



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

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

III-094 – ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DO LODO DE ESGOTO SANITÁRIO USADO NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Aldre Jorge Morais Barros⁽¹⁾

Doutorando em Química pelo CPGQ/DQ/CCEN/UFPB. Mestre em Engenharia Sanitária pelo UFPB. Químico Industrial pelo 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 USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela UFPB. Engenheiro Químico pela UFPB. Professor Titular do DQ/CCT/UEPB.

Ieda Maria Garcia dos Santos

Doutora e Mestre em Química pela UFSCAR. Engenheira de Materiais pela UFSCAR. Professora Adjunta I do DQ/CCEN/UFPB.

Antonio Gouveia Sousa

Pós- Doutorado em Química pela UFSCAR. Doutor em Química pela UNICAMP. Bacharel em Química pela UFPB. Licenciatura em Química pela URNe. Professor Adjunto IV do DQ/CCEN/UFPB.

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

Nos últimos anos a preocupação com a contaminação causado por metais pesados oriundos das atividades humanas, tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias limpas, que ao mesmo tempo tenham uma fácil aplicação e não sejam onerosas. Dentre estas tecnologia, encontram-se a biossorção, que engloba os processos de adsorção, absorção e complexação de metais em substrato orgânicos vivos ou mortos. O lodo de esgoto tem se destacado entre os substratos orgânicos mortos, devido ser um composto organo-mineral que favorece a implementação dos processos de biossorção. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade térmica do lodo de esgoto sanitário (LES) antes e após a biossorção dos metais pesados níquel e cromo. O sistema experimental para realização deste trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento Ambiental do DQ/CCT/UEPB localizado na EXTRABES, na cidade de Campina Grande, PB, em três reatores de seção circular de fluxo ascendente com volume útil de 2,0L, construído com tubos de PVC de 100mm de diâmetro interno, sendo carregados com 1,0L de lodo de esgoto com umidade relativa de 60% oriundo de um reator UASB. Os reatores foram monitorados durante 30 dias, e a alimentação foi realizada por gravidade com soluções de CrCl_3 em um reator e em outro uma solução de NiCl_2 , com concentrações médias de $10,00 \pm 0,15 \text{ mg L}^{-1}$ para cada solução. Para obtenção das curvas de TG e DSC utilizou-se de um sistema de análise térmica da marca SHIMADZU. Os dados da TG apresentaram diferenças significativas do lodo puro em relação ao lodo que recebeu a solução de metais pesados, ocorrendo deslocamento dos eventos, sendo confirmado pela análise das curvas de DSC que apresentaram diferenças bastante significativas das amostras com metais em relação aos eventos observados no lodo "in natura", apresentando também modificações nas faixas de variações de temperatura. Outra alteração observada ocorreu na liberação de energia (D H) do LES em relação às amostras LNi e LCr, como também com o aumento do teor de cinzas. Logo o processo de biossorção de metais favoreceu a mudança das características do substrato (lodo de esgoto sanitário) de maneira significativa.

Palavras-chave: Lodo de esgoto sanitário; metais pesados; bioissorção.

INTRODUÇÃO

Comumente, a expressão "metal pesado" é usada para designar os elementos químicos metálicos contaminantes do ar, água, solo, plantas e alimentos. Por definição, designa-se como metal pesado todo aquele elemento que possua peso específico maior que $5 \text{ g}^{\text{cm}^{-3}}$. Entretanto, ao contrário do que se pensa, estes elementos tem a sua ação benéfica para microrganismos, plantas e animais em concentrações assimiláveis pelos seres vivos segundo as necessidades metabólicas. Alguns, como o ferro, em pequenas quantidades, são elementos essenciais ao crescimento tanto de organismos procariotes quanto de eucariotes (Pinto et al, 2001), mais devido o alto poder poluidor e contaminante da sociedade moderna, estes elementos atingiram concentrações impróprias, tornando-se perigosos, devido a sua introdução ao meio ambiente em níveis elevados contaminando as águas, as plantas e os animais consumíveis pelo homem.

