

I-215 - ESTUDO DA REMOÇÃO DE CRÓMIO E ZINCO EM FILTRO DESCONTINUO COM ENCHIMENTO DE LODO DE ETA

António Albuquerque⁽¹⁾

Prof. Auxiliar, Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura, Universidade da Beira Interior.

Paulo Sérgio Scalize⁽²⁾

Prof. Adjunto, Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás.

Lorena Soares⁽²⁾

Química Industrial, Mestre em Engenharia do Meio Ambiente, Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás.

Isabel Castanheira e Silva⁽²⁾

Prof. Adjunto, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Castelo Branco.

Endereço⁽¹⁾: Edifício 2 das Engenharias – Calçada Fonte do Lameiro – 6200-001 Covilhã - Portugal - Tel: +351 (275) 319700 - e-mail: ajca@ubi.pt

Endereço⁽²⁾: Avenida T15, 1399, apto 504 - Goiânia - GO - CEP: 74230-010 - Brasil - Tel: 62 3209-6257 - e-mail: pscalize.ufg@gmail.com ; lolisoares@hotmail.com

Endereço⁽³⁾: Quinta da Senhora de Mércules - Apartado 119 - 6001-909 Castelo Branco – Portugal - Tel: +351 (272) 339900 - e-mail: icastanheira@ipcb.pt

RESUMO

O lodo de ETA é considerado um resíduo, necessitando de um tratamento adequado previamente à sua deposição no ambiente. No entanto, como possui uma estrutura alumino-silicatada de constituição química semelhante à de zeólitos, pode ser considerado um material com potencial para remover poluentes presentes em efluentes líquidos. Este trabalho, apresenta os resultados de um estudo laboratorial onde uma amostra de lodo foi utilizada como meio filtrante num filtro de escoamento vertical e com alimentação descontínua, para a remoção de dois metais pesados (crómio (Cr) e zinco (Zn)), que são comuns nos efluentes de origem urbana. Os resultados permitiram concluir que o lodo de ETA tem mais afinidade para remover Zn, aumentando a remoção deste metal com a duplicação do tempo de contacto, contrariamente ao observado para a remoção de Cr, que não aumenta após 15 minutos de contato. Assim, os lodos de ETA podem ser considerados como um material alternativo para a remoção de metais pesados. Além deste benefício, esta prática diminuiria também os custos necessários para o seu tratamento e minimizaria potenciais impactos ambientais decorrentes da sua deposição no solo ou água.

PALAVRAS-CHAVE: ETA, Lodo, Remoção de crómio, Remoção de zinco, Sorção.

INTRODUÇÃO

Os efluentes produzidos em zonas urbanas contêm compostos (matéria orgânica, nutrientes, pesticidas, fármacos e metais pesados) que podem causar impactos ambientais significativos no solo e nos meios hídricos, assim como nos seus usos, além dos impactos económicos que podem trazer para as atividades humanas e o risco para a saúde pública das populações. Entre os compostos que geram maior preocupação estão os metais pesados, uma vez que são bioacumuláveis e podem afetar toda a cadeia trófica. De acordo com Barbosa (1999) e Oliveira *et al.* (2007) os metais pesados que apresentam concentrações com maior perigosidade são o cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e zinco (Zn).

Os novos desenvolvimentos internacionais em matéria de prevenção da poluição da água e do solo, centram-se no tratamento e reutilização da água e na reciclagem de resíduos, de preferência utilizando soluções sustentáveis e de baixo custo (UNESCO, 2012; CE, 2012). A União Europeia tem uma política de gestão de resíduos assente no princípio da prevenção, com metas específicas para a reutilização e valorização de resíduos em detrimento da sua eliminação ou confinamento no solo (CE, 2012).

Os lodos de Estação de Tratamento de Água (ETA) são considerados um resíduo e atualmente o seu destino final principal é o aterro sanitário, após tratamento e desidratação. No entanto, apresentam uma estrutura

aluminosilicatada de constituição química semelhante à dos zeólitos, mas com uma microestrutura amorfa, que lhes permite serem classificados como pozolanas artificiais (Neto, 2006), e que lhes confere capacidade de sorção. As suas propriedades reativas, resultantes da aglomeração de resíduos e reagentes, resíduos de carvão ativado e óxidos de ferro (Souza *et al.* 1999; Scalize 2003), podem ser muito úteis para a remoção de poluentes de efluentes urbanos, como já foi testado por Scalize (2003) para a remoção de nitrato, e Soares *et al.* (2012) para a remoção de cor, turvação, nitrato e fósforo.

