

III-156 – ESTUDO DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DO Cr^{3+} e Zn^{2+} EM REATORES DE COLUNA EM SÉRIE**Aldre Jorge Morais Barros⁽¹⁾**

Doutor em Química pelo DQ/CCEN/UFPB. Mestre em Engenharia Sanitária pelo DEC/CCT/UFPB. Bacharel em Química Industrial pelo DQ/CCT/UEPB. Professor Adjunto da UATEC/CDSA/UFCG.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela DEC/CCT/UFPB UFPB. Engenheiro Químico pela DEQ/CCT/UFPB. Professor Adjunto do DESA/CCTE/UEPB.

Wilton Silva Lopes

Doutor em Química pelo DQ/CCEN/UFPB. Mestre em Saneamento Ambiental pelo PRODEMA/UEPB. Bacharel em Química Industrial pela DQ/CCT/UEPB. Professor Adjunto do DESA/CCT/UEPB.

José Tavares de Sousa

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela DEC/CCT/UFPB UFPB. Engenheiro Químico pela DEQ/CCT/UFPB. Professor Adjunto do DESA/CCTE/UEPB.

Rene Pinto da Silva

Mestrando em Química pelo DQ/CCEN/UFPB. Graduando de Química Industrial da UEPB.

Endereço⁽¹⁾: Rua João Agripino dos Santos, 252 – Três Irmãs – Campina Grande - Paraíba - CEP: 58106-000 - Brasil - Tel: (83) 3431-2021 - Fax: (83) 3431-2022 - e-mail: aldrejmb@ufcg.edu.br

RESUMO

O desenvolvimento de atividades industriais é acompanhado pela liberação de efluentes – líquidos, sólidos e gasosos – no meio ambiente. Uma das fontes de contaminação de efluentes líquidos é a ocorrência de metais pesados que sejam tóxico à fauna e à flora pertencentes à região de descarga, principalmente, através dos resíduos industriais lançados sem tratamento no meio ambiente, por exemplo, através do despejo dos esgotos das indústrias de metais. A poluição de uma bacia pode causar alterações das propriedades físicas, químicas e biológicas da massa de água, comprometendo o seu uso para o consumo humano e outros tipos de atividades, dependendo do grau de poluição ou contaminação. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo metais pesados produzem quantidades significativas de subprodutos com características recalcitrantes. Portanto, a busca por soluções técnicas de tratamento de efluentes contendo concentrações significativas de metais pesados que produza efluente dentro dos padrões legais e que o lodo gerado apresente viabilidade técnica e econômica de utilização torna-se sempre prioritário. O presente estudo tem como objetivo de avaliar o comportamento biossorbitivo do lodo de esgoto sanitário em relação aos íons cromo(III) e zinco(II) em reatores de fluxo ascendente em série, encontrando resultados que indicaram que a máxima biossorção dos metais ocorreu em pH alcalino que segundo a literatura devido à presença de grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos em resíduos como o lodo de esgoto que favorecem a implementação de processos de complexação.

PALAVRAS-CHAVE: Metais pesados, biossorção, lodo de esgoto sanitário.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos mais sérios problemas encontrados na natureza é a poluição química de origem orgânica e inorgânica catalisada pela presença de produtos organoclorados e metais pesados. Dentre os vários contaminantes os metais pesados têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações muito baixas na ordem de miligramas m^{-3} ou microgramas m^{-3} ou quando atingem limites acima dos permissíveis pela legislação ambiental.

O procedimento técnico adotado esta a aplicação de tratamentos convencionais, que consiste em tratar os efluentes contaminados com metais pesados envolvem processos físico-químicos, tais como: floculação e/ou precipitação, eletrólise e cristalização. O problema é que estes processos são muito caros e produzem novos resíduos, ou seja, resulta apenas na retirada do metal de um meio para outro, assim não proporciona a solução definitiva do problema. Então em busca por soluções com menor custo e definitivas levou ao desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na utilização de substrato orgânico, como agentes absorventes de metais

pesados num processo denominado biossorção. Os processos de sorção são muito importantes em bioreatores na eliminação dos contaminantes metálicos. Estes processos podem ser definidos como sendo a captura de moléculas ou elementos sobre uma superfície (SAWYER et al., 1994).

