

**XI SILUBESA*****Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental***

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

III-093 - PROCESSO DE SORÇÃO DE CROMO E NÍQUEL EM BIOREATORES CARREGADOS COM LODO DE ESGOTO

Aldre Jorge Morais Barros⁽¹⁾

Doutorando em Química pelo CPGQ/DQ/CCEN/UFPB. Mestre em Engenharia Sanitária pelo DEC/CCT/UFPB. Químico Industrial pelo DQ/CCT/UEPB.

Shiva Prasad

Doutor, Mestre, Bacharel em Química pela University of Rajasthan, Jaipur/Índia. Professor Titular do DEQ/CCT/UFCG.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela UFPB. Engenheiro Químico pela UFPB. Professor Titular do DQ/CCT/UEPB.

Endereço⁽¹⁾: Rua João Agripino dos Santos, 252 – Três Irmãs - Campina Grande - Paraíba - CEP: 58106-000 - Brasil - Tel: (83) 339-7520 - Fax: (83) 310-1114

ajmbarros@hotmail.com

RESUMO

A poluição de um meio aquático pode causar alterações das características físicas, químicas ou biológicas, comprometendo o uso da água para o consumo humano. Os metais pesados, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, já que são extremamente tóxicos, para uma grande variedade de organismos, mesmo em quantidades baixíssima. Os tratamentos convencionais de efluentes contaminados que envolvendo processos químicos são relativamente caros e produzem novos tipos de resíduos, gerando um novo problema. A busca por soluções mais baratas e definitivas levou ao desenvolvimento de tecnologias limpas, sendo uma delas a utilização de agentes de remoção desses elementos pelo processo biossorção. O lodo de esgoto é um sedimento formado a partir do tratamento de esgotos sanitários, sendo constituídos de sais minerais, compostos orgânicos e inorgânicos, podendo ser utilizado como biomassa de ótima qualidade no processo de biossorção. Neste trabalho foi verificado que o processo de biossorção dos metais pesados apresentou eficiência média de 83,4% para o metal pesado níquel e de 90% para o metal pesado cromo, o que representa uma eficiência já bastante representativa em termos quantitativos.

Palavras-chave: Metais pesados, biossorção, complexação, lodo de esgoto sanitário, bioreatores.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos mais sérios problemas encontrado na natureza é a poluição química de origem orgânica e inorgânica catalisada pela presença de produtos organoclorados e metais pesados. A poluição de um meio aquático pode causar alterações das características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (DQO, pH, acidez, alcalinidade, força iônica, OD, grau de toxicidade, nutrientes) ou biológicas (espécies de fitoplâncton e zooplâncton), comprometendo a qualidade da água para o consumo humano (Clarisse et al, 1999). Os metais pesados, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos, para uma grande variedade de organismos, mesmo em quantidades muito baixas, da ordem de mili ou microgramas. Geralmente, aplica-se o tratamento convencional, os efluentes contaminados com metais pesados que envolvem processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, eletrolise e cristalização. Contudo, estes processos são caros e produzem novos resíduos, resultando apenas na retirada do metal de um meio para outro, não propiciando a solução definitiva do problema. A busca por soluções mais baratas e definitivas levou ao

desenvolvimento de tecnologias baseado na utilização de material orgânico, como agentes de remoção dos metais pesados num processo denominado de sorção (Pinto et al, 2001).

Os processos de sorção são muito importantes em bioreatores na eliminação dos contaminantes metálicos. Estes processos podem ser definidos como sendo a concentração ou acumulação de contaminantes sobre uma superfície, tendo a formação de dois processos bastante distintos. O primeiro, é a adsorção que consiste num processo no qual as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um substrato, fixando-se nestes locais em virtude da ação de forças físicas ou de ligações químicas (adsorção química) (Valdman e Leite, 2000). O segundo processo, é a absorção que envolve a separação de um contaminante de uma fase para outra fase. Exemplos incluem a dissolução (absorção) do gás oxigênio em água e a absorção do praguicida DDT num solvente orgânico.