O objectivo principal deste trabalho centrou-se no estudo da remoção de crómio e zinco (dois poluentes característicos de efluentes urbanos) num filtro vertical descontínuo preenchido com lodo de ETA, que funcionou com 80 ciclos de enchimento-contato-reação-esvaziamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Recolha e caracterização da lodo de ETA

O lodo foi recolhido na ETA do Caldeirão (Guarda, Portugal), que utiliza o sulfato de alumínio como coagulante primário e o carvão ativado em pó para remoção de matéria orgânica, tendo sido posteriormente seco e moído (Figura 1) para a determinação da composição em percentagem de óxidos, através de espectrometria de energia dispersiva (EDS) (RonTech, Alemanha). A massa volúmica foi determinada através do picnómetro de hélio (Micromeritics AccuPyc 1330 Gas Pycnometer, EUA), tendo dado 1,9 kg/m³. Uma análise granulométrica com recurso a um COULTER LS 200 (EUA), determinou um tamanho médio de partículas de 23 µm (variação entre 2 µm e 70 µm).



Figura 1: Lodo de ETA utilizado na coluna laboratorial após moagem.

Filtro vertical de escoamento descendente e descontínuo

Adaptou-se uma coluna vertical em acrílico (Figura 2), de secção circular, com 0,5 m de altura por 0,14 m de diâmetro, ocupando o meio de enchimento 0,15 m de altura e fixando-se o nível de água em 0,13 m (*i.e.* abaixo do topo de enchimento). O volume líquido foi de 2 L (volume utilizado em cada ciclo de operação). O volume de lodo de ETE utilizado em cada ensaio foi de cerca de 250 g.

Realizaram-se quatro séries de ensaios laboratoriais (duas com solução de cromato de potássio (K₂CrO₄) e duas com solução de cloreto de zinco (ZnCl₂), para dois tempos de contato (15 e 30 minutos)). O filtro foi operado em modo *fed-batch*, tendo sido executados 80 ciclos de enchimento-contato-reação-esvaziamento e recolha de amostras para análise dos dois metais. Para cada amostra inicial e final foram determinados a

temperatura, pH, Cr e Zn. A concentração inicial de Cr e Zn na alimentação foi de 1 mg/l e 5 mg/L (Ci), respectivamente, que está dentro dos valores encontrados em efluentes urbanos (Barbosa, 1999; Oliveira *et al.*, 2007). O tempo de retenção adotado (até 30 minutos) foi considerado adequado para a sorção de Cr e Zn tal como observado nos trabalhos de Opoku (2007).