Logo surge a necessidade da remoção metálica a limites permissíveis pela legislação em vigor, constituindo como um grave problema ambiental, uma vez que acumulando-se na cadeia alimentar os metais pesados geram sérios riscos à saúde dos seres humanos e dos animais (Barros Jr et al, 2002). Os processos de tratamento convencional (floculação, precipitação, eletrólise, cristalização, etc) desse tipo de contaminação são muito onerosos e geradores de novos resíduos contaminados, ocasionando o surgimento e desenvolvimento de tecnologias simples e baratas que tem ganhado uma importância destacada no mundo atual. Dentre estas novas tecnologias encontra-se o processo de bioissorção, que tem a propriedade de acumular ou concentrar metais em materiais orgânicos vivos ou mortos por intermédio dos processos de sorção (Eccles, 1995). A sorção que engloba dois sistemas distintos: o primeiro é a absorção, que consiste na remoção de um contaminante de uma fase gasosa, líquida ou sólida em outra fase; o segundo sistema, a adsorção ocorre pela condensação e concentração dos íons ou moléculas de uma fase para outra, ocorrendo fenômenos físicos com a ação de forças de van der Waals entre os íons ou moléculas do bioissorvente e o bioissorvato que no caso são os íons metálicos e os fenômenos químicos pela formação de reações químicas entre o substrato e o íon (Sawyer et al, 1994). Portanto, a eficiência da remoção de uma entidade química está relacionada com a natureza constituinte do bioissorvente usado na bioissorção do metal, e atualmente na capacidade que este substrato pode proporcionar na recuperação desse elemento para sua reutilização industrial (Volesky, 1989). Dentre estes resíduos sólidos orgânicos produzidos pela atividade humana o lodo de esgoto sanitário (LES) tem se destacado devido ser um subproduto do tratamento dos esgotos, que depois de secos, constituem como uma matéria orgânica rica em substâncias poliatômicas de natureza catiônica e aniônica, que podem ser usados como um bioissorvente potente de metais em colunas de bioissorção, haja vista a experiência já ter demonstrado que a melhor alternativa para eliminação deste tipo de contaminação química reside no tratamento preventivo dos efluentes que possuam estes contaminantes.

A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou químicas de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, podendo ser aplicada para estudos da decomposição térmica; da determinação de umidade, dos ácidos voláteis, do teor de cinzas; da oxidação térmica; da cinética de reação de cura e cristalização; do diagrama de fases; da determinação do calor específico; da determinação de transição vítrea, de fusão; etc. A análise térmica possibilita resultados analíticos confiáveis sem que haja necessidade prévia de preparo de amostras, sendo os diagramas analíticos de fácil interpretação para os profissionais especializados na área. No campo da análise térmica as técnicas mais comumente utilizadas são a termogravimetria (TG) que baseia-se no estudo da variação de massa (perda ou ganho) de uma dada amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. E em segundo lugar a calorimetria exploratória diferencial (DSC) que pode ser definido como um método que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na estabilidade térmica (Mothé e Azevedo, 2002).

OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade dos compostos formados por intermédio da análise térmica do LES submetido ao processo de bioissorção em dois reatores alimentados com soluções de Cromo (III) e Níquel (II).

MATERIAI 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.

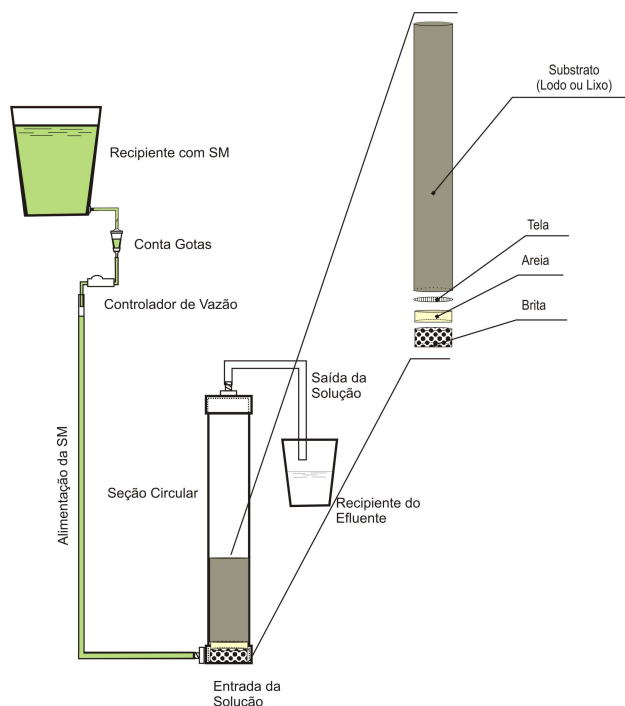


Figura 1: Esquema geral do reator de biossorção.

