

I-072 - REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS ATRAVÉS DOS RESÍDUOS DE CINZAS DE LODO DE FOSSA SÉPTICA

Ronaldo Stefanutti⁽¹⁾

Professor adjunto/Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduado em Engenharia Agrônômica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), mestrado em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP) e Doutor em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP).

Ana Vívian Parente Rocha Martins⁽²⁾

Doutora em Engenharia Civil com área de concentração em saneamento ambiental e Mestre em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduação em Química pela Universidade Estadual do Ceará (UECE).

Geísa Vieira Vasconcelos Magalhães⁽³⁾

Doutora em Engenharia Civil e Mestre em Engenharia Civil, com área de concentração em Saneamento Ambiental, pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduação em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Ronaldo Ferreira do Nascimento⁽⁴⁾

Professor adjunto/Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Química analítica.

Endereço⁽¹⁾: Avenida mister Hull, bloco 713, CEP: 60455-760, Bairro Campus do Pici, Fortaleza-Ceará e-mail: ronaldostefanutti@hotmail.com

RESUMO

O aumento na geração de lodo de esgoto doméstico, nos últimos anos, em decorrência de investimentos no setor de saneamento, tornou-se um sério problema a ser enfrentado pelos profissionais do saneamento, sendo necessário procurar novas rotas de descarte e utilização para este resíduo. Dessa forma, o objetivo dessa pesquisa foi aproveitar o lodo de esgoto como fonte de energia para produção de cinzas como bio-adsorventes. As cinzas obtidas de lodo de fossa séptica demonstraram uma boa capacidade de remoção para os íons cobre e chumbo nas soluções aquosas. A cinética de equilíbrio seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem. A isoterma de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais nos sistemas estudados e deu o melhor R^2 para o íon cobre. Portanto, o lodo, pela sua abundância, é um material que pode ser facilmente reaproveitado como fonte de energia.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de fossa séptica, Cinzas, Metais Tóxicos.

INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, um dos principais problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Com o aumento da preocupação ambiental, as legislações têm sido ainda mais rigorosas no que diz respeito às águas residuais contendo metais pesados. As empresas que gerarem alta concentração desses metais tóxicos em águas residuárias devem tratar seu efluente de forma que haja eliminação completa ou esteja dentro do limite permitido para o despejo (BORICHA; MURTHY, 2009).

Com o rápido desenvolvimento de indústrias tais como instalações de metalização, operações de mineração, indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, indústrias de papel e pesticidas, etc., efluentes de metais pesados são diretamente ou indiretamente cada vez mais descarregados para o ambiente, especialmente em países em desenvolvimento (VELI; ALYÜZ, 2007).

Poluição por metais pesados tornou-se um dos problemas ambientais mais graves hoje. O tratamento de metais pesados é de especial preocupação devido à sua recalcitrância e persistência no ambiente. Ao contrário de contaminantes orgânicos, metais pesados não são biodegradáveis e tendem a acumular-se nos organismos

vivos e muitos íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos ou carcinogênicos. Os principais metais pesados tóxicos que geram preocupação no tratamento de efluentes industriais incluem zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e o cromo. Nos últimos anos, vários métodos para a remoção de metais pesados de águas residuais têm sido estudados, como a precipitação química, de troca iônica, adsorção, filtração por membrana, coagulação, floculação, flotação e métodos eletroquímicos (KUMAR, et al., 2006).

Assim, a adsorção tornou-se um dos métodos mais amplamente aceito para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. Tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século passado, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (DABROWSKI, 2001; MCKAY, 1985).

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de pesquisa inicia-se com a coleta do lodo de fossa séptica a partir dos caminhões limpa fossa que despejam todo esse resíduo na ETE Metrópolis, durante o período de agosto a outubro de 2013. As amostras foram armazenadas em recipientes de plástico (balde) com tampa e encaminhadas para o Laboratório de análise de água da Universidade Federal do Ceará, LABOSAN, para a realização dos experimentos.