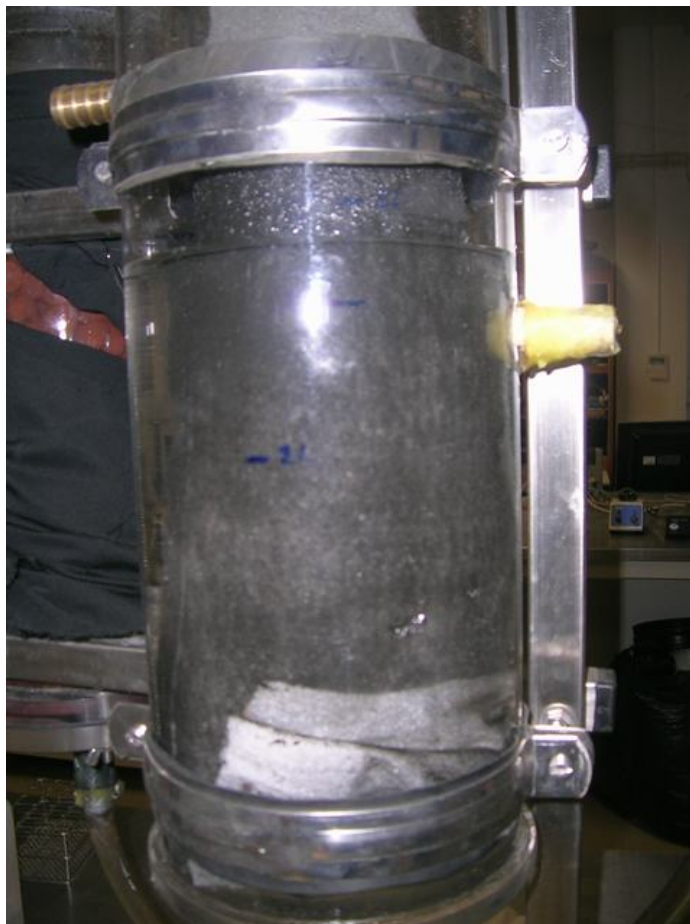


Figura 2: Filtro vertical de escoamento descendente e descontinuo

Para medição do pH e temperatura foi utilizada uma sonda Sentix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha), enquanto a determinação do Cr e Zn foi realizada por um espectrofotômetro de absorção atômica com atomizador termoeletrônico GBC-906 (Austrália), de acordo com a norma ISO 15586:2003.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição do lodo inclui óxidos de alumínio (50,3%), cálcio (2%), enxofre (10,8%), ferro (5%), potássio (1,1%) e sílica (30,8%). Os óxidos de sílica (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), enxofre (SO_3) refletem a precipitação do coagulante utilizado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) para a remoção de matéria orgânica, argila e ferro (precipitado na forma de Fe_2O_3), enquanto que o óxido de cálcio (CaO) provem da oxidação do alcalinizante utilizado ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para correção de pH. As percentagens de matéria orgânica e carbono total determinadas foram de 58% e 31%, respectivamente.

Os resultados dos ensaios em coluna mostram eficiências médias de remoção entre 43,7% e 49,7% para o Cr (Figura 3), e entre 37,7% e 49,6% para o Zn (Figura 4), a que corresponderam reduções de concentrações entre 0,45 mg/L e 0,52 mg/L para o Cr, e entre 1,88 mg/L e 2,51 mg/L para o Zn.

A remoção de Zn foi superior e a duplicação do tempo de contacto originou um aumento da sua remoção (0,63 mg/L em média, Figura 4). Jaafar *et al.* (2008) também testaram um lodo de ETA para a remoção de metais

(lodo sem carvão ativado, sendo constituído essencialmente por óxidos de ferro (56,4% de Fe_2O_3), silício (16,4% de SiO_2) e alumínio (6,15% de Al_2O_3)), tendo verificado que a remoção de Zn só foi significativa para concentrações iniciais de aproximadamente 3500 mg/L (i.e. concentrações cerca de 700 vezes superiores ao valor inicial utilizado neste estudo). Os mesmos autores observaram que a eficiência de remoção de Zn só duplicou quando a sua concentração no afluente aumentou de 3000 mg/L para 4000 mg/L, mas para um tempo de contacto de 24 h.