Análise Térmica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo TGA-50, em atmosfera de ar com vazão constante de 20 mL min⁻¹, utilizando-se uma célula de alumina, com razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹. Foram tomadas amostras com massa média de 8,5 mg, e procedeu-se a varredura da temperatura 0 até 950°C para o LES e entre 0 e 800°C para LNi (LES + Ni) e LCr (LES + Cr).

As curvas de DSC foram obtidas em um calorímetro exploratório diferencial, marca SHIMADZU, modelo DSC-50, numa faixa de temperatura de 0-500 °C, usando uma célula de alumina, com razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min⁻¹. Foram tomadas amostras com massa média de 8,1 mg.

Análise de Fluorescência de Raio-X

As análises de Fluorescência de Raios-X foram realizadas em um aparelho EDX-800 em atmosfera de ar com collimator 10 mm e um detector de Ti-U com faixa de 0 a 40 KeV com tempo de exposição de 100s nas amostras LES, LNi e LCr que foram calcinadas a 1000°C.

resultados e discussão

Na Tabela 1 são apresentados os dados da análise térmica e nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentadas as curvas de TG e DSC das amostras de LES, LNi e LCr, respectivamente. Os resultados demonstram que as temperaturas de decomposição sofreram pequenos deslocamentos nos valores observados no LES "in natura" em relação às amostras LNi e LCr, que podem ser observados na leitura dos dados da temperatura apresentados na Tabela 1. Segundo Mercê et al (2000) que estudou a utilização de compostos orgânicos usados na complexação de metais, empregando nas análises as técnicas de TG e DSC e utilizando as mesmas técnicas e encontrou dados semelhantes, observando picos endotérmicos no DSC e curvas termogravimétricas apresentou grandes perdas de massa, sem a presença de outros

compostos químicos que foi confirmado através das amostras da análise de fluorescência de Raios-X (Tabela 2). Entretanto, quando esta pesquisadora aplicou este composto inoculado com Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} as curvas de comportamento térmico apresentaram temperaturas de degradação final maiores quando comparados ao composto estudado, o mesmo ocorreu nas amostras de LES inoculadas com metais.

Tabela 1. Dados obtidos na análise térmica (DSC e TG) das amostras de LES, LNi e LCr.

Parâmetros	Amostras											
	LES				LNi				LCr			
T (°C)	59,1	128,8	319,9	402,2	64,9	122,1	322,5	402,9	56,4	122,5	324,5	439,0
Δ H (J.g ⁻¹)	-169,7	-29,5	-11,1	-11,7	-59,8	-1,1	-9,9	-16,6	-59,9	-2,3	-9,6	-13,4
PM (%)	6,8	2,6	24,0	20,2	5,2	22,6	18,7	0,8	5,4	1,1	23,2	18,4
TC (%)	46,5				52,64				51,85			

Onde: LES – Lodo de Esgoto Sanitário; LNi e LCr - Lodo com Níquel (II) e Cromo (III) após processo de sorção, respectivamente;

T – Temperatura; Δ H – Entalpia; PM – Perda de Massa; TC – Teor de Cinzas.

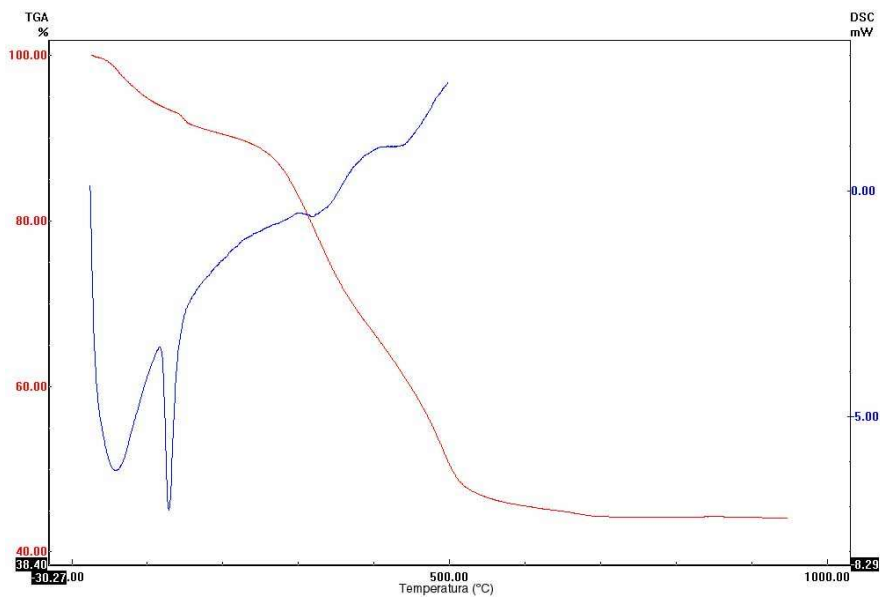


Figura 1. Curvas de TG e DSC do LES.

