



III-103 - ESTUDO DO PROCESSO DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS EM REATORES DE COLUNA EM SÉRIE

Aldre Jorge Morais Barros⁽¹⁾

Doutor em Química pelo UFPB. Mestre em Engenharia Sanitária pelo UFPB. Bacharel em Química Industrial pelo UEPB. Professor Adjunto I da UFCG.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela UFPB. Engenheiro Químico pela UFPB. Professor Adjunto do UEPB.

Antonio Gouveia Souza

Doutor em Química pela UNICAMP. Bacharel em Química pela UFPB. Licenciatura em Química pela UEPB. Professor Adjunto IV do UFPB.

Wilton Silva Lopes

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

Rene Pinto da Silva

Graduando de Química Industrial da UEPB. Bolsista PROINCI/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: ajmbarros@pq.cnpq.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 tóxicos 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. Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de sorção de metais pesados em reatores de coluna em série. Os resultados demonstraram que a existência de processos hidrolíticos favorece a retenção dos metais sobre a superfície do reator.

PALAVRAS-CHAVE: Sorção, Metais Pesados, Reatores de Coluna.

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 (LAWS, 1993).

O procedimento técnico adotado está 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 de biossorção (PINTO et al., 2001). Os processos de sorção são muito importantes em biorreatores 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 biossorventes potente para a concentração e na recuperação de metais pesados. O desenvolvimento de novos biossorventes 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, 1989). Dentre estes novos bio sorventes 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.

Segundo ARICAN et al. (2000), 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.

Este trabalho tem como objetivo estudar a remoção de sorção de metais pesados na superfície de lodo de esgoto sanitário em reatores de coluna de fluxo ascendente em série.

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.

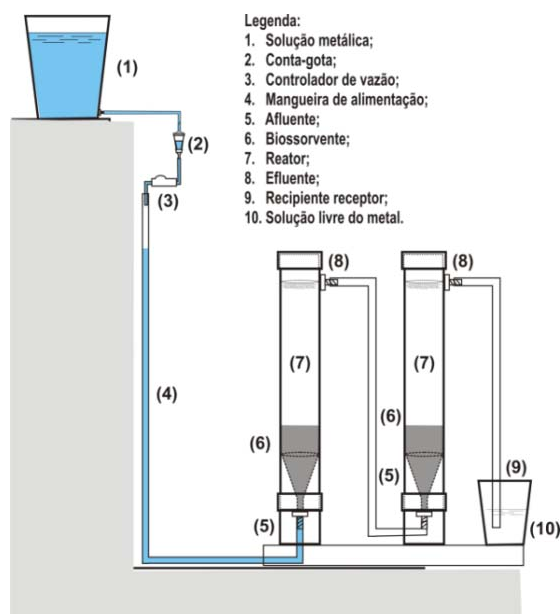


Figura 1. Representação esquemática do reator em série.

O lodo de esgoto sanitário (LES) utilizado na bio sorção 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. Cada reator continha uma massa média de $100,0 \pm 2,0$ g. O sistema em série, foram acondicionados dois reatores em série para o metal Cu^{2+} e também dois reatores em série para o metal Ni^{2+} (Figura 1). 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 bioadsorção (q) de íon metálico (mg) bioadsorvido por g (peso seco) da biomassa e a eficiência de remoção (E), foram calculados utilizando as equações 1 e 2, respectivamente

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Em que, C_i é a concentração inicial da solução do íon metálico (mg L^{-1}); C_f é a concentração final da solução do íon metálico (mg L^{-1}); m é massa massa do bioadsorvente na mistura reacional (g); V é o volume da mistura reacional (L).

Nas amostras alfuente e fluentes foram determinados o pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis e acidez pelos métodos preconizados no APHA (1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos nos processos de bioadsorção do níquel e do cobre pelo lodo de esgoto em função do pH.

Analisando a Figura 2 observa-se que em 40 dias operação ocorreu um aumento de pH. Os valores encontrados por Barros Jr et al. (2002), estudando o processo de bioadsorção dos íons metálicos, apresentou comportamento bioadsorativo semelhante aos encontrados neste trabalho. Barros et al. (2005) obteve valores de pH iniciais menores nos primeiros dias de monitoração dos reatores, aumentando progressivamente ao longo do tempo, que segundo este pesquisador o comportamento observado durante o experimento de bioadsorção dos íons metálicos, no qual o fenômeno de bioadsorção ocorre devido ao aumento das cargas negativas da superfície do bioadsorvente, proporcionado pelo mecanismo de desprotonação dos sítios ligantes do lodo devido à ação hidrolítica da solução aquosa dos íons metálicos, este processo que tem como resultado final pela ocupação deste sítios na superfície bioadsorvente pelo íon metálico.