O lodo foi inicialmente seco durante uma semana em local arejado, à sombra e, posteriormente seco em uma estufa a 103 °C por 30 horas (Mocelin, 2007). Em seguida triturado e passado completamente em uma peneira com tamanho de poros entre 0,250 mm e 0,153 mm (granulometria entre 60-100 mesh). Foi empregado um sistema de extração contínua do tipo Soxhlet, na temperatura de ebulição do solvente, por 6 horas, utilizando um balão de fundo redondo previamente pesado para extração do e obtenção do precursor das cinzas.

A massa do precursor resultante (aproximadamente 20 g) foi seca a 105°C por 48 horas. Em seguida foi calcinada a 800 °C, sob fluxo de ar constante, por 3 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, empregando um forno mufla do Laboratório de Inorgânica (Langmuir) da Universidade Federal do Ceará. Após o tratamento térmico, foram obtidas as amostras de cinzas que foram utilizadas como adsorvente nos experimentos de adsorção.

As cinzas foram caracterizadas por fluorescência de raios-x, Espectrofotometria no Infravermelho e medidas de área superficial específica com o objetivo de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente para identificar os principais grupos funcionais presentes na sua superfície, além de determinar suas características texturais antes dos ensaios de adsorção, através das isothermas de N₂, utilizando o porosímetro.

Foram preparadas soluções estoque monocomponente e binárias de cobre e chumbo, na concentração de 20 mmol/L, em tampão acetato. A solução estoque foi diluída para uma faixa de concentração de 0,5-10 mmol/L (35-700 mg/L de Cobre e 115-2000 mg/L de Chumbo), para serem utilizadas nos ensaios de cinética e isothermas de adsorção.

Vários experimentos foram conduzidos para estudar o mecanismo de adsorção: as isothermas e a cinética de adsorção. Os sais de cobre e chumbo na forma de Nitrato foram empregados para preparo das soluções estoques para os ensaios de adsorção e o tampão acetato de sódio/ácido acético pH 5,0 (P.A., Dinâmica) foi empregado sem prévia purificação. As soluções estoque de Cu(II) e Pb(II) 20 mmolar foram preparadas dissolvendo-as, respectivamente, em água Milli-Q e diluindo-as até as concentrações desejadas com a solução tampão pH 5,0.

Experimentos de adsorção em batelada foram realizados à temperatura ambiente (28 ± 2 °C) para investigar o efeito do pH (3,0-5,5), a concentração inicial dos íons metálicos (2,5 mmol/L-150 mg/L de Cu e 550 mg/L de Pb), velocidade de agitação (100-200 rpm) e a massa do adsorvente (0,05-0,1 g) até que o equilíbrio fosse atingido. As condições utilizadas foram com base na literatura para metais e a faixa de pH foi escolhida com base nos pHs de precipitação dos íons metálicos e na competição com outros íons presentes no meio.

As cinéticas de adsorção dos íons metálicos foram feitas baseadas nas condições ótimas encontradas no planejamento de experimentos. Foram pesadas aproximadamente 0,07 g de cinzas suspensas em 50,0 mL de solução binária de cobre (II) e chumbo (II) em tampão acetato (pH 5). A concentração utilizada foi de 2,5 mmol/L e o sal de metal utilizado foi o nitrato. As misturas adsorvente/solução foram agitadas por 240

minutos e o estudo de equilíbrio foi realizado em intervalos regulares de 10 minutos na primeira hora, seguido de intervalos de 30 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A fim de determinar a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente e a concentração de íons metálicos restantes na fase aquosa, os estudos de isotermas foram realizados baseados nas condições ótimas encontradas no planejamento experimental e no tempo de equilíbrio., com base na cinética de adsorção. As concentrações das soluções tamponadas (pH 5) variaram de aproximadamente 0,5 a 10 mmol/L (35 a 700 mg/L de Cu e de 100 a 2000 mg/L de Pb). Volumes de 50 mL de cada solução foram colocados separadamente em frascos de vidro contendo 0,07g de cinzas.