As biomassas inativas e/ou mortas podem servir como base para o desenvolvimento de materiais bioissorventes potente para a concentração e na recuperação de metais pesados. O desenvolvimento de novos bioissorventes que possam ser regenerados várias vezes e reutilizados novamente, além de serem seletivos, eficientes, de menor custo e competitivos com produtos artificiais usados nos mesmos processos, e que apresentam a aplicação potencial no controle ambiental dos metais e na operação de recuperação metálica (VOLESKY e HOLAN, 1995). Dentre estes novos bioissorventes está o lodo de esgoto sanitário, que é um sedimento formado a partir do tratamento de esgotos urbanos, sendo constituído de sais minerais, compostos orgânicos e inorgânicos. A forte atração dos metais pelo lodo de esgoto ocorre devido à formação de ácidos húmicos pela hidrólise da matéria orgânica presente no lodo, como essas substâncias apresentam grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas, fenólicas e alcoólicas, que funcionam como ligantes aniônicos responsáveis pelos sítios de sorção que capturam os metais em solução (BARROS, 2006).

Este projeto tem como objetivo estudar a formação de complexos no processo de bio sorção de metais pesados com os compostos químicos presentes na superfície de biossólidos, buscando contribuir na compreensão dos mecanismos de ligação desses metais, já que na literatura científica existem poucas pesquisas referentes à formação de ligação químicas das superfícies dos adsorventes aos metais presentes no meio ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental para realização deste trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento do DQ/CCT/UEPB localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES), no Bairro do Tambor, na cidade de Campina Grande, PB.

O sistema experimental consistia num total de dois reatores em série de fluxo ascendente contínuo com leito fixo e de seção circular, construídos com tubos de PVC com diâmetro interno de 0,1 m e altura média de 0,45 m (Figura 1), o volume médio dos reatores foi de 3,5 L. O sistema experimental foi instalado sobre um suporte de madeira, que incluía uma base para fixação dos reatores a 0,1 m do solo, outro suporte de madeira foi instalado a 2,0 m de altura do solo, para a fixação dos recipientes de PVC usados na alimentação do sistema com soluções padrões dos metais pesados.

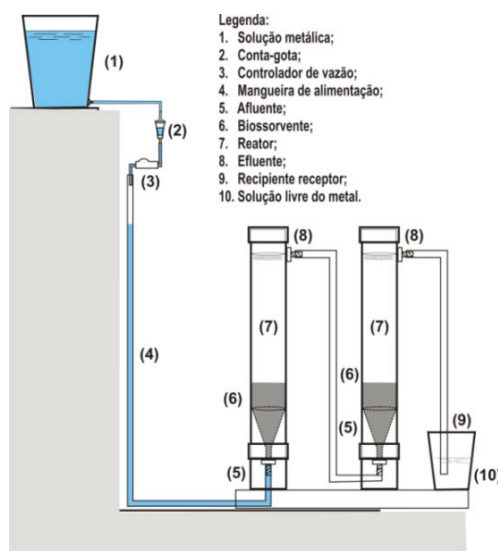


Figura 1. Representação esquemática do reator em série.

O lodo de esgoto sanitário (LES) utilizado na biossorção dos metais foi oriundo de um reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket). O LES foi transferido para uma caixa retangular de fibra de vidro para promover secagem ao ar, na sombra e a temperatura ambiente por 10 dias. Após esse procedimento, o lodo foi triturado e

peneirado numa peneira de 3,36 mm (6 mesh) e armazenados em recipientes de polietileno. Os dois reatores foram carregados com lodo de esgoto sanitário. O LES antes da sua utilização no sistema de bioabsorção, foi analisado os parâmetros físico-químicos pelos métodos preconizados pelo APHA (2005), os resultados estão sendo apresentados na Tabela 1.

