



**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciência se Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



**ATENUAÇÃO DE METAIS PESADOS PELO PROCESSO DE  
BIOSSORÇÃO EM REATORES E ESTABILIZAÇÃO POR  
SOLIDIFICAÇÃO DO RESÍDUO**

**JOELMA DIAS**

Campina Grande – Paraíba  
Outubro de 2011

**JOELMA DIAS**

**ATENUAÇÃO DE METAIS PESADOS PELO PROCESSO DE  
BIOSSORÇÃO EM REATORES E ESTABILIZAÇÃO POR  
SOLIDIFICAÇÃO DO RESÍDUO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito exigido para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. André Luiz Fiquene  
de Brito

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Campina Grande – Paraíba  
Outubro de 2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

D541a Dias, Joelma

Atenuação de Metais Pesados pelo Processo de Biossorção em Reatores e Estabilização por Solidificação do Resíduo / Joelma Dias. — Campina Grande, 2011.

89 f. : il. ; col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Referências.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

1. Biossorção. 2. Metais Pesados. 3. Estabilização por Solidificação. 4. Meio ambiente. 5. Lodo. I. Título.

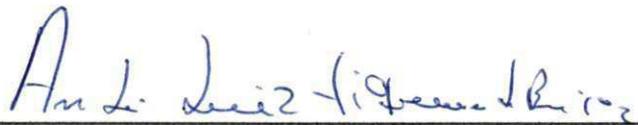
CDU – 66.0(043)

JOELMA DIAS

**ATENUAÇÃO DE METAIS PESADOS PELO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO EM  
REATORES E ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DO RESÍDUO**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 14/07/2011

**EXAMINADORES:**



**Dr. André Luiz Fiquene de Brito**

Orientador (UFCG/CCT/UAEQ)



**Dr. Aldre Jorge Morais Barros**

Colaborador (UFCG/UATA)



**Dr. Meiry Glauca Freire Rodrigues**

Examinadora Interna (UFCG/CCT/UAEQ)



**Dr. Wilton Silva Lopes**

Examinador Externo (UEPB)

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus amados pais, José  
Lacerda e Ivonete Dias.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre iluminando e guiando meus passos.

A minha família, pela força e carinho que sempre me prestaram em especial a minha mãe por todo apoio e incentivo e a Arimatéia, que muito colaborou com sua paciência e incentivo.

Ao Doutor André Luiz Fiquene de Brito desejo expressar o meu mais sincero reconhecimento pelo apoio, pela disponibilidade e por todos os ensinamentos prestados no decorrer do trabalho experimental e escrita da dissertação, indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Ao Doutor Aldre Jorge Morais Barros, pela disponibilidade constante que sempre manifestou, pelo incentivo e pela ajuda durante o trabalho experimental e escrita da dissertação.

As minhas amigas Janaina de Oliveira, Drielly Valentim e Adna de Alcântara pelo apoio, dedicação e ajuda prestada ao longo do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG, pela realização das análises de Fluorescência de raios X por energia dispersiva.

Aos Professores de Engenharia Química – UFCG, aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em especial a secretária Maricé Pereira, e a toda a equipe do LABGER.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química PPGEQ da Universidade Federal de Campina Grande, na pessoa de seus coordenadores Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos e Dr. Romildo Brito.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

A Todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

**A todos, o meu sincero agradecimento!**

*“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento”*

*Platão*

DIAS, JOELMA. **Atenuação de metais pesados pelo processo de bioissorção em reatores e estabilização por solidificação do resíduo.** 2011 91 f. Dissertação Mestrado. UFCG, 2011 Campina Grande – PB. Orientador. André Luiz Fiquene de Brito, Dr.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo atenuar contaminantes de um efluente sintético contendo metais pesados (chumbo e cádmio) através do processo de bioissorção utilizando, como bioissorvente, lodo de um reator UASB e, em seguida, avaliar a viabilidade técnica da utilização da estabilização por solidificação para tratar o substrato do reator. O bioissorvente (lodo de esgoto sanitário) foi acondicionado em três reatores de bioissorção de fluxo ascendente (RBioFA), dois reatores foram alimentados com o efluente sintético, que foi preparado a partir de água destilada e o metal com concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , para promover o processo de bioissorção entre substrato e os íons metálicos, e o terceiro reator foi alimentado com água destilada. O efluente dos reatores foram submetidos à análise de pH, condutividade, alcalinidade total e ácidos graxos voláteis e espectroscopia de absorção atômica. As amostras dos bioissorventes foram caracterizadas através das análises de pH, teor de umidade, sólidos totais e suas frações, ensaio de lixiviação, ensaio de solubilização e energia dispersiva de raio X. Foi realizada a análise estatística dos resultados do efluente dos reatores. As análises do bioissorvente antes do processo de bioissorção indicaram concentrações baixas dos metais, cádmio e chumbo, comparadas aos limites fixados, e pode-se classificar o mesmo em relação ao cádmio e chumbo, como classe II B. O fator tempo não influenciou no pH do reator 2 nem do reator 3. A remoção dos metais ocorreram em pH básico e este não afetou o processo de bioissorção, uma vez que os resultados mostram taxas elevadas de remoção de cádmio (II) e chumbo (II). Foi obtida uma remoção média no afluente para o cádmio (II) de 98,6% e 98,8% para o chumbo. A análise de EDX das amostras mostrou a presença dos metais utilizados no trabalho após o processo de bioissorção nos bioissorventes dos reatores, onde o bioissorvente apresentou cádmio em sua composição e percentuais de chumbo, confirmando a retenção dos metais pelos bioissorventes. Através da E/S e pelos resultados obtidos do ensaio de lixiviação foi possível converter o resíduo sólido do processo de bioissorção, de classe I (perigoso) para classe IIA - não inerte (não perigoso).

**Palavras-Chave:** Bioissorção, Metais pesados, Estabilização por solidificação, Meio ambiente, Lodo.

## ABSTRACT

The main purpose of this paper is to diminish synthetic sewage contaminants containing the heavy metals, lead and cadmium, through biosorption process using sludge of a UASB reactor as a biosorbent and then evaluate the technical feasibility for using stabilization by solidification to treat reactor substrate. The biosorbent (sludge of sanitary sewer) was added in three fixed bed upflow biosorption reactors, two of the reactors were fed with a synthetic sewage prepared with distilled water and metal with  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  concentration to promote the biosorption process between substrate and metallic ions and the third reactor was fed with distilled water. The reactors sewages were submitted to pH analysis, conductivity, total alkalinity and volatile fatty acids, and atomic absorption spectroscopy. The biosorbent samples were characterized by analysis of pH, humidity, total solids and their fractions, leaching, solubilization and x-ray fluorescence by dispersive energy testing. The results from reactors sewage were statistically analyzed. Biosorbent analysis before biosorption process showed cadmium and lead low concentrations compared to the default limit, and one could classify it, related to cadmium and lead, as class IIB. Time factor did not influence pH in reactor 2 or 3. Metal removal occurred in basic pH and it did not affect biosorption, since the results showed high levels of cadmium (II) and lead (II) removal. It was obtained an average removal of 98,6% for cadmium (II) and 98,8 for lead. The x-ray fluorescence test showed the presence of used metals on the work after biosorption process in the reactors biosorbents, where the biosorbent showed cadmium in its composition and a lead percentage, which confirms metal retention by the biosorbents. Through E/S and the results obtained on the leaching test it was possible to convert the solid residue of the the biosorption process, from class I (dangerous) to class IIA – non inert (not dangerous).