Adsorção é o processo pelo qual íons ou moléculas apresentam em uma fase tendência de se condensar e se concentrar na superfície de outra fase. Adsorção de contaminantes sobre carbono ativado é freqüentemente usado para purificação do ar ou água. Há dois tipos gerais de adsorção: física e química. A adsorção física é relativamente não específica, a operação ocorre devido à ação de pequenas forças de atração ou pela ação das forças de *van der Waals* entre as moléculas, logo, a molécula do adsorvente não está presa a superfície podendo se mover pelo material fixador sendo, geralmente, reversível. Por outro lado, adsorção química é o resultado da formação de combinações químicas. Normalmente os materiais adsorventes formam uma camada em cima da superfície, e as moléculas não são consideradas livres para mover de um local da superfície para outro. Quando a superfície é coberta por uma capa monomolecular, a capacidade do adsorvente é essencialmente eficiente (Sawyer et al, 1994; Valdman e Leite, 2000). A sorção e/ou complexação de metais dissolvidos baseados na atividade química da biomassa microbiana ou de resíduo vegetal morto, conhecido como biossorção, fornece o fundamento para uma nova tecnologia na remoção e recuperação desses metais (Barros Jr et al, 2002).

O termo biossorção, apesar de idealizar uma novidade da inventividade humana, é apenas a aplicação tecnológica de sistemas naturais que ocorrem a milhares de anos, que devido o alto poder poluidor da sociedade moderna levou a humanidade nos últimos anos a utilizar estes processos em seu benefício. Biossorção pode ser definida como a remoção de íons metálicos por meio da adsorção passiva ou complexação por biomassa viva ou material orgânico morto desta (Eccles, 1995), em relação ao termo bioacumulação temos dois conceitos bastante distintos e que, geralmente, é confundido com a biossorção, o primeiro é apresentado por Eccles (1999), que conceitua a bioacumulação como todos os processos responsáveis pela remoção de metais por células vivas, incluindo deste modo a biossorção junto com os mecanismos ativos de acúmulo intracelular e bioprecipitação. O segundo conceito foi apresentado por Gomes et al (1998), que considera a bioacumulação como o sistema que envolve exclusivamente os mecanismos dependentes do metabolismo celular.

A biomassa microbiana inativa e/ou morta podem servir como uma base para o desenvolvimento de materiais biossorventes potente por concentração e recuperação de metais pesados. Novos biossorventes que podem ser regenerado várias vezes e usado novamente, e que sejam altamente seletivos, eficientes e baratos, enquanto competir com resinas comerciais de troca iônica e carbono ativado para processo idêntico. Os biossorventes têm uma aplicação potencial em controle ambiental e operações de recuperação de metal (Volesky, 1990). Dentre estes biossorventes o lodo de esgoto sanitário é um sedimento formado a partir do tratamento de esgotos sanitários, sendo constituídos de sais minerais, compostos carbonos orgânicos e inorgânicos. Segundo ARICAN et al (2002), a forte atração dos metais ocorre devido à formação de ácidos húmicos (ácido propriônico e isobutírico) na sua matéria orgânica. Essas substâncias são ricas em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são os sítios de sorção dos metais em solução.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o processo de biossorção de metais pesados em colunas verticais de lodo de esgoto sanitários (LES).

MATERIAL E MÉTODOS

Sistema Experimental

O sistema experimental para realização deste trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento Ambiental 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 era constituído de quatro reatores de seção circular de fluxo ascendente com volume útil de 2,0 L, construído com tubos de PVC de 100 mm diâmetro interno (Figura 1). Da série de quatro reatores, dois foram carregados com LES oriundo do reator UASB e os outros dois com areia passada por um peneira fina (malha de 1 mm). Os quatro reatores foram operados durante

30 dias, e alimentado por gravidade com uma vazão diária de 100 mL d⁻¹ de soluções de Cloreto de Cromo III (CrCl₃) para dois reatores carregados com lodo e areia, e nos outros uma solução de Cloreto de Níquel II (NiCl₂), com concentrações de 10,00±0,15 mg L⁻¹ para cada solução.

Evolução Cinética

Experimentos de biossorção em batelada foram realizados separadamente para estudar o efeito do pH, tempo, quantidade de biomassa e material inerte, concentração inicial e final do metal pesado, na remoção do níquel e cromo, mantendo a temperatura ambiente.

