

# AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE UM POÇO DO CEARÁ/FORTALEZA UTILIZANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E APLICAÇÃO DA ARGILA ESMECTITA NA REMOÇÃO DE FERRO

Cláudia de O. Cunha<sup>1</sup>, Rita de Cássia R. Souza<sup>2</sup>, Ana Maria R. B. da Silva<sup>3</sup>, Wellington F. Santos<sup>4</sup>, Valdinete L. da Silva<sup>5</sup>

## RESUMO

A poluição das águas é principalmente fruto de um conjunto de atividades humanas, onde os poluentes alcançam águas superficiais e subterrâneas de formas diversas. Este aporte é arbitrariamente classificado como pontual e difuso, principalmente para efeito de legislação. O trabalho tem como objetivo analisar a qualidade das amostras de água subterrânea em um poço utilizando análise de componentes principais (PCA), como também, avaliar a remoção de ferro utilizando a argila esmectita como adsorvente. Procedeu-se um estudo envolvendo o acompanhamento das características físico-químicas das amostras, e a utilização da argila esmectita na remoção do alto teor de ferro encontrado nas amostras. Os principais componentes de análise mostraram claramente separação das amostras conforme as características físico-química das mesmas. De acordo com planejamento fatorial ( $2^3$ ), os resultados mostraram uma boa eficiência da argila esmectita na remoção de ferro (96,72%).

**Palavras-chaves:** água subterrânea, argila esmectita, análise de componentes principais, planejamento fatorial.

## ABSTRACT

The water pollution is mainly the result of a number of human activities, where the pollutants reach surface and groundwater in various forms. This would bring arbitrary input is classified as point and diffuse, mainly for the purpose of legislation. This work has an objective to analyze the water quality of samples of groundwater in a well using principal component analysis (PCA), but also to evaluate the removal of iron using a smectite clay as adsorbent. There was a study involving the monitoring of physico-chemical characteristics of the samples, and the use of the smectite clay in the removal of the high

content of iron found in one of the samples. The principal components analysis clearly separated samples according to the physicochemical characteristics of them. According with factorial planning ( $2^3$ ), the results showed a good efficiency of smectite clay in the removal of iron (96.72%).

**Key-word:** groundwater, smectite clays, principal components analysis, factorial planning.

## 1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e social de qualquer país está fundamentado na disponibilidade de água de boa qualidade e na sua capacidade de conservação e proteção dos mananciais [1]. Deste ponto de vista, aspectos relacionados com qualidade apresentam-se tão ou mais importantes que aqueles envolvendo apenas questões relacionadas com a quantidade de água disponível.

A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais pesados ao meio ambiente [2].

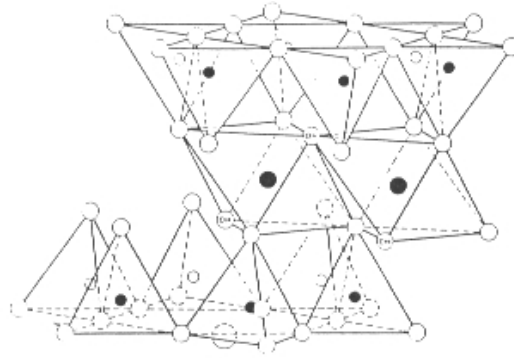
A água para consumo humano deve-se ajustar a padrões adequados de potabilidade segundo as normas do Ministério da Saúde e da Organização Mundial de Saúde. A Portaria do Ministério da Saúde Nº 518, de 25 de março de 2004, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, bem como o seu padrão de potabilidade [3].

A remoção de metais pesados de soluções aquosas tem recebido uma enorme atenção durante os últimos anos devido à natureza tóxica desses metais. Esses efluentes, contendo metais pesados, requerem o emprego de tecnologias eficientes para um descarte seguro, que previnam a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, e conseqüentemente, a imobilização desses elementos tóxicos [4].

Entre os principais métodos utilizados na remoção de metais pesados, podem ser citados: precipitação-sedimentação, extração por solvente, troca iônica, aeração, separação por espuma, leito fixo com uso de zeólitas, separação sólido-líquido, tratamento biológico e a adsorção [5].