Após 40 dias o pH começou a diminuir, isso pode ter ocorrido devido que o lodo de esgoto sanitário já está saturado, ou seja, ele já capturou o máximo de metais possíveis.

SARALEGUI et al. (2004) pesquisaram a bioadsorção de alguns bioadsorventes. Dentre outros parâmetros estudados, avaliou-se a influência do pH na bioadsorção dos metais. Concluiu-se que condições extremamente ácidas desfavoreceram a bioadsorção e, à medida que os valores de pH fossem aumentando, a bioadsorção dos metais também aumentou, porém estabilizou após atingir condições próximas da neutralidade.

O perfil referente à alcalinidade total esta sendo apresentados na Figura 3 para os reatores. A alcalinidade total representa a soma da alcalinidade advinda dos ácidos graxos voláteis e dos bicarbonatos. Para resíduos com pH em torno de 5,0, a alcalinidade total é constituída basicamente por sais derivados de ácidos graxos voláteis. Neste trabalho no material efluente a alcalinidade total variou de 20 a $568 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, não tendo sido constatado um acréscimo constante da alcalinidade total em função do tempo de operação, devido a diminuição da quantidade de íons hidroxila no reator, visto que a hidroxila possui carga negativa sendo neutralizada com a ligação do íon metálico de carga positiva.

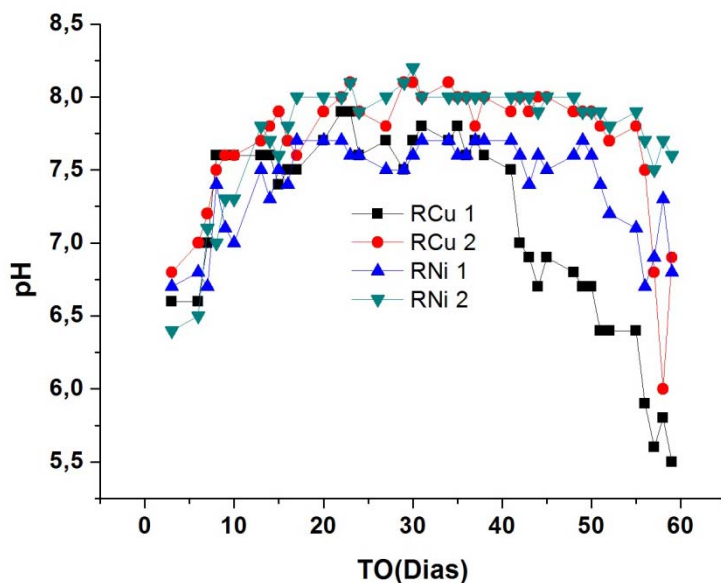


Figura 2. Comportamento do pH no processo de biossorção dos metais Ni^{2+} e Cu^{2+} nos reatores em série.

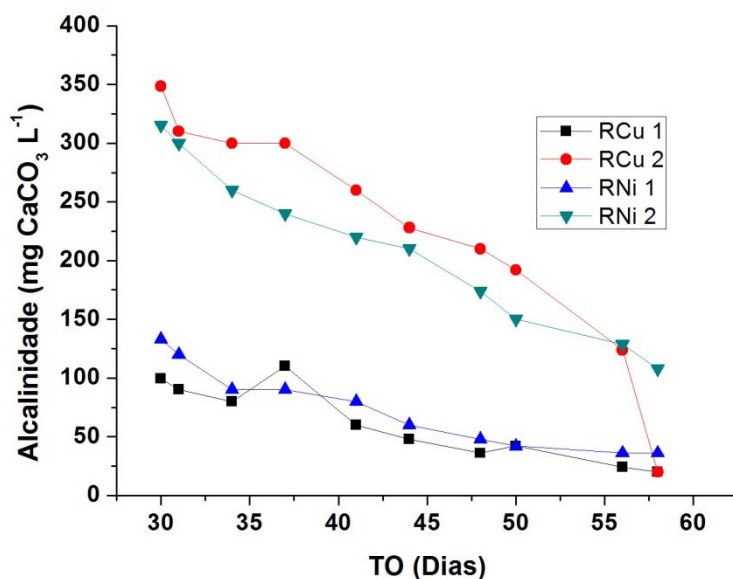


Figura 3. Perfil da alcalinidade total no processo de biossorção dos metais Ni^{2+} e Cu^{2+} nos reatores em série.

