



XII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

PONTO DE CARGA ZERO: IMPORTANCIA PARA REMOCAO DE POLUENTES E CONTROLE DE QUALIDADE DE ÁGUA

*Camila de Almeida Porto¹; Larissa Granjeiro Lucena²; Arthur Marinho Cahino³; Natan Pires Sá⁴
& Elisangela Maria Rodrigues Rocha⁵*

RESUMO – Os efluentes coloridos, como o lixiviado de aterro sanitário e o efluente têxtil, e outros poluentes como pesticidas e fármacos, são responsáveis pela contaminação ambiental quando descartados sem tratamento adequado. A determinação das condições ótimas dos processos de tratamento é imprescindível. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de dois materiais - dióxido de titânio (TiO₂) e argilas usadas (lodo). O pH_{PCZ} para o TiO₂ rutilo e anatase foi 7,00 e 7,03, respectivamente. Para o lodo, foram utilizadas cinco amostras (L 1, 2, 3, 4 e 5) que passaram por processos de desidratação (Td) e calcinação (Tc). O pH_{PCZ} dos lodos L1Td, L1Tc, L2Td, L2Tc, L4Td, L4Tc, L5Td e L5Tc foram 6,63; 7,30; 6,52; 7,71; 9,96; 11,53; 9,93 e 7,18, respectivamente. Para o L3 foi determinado apenas na condição calcinada (L3Tc), obtendo valor igual a 7,65. Todas as amostras investigadas apresentaram o pH_{PCZ} tenderam a faixa neutra.

ABSTRACT– Colorful effluents like landfill leachate and textile wastewater and other pollutants such as pesticides and drugs, are responsible for environmental contamination when disposed without proper treatment. Determination of the optimal conditions of treatment processes is essential. Thus, this study aimed to determine the pH at point of zero charge (pH_{pzc}) of two materials - titanium dioxide (TiO₂) and used clay (sludge). The pH_{pzc} for anatase and rutile TiO₂ was 7.00 and 7.03, respectively. To the sludge, five samples (L 1, 2, 3, 4 and 5) that have undergone dehydration processes (Td) and calcination (Tc) were used. Point of zero charge of the clays L1Td, L1Tc, L2Td, L2Tc, L4Td, L4Tc, L5Td and L5Tc were 6.63; 7.26; 6.88; 7.71; 10.00; 11.53; 9.93 and 7.13, respectively. For the sample L3, being only given in the calcined condition (L3Tc), getting value of 7.65. All samples tended to neutral range.

Palavras-Chave – Ponto de carga zero; dióxido de titânio; lodo.

1) Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: camila.aporto@hotmail.com

2) Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: larissa_lucena05@hotmail.com.

3) Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: arthur_jpa@hotmail.com

4) Professora Adjunta pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: elis_eng@yahoo.com.br

5) Químico Industrial. Mestrando em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - natanpires_sa@hotmail.com

1 – INTRODUÇÃO

O crescimento da atividade industrial intensifica os problemas ambientais, os quais são percebidos através das alterações da qualidade do ar, solo e água. Neste contexto, as indústrias têxteis merecem destaque devido à geração de grande volume de efluente, que se não tratado, pode resultar em sérios problemas de contaminação ambiental (Kunz *et al.*, 2002).

Este efluente é caracterizado pela elevada concentração de corantes (Souza *et al.*, 2013). A remoção deste poluente torna-se difícil por apresentar estrutura molecular complexa (De Marco *et al.*, 2013). O tratamento mais comumente utilizado é a adsorção (Souza, Antunes e Conceição, 2013). Este processo consiste no enriquecimento de uma superfície sólida (adsorvente) quando em contato com um fluido (adsorbato) (Rouquerol *et al.*, 1999).

Outra fonte de contaminação são os lixiviados provenientes de aterro sanitário, efluentes que também apresentam forte coloração e elevada recalcitrância, resultante da diversidade de compostos presentes (Melo *et al.*, 2013).