A biossorção também pode ser considerada um processo promissor na remoção de metais pesados. Nesse processo a adsorção ocorre na biomassa de organismos vivos ou mortos, denominados biossorbentes, entre os quais podemos citar: microorganismos (fungos, bactérias e microalgas), macroalgas, subprodutos agrícolas, silicatos, entre outros. O principal interesse na aplicação da biossorção está no baixo custo da matéria-prima e na sua relativa abundância [6].

As argilas esmectitas são filossilicatos constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica unidas entre si por oxigênio comuns às folhas (Figura 1).



**Figura 1** – Estrutura da argila esmectita [7].

O objetivo do trabalho é analisar a qualidade da água de amostras de água subterrânea em um poço utilizando análise de componentes principais (PCA), como também avaliar a remoção de ferro utilizando a argila.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de águas subterrânea foram coletadas em um poço com 152 m de profundidade e 6” de diâmetro interno em Juazeiro do Norte – Ceará, no período de março/2009 a janeiro/2009. As amostras foram coletadas diretamente em frascos de polietileno, previamente ambientados com a própria água a ser coletada, com o auxílio de uma bomba (Figura 2).



**Figura 2** – Imagem do poço construído.

Foram avaliados diversos parâmetros na água subterrânea (Tabela 1), onde as análises laboratoriais atendem às normas aprovadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial ou, na sua ausência, aos métodos indicados pelo [8].

**Tabela 1** – Parâmetros avaliados com seus respectivos ensaios físico-químicos em amostra de água subterrânea.

Parâmetro	Ensaio	Valor Máximo Permitido
Potássio (mg.L <sup>-1</sup> )	Fotométrico	10,00
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	Colorimétrico	10,00
Dureza total (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Volumétrico com EDTA	500,00
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	250,00
Sódio (mg.L <sup>-1</sup> )	Fotométrico	200,00
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	40,00
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	Espectrometria de absorção atômica	0,30
Alcalinidade total (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Potenciométrico	
pH a 25°C	Eletrométrico	6,00 – 9,50
Condutividade elétrica (micromhos.cm <sup>-1</sup> )	Condutimétrico	

O adsorvente utilizado, argila esmectita (in natura) com 200 mesh, foi coletada na bancada de mineração da gipsita localizada na região do Araripe, município de Ipubi, estado de Pernambuco/Brasil.

A aplicação do planejamento fatorial em sistema de batelada teve como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos no processo de remoção do ferro e que podem ser ajustadas afim de melhorar a eficiência do método.

Foram estudadas 3 variáveis em 3 níveis, mais um ponto central em triplicata. As variáveis foram: massa, velocidade de agitação e tempo, conforme planejamento estatístico apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
<b>Massa (g)</b>	0,5	0,75	1,0
<b>Agitação (rpm)</b>	0	200	400
<b>Tempo (h)</b>	20	40	60

Os ensaios de bioretenção foram realizados em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro, colocando-se em contato 20 mL da amostra de água com a massa da argila correspondente, nas condições definidas pelo planejamento experimental. A resposta estudada foi a quantidade de ferro removido (%) na amostra de água subterrânea.