Por fim, as concentração dos íons metálicos foram medidas usando um Espectrômetro de Absorção Atômica (E.A.A) com chama modelo AA240FS Varian, Inc. Corporate (Palo Alto, CA/USA). Antes da análise, as amostras foram filtradas e adequadamente diluídas utilizando água mili-Q.

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Dentre os modelos tem-se: Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey, Dubinin Raduskevich, entre outros.

RESULTADOS OBTIDOS

Caraterização das cinzas

Fluorescência de Raios-x

O estudo de fluorescência foi realizado para verificar quais são os principais constituintes minerais das cinzas em estudo. Além disto, foi feito o mesmo estudo com as cinzas após os processos de adsorção dos íons metálicos em sistemas simples. Os resultados das análises estão apresentados nas Tabelas 01,02 e 03. Observa-se que a composição da cinza varia com a coleta, pois as coletas foram feitas em períodos diferentes. Pode-se verificar, para as três cinzas estudadas antes do processo de adsorção que há predominância dos elementos Si e Fe na forma de óxidos: SiO₂ e Fe₂O₃. Observa-se também que nas cinzas existe uma quantidade considerável de cerca de 25% de cálcio. Essa ocorrência de cálcio nas cinzas pode ser na forma de cátion trocável.

Tabela 01- Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo antes da adsorção.

Elementos (% m/m)														
Cinzas	Ca	Si	Fe	Zn	Al	P	S	K	Ti	Mn	Cu	Sr	Cl	Σ
C ₁	26,3	25,32	18,6	2,42	9,15	6,21	4,46	3,53	3,01	0,45	0,33	0,16	0,071	100
C ₂	23,0	23,57	18,15	8,47	6,73	7,28	3,18	3,00	2,87	0,43	0,42	0,08	0,06	100
C ₃	26,63	22,12	17,65	8,75	7,89	5,60	5,11	2,49	2,84	0,34	0,32	0,11	0,12	100

Tabela 02- Percentual em massa (% m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo após adsorção de cobre

Elementos (% m/m)														
Cinzas	Ca	Si	Fe	Zn	Al	P	S	K	Ti	Mn	Cu	Sr	Cl	Σ
C ₁	25,18	24,84	16,94	2,48	8,80	8,55	1,02	4,11	6,16	0,40	1,06	0,22	0,17	100
C ₂	17,64	25,97	21,38	10,9	8,24	7,88	0,52	2,62	3,11	0,44	1,04	0,14	-	100
C ₃	20,61	27,08	19,87	7,83	9,32	7,00	0,61	2,49	3,09	0,41	0,98	0,07	0,28	100

Tabela 03- Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo após adsorção de chumbo.

Elementos (% m/m)															
Cinzas	Ca	Si	Fe	Zn	Al	P	S	Pb	K	Ti	Mn	Cu	Sr	Cl	Σ
C ₁	25,0	22,31	16,63	2,36	9,05	7,41	0,89	2,37	3,14	2,58	0,43	0,50	0,22	0,18	100
C ₂	19,1	23,57	21,24	10,9	7,55	6,64	0,45	3,66	2,62	3,11	0,43	0,50	0,14	-	100
C ₃	20,2	25,01	19,85	9,54	7,75	6,74	0,75	3,21	2,85	2,80	0,44	0,50	0,08	0,14	100

Fonte: Autora (2017).