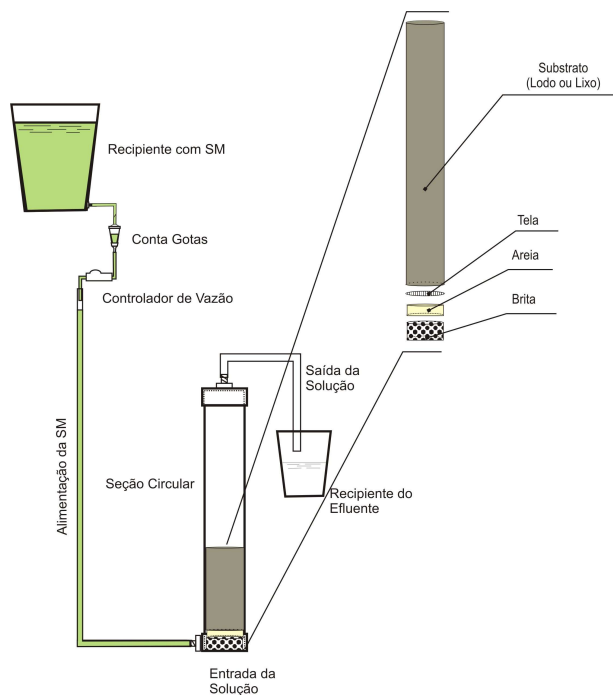


Figura 1: Esquema geral do reator de biossorção.

SM – Solução Metálica

A quantidade (q) de íon metálico (mg) biossorvido por g (peso seco) da biomassa e a eficiência (E) foram calculados utilizando as equações 1 e 2, respectivamente.

$$q = \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) V \quad (\text{Equação 1})$$

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

; onde: C_i é a concentração inicial do íon metálico (mg. L⁻¹); C_f é concentração final do íon metálico (mg. L⁻¹) m é massa do biossorvente na mistura reacional (g); e V é o volume da mistura reacional (L.)

Medidas Potenciométricas

As medidas do pH ao longo do período de monitoramento do sistema experimental foram determinadas pelo método potenciométrico segundo o APHA-AWWA-WPCF (1995) utilizando um pHmetro da marca Tecnal modelo TEC2, com frequência diária.

Determinação das Concentrações Metálicas

As concentrações afluentes e efluentes dos metais pesados foram determinadas a partir de um espectrofotômetro de UV-Visível Coleman modelo 395D, por intermédio do método do dimetilglioxina para o Níquel II adaptado de Ohlweiler (1980) com leitura a 530nm, e pelo método de Dicromato de Potássio para o Cromo III com leitura a 440nm adaptado de Vogel et al (2000).

Resultados e Discussão

A capacidade de sorção de cátions metálicos pelo LES está relacionado com os valores dos pH, como se pode observar na Figuras 2 e 3, quanto mais alcalino o meio, maior foi a sorção dos íons pelas colunas. As sorções dos metais foram menores no início do processo, sendo intensificada no período intermediário para o final do experimento, dados semelhantes foram observados por Petroni et al (2000), estudando a retenção de Zinco (II) e Cádmio, o comportamento sortivo foi similar aos encontrados por este autor em colunas de turfas para a faixa de pH estudada. Barros Jr et al (2002) observou que a biossorção do cádmio em biomassa viva aumentava à medida que os valores de pH assumiam valores mais altos, segundo este autor, este fator pode ser explicado devido ao aumento de carga negativas na superfície do biossorvente causando a desprotonação dos sítios ligantes da biomassa, logo este mesmo tipo de comportamento pode ser observado neste trabalho sendo que em uma biomassa morta, podendo ser atribuído o mesmo fenômeno para o lodo.

