



III-105 - ESTUDO DA QUIMISSORÇÃO DE METAIS EM REATORES DE COLUNA AERADOS

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

PhD em Química pela UFSCAR. 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 aumento do desenvolvimento das atividades industriais tem como conseqüências o aumento de efluentes lançados no meio ambiente sem qualquer tratamento adequado. Uma das fontes de contaminação de efluentes líquidos é a ocorrência de metais pesados que podem ser tóxicos à fauna e à flora pertencentes à região de descarga, mesmo em concentrações baixas. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo metais pesados produzem quantidades significativas de subprodutos com características recalcitrantes. Na busca por soluções com menor custo, definitivas e que produza efluente dentro dos padrões legais pode-se chegar ao desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na utilização de substrato orgânico, como agentes absorventes de metais pesados num processo denominado de quimissorção. Este trabalho teve com objetivo estudar a capacidade de bioissorção dos metais pesados em condições aeradas. Os resultados foram demonstraram que os metais forma removidos em condições ácidas, com eficiência de remoção acima de 95%.

PALAVRAS-CHAVE: Quimissorção, Metais Pesados, Reatores Aerados.

INTRODUÇÃO

O alto grau de industrialização e urbanização aumentou a degradação do meio ambiente aquático substancialmente, principalmente pela descarga de esgotos industriais e domésticos (SENTHILMAAR et al, 2000). Este aumentou também influenciou no ciclo biogeoquímico dos metais pesados, resultando em concentrações significativas dos metais pesados, que são despejados em ecossistemas aquáticos e terrestres.

A presença metal pesados em sistemas aquosos origina-se da descarga de efluentes em corpos da água, que, geralmente, não passam por nenhum tipo de tratamento, sendo um dos maiores problemas ambientais atualmente. A intoxicação humana por metais, na maioria das vezes, pode ocasionar deficiência orgânica dos rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central. O procedimento comumente usado para remoção de íons metálicos é a diluição dos efluentes aquosos, ainda incluem precipitação química, osmose inversa, extração por solvente, coagulação e a troca iônica, que apresentam certas desvantagens, sendo as principais: a remoção incompleta do metal, reagentes caros e exigências geração de energia e geração de um lodo tóxico ou outros subprodutos que requerem disposição (SEKHAR et al, 2003).

A bioissorção é um processo alternativo para a remoção de metais pesados, de soluções aquosas através de materiais biológicos. Esta nova abordagem tem a vantagem de ser competitiva, efetiva e barata, além de propiciar remoção completa dos metais do efluente contaminado. A bioissorção dos metais vem sendo explorada das mais formas diferentes de bio sólidos, que incluem material orgânico morto, tais como: casca de arroz, resíduos sólidos de frutas e lodo de esgoto sanitário (BARROS et al, 2006). Esta tecnologia oferece

ainda certas vantagens de eliminar o risco da toxicidade, eliminação da necessidade de nutrientes quando se utiliza de cepas vivas de microrganismos, e a recuperação de espécies metálicas capturadas por um método de desorção apropriado (SAIKIA et al, 2003).

Este estudo teve como objetivo estudar a capacidade de bio sorção de dois metais pesados em um reator aerado de coluna.

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 aerados de batelada com 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. O aerador é constituído de uma bomba de ar, com potência de 1/40 hp, sistema pistão, frequência de 60 Hz.

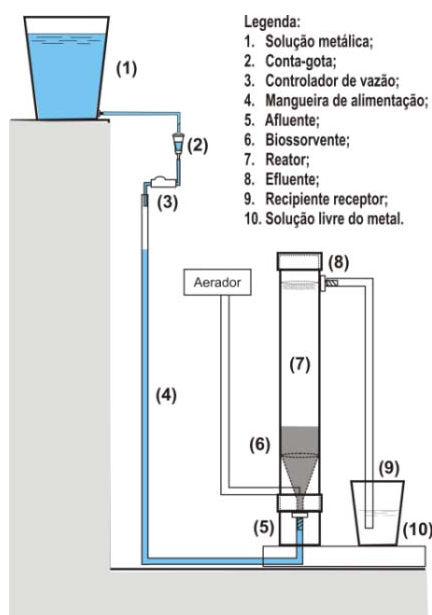


Figura 1. Representação esquemática do reator aerado.