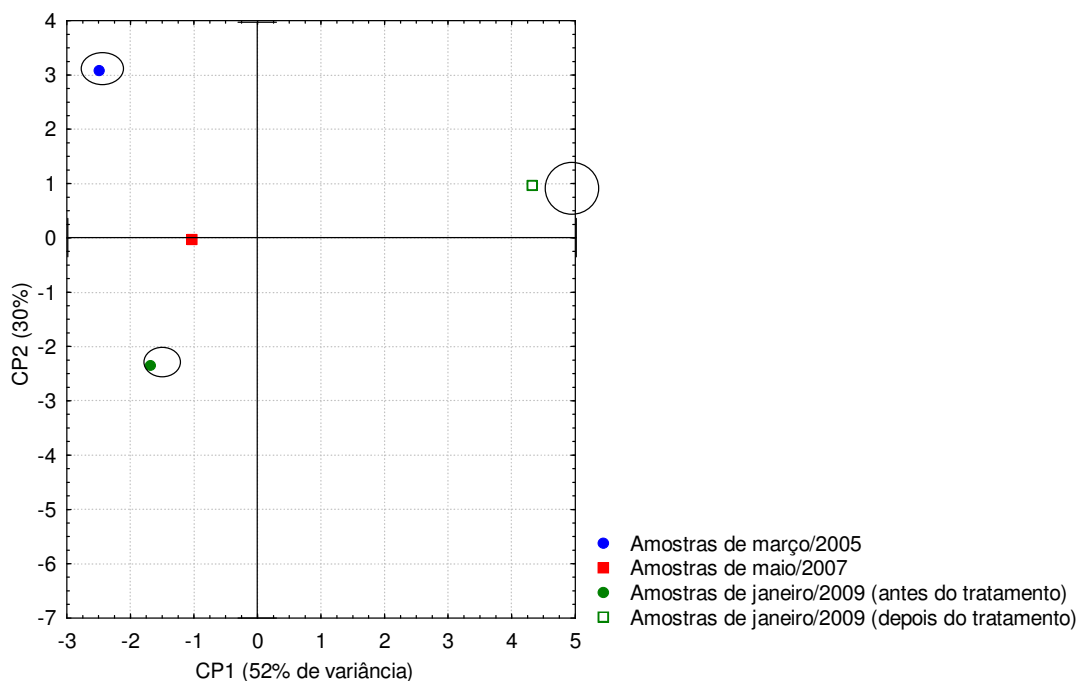
A agitação foi realizada através de uma mesa agitadora a temperatura ambiente (27°C). Depois de transcorrido o tempo determinado para cada ensaio, filtrou-se a solução para determinar a concentração ferro remanescente por meio do Espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando-se nos resultados as médias das leituras, totalizando 22 experimentos.

A quimiometria oferece um conjunto de ferramentas multivariadas, dentre as quais se destaca a análise de componentes principais (PCA). A PCA pode ser considerada como uma ferramenta de compressão, que permite diminuir a dimensionalidade da matriz de dados, facilitando, conseqüentemente, a sua visualização. Em geral, espera-se que um menor número de componentes principais possa explicar a maior parte da variância dos dados originais, sem perda de informação relevante [9].

Os resultados foram submetidos à análise de componentes principais (PCA) utilizando o programa Statística v. 6.1 e The Unscramber for v.7.6. Antes de processados os dados foram autoescalados por métodos convencionais [10, 11].

### **3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No processamento dos resultados da caracterização físico-química da água subterrânea do poço estudado, nos 3 pontos amostrados, duas componentes principais permitiram representar aproximadamente 82% da variância dos dados originais, podendo ser utilizadas para verificar semelhanças e diferenças dentro do conjunto amostral (Figura 3).



**Figura 3** – Gráfico biplot de escores e pesos (loadings) para as duas primeiras componentes principais na amostra de água subterrânea coletada.

A Figura 3 apresenta um gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*), representação que demonstra a capacidade da primeira componente principal (PC1) para discriminar 52% das amostras mais influenciadas pelo teor de potássio (0,382), nitrato (0,378), sulfato (0,365), magnésio (0,351), sódio (0,325) e ferro (-0,280). À direita localiza-se a amostra relativa ao poço tratado, a qual é discriminada por influência dos altos teores de potássio (10,2 mg de K.L<sup>-1</sup>), nitrato (3 mg de N.L<sup>-1</sup>), sulfato (88,8 mg de SO<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>), magnésio (28,9 mg de Mg.L<sup>-1</sup>) e sódio (19,8 mg de Na.L<sup>-1</sup>), e apresentar baixo teor de ferro (0,03 mg de Fe.L<sup>-1</sup>). Em contrapartida, as amostras coletadas em março de 2005 e janeiro de 2009 (antes do tratamento) caracterizam-se na CP1 por apresentar um alto teor de ferro (2,51 e 1,47 mg de Fe.L<sup>-1</sup>) e apresentar baixo teor de potássio (1,5 e 4,05 mg de K.L<sup>-1</sup>), nitrato (0,6 e 0,49 mg de N.L<sup>-1</sup>), sulfato (2,3 e 4,9 mg de SO<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>), magnésio (0,9 e 17,8 mg de Mg.L<sup>-1</sup>) e sódio (10 e 4,14 mg de Na.L<sup>-1</sup>).