O tratamento de lixiviado requer o aperfeiçoamento de novas tecnologias. Dentre os processos disponíveis, têm-se os processos oxidativos avançados (POA). Estes processos são caracterizados pela geração de radicais hidroxila. Um exemplo de POA é a fotocatalise heterogênea, que utiliza um semiconductor, geralmente o dióxido de titânio, para degradar o contaminante. Este semiconductor apresenta um pH ótimo, sendo assim se faz necessário determiná-lo devido a sua influência na adsorção do substrato na superfície do catalisador (Oliveira e Silveira, 2011).

Entre os fatores intervenientes no processo de adsorção tem-se o pH (Souza *et al.*, 2013). A investigação do pH ótimo para o processo de adsorção apresenta-se como etapa inicial na otimização de processos de tratamento para a remoção dos poluentes presentes nos efluentes. Por conseguinte, a melhor eficiência acarretará na redução da carga poluidora lançada nos corpos receptores, protegendo a qualidade dos corpos hídricos.

Sendo assim, a determinação do ponto de carga zero (PCZ) é fundamental para prever a carga superficial do adsorvente. O PCZ é o pH no qual o adsorvente apresenta carga nula. Acima ou abaixo deste valor, o adsorvente terá carga negativa ou positiva, respectivamente. Assim, a adsorção de cátions é favorecida quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ e a adsorção de ânions é favorecida em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (Silva *et al.*, 2010).

Melo *et al.* (2013) abordou o tratamento do lixiviado de aterro sanitário a partir da fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio. Uma das variáveis investigadas foi o pH – ácido (3,00) e natural (8,65). A maior redução da DQO (15,46%) foi alcançada em pH ácido, destacando a importância desta variável no processo.

Os poluentes orgânicos persistentes (POP) apresentam características prejudiciais ao meio ambiente, tais como bioacumulação, semi-voláteis e toxicidade. Dentre eles, podem-se citar os halofenóis amplamente utilizados na fabricação de pesticidas, herbicidas e na preservação de madeiras. Oliveira e Silveira (2011) estudou a degradação deste composto por meio da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio no pH 11. O percentual de degradação ficou abaixo de 30%. Valores maiores poderiam ser alcançados no pHpcz do dióxido de titânio.

Outra importante classe de poluentes, denominados micropoluentes, são os fármacos. Em geral, a maior fonte de contaminação é a excreção metabólica de pessoas doentes. Cruz *et al.* (2010) avaliou a degradação de três fármacos - sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco utilizando dióxido de titânio em pH 4 (determinado em experimento prévio), reduzindo até níveis não detectados por cromatografia.

Este trabalho analisou o ponto de carga zero (experimentos dos 11 pontos) de dois materiais - dióxido de Titânio (TiO_2) e argilas usadas (lodo) visando aplicação como adsorventes em tratamento de efluentes.

2 - METODOLOGIA

O teste de ponto de carga zero (PCZ) das amostras foi realizado com base em Regalbuto e Robles (2004). Esse teste analisa a variação do pH de uma amostra em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12).

1- Procedimentos do PCZ – experimento dos 11 pontos

Foram adicionados 50 mg do material adsorvente (TiO_2 ou lodo) nos erlenmeyers de 125 ml e 50 ml da solução da água destilada no pH desejado, os quais foram transferidos para uma mesa agitadora sob agitação orbital de 60 rpm para o TiO_2 e 150 rpm para argilas, por 24 horas.

Para o experimento foram preparadas inicialmente duas soluções em pH 2 e pH 12, usando HCl e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente, e depois os pH seguintes desejados foram ajustados através de diluição. O ponto de carga zero de cada amostra foi adotado como sendo a média aritmética dos valores de pH final que tendem ao mesmo valor.

2 – Amostras

O dióxido de Titânio (TiO_2) foi testado em duas formas distintas: anatase (Evonix) e rutila (Synth).

As amostras de argila, que serão denominadas neste trabalho de lodo, por serem proveniente do processo de controle de qualidade de uma empresa de beneficiamento de argilas (argilas naturais

submetidas a vários solventes de acordo com sua finalidade), foram previamente submetidas a dois processos separadamente:

- a) Secagem em estufa (105°C) de circulação de ar por tempo variável de acordo com as características individuais dos lodos (mínimo 3 horas) e exposição ao sol quando necessário;
- b) Calcinação a 500°C por 1 hora.