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 aerado, foram acondicionados um reator para a solução de cromo(III) e também um reator para a solução de zinco(II) (Figura 1). A concentração das soluções metálicas usadas na alimentação dos reatores foi de $100,0 \text{ mg M}^{n+} \text{ L}^{-1}$. 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 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 do bioabsorvente na mistura reacional (g); V é o volume da mistura reacional (L).

Nas amostras afluentes e efluentes 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 bioabsorção do níquel e do cobre pelo lodo de esgoto em função do pH. Analisando a figura abaixo, observa-se que em aproximadamente 20 dias operação ocorreu um pH estável, e que após 20 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.

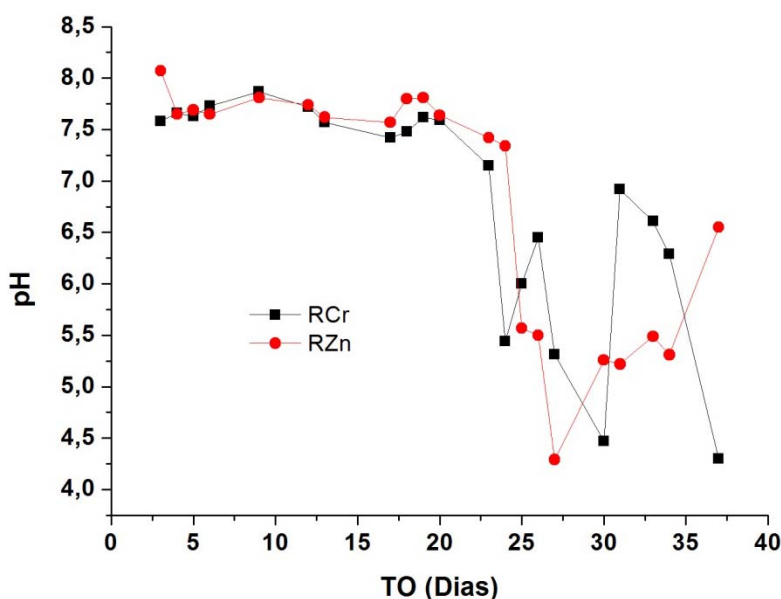


Figura 2. Comportamento do pH no processo de bioabsorção dos metais Cr^{3+} e Zn^{2+} .

CAMPOS, et al. (1999) obtiveram valores de pH que variavam de 5,0 a 7,4, demonstrando boa condição de tamponamento, que pode ser entendida como a capacidade do meio em neutralizar ácidos, ou seja, resistir a variações de pH. Isto revela a estabilidade do sistema e demonstra que o mesmo é propenso a um menor custo de monitoramento. Os valores encontrados nesta pesquisa ficaram próximos aos obtidos, cujo pH variaram de 4,30 a 8,07.

Os perfis referentes à alcalinidade total encontram-se apresentados na Figura 3. Analisando o comportamento da figura abaixo observa-se que a alcalinidade total dos metais no início do processo apresentou um valor médio de $230,0 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Com a diminuição da presença de íons hidroxila, para absorver os metais, ocorre uma diminuição da alcalinidade total apresentando um valor médio final de $14,0 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