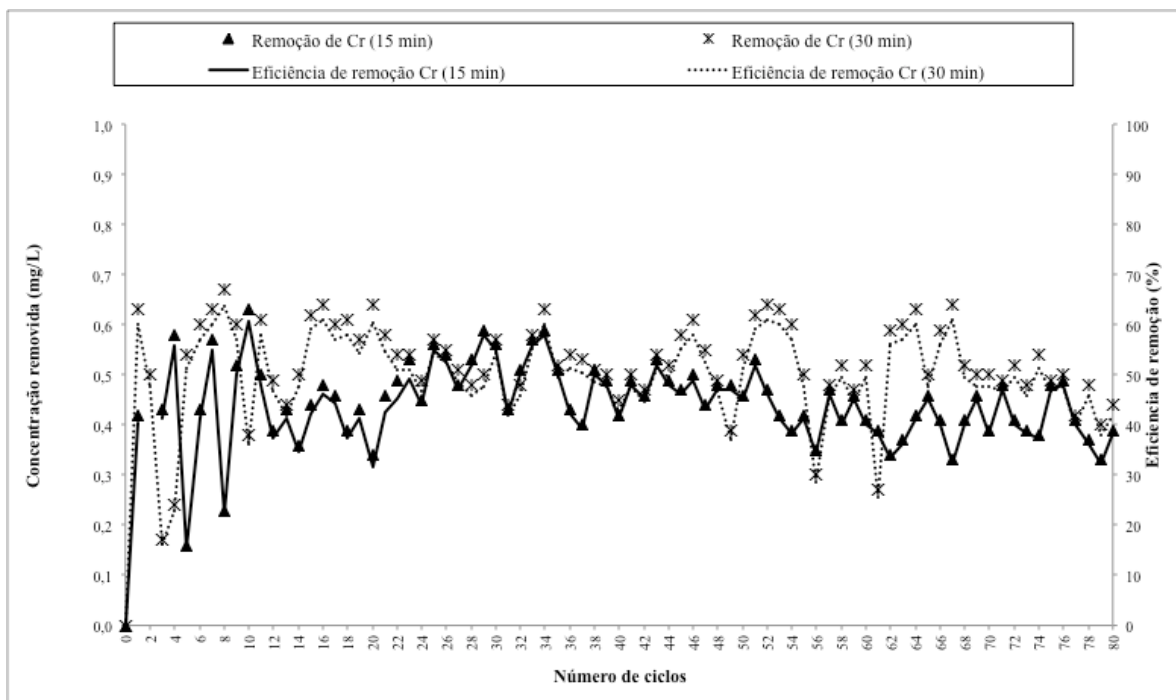


Figura 3: Variação da remoção mássica e da eficiência de remoção para o Cr.

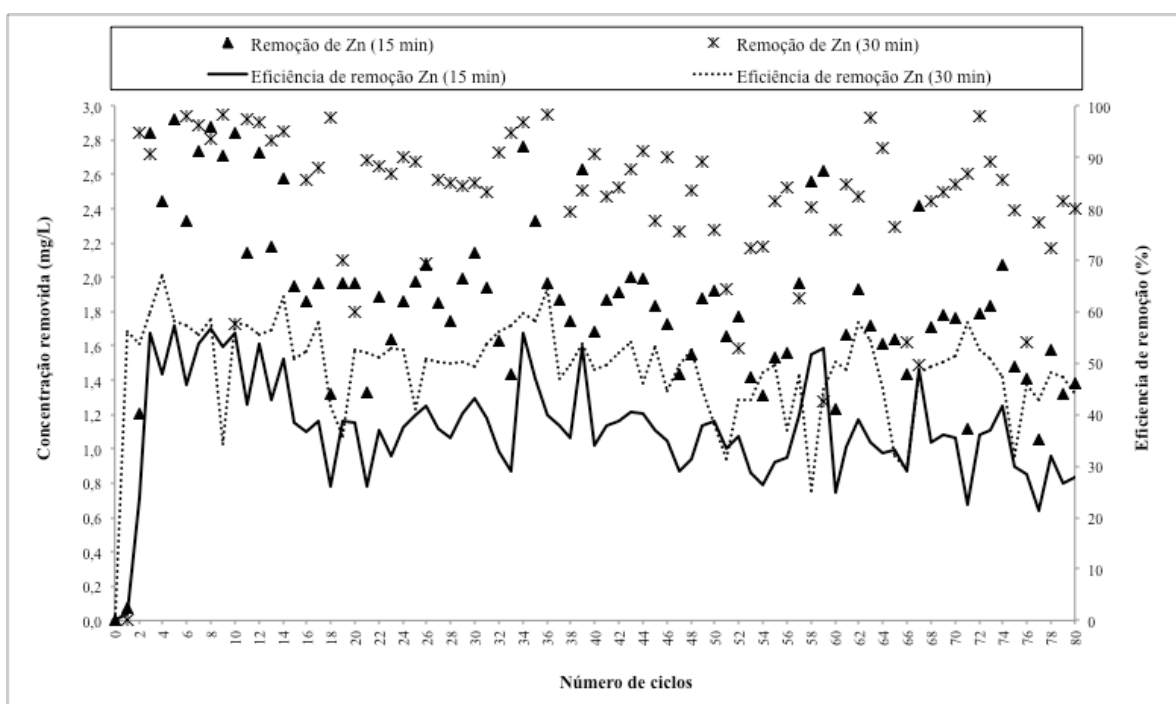


Figura 4: Variação da remoção mássica e da eficiência de remoção para o Zn.

