dos fatores, expressos em números vermelhos no topo das colunas. A linha horizontal e número em azul representam a resposta calculada pelo modelo para a combinação de níveis de cada fator apresentada.

De acordo com a Figura 2, a condição ótima para a adsorção dos íons chumbo prevista é manter a taxa de fluxo de líquido $1,75 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando uma altura do leito $7,96 \text{ cm}$ e uma concentração inicial de 300 mg L^{-1} para obter a capacidade de adsorção de $27,71 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Após a otimização através do ajuste pelo modelo quadrático foi obtida a curva de ruptura, Figura 3, e os parâmetros t_x (tempo para o estabelecimento da ZAP), t_f (tempo necessário para formação inicial da ZAP), t_δ (tempo necessário para mover a ZAP na coluna), F (capacidade fracional do adsorvente), δ (comprimento da ZAP) e o percentual de saturação da coluna foram calculados, Tabela 3. A Tabela 5 apresenta os parâmetros calculados por regressão não linear do modelo de Thomas.

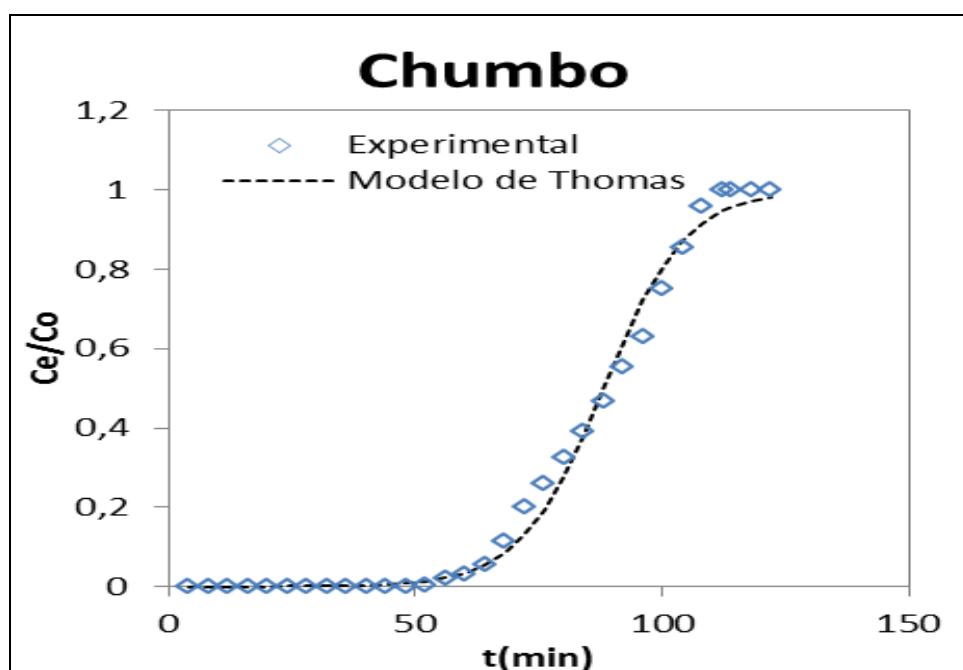


Figura 3 - Curva de ruptura para o íon Pb(II) utilizando talos de mamoneira ativada.

Tabela 4 - Parâmetros t_x , t_f , t_δ , F , δ e o percentual de saturação da coluna para um sistema monoelmentar.

Íon	Parâmetros							
	V_x (mL)	V_b (mL)	t_x (min)	t_δ (min)	t_f (min)	F	δ (cm)	% SAT
Pb(II)	189,0	112,0	108,0	44,0	32,5	0,262	4,6	57,2

Tabela 5 - Parâmetros do modelo de Thomas

Íon	$q_{\text{experimental}}(\text{mg g}^{-1})$	$q_{\text{teórico}}(\text{mg g}^{-1})$	$k_{\text{Th}}(\text{L} \cdot (\text{mg min})^{-1})$	R^2	SQE
Pb(II)	27,32	31,29	$3,96 \times 10^{-4}$	0,9980	$2,37 \times 10^{-7}$

Pode se observar que os dados experimentais são bem ajustados ao modelo de Thomas, corroborado pelo elevado coeficiente de determinação e pequeno erro. Isso é demonstrado pelas proximidades das capacidades de adsorção máxima teórica e experimental. É importante salientar que este modelo apresenta algumas restrições, ou seja, ele é satisfatório para processos de adsorção onde a difusão externa e interna não são a etapa limitante do processo. O resultado de capacidade de adsorção obtido com os talos de mamona para os sistemas de leito

fixo foram comparados com diferentes adsorventes (Tabela 6). Em comparação com estes adsorventes de baixo custo, os talos de mamoneira mostram capacidade de adsorção mais elevada e tem como vantagem sua reutilização.

Tabela 6 - Comparação da capacidade de adsorção de íons metálicos utilizando diversos adsorventes em leito fixo (coluna).

Adsorventes	Q (mg g ⁻¹)	pH	Co (mg L ⁻¹)	F (ml min ⁻¹)	Massa(g)/ Altura do leito (cm)	Referência
Talos de mamoneira	27,32	5,5	300,0	1,75	1,48/7,96	Este trabalho
Casca de coco verde	54,62	5	100	2	-/10	Sousa et al., 2010
Esqueletos Calcários	38,46	5	200	20	40g/-	Lim e Aris 2014
Folhas de Ficus religiosa	16,42	4	100	20	118/50	Qaiser et al., 2009

CONCLUSÃO

A remoção dos íons Pb(II) pode ser eficientemente realizada em colunas de leito fixo utilizando talos de mamoneira ativada. A utilização de planejamento Box-Benhken mostrou que existe uma condição ótima dentro de uma faixa estudada. A otimização indica que, ao manter a taxa de fluxo de líquido a 1,75 mL min⁻¹, altura do leito de 7,96 cm e uma de concentração inicial de 300,00 mg L⁻¹, a capacidade máxima de adsorção para o sistema concebido pode ser conseguido, $q_{Pb(II)} = 27,71 \text{ mg g}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-BARROS, F. C. F.; Removal of copper; nickel and zinc ions from aqueous solution by chitosan-8-hydroxyquinoline beads. Clean – Soil; Air; Water. 36, 292–298, 2008
- 2-BOX, G. E.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experiments; Wiley: New York, 1978.
- 3-LIM, A. P.; ARIS A. Z. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. Biochemical Engineering Journal, 87 50–61, 2014.
- 4-MELO, D. Q. et al. Adsorption equilibria of Cu²⁺.Zn²⁺.and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica. Journal of Chemical & Engineering Data, 58, 798-806, 2013
- 5-QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. “Biosorption of lead from aqueous solution by Ficus religiosa leaves: batch and column study,” Journal of Hazardous Materials, v. 166, 2-3, 998–1005, 2009.
- 6-SOUSA NETO, V.O. et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: Kinetics and adsorption equilibrium. BioResource, 7, 1504-1524, 2012.
- 7-VIDAL, C.B. et al., Removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite, Journal of Environmental Managementv.112, p.178-185, 2012.