Cada reator continha uma massa média de $100,0 \pm 2,0$ g. O sistema em série, foi acondicionado dois reatores em série para o metal Cr^{3+} e também dois reatores em série para o metal Zn^{2+} . A concentração das soluções metálicas usadas na alimentação dos reatores foi de $100,0 \text{ mg M}^{X+} \text{ L}^{-1}$. A vazão média diária de alimentação adotada para o sistema experimental foi de 500 mL dia^{-1} , para o controle da vazão foi utilizado um dispositivo médico-hospitalar usado na aplicação endovenosa de soro fisiológico (kits equipo soro), o volume médio total fornecido foi de 30 L para cada reator durante todo o período de operação. As coletas das amostras eram feitas diariamente de segunda a sexta.

As técnicas de caracterização dos afluentes, efluentes e do lodo de esgoto foram realizadas em conjunto com a Universidade Federal da Paraíba, junto ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), localizado na cidade de João Pessoa. As concentrações dos metais nas amostras do afluente, efluente e no substrato dos reatores foram obtidas por espectrometria de absorção atômica (HARRIS, 2001; MENDHAN et al., 2000). A constante de capacidade de bioabsorção (q) de íon metálico (mg) bioabsorvido por g (peso seco) da biomassa, foi calculado utilizando a equação 1.

$$q = \frac{(c_i - c_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Tabela 1. Caracterização de físico-química do LES.

Parâmetros	LES
Umidade (%) ^a	8,80
pH	6,60
Alcalinidade (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	340,00
Sólidos totais (%)	91,20
Sólidos totais fixos (%)	43,95
Sólidos totais voláteis (%)	44,30
Carbono Orgânico total (%)	26,30
DQO (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	1133,00
Sílica (%)	29,00
Ferro (%)	28,70
Cálcio (%)	21,90
Enxofre (%)	11,40
Potássio (%)	3,52

^aporcentagem baseados em peso seco do LES.

Nas amostras efluentes foram determinados o pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis e acidez pelos métodos preconizados no APHA (2005).

RESULTADOS

Na Figura 2 estão sendo apresentados os dados referentes a pH dos efluentes dos reatores em função do tempo de detenção hidráulica. Os valores iniciais do pH nos reatores foram de 6,7 (RZn1), 7,0 (RZn2), 5,9 (RCr1) e 5,6 (RCr2), onde comportamento inicial, basicamente pode ser observado pela influência dos compostos presentes no LES, conforme pode ser observado na Tabela 1. Entre 9 e 41 dias de operação dos reatores, pode-se observar a implementação de uma faixa média do pH de 7,8 (RZn1), 8,0 (RZn2), 8,7 (RCr1) e 6,9 (RCr2), este fenômeno de tamponamento do pH, pode ter ocorrido devido a formação de bases carboxílicas, junto a superfície do LES, que segundo VOLESKY e HOLAN (1995), em seus estudos são responsáveis pelo mecanismo de captura dos íons metálicos. Os reatores que foram alimentados com solução do íon zinco (II), apresentaram valores de pH mais elevados em relação aos reatores alimentados com íons cromo (III). Valores com comportamento semelhante, também foram observado por TOKCAER e YETIS (2006), ao estudarem a bioabsorção do íon chumbo(II) por lodo anaeróbico digerido.

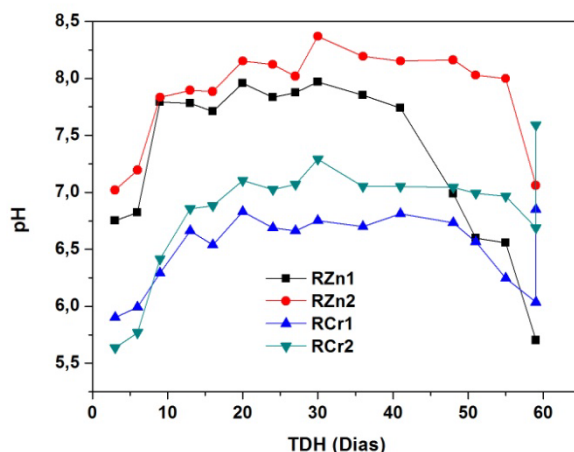


Figura 2. Perfil do pH em função do tempo de retenção hidráulica dos efluentes dos reatores de bioabsorção.