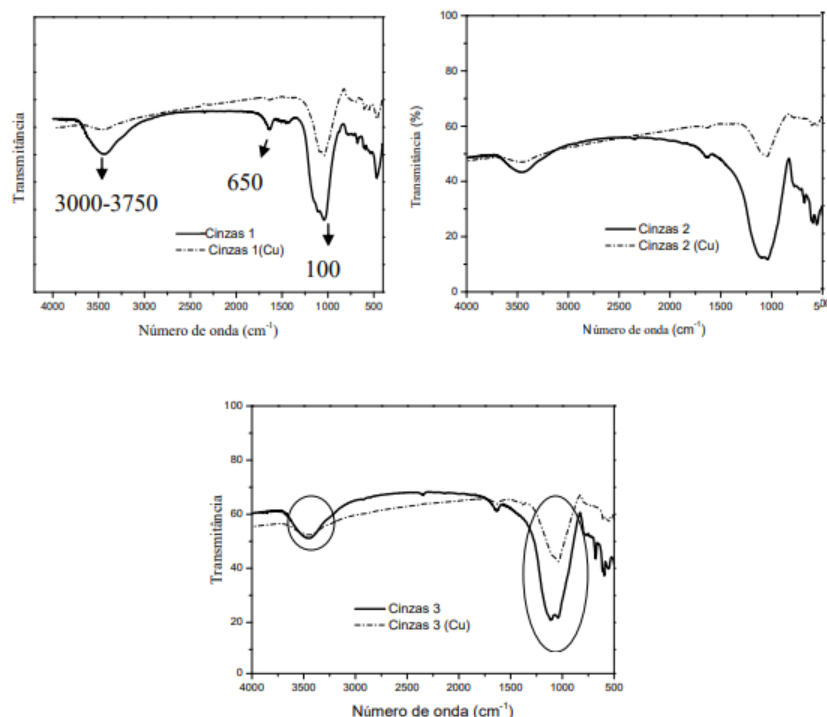
Espectrofotometria no infravermelho

A quimissorção e a troca iônica dependem principalmente dos grupos funcionais disponíveis presentes no adsorvente, podendo favorecer a adsorção de metais.

Conforme observado nas Tabelas 01, 02 e 03, composta dos dados de fluorescência, todos espectros de infravermelho (Figura 01) apresentam picos característicos da estrutura da sílica, tais como: uma banda larga entre 3750 e 3000 cm⁻¹, a qual é atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanois e, também, à água remanescente fisicamente adsorvida; dois picos intensos relacionados aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) em 1200 e 1100 cm⁻¹; uma banda relacionada ao estiramento silanol S i-OH em 900 cm⁻¹; uma banda em

920 cm⁻¹, atribuída ao estiramento simétrico dos grupos siloxanos (Si-O-Si); um pico relacionado à vibração (O-Si-O) em 480 cm⁻¹ e uma banda em torno de 1650 cm⁻¹, atribuída às vibrações angulares das moléculas de água. Esses valores encontrados concordam com os resultados da literatura para sílica gel (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005).

Figura 01- Espectro de infravermelho das cinzas após adsorção de Cu (II).

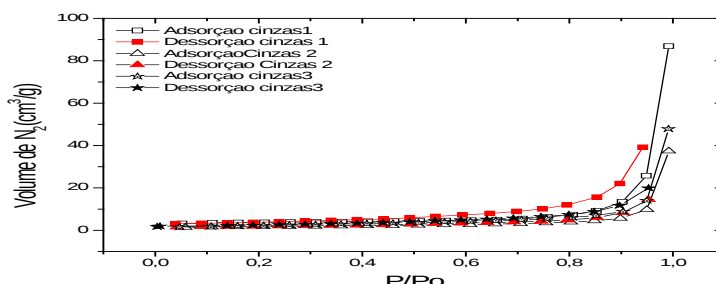


Fonte: Autora (2017).

Isoterma de adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para as cinzas em estudo (Figura 02), assemelham-se às isoterma do tipo III e IV (GREGG; SING, 1982), característica de sólidos mesoporosos, tendendo a macroporoso associado a sua fraca adsorção em baixas pressões relativas. Apresenta discreta histerese, característica da isoterma do tipo IV que é associada à condensação capilar em materiais mesoporosos. Hsu et. al (2008) trabalhando com cinzas para remoção de cobre, encontraram uma área de BET similar ao do presente trabalho.