A presença de óxido de ferro parece ter sido vantajosa para a complexação e precipitação de Cr, como também foi observado nos estudos de Dermatas e Meng (2004). No entanto, as eficiência de remoção deste metal foram inferiores às observadas neste estudo para um tempo de contacto muito superior.

A massa de metal removida por massa de lodo utilizada (q_s , em mg/g) foi calculada em cada ciclo de ensaio, subtraindo a concentração final à inicial, e dividindo pela massa de lodo. Os resultados são apresentados nas Figuras 5 e 6.

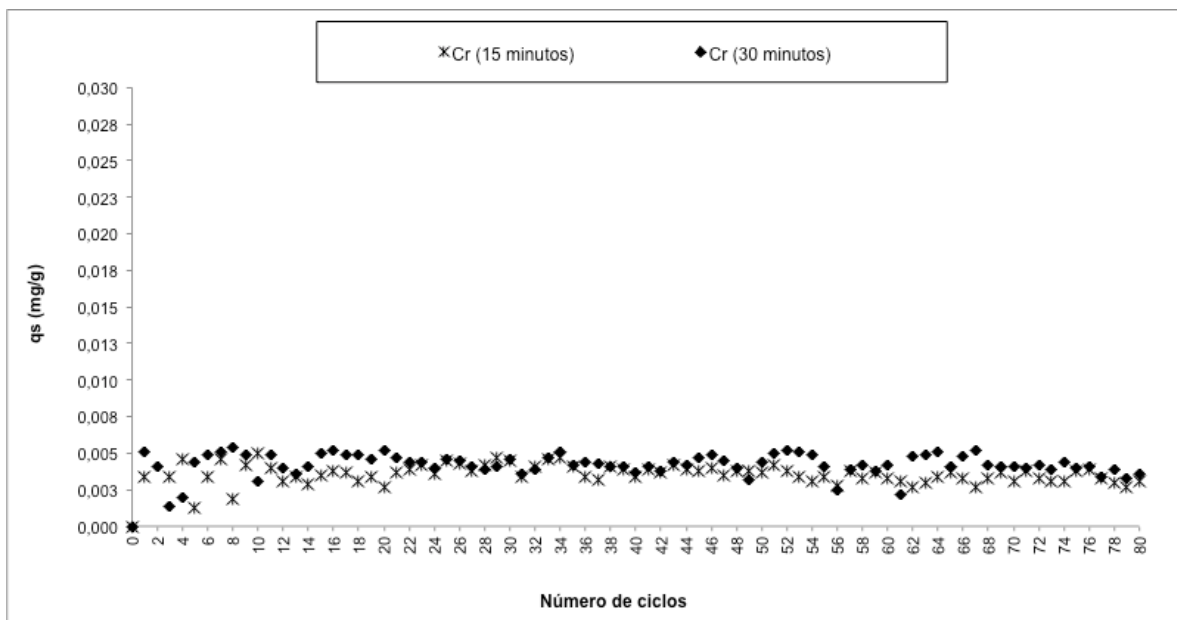


Figura 5: Massa de Cr removida por massa de lodo utilizada

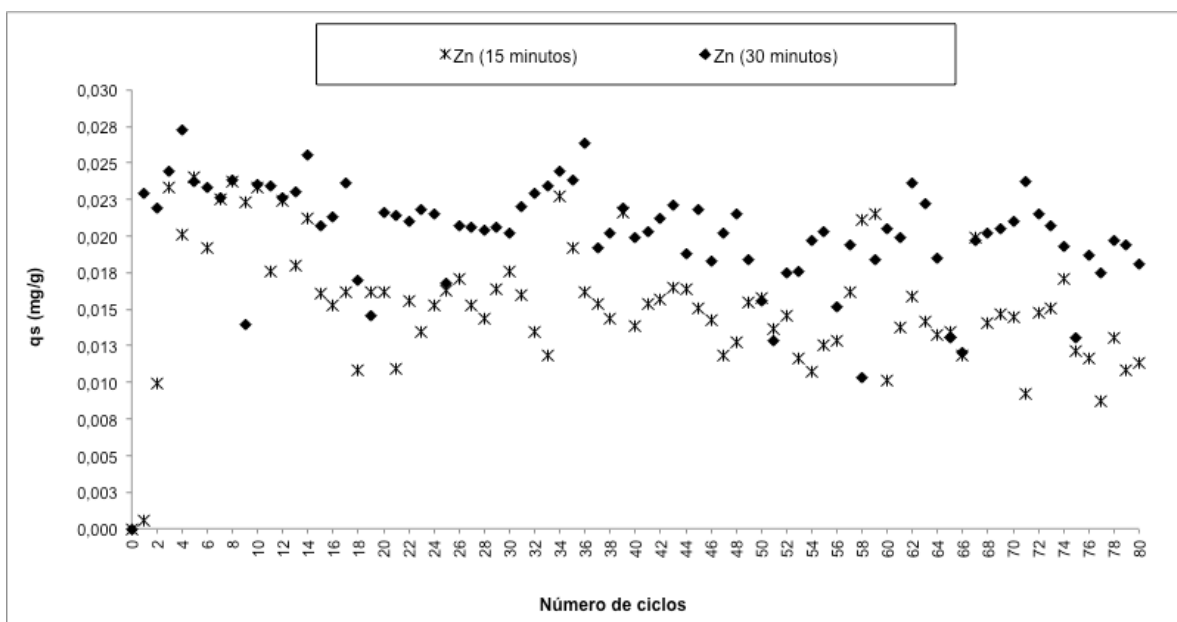


Figura 6: Massa de Zn removida por massa de lodo utilizada

Pode verificar-se um aumento significativo de remoção de Zn quando o tempo de contato subiu de 15 minutos para 30 minutos, que não é tão significativa nos ensaios com Cr. Verifica-se um pequeno decréscimo de remoção de ambos os metais no final dos ensaios, que poderá ter estado associado à ocorrência simultânea da saturação do leito (ainda que parcial) e ao decréscimo de pH. É expectável que a capacidade de sorção do leito diminua com o tempo, como acontece com qualquer zeólito. Os resultados mostram que o leito não saturou

totalmente ao fim de 80 ciclos de ensaios, mas os sítios ativos para sorção seriam muito menores no final do ensaio.