O elevado teor de cinzas encontrado nas amostras de LNi (52,64%) e LCr (51,82%) em relação ao lodo puro (46,48%), pode-se associar com a presença de compostos inorgânicos no lodo (Tabela 2), que apresenta uma alta carga de compostos silicosos, férricos e carbonatados de íons monovalentes e bivalentes. Observa-se, que na amostra lodo entre 59,10 e 111,32 °C, ocorreu um evento endotérmico bastante significativo ocasionado pela liberação de carbono orgânico (Mangrich, 2000). As curvas das análises termogravimétricas (TG) indicam uma contínua perda de massa, demonstrando uma alteração bastante significativa em relação ao tipo de metal, onde a amostra que continha Cromo (III) apresentou maiores perdas de massa em relação à amostra que continha Níquel (II). Dois pequenos eventos foram notados em temperaturas entre 610 a 670°C, oriundos da presença de composto de íons carbonatos e bicarbonatos de cálcio e magnésio, confirmados pela análise de fluorescência.

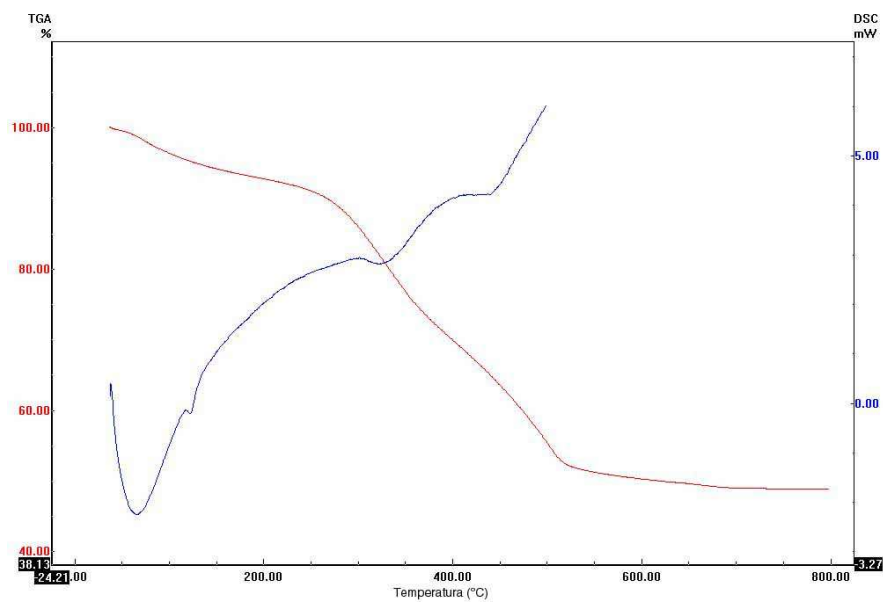


Figura 2. Curvas de TG e DSC do LNi.

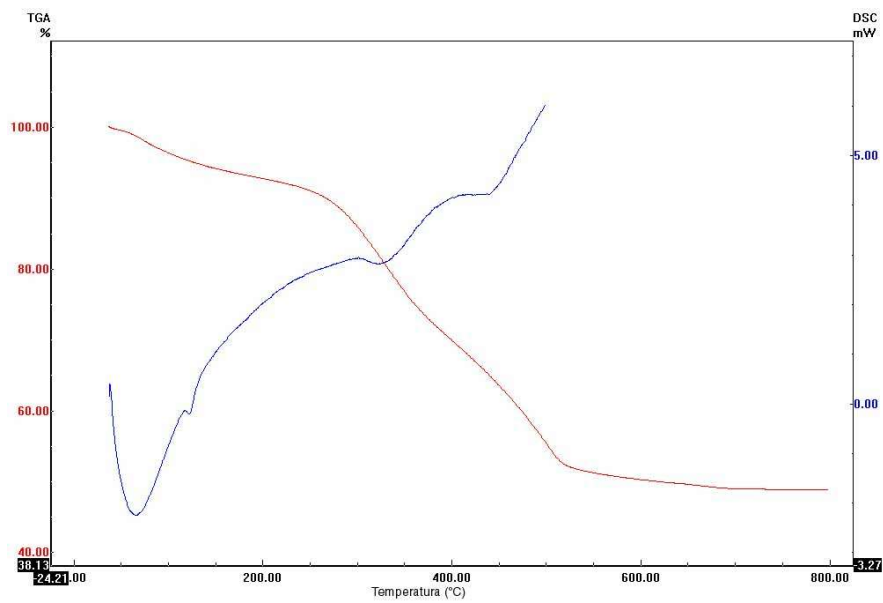


Figura 3. Curvas de TG e DSC do LCr.