Figura 02-Isotermas de Adsorção-Dessorção de N₂ das cinzas



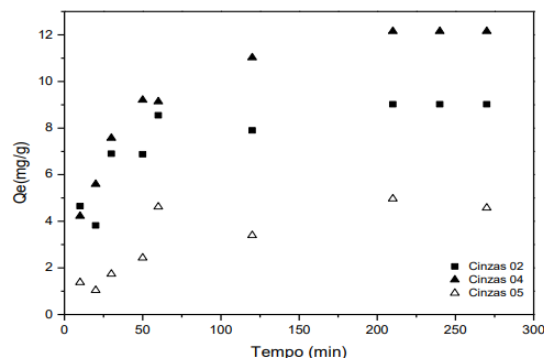
Fonte: Autor (2017).

Testes de adsorção em batelada

Cinética de Adsorção

Neste estudo uma solução de íons metálicos binária foi utilizada e o tempo de equilíbrio de adsorção dos metais nas cinzas foi de aproximadamente 1 hora (Figura 03).

Figura 03- Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu (II) e Pb (II) nas cinzas (Condições de teste: solução aquosa binária de 200 mg/L; pH = 5).



Fonte: Autor (2017).

Para sugerir o principal mecanismo envolvido na adsorção dos íons estudados foram aplicados os modelos mais frequentemente utilizados na literatura: Equação cinética de Lagergren, também chamada de pseudo-primeira-ordem e Equação de Ho (conhecida como pseudo-segunda-ordem)

Considerando a proximidade entre os valores de capacidade de adsorção experimental (Q_e) e a capacidade de adsorção teórica (Q_t), bem como o maior valor de R^2 como indicação do melhor ajuste (Tabela 04), foi encontrado que o modelo cinético de pseudo- segunda ordem melhor representou os dados para os íons Cobre e Chumbo.

Tabela 04-Constantes de velocidade das equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudosegunda ordem para o processo de adsorção dos metais Cu (II) e Pb (II).

Modelos Cinéticos	Parâmetros	Íons metálicos	
		Cu(II)	Pb (II)
Pseudo-primeira ordem	$q_{exp} (mg\ g^{-1})$	9,02	78,41
	$q_{cal} (mg\ g^{-1})$	5,28	19,6
	$k_1 (min^{-1})$	0,023	0,011
	R^2	0,58	0,61
Pseudo-segunda ordem	$q_{cal} (mg\ g^{-1})$	9,02	78,42
	$k_2 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,007	0,0037
	R^2	0,93	0,99

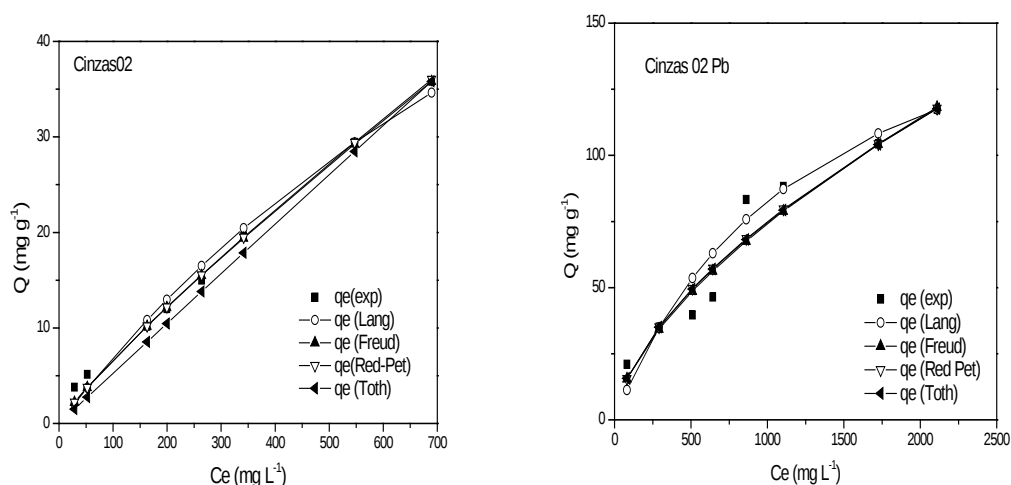
Fonte: Autor (2017)

Isotermas de Adsorção

Os testes de adsorção em batelada monocomponente mostraram que as cinzas possuem capacidade de adsover cobre e chumbo.