Analisando o comportamento da Figura 3 observa-se que a alcalinidade total dos metais no primeiro reator das séries apresentaram o valor médio de $76,4 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, no segundo reator das séries a média foi de $294 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. CAMPOS et al. (1999) obtiveram valores de alcalinidade em torno de $815 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Logo, os valores de alcalinidade total nesta pesquisa revelaram uma menor concentração de grupos hidroxilas no sistema experimental. Para altos valores de alcalinidade o lodo irá absorver melhor o metal, devido à maior presença de íons hidroxilas.

Na Figura 4 são apresentados os perfis dos ácidos graxos voláteis. No período anterior aos 60 dias, constatou-se que a alcalinidade total era constituída em sua maior parte por sais de ácidos graxos voláteis. Os valores médios dos ácidos graxos voláteis no início do processo se situaram em torno de $13,8 \text{ mg H}_{\text{AC}} \cdot \text{L}^{-1}$ foi



decrecendo até alcançar valores médios de $12 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$. Mas os valores dos ácidos graxos voláteis do primeiro reator da série de cobre apresentou um aumento de $66,24$ a $86,4 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$. Nos processos de tratamentos, usando materiais biológicos (LES), a eficiência de transformação de material orgânico está associada à presença de uma equilibrada massa bacteriana, que seja capaz de suportar as variações de cargas orgânicas aplicadas, à presença de materiais com características tóxicas no substrato, tais como, metais pesados, e às variações das condições ambientais.

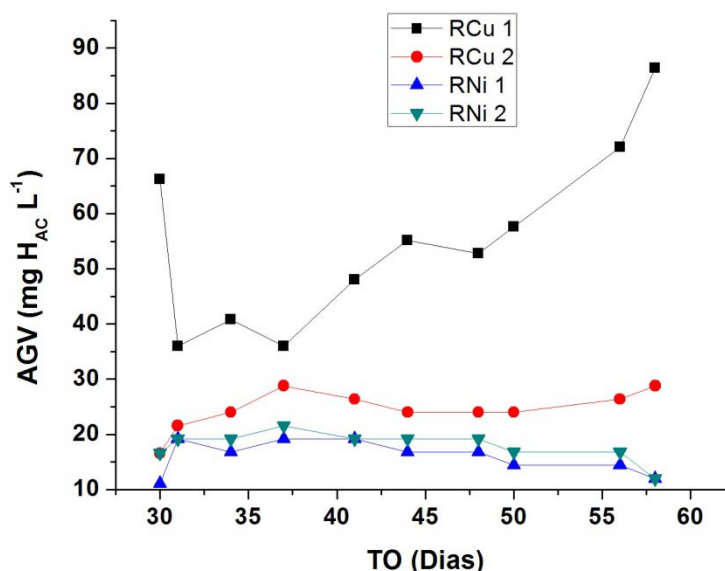


Figura 4. Comportamento dos ácidos graxos voláteis no processo de biossorção dos metais Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Após 60 dias de monitoração ocorreu um decréscimo na concentração de ácidos graxos voláteis no material efluente do reator, indicando a eficiência do processo de tratamento. A eficiência de transformação de material orgânico (LES) nos processos de tratamento biológicos está associada ao equilíbrio da massa bacteriana, que deve estar adaptada ao meio para suportar as variações de cargas orgânicas aplicadas, como também as variações das condições ambientais e a presença de matérias com características tóxicas no substrato, no presente estudo, os metais pesados. CAMPOS et al. (1999) obtiveram valores de ácidos graxos voláteis entorno de $56,0 \text{ mgH}_{\text{AC}} \cdot \text{L}^{-1}$, valores acima da média encontrada nessa pesquisa, exceto para o primeiro reator da série de cobre.

Na Figura 5 são apresentados os perfis da acidez. A acidificação decorre da formação de ácidos orgânicos e reações de nitrificação de nitrogênio amoniacal já presente no lodo ou gerado na mineralização de nitrogênio orgânico. 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. Os valores médios da acidez do metal cobre no início do processo se situaram em torno de $4,83 \text{ mg L}^{-1}$ e crescendo até alcançar o valor final de $6,3 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores médios da acidez do metal níquel no início do processo se situaram em torno de $4,14 \text{ mg L}^{-1}$ e crescendo até alcançar o valor final de $5,1 \text{ mg L}^{-1}$.