Para o teste foram usadas amostras de lodo desidratado (Td) e calcinado (Tc) para verificar se houve alteração no pcz das referidas amostras.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Dióxido de Titânio - TiO_2

No teste do pcz do TiO_2 para a forma rutila e anatase os valores encontrados foram, respectivamente, 7,03 e 7,00. Com base na Figura 1, percebe-se que a faixa de pH inicial que tende para o valor do pH_{pcz} é maior para a forma anatase (pH 8, 9 e 10) do que para a forma rutila (pH 6 e 7). Mesmo apresentando PH_{pcz} bem próximo, a faixa com que ocorrem são diferentes. Para os demais valores de pH inicial, de maneira geral, apresentaram o mesmo comportamento.

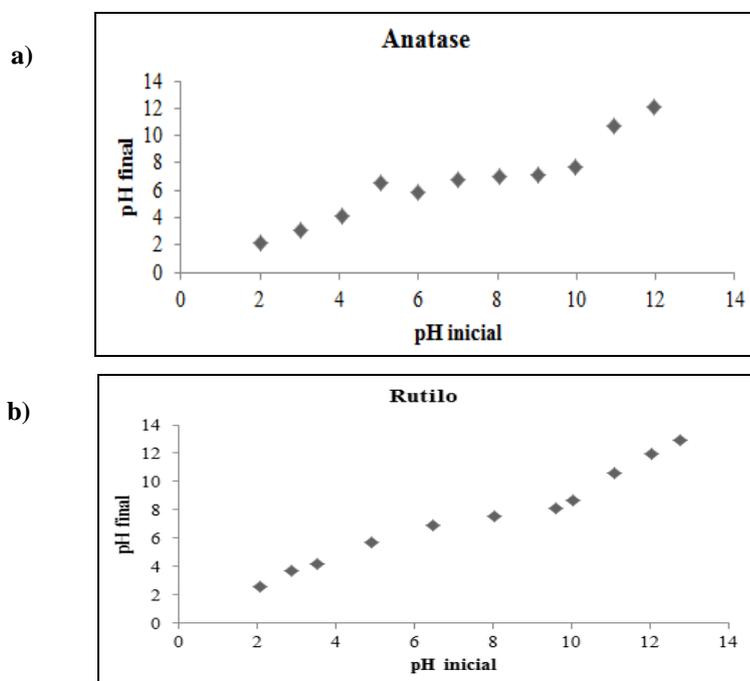


Figura 1 – Estudo do Ponto de Carga do TiO_2 . a) anatase; b) rutilo

Segundo Oliveira e Silveira (2011), o pH do TiO_2 situa-se entre pH 5,6 e 6,4 e para valores de pH mais ácidos ou mais básicos apresentam-se baixas taxas de degradação. Desta forma, possivelmente o melhor valor de pH para degradação está próximo do ponto de carga zero do TiO_2 .

3.2 - Lodo

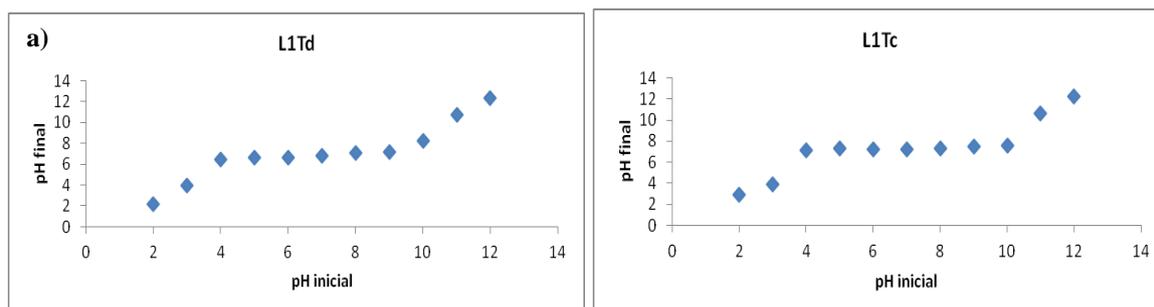
Na Figura 2a, nota-se que as faixas de pH inicial que tendem ao mesmo valor para os lodos desidratados (L1Td) e calcinados (L1Tc) apresentam uma interseção, correspondendo aos pH entre 5 e 7. Contudo, para a L1Td, o valor do pcz foi 6,63 e para a L1Tc o valor foi 7,30. Para os demais pH iniciais é possível observar que não há diferença significativa.