Na Figura 03 tem-se a comparação gráfica dos modelos de Langmuir , Freundlich, Redlich-Peterson e Toth por análise de regressão não - linear para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} .

Figura 03- Isotermas de adsorção da cinza 02 comparando os resultados experimentais monoelmentares preditos pelos diferentes modelos de isotermas para cobre e chumbo, respectivamente.



Fonte: Autor (2017)

Quando comparadas as isotermas de adsorção, observa-se que os dados experimentais se ajustaram bem, o que confirma os dados apresentados. Hsu et al. (2008) estudaram a adsorção de íons Cu^{2+} em cinzas de carvão, bruta e modificada em forno mufla a 600 ° C por 4 horas e obtiveram uma capacidade de adsorção duas vezes maior do que a encontrada nesse estudo.

Matouq et al. (2015) no estudo de remoção de metais cobre, níquel, cromo e zinco com poda de moringa encontraram uma quantidade experimental adsorvida de cobre (II) de 6,16 mg/g.

CONCLUSÃO

Este estudo revelou que as cinzas obtidas de lodo de fossa séptica demonstraram uma boa capacidade de remoção para os íons cobre e chumbo nas soluções aquosas. Além de ser um material que pode ser facilmente reaproveitado, pelo lodo ser muito abundante. Este estudo revelou que as cinzas obtidas de lodo de fossa séptica demonstraram uma boa capacidade de remoção para os íons cobre e chumbo nas soluções aquosas. Além de ser um material que pode ser facilmente reaproveitado, pelo lodo ser muito abundante. Condições ótimas de adsorção dos íons Cu (II) e Pb (II) foram estabelecidas e pode-se observar um aumento da capacidade de adsorção dos metais com o aumento do pH. A cinética de equilíbrio seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem, com base na proximidade entre os valores de capacidade de adsorção experimental (Q_e) e a capacidade de adsorção teórica (Q_t), bem como no maior valor de R^2 como indicação do melhor ajuste. Os modelos de isotermas de Freundlich, Toth e Redlich-Peterson se ajustaram razoavelmente aos dados experimentais do sistema monocomponente e binário. A isoterma de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais nos sistemas estudados e deu o melhor R^2 para o íon cobre. As cinzas apresentaram significativa capacidade de remoção dos metais nos adsorventes. A capacidade de remoção dos metais para o sistema monocomponente seguiu a ordem Pb (II) > Cu (II).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BORICHA, A. G., MURTHY, Z. V. P. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent, **Separation and Purification Technology** v. 65, p. 282–289, 2009.
2. DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v.56, p.91-106, 2004.

3. GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, 2 ed., London, Academic Press, 1982
4. HSU, T. ; YU, C.; YEH, C. Adsorption of Cu^{+2} from water using raw and modified coal fly ashes. **Fuel**, v. 87, p. 1355-1359, 2008.
5. KUMAR. Y. P.; KING, P.; PRASAD, V.S.R.K. Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp. Journal of Hazardous Materials, v. 137-b, p. 1246- 125, 2006.
6. MCKAY, G., BINO, M.J., ALTAMEMI, A.R., 1985. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon. Water Res. v.19, p. 491–495, 1985.
7. MATOUQ, M.; JILDEH N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by *Moringa* pods. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 775-784, 2015.
8. MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis. 2007. 112 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
9. PRADO, A.G.S; FARIA, E.A; PADILHA, P.M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Quím. Nova*. v. 28, n. 3, p.544-547, 2005.
10. VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**. v. 149, n.1, p. 226-233, 2007.