BARROS et al (2005) encontrou valores de acidez para cobre e níquel, para as amostras utilizando lodo de esgoto sanitário como material biossorvente, em média de $7,03 \text{ mg L}^{-1}$ tendo valores próximos com os encontrados nesta pesquisa.

Na Figura 6 são representadas as variações da capacidade de biossorção dos íons cobre e níquel pelo o lodo de esgoto sanitário em função do tempo de operação. A capacidade de biossorção do cobre no primeiro reator da série variou entre $2,62$ e $3,45 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ e de $3,25$ e $3,49 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o segundo reator da série de cobre. A capacidade de biossorção do níquel no primeiro reator da série variou entre $3,08$ e $3,15 \text{ mg Ni}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ e $3,11$ e $3,24 \text{ mg Ni}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o segundo reator da série de níquel.

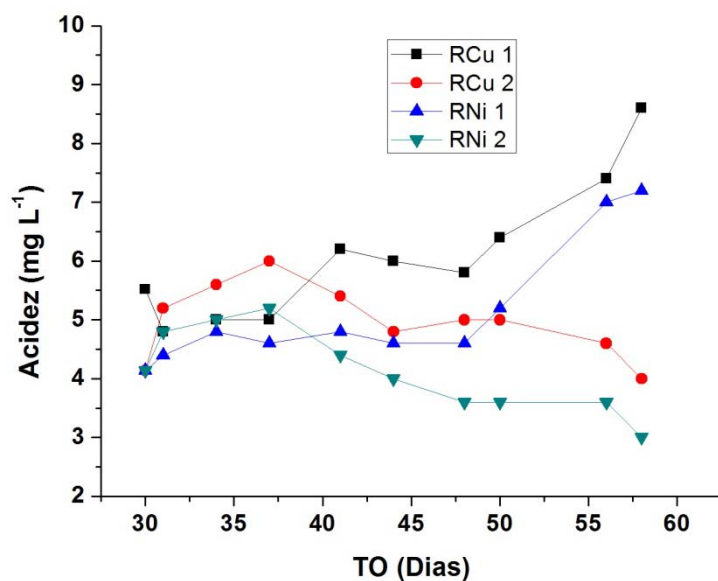


Figura 5. Comportamento da acidez no processo de bio sorção dos metais Ni^{2+} e Cu^{2+} .

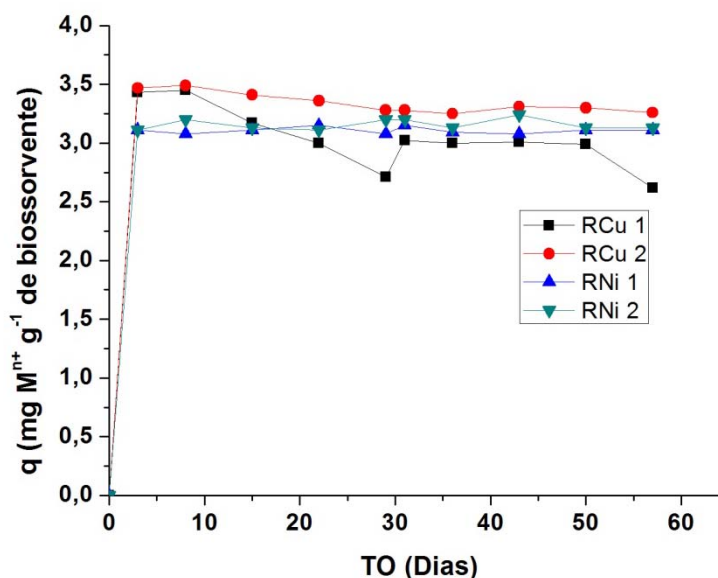


Figura 6. Capacidade de bio sorção dos íons metálicos Ni^{2+} e Cu^{2+} pelo LES em função de tempo de operação do reator.

BARROS (2006) ao estudar a capacidade de bio sorção utilizando lodo de esgoto sanitário como material bio sorvente, obteve valores de variaram entre 0,44 e 1,42 mg de $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o íon cobre e 0,58 e 1,77 mg de $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o íon níquel. Logo, o sistema utilizado pode fornecer uma maior eficiência na remoção dos íons metálicos do meio ambiente em processo de bio sorção. Todos os resultados obtidos proporcionaram um aumento da capacidade de bio sorção comparado com o valor inicial do processo, devido ao estabelecimento do processo de captura do metal pela superfície do bio sólido.