Para os lodos desidratados (L2Td) e calcinados (L2Tc), o ponto de carga zero foi 6,52 e 7,71, respectivamente. A partir da Figura 2b observa-se que os patamares para o ponto de equilíbrio em relação aos pH iniciais apresentam valores em comum, porém para o L2Tc apresentou uma faixa maior para obtenção do pcz (pH inicial 5 a 10). Ressalta-se que a diferença dos valores de pcz entre o lodo 2 desidratado e calcinado é justificada devido aos pH finais da L2Td apresentarem uma variação relativamente maior e um patamar de equilíbrio menor.

A Figura 2c apresenta o resultado para os lodos desidratados (L4Td) e calcinados (L4Tc) proveniente do processo que usa n-parafina e como solvente xileno ou tolueno. Os pcz foram, respectivamente, pH 9,96 e 11,53. Ambas as amostras apresentaram uma faixa de pH inicial em comum (pH inicial 5 a 10), porém vale destacar que para o lodo calcinado (L4Tc) esta faixa é mais ampla, ou seja, toda a faixa de pH inicial tenderam para o pH de equilíbrio.

Observou-se (Figura 2d) que o pcz dos lodos desidratados (L5Td) e calcinados (L5Tc) apresentaram pH_{pcz} 9,93 e 7,18, respectivamente, sendo estes os que apresentaram maior variação entre as amostras desidratadas e calcinadas. Também não apresentaram faixa de pH inicial em comum e a amostra desidratada (L5Td) abrangeu uma faixa menor (pH inicial 7 a 9) quando comparada a L5Tc (pH inicial 5 a 9).

A L5Td, assim como a L2Td, também apresentou maior variação nos pH finais, não resultando em um patamar linear.