A segunda componente principal (PC2) explicou 30% sendo mais influenciada pelos parâmetros: cloreto (0,410), dureza total (-0,412), alcalinidade total (-0,370), pH (-0,353), cálcio (-0,330) e sódio (0,310). A amostra do poço coletada em março de 2005 caracteriza-se na PC2 por apresentar um alto teor de cloreto (22,1 mg de Cl.L<sup>-1</sup>) e sódio (10 mg de Na.L<sup>-1</sup>), e apresentar baixo teor de cálcio (7 mg de Ca.L<sup>-1</sup>), pH (5,49),

alcalinidade total (11,2 mg de  $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ) e dureza total (21,4 mg de  $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ). A amostra do poço coletada em janeiro de 2009 também se caracteriza na PC2 por apresentar uma alta dureza total (103,8 mg de  $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ), alcalinidade total (82 mg de  $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ), pH (7,22) e cálcio (49,2 mg de  $\text{Ca}\cdot\text{L}^{-1}$ ), e apresentar baixo teor de cloreto (6,72 mg de  $\text{Cl}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e sódio (4,14 mg de  $\text{Na}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Tendo em vista o elevado teor de ferro encontrado na amostra subterrânea (antes do tratamento) foram realizados ensaios de remoção utilizando a argila esmectita seguindo um planejamento fatorial  $2^3$ , como pode ser observado pela Tabela 3, a quantidade de remoção (%) de ferro variou de 79,94 a 96,72 com erro experimental estimado de 3,41%. Este erro pode ser atribuído à heterogeneidade da argila, uma vez que cada espécie possui um poder característico de retenção.

**Tabela 3 – Matriz de planejamento do fatorial  $2^3$ .**

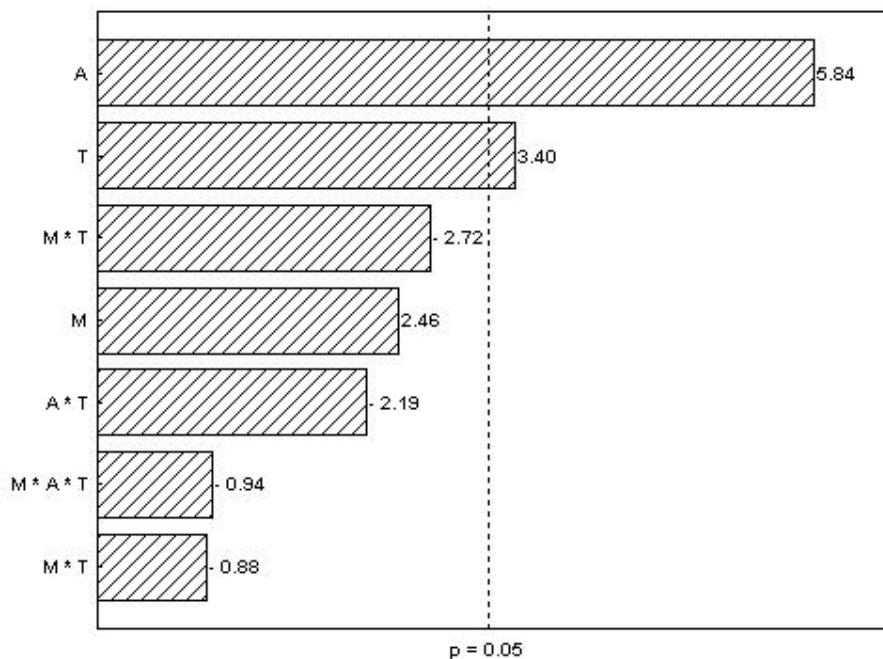
Ensaio	Massa	Agitação	Tempo	Concentração Final ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Remoção (%)
1	-	-	-	0,330	79,94
2	+	-	-	0,220	86,63
3	-	+	-	0,119	92,76
4	+	+	-	0,084	94,8
5	-	-	+	0,211	87,17
6	+	-	+	0,098	94,0
7	-	+	+	0,054	96,72
8	+	+	+	0,099	94,0
9a	0	0	0	0,112	93,2
9b	0	0	0	0,113	93,1
9c	0	0	0	0,126	92,3