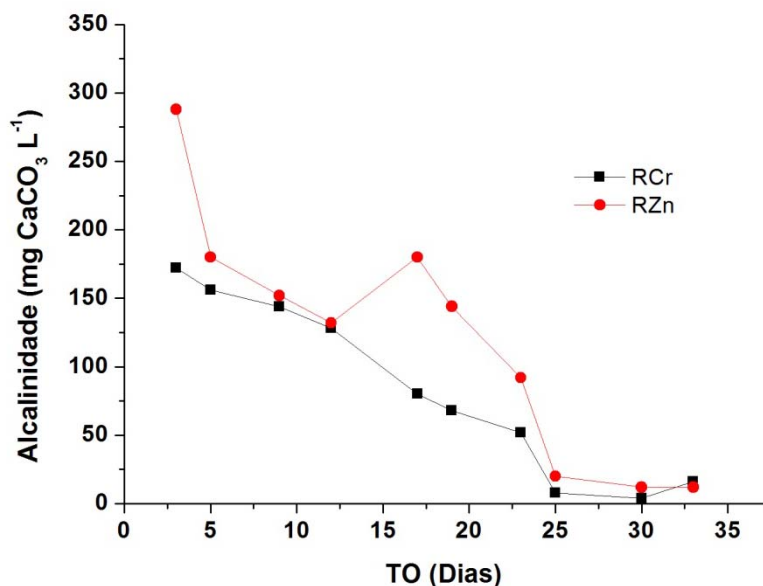


Figura 3. Comportamento da alcalinidade total no processo de bioabsorção dos metais Cr^{3+} e Zn^{2+} .

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 30 dias de operação, 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 $24,0 \text{ mg H}_{\text{AC}} \cdot \text{L}^{-1}$ foi decrescendo até alcançar valores médios de $13,2 \text{ mg H}_{\text{AC}} \cdot \text{L}^{-1}$.

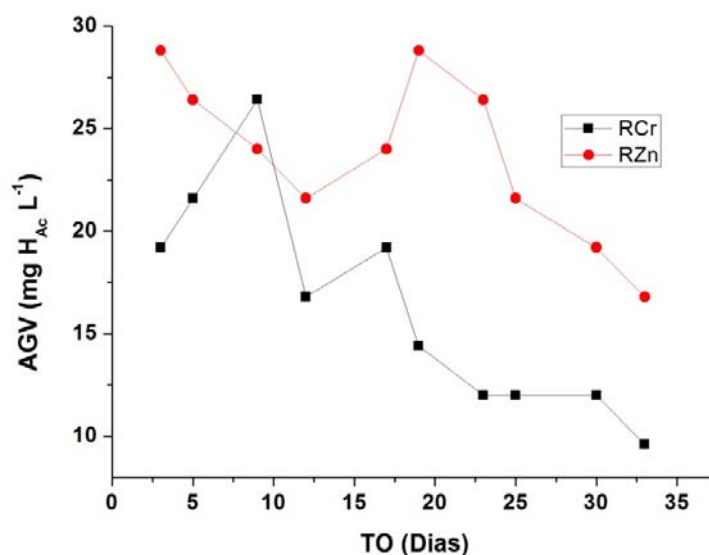


Figura 4. Comportamento dos ácidos graxos voláteis no processo de bioabsorção dos metais Cr^{3+} e Zn^{2+} .

Na Figura 5 são apresentados os perfis da acidez. Após 30 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) está associada ao equilíbrio da massa



bacteriana, que deve estar adaptada ao meio para suportar a presença de matérias com características tóxicas no substrato.