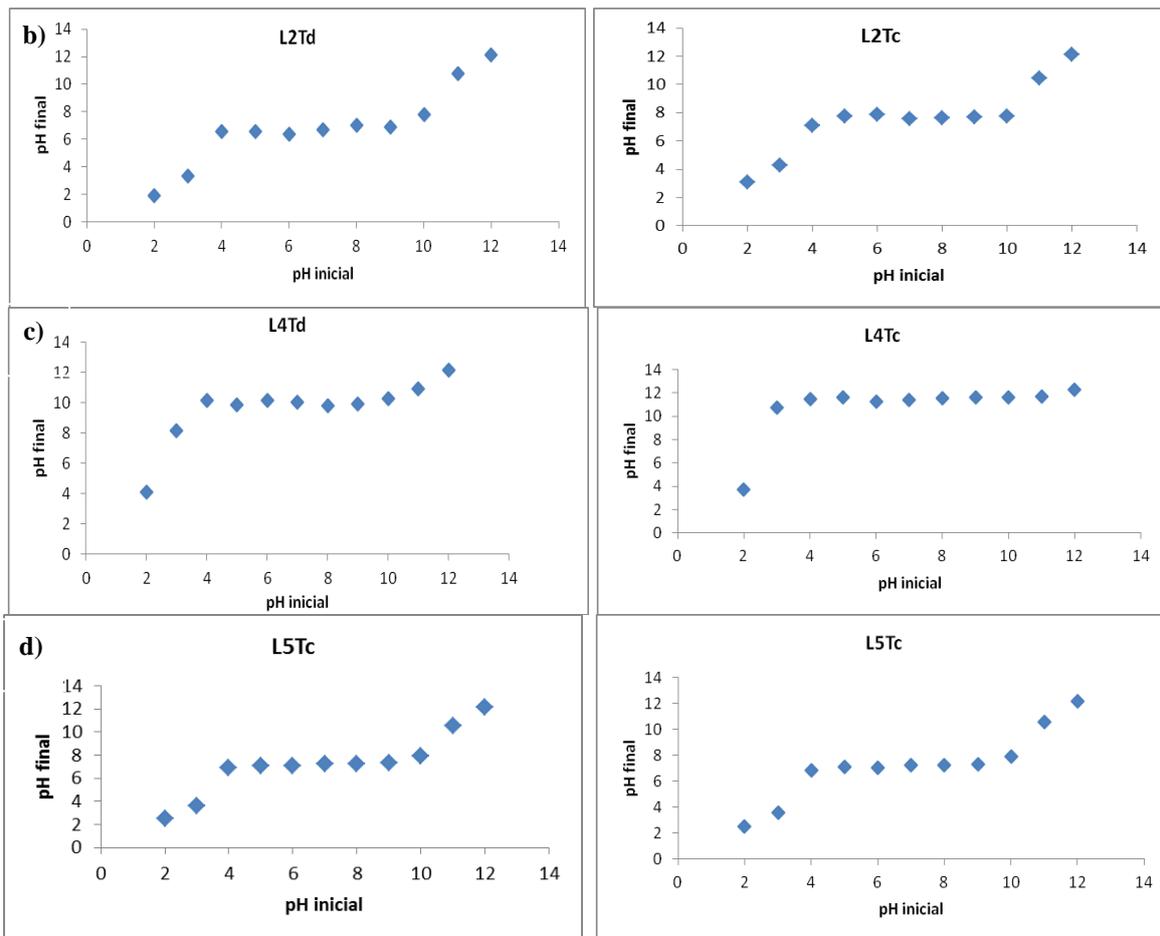


Figura 2 – Estudo do Ponto de Carga das amostras de lodo desidratado (L1Td; L2Td; L4Td; L5Td) e calcinado (L1Tc; L2Tc; L3Tc; L4Tc; L5Tc)

O lodo 3 apresentou desidratação parcial após 48 horas em estufa e mais 9 horas de exposição ao sol, por isso não foi analisado seu ponto de carga. Analisou-se então o pcz apenas na amostra calcinada. Provavelmente a dificuldade de secagem na estufa e sol foi devido à presença dos solventes como etanol, N-parafina e álcool de petróleo durante a análise de controle de qualidade da empresa. Na Figura 3, encontram-se os valores de pH's obtidos para o lodo calcinado (L3Tc). O seu ponto de carga zero foi 7,65. Na Figura 3, o patamar de equilíbrio foi obtido a partir da faixa de pH inicial composta pelos valores 8 a 10.

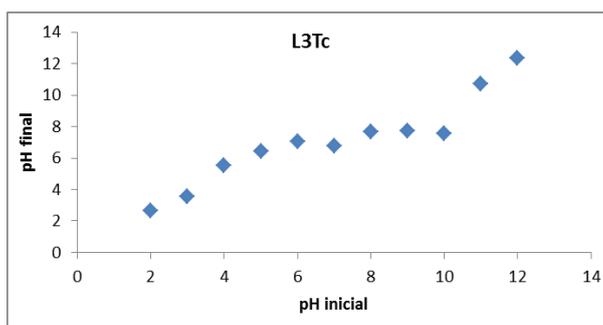


Figura 3 – Estudo do Ponto de Carga para a amostra de lodo calcinado 3 (L3Tc).

Souza *et al.*, (2013) estudaram o uso da lama vermelha quimicamente tratada com peróxido de hidrogênio na adsorção do corante reativo azul 19 e verificaram que a lama vermelha sem tratamento possui um pH alcalino de $10,25 \pm 0,02$ e valor de pH_{pcz} de $8,2 \pm 0,1$, e que após a ativação, não houve uma alteração significativa nos valores de pH e pH_{pcz} . O valor do pH_{pcz} indica que, para ocorrer a adsorção do corante aniônico, a solução corante e a lama precisam estar com pH abaixo de $8,2 \pm 0,1$, caso contrário não há adsorção.