As curvas de DSC (Figuras 1, 2 e 3) mostram eventos bastante expressivos apresentados próximos de 125°C, podendo ser atribuídos a compostos com baixo ponto de fusão, dentre as quais pode-se destacar as cadeias carbônicas. As três curvas apresentaram dois picos de absorção de energia com características significativas entre 320 e 440°C, oriundos de compostos inorgânicos de origem potássicos e cálcicos. Os valores de entalpia das amostras LNi e LCr em relação ao LES, foram bastante inferiores demonstrando uma estabilização maior para as duas amostras com metais para o substrato, este fato pode ser visualmente observado por uma longa banda aguda conforme apresentado na Figura 1, o que não foi observada nas curvas apresentadas nas Figuras 2 e 3.

Tabela 2. Composição elementar das amostras (% em peso), realizado por fluorescência de Raios-X.

Amostras	Concentração (%)		
	LES	LCr	LNi
Elementos			
Silício	29,275± 1,279	33,029± 1,461	31,914± 1,392
Ferro	28,726± 0,118	30,911± 0,127	29,947± 0,129
Cálcio	21,890± 0,112	16,745± 0,105	19,100± 0,108
Enxofre	11,384± 0,168	9,576± 0,168	10,150± 0,167
Potássio	3,515± 0,057	3,428± 0,060	3,393± 0,058
Titânio	2,372± 0,058	2,404± 0,059	2,581± 0,064
Zinco	1,558± 0,023	1,713± 0,026	1,660± 0,026
Cobre	0,508± 0,014	0,530± 0,016	0,531± 0,016
Cromo		0,497± 0,019	
Platina		0,161± 0,010	0,192± 0,011
Paládio		0,408± 0,009	
Estrôncio	0,342± 0,007	0,306± 0,007	0,268± 0,006
Vanádio	0,187± 0,014		
Zircônio	0,244± 0,005	0,291± 0,006	0,263± 0,006

CONCLUSÃO

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

A análise térmica (TG e DSC) do lodo usado na biossorção de metais, pode fornecer subsídios para a caracterização e compreensão do processo;

A reação e verificação da formação de compostos pode ser observado na mudança dos picos térmicos de um dado composto puro e logo após o tratamento imposto pelo processo de sorção;

A incorporação dos metais pelo substrato demonstrou que existe modificação nas características iniciais dos composto estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. Eccles, H. Removal of Heavy Metals from Effluents streams – Why Select a Biological Process? Intern. Biodeter. Biodegrad. v. 44, n. 5, 5-16p, 1995.
3. Jordão, C. D.; Alves, N. M.; Pereira, J. L.; Bellato, C. P. Adsorção de íon Cu^{2+} em Latossolo Vermelho Amarelo Húmicos. Química Nova, v. 23, n.1, 5 - 10p, 2000.
4. Mangrich, A. S.; Lobo, M. A.; Tanck, C. B.; Wypych, F.; Toledo, E. B. S.; Guimarães, E. Criterious Preparation and Characterization of Earthworm-composts in View of Animal Waste Recycling. Part I. Correlation Between Chemical, Thermal and FTIR Spectroscopic Analyses of Four Humic Acids from Earthworm-composted Animal Manure. J. Bras. Chem. Soc. v. 11, n.2, 164-169p, 2000.
5. Mothé, C. G. e Azevedo, A. D. de. Análise térmica de materiais. Ieditora, São Paulo, 300p, 2002.
6. Mercê, A. L. R., Fernandes, E., Mangrich, A. S., Sierakowski, M. R. Evaluation of the complexes of Galactomannan of Leucaena and Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} . J. Bras. Chem. Soc. v. 1, n. 3, 224-231p, 2000.
7. 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.
8. Sawyer, C. N.; McCarty, P.L; Parkin, G.F. Chemistry for Environmental Engeneering. 4th ed. McGraw-Hill Book . 658p, 1994.

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