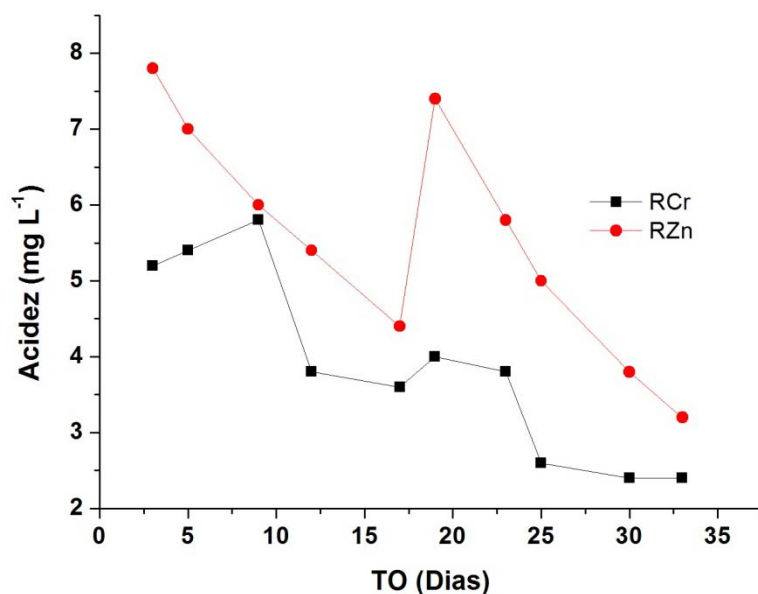


Figura 5. Comportamento da acidez no processo de bio-sorção dos metais Cr^{3+} e Zn^{2+} .

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. O valor da acidez do metal cromo no início do processo se situou em torno de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ e decrescendo até alcançar o valor final de $2,6 \text{ mg L}^{-1}$. O valor da acidez do metal zinco no início do processo se situou em torno de $7,8 \text{ mg L}^{-1}$ e decrescendo até alcançar o valor final de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

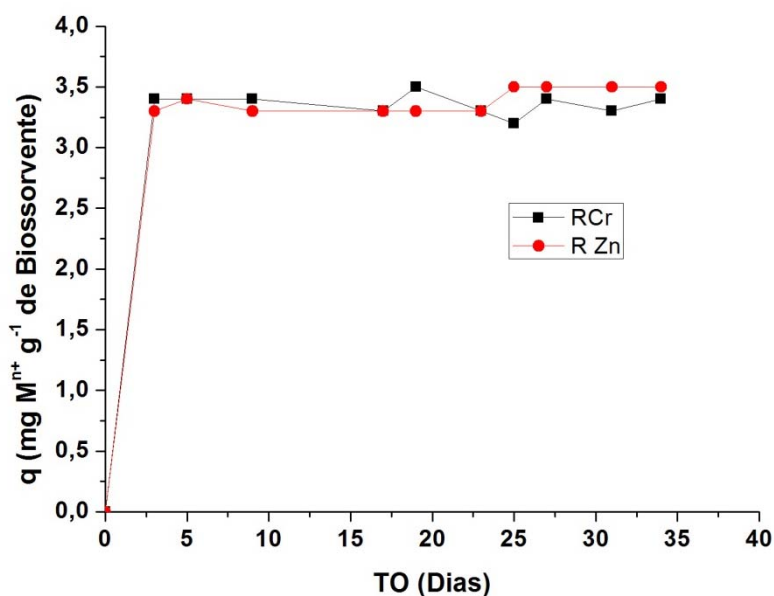


Figura 6. Capacidade de bio-sorção dos íons metálicos Cr^{3+} e Zn^{2+} pelo LES em função de tempo de operação do reator.

BARROS (2006) encontrou valores de acidez para cobre e níquel, para as amostras utilizando lodo de esgoto sanitário como material bio-sorvente, 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 bioissorção dos íons cromo e zinco pelo o lodo de esgoto sanitário em função do tempo de operação. A capacidade de bioissorção do cromo variou entre 3,19 e 3,46 mg de $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ e a do zinco variou entre 3,27 e 3,50 mg de $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$. BARROS et al (2005) ao estudar a capacidade de bioissorção utilizando lodo de esgoto sanitário como material bioissorvente, obteve valores de variaram entre 0,84 e 1,73 mg de $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o íon cromo e 0,70 e 1,79 mg de $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o íon zinco. Logo, o sistema utilizado pode fornecer uma maior eficiência na remoção dos íons metálicos do meio ambiente em processo de bioissorção. Todos os resultados obtidos apresentaram um aumento da capacidade de bioissorção comparado com o valor inicial do processo, devido ao estabelecimento do processo de captura do metal pela superfície do bioissorvente.

Na Figura 7 mostra o comportamento da concentração do metal efluente dos reatores. Pode-se observar na figura abaixo que a concentração dos metais no material efluente dos reatores apresentou uma diminuição da concentração ao longo do tempo de operação.