Na Figura 3, estão sendo apresentados os resultados obtidos para alcalinidade total dos efluentes dos dois sistemas em série usados neste trabalho. Os dados apresentaram valores maiores, variando entre 181 (RZn1) e 813 (RCr2) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, com uma tendência de queda dos mesmos ao longo do tempo de operação do sistema, apresentando valores entre 21 (RZn1) e 96 (RCr2) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Como a alcalinidade total representa a soma da alcalinidade advinda dos ácidos graxos voláteis e dos bicarbonatos, está diminuição pode estar associada a acoplamento desses compostos com íons metálicos, mediante ao mecanismo de bioabsorção, junto à superfície do LES, já que mesmo apresentava um valor alto deste parâmetro (Tabela 1). CAMPOS (1999) obtiveram valores de alcalinidade em torno de 815 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, a qual estes valores obtidos foram atribuído a hipótese abordada nesta pesquisa.

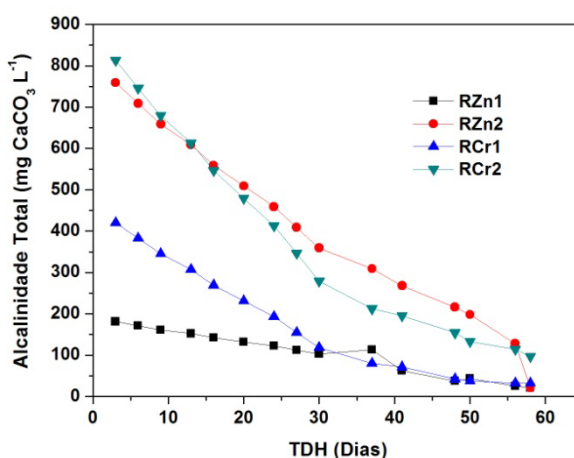


Figura 3. Perfil da alcalinidade total em função do tempo de retenção hidráulica dos efluentes dos reatores de bioabsorção.

Na Figura 4 estão sendo apresentados os perfis dos ácidos graxos voláteis (AGV). Os valores médios dos ácidos graxos voláteis no início do processo se situaram em torno de 317,8 mg HAc L^{-1} e foram decrescendo até alcançar valores médios de 98,0 mg HAc L^{-1} para o reator RZn1. Os valores dos ácidos graxos voláteis do segundo reator da série de zinco (RZn2) apresentaram, aos 24 dias, um aumento na concentração de AVG de 4,45 para 29,64 mg HAc L^{-1} com 58 dias de operação do sistema. O reator RCr1 apresentou uma faixa de variação entre 2,54 a 10,61 mg HAc L^{-1} com o período observado no reator anterior. Por último, o reator RCr2, apresentou uma variação de 1,27 a 10,61 mg HAc L^{-1} num intervalo de 6 a 58 dias de operação do sistema. Estes dados obtidos nestas faixas, podem ser devidos basicamente à captura de bases oxigenadas pelos metais para formação de compostos hidroxilados e carbonilados, para a o estabelecimento da interação química do íon metálico com a superfície do bioabsorvente (BARROS, 2006).

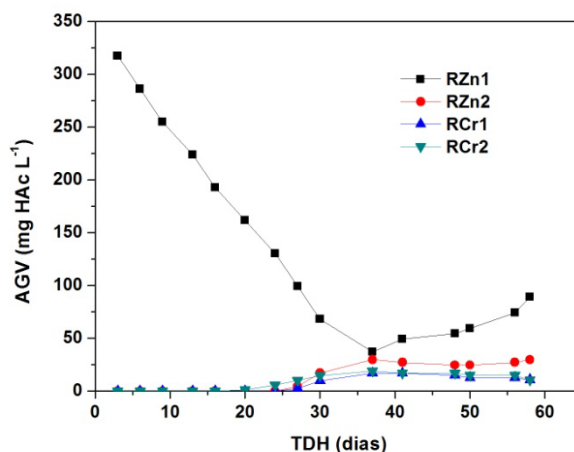


Figura 4. Perfil do ácido graxo volátil (AGV) em função do tempo de retenção hidráulica dos efluentes dos reatores de biossorção.