De Marco *et al.* (2013) investigou a adsorção do corante violeta 2B em compósitos ferromagnéticos. Primeiramente o pH_{pcz} foi determinado, obtendo valor igual a 5,02. Os resultados dos testes de adsorção apontaram maiores percentagens de remoção em pH acima do pH_{pcz} . Resultados já esperados tendo em vista o caráter aniônico do corante.

Neste trabalho, os lodos (argilas usadas) que foram investigados tiveram valores de pH_{pcz} entre 7 e 12 (desidratados e calcinados). Sendo assim, este trabalho favorecerá no melhor aproveitamento deste material com adsorvente dependendo das características do poluente a ser removido.

4 – CONCLUSÃO

Com base nos resultados é possível concluir que a diferença dos arranjos cristalinos para o dióxido de titânio não influenciou no valor do ponto de carga zero, obtendo valores que podem ser considerados iguais.

Em relação aos lodos provenientes das argilas usadas no controle de qualidade de uma empresa de beneficiamento de argilas, as alterações na sua forma (desidratada ou calcinada) influenciaram no pH_{pcz} das mesmas. Verificou-se também que a origem desse lodo, ou seja, qual o tipo de processo e solvente que tenha sido aplicado na argila durante o referido controle de qualidade ocasionou em diferentes ponto de carga zero independente do tipo de secagem aplicado (desidratação ou calcinação).

Contudo, todas as amostras de lodo tendem a pH_{pcz} na faixa neutra, semelhante ao TiO_2 .

Com base nos valores encontrados de pH_{pcz} será possível escolher o pH ótimo do adsorvente, sabendo qual a característica iônica do efluente a ser tratado, sendo aquele inferior (cargas positivas) para efluente aniônico ou superior (cargas positivas) para efluente catiônico. Consequentemente, obter melhores resultados nos processos de tratamento aplicando esses materiais (TiO_2 e lodo) como adsorvente na remoção de um poluente específico ou na cor de efluentes coloridos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo PIVIC e PIBIC. Ao laboratório de Estudos em Química Ambiental – LEQA da UFPB sob a coordenação da Prof.^a Ilda Toscano e aos técnicos do Laboratório de Saneamento da UFPB.

5 – BIBLIOGRAFIA

CRUZ, L. H. da; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B. dos; PERALTA-ZAMOR, P. (2010). *Degradação Fotocatalítica de Sulfametoxazol, Trimetoprima e Diclofenaco em Solução Aquosa*. Química Nova, v. 33, n. 6, p. 1270-1274.

DE MARCO, C.; FERRARINI, F.; BONETTO, L.R.; TOALDO, L. T.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N.; GIOVANELA, M. (2014). *Adsorção do Corante Violeta de Metila 2B por um Compósito Ferromagnético*. X Encontro Brasileiro de Adsorção. São Paulo.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. (2002). *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis*. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82.

MELO, M. M. M.; LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. (2013). *Estudo das variáveis interferentes no processo de Fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV) no tratamento de lixiviados de aterros sanitários visando a proteção dos corpos hídricos*. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Bento Gonçalves – RS.

OLIVEIRA, J. S. da S. de; SILVEIRA, L. G. da. (2011). *Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis*. Vivências. ISSN 1809 – 1636. V. 7, No. 12, 91-104p.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. (2004). *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois: Chicago.

ROUQUEROL, F. & J.; SING, K. Introduction. In: ROUQUEROL, F. & J.; SING, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, San Diego, p. 1-26.

SOUZA, K. C. de; ANTUNES, M. C P.; CONCEIÇÃO, F. T. da. (2013). *Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio*. Quim. Nova. Vol.36, no.5, 651-656.

SILVA, F. M.; Santana, S.A.A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. (2010). *Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (Musa sp)*. XXII SEMIC - Seminário de Iniciação Científica. São Luis. Caderno de Pesquisa.