A diminuição de pH ao longo dos ciclos de ensaio poderá ter estado associada à libertação de iões H^+ da estrutura alumino-silicatada do lodo para a solução, que terão permutado com Zn^{2+} e Cr^{6+} . De acordo com Souag *et al.* (2009), quando a concentração de H^+ na solução é elevada, a aproximação de metais à superfície do lodo é reduzida, o que é perceptível pelo aumento do pH e a diminuição da sorção de metais. No entanto, para concentrações de H^+ muito elevadas ($pH < 3$) pode dar-se um fenómeno inverso, passando este catião a formar a ligação entre o metal e a superfície do adsorvente, como observado nos estudos de Singha *et al.* (2011) e Bhattacharya *et al.* (2008), na remoção de Cr por lodos de estações termoeletricas. De acordo com Bhattacharya *et al.* (2006), a remoção de Zn é mais elevada para pH entre 5 e 7, e ocorre exponencialmente para tempos de contato inferiores a 1h. Gupta e Ali (2000) observaram uma boa remoção de Zn em resíduos de cana de açúcar para pH próximos de 5. Para valores de pH superiores, a remoção deste metal decresceu, tendo esta circunstância sido relacionada com a hidrólise do metal que dificultou a sua aproximação da superfície do adsorvente.

Os resultados deste estudo parecem indicar que as concentrações de H^+ ou OH^- e a concentração inicial do metal podem alterar o pH do meio, daí resultando diferentes mecanismos de remoção (adsorção, complexação e precipitação), devido à alteração da carga e estado de oxidação dos metais.