Na Figura 5 estão sendo apresentados os dados referentes à acidez dos efluentes dos reatores usados neste trabalho. Os valores médios da acidez do íon zinco (II), no início do processo se situaram em torno de $10,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, seguido de progressiva redução das concentrações até alcançar o valor final de $6,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ no reator RZn1. Para o reator RZn1, as concentrações significativas só foram detectadas aos 27 dias de operação, com valores iniciais de $2,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e valores finais de $4,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Os valores médios da acidez do íon cromo (III), no reator RCr1, só poderam ser detectadas em concentrações significativas aos 8 dias de operação, com valores iniciais de $3,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e valores finais de $6,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, com 58 dias de operação. Para o reator RCr2, a detecção das concentrações significativas ocorreram aos 7 dias de operação, com valores iniciais de $1,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e valores finais de $3,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, com 58 dias de operação.

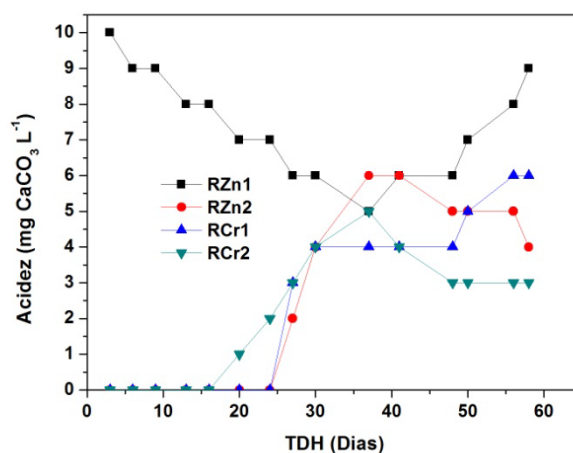


Figura 5. Perfil do ácido graxo volátil (AGV) em função do tempo de retenção hidráulica dos efluentes dos reatores de biossorção.

BARROS (2005) encontrou valores de acidez para cobre e níquel, para as amostras utilizando lodo de esgoto sanitário como material biossorvente, em média de $7,03 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ tendo valores próximos com os encontrados nesta pesquisa. A acidez de um efluente de um reator decorre da formação de ácidos orgânicos e reações de nitrificação de nitrogênio amoniacal já presente no lodo ou gerado na mineralização de nitrogênio orgânico SAWYER et al.(1994). O grupo COOH é particularmente importante nas reações de troca de cátions e reações de quelação de metais, sendo os grupos mais reativos e termolábeis das substâncias húmicas (BARROS, 2006). Os valores inicialmente se apresentaram em concentrações insignificantes, devido, provavelmente, ao consumo dos grupos carbonilados, no processo de captura dos metais, com exceção do reator RZn1, que apresentou valores elevados em relação aos demais reatores.

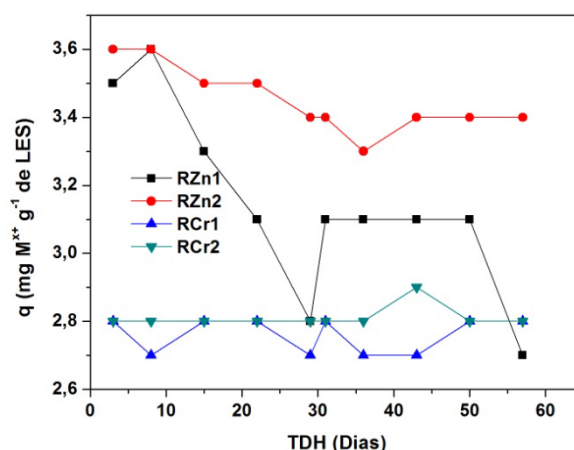


Figura 6. Perfil da capacidade de bioadsorção (q) do LES em função do tempo de detenção hidráulica nos reatores de bioadsorção.