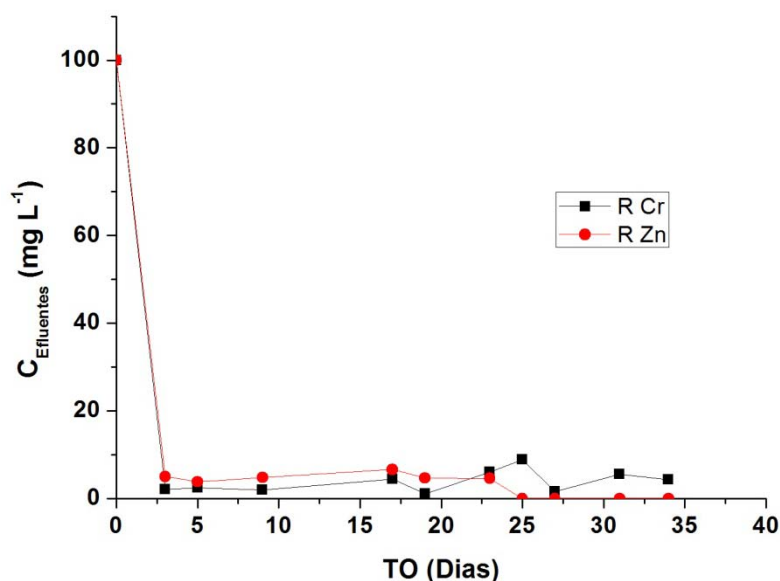


Figura 13. Concentração dos metais Cr^{3+} e Zn^{2+} no líquido efluente dos reatores

Com três dias de operação o reator alimentado com cromo (III) apresentou uma concentração no material efluente de 2,1429 mg de $\text{Cr}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Após dezenove dias de monitoração o material efluente apresentava a menor concentração de metais, apresentando um valor de 1,1429 mg de $\text{Cr}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. E obtendo uma remoção média de 96,16% de cromo no reator.

Com três dias de operação o reator alimentado com zinco (II) apresentou uma concentração no material efluente de 5 mg de $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Após vinte e cinco dias de monitoração o material efluente apresentava uma concentração de 0,0 mg de $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. E obtendo uma remoção média de 97,06% de zinco no reator.

BARROS (2006) ao estudar a capacidade de bioissorção utilizando lodo de esgoto sanitário como material bioissorvente, obteve valores de variaram entre 1,03 e 7,08 mg de $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o íon cromo e 0,00 e 9,5 mg de $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o íon zinco. Logo, o sistema utilizado pode fornecer uma maior eficiência na remoção dos íons metálicos do meio ambiente em processo de bioissorção.

Todos os resultados apresentaram um aumento da capacidade de bioissorção comparado com o início do processo, devido ao estabelecimento do processo de captura do metal pela superfície do bioissorvente.



CONCLUSÕES

Os resultados de bioadsorção dos metais (Cr^{3+} e Zn^{2+}) pela utilização de reatores aerados apresentaram uma eficiência de remoção de metais em valores de pH ácido, com a eficiência de acima de 95% de remoção dos metais da solução contida no reator.

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. BARROS, A. J. M.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Avaliação do processo de bioadsorção 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.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Thermal decomposition study of the sewage sludge and of the organic waste used in the sorption of metals. Journal Thermal Analysis and Calorimetry, v. 83, n. 2, p. 291-295, 2006.
4. BARROS, A. J. M. Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Bioadsorção. Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2006.
5. 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.
6. SAIKIA, N. J.; SENGUPTA, P.; GOGOI, P. K.; BORTHAKUR, P. C. Thermogravimetric combustion kinetics of petroleum effluent treatment plant sludge. Journal Thermal Analysis and Calorimetry. v. 79, p. 653-662, 2005.
7. SEKHAR, K. C.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy using a plant biomass with reference to environmental control. International Journal of Mineral Processing, v. 68, p. 37-45, 2003.
8. SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S.; NITHYANANDHI, D.; SUBBURAM, V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions; Bioresource Technology, v. 75, p. 163-165, 2000.