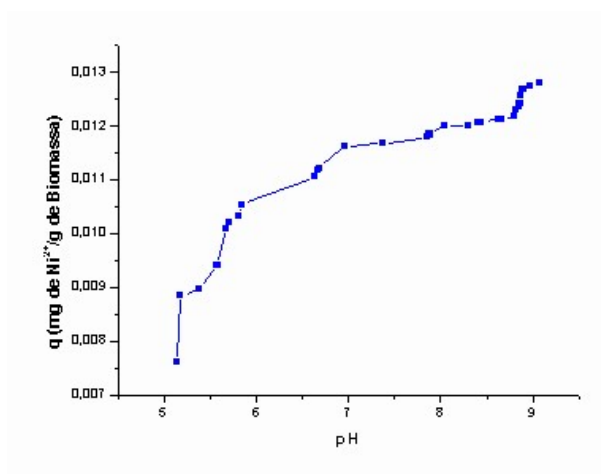


Figura 2: Sorção do íon Níquel (II) no lodo em função do pH.

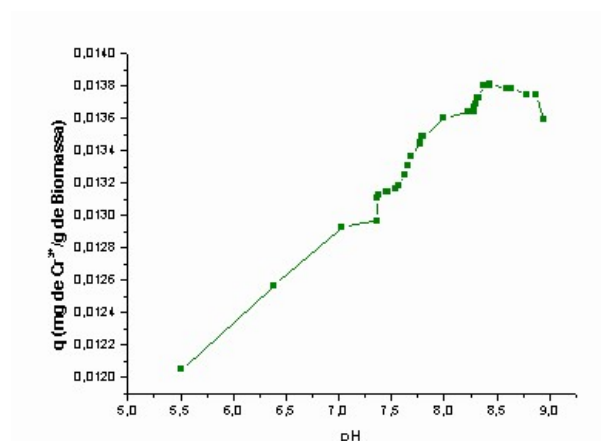


Figura 3: Sorção do íon Cromo (III) no lodo em função do pH.

As figuras 4 e 5 mostram a eficiência de remoção do Níquel e Cromo nos reatores com o lodo e areia. Como pode ser constatado o lodo apresentou uma maior remoção dos íons metálicos em relação e ao material inerte (areia), sendo que as faixas de remoção variaram entre 70,00 e 95,00% para o Níquel com uma remoção média de 83,36% e de 60,00 a 90,00% para Cromo com remoção média de 90,03%. Para as colunas de areia fina as taxas de remoção foram bastante

distintas, onde a coluna alimentada com íon Níquel teve uma remoção inicial de 65,00% e uma retenção final de 55,00%, nas colunas alimentadas com o íon Cromo à remoção inicial de 30,00% e dado final de 46,00% para remoção neste material inerte.

Dados semelhantes foram encontrados por Petroni et al (2000) para o Cádmio no processo de remoção com resíduo orgânico natural. Barros Jr et al (2002) verificou que a biomassa atingiu 94% da sua capacidade de saturação, logo no início do processo de bioadsorção e que no final do processo não apresentou modificações significativas de cádmio, mantendo uma capacidade de saturação de 84% de saturação da biomassa. Comparando com os valores dos reatores monitorados apresentou valores bastante parecidos com os desses dois autores para os processos observados nas colunas de lodo, os valores das colunas de areia apresentaram remoções bastante menores que os observados pelas colunas de lodo, apresentando uma redução ao longo do processo em relação ao tempo, como neste tipo de reator o único processo observado a adsorção à eficiência diminuiu devido à rápida formação de monocamada do metal ao redor do sólido usado na sorção dos metais, tornando este material inativo aos metais.

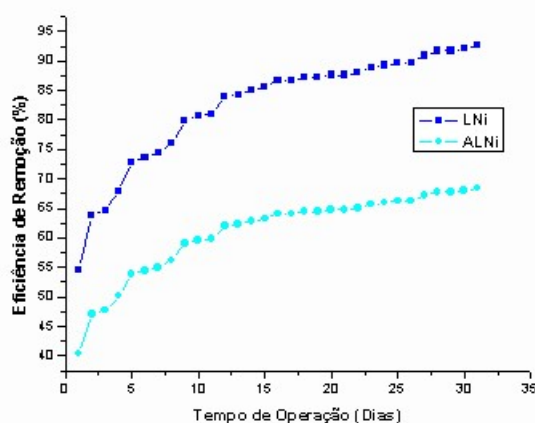


Figura 4: Eficiência de remoção do íon Níquel (II) no lodo de esgoto (LNI) e areia peneirada (ALNi) em função ao tempo de operação.