A reutilização de lodo de ETA pode assim constituir um meio alternativo para a remoção de metais pesados de efluentes urbanos. A presença de carvão ativado residual teve muita importância na remoção dos metais, em especial do Zn, uma vez que se observou uma boa remoção para um contato entre 15 e 30 minutos. As elevadas superfícies específicas e porosidade destas partículas tornam-nas eficientes para a fixação de compostos de baixo peso molecular, como é o caso dos metais, que se fixam à sua superfície devido a ligações electrostáticas e forças de Van der Waals.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostram que o lodo de ETA é eficaz na remoção de Zn, aumentando a taxa de remoção com a duplicação do tempo de contacto de 15 minutos para 30 minutos. A remoção deste metal foi inclusive mais elevada que os valores encontrados em outros estudos onde foram utilizados outros zeólitos. Os lodos de ETA podem constituir um meio de enchimento alternativo para a remoção de poluentes de efluentes urbanos em sistemas de filtração, permitindo a utilização de carbono ativado residual, alumino-silicatos e óxidos de ferro para a adsorção ou complexação e precipitação de metais. Por outro lado, a reutilização do lodo permite também a redução de custos com o seu tratamento e disposição final e a minimização de potenciais impactos ambientais associados com a sua confinção no solo ou água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARBOSA, A. E. Highway Runoff Pollution and Design of Infiltration Ponds for Pollutant Retention in Semi-Arid Climates. Aalborg, Dinamarca, 1999. Dissertação de Doutoramento, Aalborg University, Dinamarca, 1999.
2. BHATTACHARYA A.; MANDAL S.; DAS, S. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering J.*, V. 123, 43–51, 2006.
3. BHATTACHARYA, A.; NAIYA, T.; MANDAL, S.; DAS, S. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using diferente low-cost adsorbents. *Chemical Engineering J.*, V. 137, 529–541, 2008.
4. COMISSÃO EUROPEIA. Use of Economic Instruments and Waste Management Performances. Relatório final. Comissão Europeia (DG ENV), Abril de 2012, Paris, França.
5. DERMATAS, D.; MENG X. Removal of As, Cr and Cd by adsorptive filtration. *Global Nest: the Int. J.*, Vol 6, 1, 73-80, 2004.
6. GUPTA, V.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, V. 18, 2, 131–140, 2000.
7. ISO 15586. Water quality -- Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. International Standard Association, 2003.

8. JAAFAR, A.; ISA, M.; KUTTY, R. Adsorption of zinc, cadmium and nickel from aqueous solutions using ground water sludge (GWS). In: Water Pollution IX. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 111, WIT Press, 247-253, 2008.
9. NETO, R. Materiais Pozolânicos. Monografia, UFMN, Belo Horizonte, Brasil, 2006.
10. OLIVEIRA, A.; BOCIO, A.; TREVILATO, T.; TAKAYANAGUI, A.; DOMINGO, J.; MUÑOZ, S. Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research – International*, V. 14, Nº 7, 483-489, 2007.
11. OPOKU, B. Suitability of Different Reactive Filter Media for Onsite Wastewater Treatment. Dissertação de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology. Estocolmo, Suécia, 2007.
12. SCALIZE P. Disposição de Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água em Estações de Tratamento de Esgoto. São Carlos, Brasil, 2003. Dissertação de Doutorado em Eng. Civil, Escola de Engenharia de São Carlos, Brasil, 2003.
13. SINGHA, B.; NAIYA, T.; BHATTACHARYA, A.; DAS S. Cr(VI) Ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents — FTIR studies. *J. of Environmental Protection*, V. 2, 729-735, 2011.
14. SOARES, L.; SCALIZE, P.; ALBUQUERQUE A. Use of water treatment plant sludge for the removal of total phosphorous, nitrate, turbidity and color of effluents from stabilization ponds. *Actas da International AFRICA Sustainable Waste Management Conference (Beacon Conference)*, 23 a 25 de Julho de 2012, Lobito, Angola.
15. SOUZA A., BARRETO E., CARVALHO E., BRANDÃO J., CORDEIRO J., PATRIZZI L., DI BERNARDO L., REALI M., SCALIZE P., GONÇALVES R., PIOTTO Z. Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estações de Tratamento de Água. PROSAB, ABES, USP/UFES, São Carlos, Brasil, 1999.
16. SOUAG, R.; TOUAIBIA, D.; BENAYADA, B.; BOUCENA, A. Adsorption of heavy metals (Cd, Zn and Pb) from water using Keratin powder prepared from Algerien sheep hoofs. *European Journal of Scientific Research*, V. 35, 3, 416-425, 2009.
17. UNESCO. Managing Water under Uncertainty and Risk. The UN World Water Development Report 4, V. 1, Paris, França, 2012.