Em relação à remoção de ferro a condição mais desfavorável foi aquela em que todas as variáveis estavam nos seus níveis mínimos, e a condição que forneceu o melhor resultado foi aquela em que todas as variáveis estavam em níveis máximos exceto o parâmetro massa, como foi constatado no ensaio 7. Isto acontece pelo motivo da massa ser inversamente proporcional a quantidade de ferro adsorvido em mg por grama de adsorvente.

Os efeitos foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o software *Statística for Windows*, versão 8.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederem ao produto do t de Student (para dois graus de liberdade) pelo erro padrão dos efeitos [12].



O gráfico de Pareto ilustra os efeitos principais e os efeitos de interação de dois e três fatores (Figura 4). Observa-se que apenas os efeitos principais agitação (A) e tempo (T) foram significativos, aumentando respectivamente a remoção de ferro quando se passa do nível inferior para o nível superior dessas variáveis.



**Figura 4** – Diagrama de Pareto com 95% de confiança.

#### 4 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram a facilidade com que o sistema multivariado (PCA) permite extrair informações relevantes, a partir de um volumoso conjunto de dados, com discriminação de amostras em função do tratamento d'água e das características físico-químicas dos diferentes períodos de amostragem. Na amostra do poço coletada em março de 2005 verificou-se um baixo teor de potássio, nitrato, sulfato, magnésio, cálcio, pH, alcalinidade total e dureza total, e também um alto teor de ferro, cloreto e sódio. Na amostra do poço coletada em janeiro de 2009 observa-se um alto teor de ferro, dureza total, alcalinidade total, pH e cálcio, e apresentar baixo teor de potássio, nitrato, sulfato, magnésio, cloreto e sódio. A amostra do poço tratado apresenta um baixo teor de ferro e alto teor de potássio, nitrato, sulfato, magnésio e sódio.

Concomitantemente, observou-se uma boa eficiência da argila esmectita, obtendo uma remoção máxima de 96,71% quando aplicado um planejamento fatorial  $2^3$ .

Dentre as variáveis avaliadas no planejamento (massa, agitação e tempo), com um nível de 95% de confiança, o gráfico de Pareto demonstra que apenas os efeitos principais agitação e tempo foram significativos, aumentando respectivamente a remoção de ferro quando se passa do nível inferior para o nível superior dessas variáveis.

## 5 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Mota, S. *Preservação e conservação de recursos hídricos*. ABES: Rio de Janeiro, 1995.
- [2] Silva, M.E.M.C. *Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de Flotação de Precipitados*. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, UFMG, 1991.
- [3] Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 2004. *Normas e padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano*. Diário Oficial da União. Brasília, Distrito Federal, 2004.
- [4] Melamed, R.; Pedro, H.H.B.; Luz, A.B. *Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados*. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, Recife, p. 418-423, 2002.
- [5] Féris, L.A.; Souza, M.L.; Rúbio, J. *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral no tratamento de efluentes líquidos*. Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.3, Rio de Janeiro, p. 436-442, 2001.
- [6] Rúbio, J.; Tessele, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. *Minerals Engineering*, v.10, n.7, p. 671-679, 1997.
- [7] Grim, R. E.; *Clay Mineralogy*, 7th ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- [8] American Public Health Association; *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed., APHA: Washington, 1995.
- [9] Marten, H.; Naes, T. *Multivariate Calibration*, John Wiley and Sons: Chichester, 1991.
- [10] Aruga, R.; Negro, G.; Ostacoli, G. *J. Anal.* v. 346, p. 968, 1993.
- [11] Johnson, R. A. *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 4th ed., Prentice- Hall: Upper Saddle River, 1998.
- [12] Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns R. E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2001.