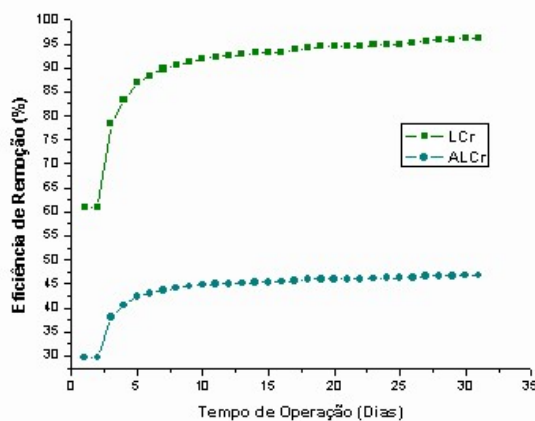


Figura 5: Eficiência de remoção do íon Cromo (III) no lodo de esgoto (LCr) e areia peneirada (ALCr) em função ao tempo de operação.

CONCLUSÃO

Analisando-se os dados deste trabalho, pode-se concluir:

- A sorção dos íons metálicos nas colunas de lodo ocorre mais acentuadamente devido ao processo de sorção, ocorreu principalmente devido a complexação dos íons presentes em sítios vacantes de carga aniônica;
- O lodo de esgoto sanitário apresentou-se com um ótimo bioadsorvente de metais, podendo ser usado de maneira

satisfatória para este fim;

- A eficiência de remoção dos íons tende a atingir um equilíbrio constante à medida que o fluxo de sorção tende a entrar no equilíbrio;
- As colunas de areia apresentaram uma remoção menor que os reatores que continham lodo de esgoto, devido ao fato que ocorre apenas ao processo de adsorção..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA-AWWA-WPCF. *Standard methods for the examination of waterwaste*. 19th. Washington. 1995.

Arican, B; Gokeay, C. F.; Yetis, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. *Process Biochemistry*. v. 37, 1307-1315p, 2002

Barros Jr., L. M. B.; Macedo, G. R.; Duarte, M. M. L.; Silva, E. P.; e 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

Clarisse, M. D.; Amorim, M. C. V. e Lucas, E. F. Despoluição Ambiental: Uso de polímeros na Remoção de Metais Pesados. *Rev. de Quim. Indus.* v. 715, 1999

Eccles, H. Removal of heavy metals from effluent streams – why select a biological process? *Intern. Biodeter. Biodegrad*, London, v. 44, n. 5, 5-16p, 1995.

Gomes, N. C. M.; Mendonça-Hagler, L. C. S.; Savvaidis, I. Metal bioremediation by microorganisms. *Ver. Microbiol. São Paulo*, v.29, n. 2, 85-92p, 1998.

Petroni, S. L. G.; Pires, M. A. F.; Munita, C. S.; Adsorção de Zinco e Cádmio em Colunas de Turfa. *Química Nova*, 23 (4) 2000. 477-481p

Pinto, G. A. S; Leite, S. G. F.; Cunha, C. D.; Mesquita, L. M. de S. Aplicação de Microrganismos no Tratamento de Resíduos: A Remoção de Metais Pesados de Efluentes Líquidos. Disponível em: <www.estagio.br/methodus/5/capitulo09.htm>. Acesso em 06 dez 2001.

Ohlweiler, O. A. Química analítica quantitativa. 3^a ed. V. 3. LTC, Rio de Janeiro. 665-1040p, 1981.

Sawyer, C. N.; McCarty, P.L; Parkin, G.F. *Chemistry for Environmental Engeneering*. 4th ed. McGraw-Hill Book . 658p, 1994.

Valdman, E.; Leite, S. G. F. Biosorption de Cd, Zn and Cu by Sargassum sp. waste biomass. *Bioprocess. Eng.*, New York, v. 22, 171-173p. 2000.

Vogel; Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. *Análise química quantitativa*. 6^a ed. LTC. Rio de Janeiro, 462p, 2000.

Volesky, B. *Biosorption of heavy metals*. McGill University. Montreal, 396p, 1989.