Na Figura 7 está sem do apresentado o comportamento da concentração do metal efluente dos reatores. Pode-se observar na Figura 7 que a concentração dos metais no material efluente dos reatores apresentou uma diminuição da concentração ao longo do tempo de operação. Com três dias de operação os reatores alimentados com cobre (II) apresentaram uma concentração no material efluente de 2,00 e 0,75 mg $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ nos reatores RCu₁ e RCu₂, respectivamente. E obtendo uma remoção média de 86,87% e 95,42% de cobre, nos reatores RCu₁ e RCu₂, respectivamente.

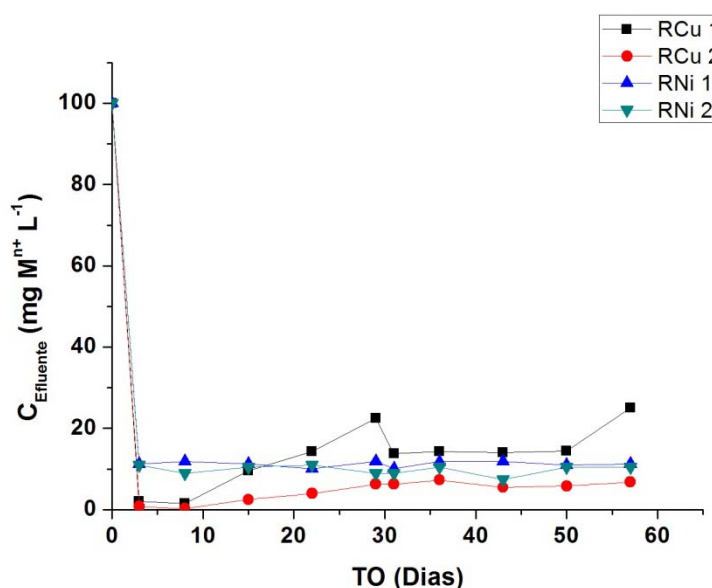


Figura 7. Concentração dos metais Ni^{2+} e Cu^{2+} no líquido efluente dos reatores.

Com três dias de operação os reatores alimentados com níquel (II) apresentaram uma concentração no material efluente de 11,2014 e 10,9971 mg de $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ nos reatores RNi_1 e RNi_2 , respectivamente. E obtendo uma remoção média de 88,75 % e 90,22 % de níquel, nos reatores RNi_1 e RNi_2 , respectivamente.

BARROS (2006) ao pesquisar sobre a utilização de lodo de esgoto sanitário como material biossorvente, obteve uma remoção máxima de 88,0% do íon cobre e 97,18%, tendo valores próximos com os encontrados nesta pesquisa no início da operação do sistema de biossorção.

CONCLUSÕES

A retenção dos metais pesados pelo lodo de esgoto nos reatores em série ao decorrer do tempo ocorreu devido à formação dos processos que favorecem as ligações químicas, promovida pela participação de grupos C-O, C=O e C-N segundo os dados demonstraram o aumento de alcalinidade e AGV dos reatores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa PROINCI/UEPB e CNPq pelo o apoio financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. Twentieth edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington. CD-ROM, 1998.
2. ARICAN, B.; GOKEAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. Process Biochemistry, 37 (2000) 1307-1315.
3. 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.
4. BARROS, A. J. M. Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção. Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2006.



5. BARROS Jr., L. M. B.; MACEDO, G. R.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, E. P.; SILVA, S. F. Remoção de metais pesados presentes nas águas de produção de campos de petróleo. In: IV Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Natal. 2002.
6. 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.
7. LAWS, E. A. Aquatic pollution: an introductory text. Second edition, Interscience, New York, 1993.
8. PINTO, G. A. S.; LEITE, S. G. F.; CUNHA, C. D.; MESQUITA, L. M. DE S. Aplicação de microrganismo no tratamento de resíduos: a remoção de metais pesados de efluentes líquidos. In: <http://www.estagio.br/methodus/5/capitulo09.htm>. Acessado em 19 de janeiro de 2008.
9. SARALEGUI, A., CIRELLI, A. F., MIRETZKY, P. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. **Chemosphere**. v. 62, p. 247-254, 2004.
10. SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Chemistry for environmental engineering. Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1994.
11. VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metal. *Biotechnology Progress*, 11 (3) (1995) 235-250.