Na Figura 6 estão sendo apresentados os dados referentes à capacidade de bioadsorção (q) dos íons metálicos pelo LES em função do tempo de detenção hidráulica. A capacidade de bioadsorção dos íons zinco (II) apresentou-se com valores médios iniciais em $3,5 \text{ mg Zn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ de LES para os dois reatores, seguida uma gradativa descensão da capacidade de bioadsorção do LES, devido ao estabelecimento do processo de captura do metal pela superfície do biossólido, que tem como consequência, a saturação dos sítios aniônicos do biossólido provocando a redução do processo de bioadsorção, apresentando valores finais em torno de 2,7 (RZn1) e 3,4 (RZn2) $\text{mg Zn}^{2+} \text{ g}^{-1}$ de LES.

No sistema alimentado com íon cromo (III), pode-se observar que reator RCr1 e RCr2 apresentou uma baixa variação, tendo uma faixa entre 2,7 e 2,8 $\text{mg Cr}^{3+} \text{ g}^{-1}$ de LES. Demonstrando que LES teve tempo insuficiente para estabelecimento do processo de bioadsorção neste sistema.

Observando os dados apresentados pode-se comprovar a afirmação feita por KRATOCHVIL e VOLESKY (1998), de que o fenômeno da bioadsorção pode ocorrer de maneira específica e seletiva, podendo ocorrer uma maior assimilação por parte do bioadsorvente por um determinado íon metálico em relação a outros íons metálicos. Este fato também pode ser observado por CHOI e YUN (2006), ao estudarem a capacidade de bioadsorção de diferentes tipos de biossólidos em relação ao cádmio.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A retenção do cromo (III) e zinco (II) pelo LES nos reatores em série ao decorrer do tempo ocorreu devido à formação dos processos que favorecem as ligações químicas, promovida pela participação de grupos oxigenados, segundo os dados demonstraram o aumento de alcalinidade e AGV dos reatores;

Este trabalho abordou sobre o uso de bioadsorvente na remoção de metais de efluentes líquidos. A importância dessa nova tecnologia é evidente devido ao baixo custo de sistemas à base de biomassa e à alta eficiência dos bioadsorventes para capturarem metais em baixas concentrações de soluções aquosas. Apesar do grande avanço realizado para uma melhor compreensão dos mecanismos da captação de metais por biomassa, ainda existem muitas investigações a serem feitas à cerca da bioadsorção dos bioadsorventes;

Os resultados de bioadsorção dos metais (Cr^{3+} e Zn^{2+}) pela utilização de reatores de fluxo ascendente apresentaram uma eficiência de remoção de metais em valores de pH alcalino, apresentando maiores valores de capacidade de bioadsorção em valores de pH acima de 7,0. Este aumento de pH pode ser proporcionado pela desprotonação hidrolítica da biomassa devido pela ação das soluções metálicas sobre a biomassa;

Para altos valores de alcalinidade, maior presença de íons hidroxila para absorver os metais. O lodo irá absorver melhor o metal, ajudando na redução da toxicidade do elemento, então no início do processo de bioadsorção ocorreu uma melhor absorção do lodo pelo metal.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. 25th ed. Twentieth edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington. 2005.
2. BARROS, A. J. M.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Avaliação do processo de biossorção de níquel em colunas verticais carregadas com biossólidos. In: Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, CD-ROM, 2005.
3. BARROS, A. J. M. Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção. Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2006.
4. CAMPOS, C. M. M.; HARDOIM, P. C.; BOTELHO, C. G.; SEVERO, J. C. A. Programa computacional para simulação e dimensionamento de sistemas de tratamento de dejetos de suínos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA (CONBEA), 28., 1999, Pelotas, RS. *Anais...* Pelotas: SBEA, 1999. CD-ROM.
5. CHOI, S. B.; YUN, Y. Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: an equilibrium study and investigation of mechanisms. *Bioresoruce Technology*. v.B138, 2006, p. 378-383.
6. HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 5ª Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2001.
7. KRATOCHVIL, D. E.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Reviews Tibtech*, v.16, 1998, p 291-300.
8. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Vogel*, Análise química quantitativa. 6ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.
9. SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Chemistry for environmental engineering. Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1994.
10. TOKCAER, E.; YETIS, U. Pb(II) biosorption using anaerobically digested sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 2006, 1674-1680.
11. VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metal. *Biotechnology Progress*, n.11, v. 3, 1995, p. 235-250.