**Keywords:** biosorption; heavy metals, stabilization by solidification, environment, sludge.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Esquema dos processos de tratamento de esgoto .....	21
FIGURA 2 - Esquema das etapas do trabalho .....	31
FIGURA 3 - Representação esquemática do reator de Bioissorção .....	35
FIGURA 4 - Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação .....	42
FIGURA 5 - Comportamento do pH efluente dos reatores R1, R2 e R3.....	51
FIGURA 6 - Comportamento condutividade elétrica do afluente e efluente, do reator R1 .....	52
FIGURA 7 - Comportamento condutividade elétrica do afluente e efluente, do reator R2 .....	53
FIGURA 8 - Comportamento da condutividade elétrica do afluente e efluente, do reator R3.....	53
FIGURA 9 - Gráfico resíduo para o R2.....	55
FIGURA 10 - Gráfico resíduo para o R3.....	55
FIGURA 11 – Comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente do reator R1 .....	56
FIGURA 12 – Comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente do reator R2.....	56
FIGURA 13 – Comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente do reator R3 .....	57
FIGURA 14 - Gráfico resíduo para o R2.....	59
FIGURA 15 - Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente do reator R1. ....	59
FIGURA 16 - Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente do reator R2. ....	60
FIGURA 17 - Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente do reator R3. ....	60
FIGURA 18 - Gráfico resíduo para o R2.....	62
FIGURA 19 - Gráfico resíduo para o R3.....	62
FIGURA 20 – Concentração de metal no afluente e efluente do reator R2.....	63
FIGURA 21 – Concentração de metal no afluente e efluente do reator R3.....	63
FIGURA 22 – Eficiência de remoção dos metais Cd (II) e Pb(II).....	63
FIGURA 23 - Gráfico resíduo para concentração do Cádmio total para o R2.....	66
FIGURA 24 - Capacidade de bioissorção do íon Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> em função do tempo de operação do reator. ....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de experimentos fatorial .....	33
Tabela 2 - Fatores adotados no planejamento experimental do LM .....	33
Tabela 3 - Concentração dos metais utilizada no efluente sintético .....	34
Tabela 4 - Parâmetros operacionais do RBioFA .....	36
Tabela 5 - Aspectos Operacionais para confecção dos corpos de prova.....	37
Tabela 6 - Análise de variância (ANOVA) .....	46
Tabela 7 - Teor de metais dos extratos lixiviados do bioissorvente in natura e LMP.....	47
Tabela 8 - Teor de metais do ensaio de solubilização do bioissorvente in natura de um reator UASB .....	48
Tabela 9 - Teor de metais dos extratos lixiviados dos bioissorventes após o processo de bioissorção .....	49
Tabela 10 - Teor de metais do ensaio de solubilização do bioissorvente após o processo de bioissorção .....	49
Tabela 11 - Valor de pH, sólidos e suas frações do bioissorvente in natura e dos bioissorventes dos reatores R1, R2 e R3 .....	50
Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para pH – R2.....	51
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para pH – R3 .....	52
Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) para condutividade elétrica – R2 .....	54
Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) para condutividade elétrica – R3 .....	54
Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) para alcalinidade total – R2 .....	57
Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) para alcalinidade total – R3 .....	58
Tabela 18 - - Análise de variância (ANOVA) para ácidos graxos voláteis – R2 .....	61
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para ácidos graxos voláteis – R3.....	61
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para Cádmi total.....	64
Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para chumbo – R3 .....	65
Tabela 22 - Composição elementar da fração inorgânica das amostras de bioissorvente.....	68
Tabela 23 - Eficiência de retenção da E/S para o chumbo e cádmio .....	69
Tabela 24 – Balanço de massa para os tratamentos contendo $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ .....	69

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AT	Alcalinidade Total
CAS	Chemical Abstrat Substance
C.E	Condutividade Elétrica
CENBIO	Centro Nacional de Referência em Biomassa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CPS	Cimento Portland Simples
C <sub>3</sub> S	Silicato de Tetracálcio
C <sub>2</sub> S	Silicato Dicálcio
CSH	Silicato de cálcio hidratado
C <sub>3</sub> A	Aluminato Tricálcio
C4AF	Ferroaluminato Tetracálcio
EDX	Energia dispersiva de raio X
EPA	Environmental Protection Agency
E/S	Estabilização por Solidificação
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
IC	Intervalo de confiança
LM	Lodo de esgoto sanitário mais metal
LMP	Limite Máximo Permissível
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
M <sup>X+</sup>	Íon metálico
n	Número de observação
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PVC	Policloreto de vinila

QME	Quadrado médio do erro
QMR	Quadrado médio da regressão
RBioFA	Reatores de biossorção de fluxo ascendente
SQE	Soma do quadro do erro
SQR	Soma do quadro da regressão
SQT	Soma do quadro do total
STV	Sólidos Totais Voláteis
TU	Teor de Umidade
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

## SUMÁRIO

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.2 OBJETIVOS .....	16
1.2.1 Objetivo geral .....	16
1.2.2 Objetivos específicos .....	16
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1 Metais pesados .....	17
2.1.1 Chumbo .....	18
2.1.2 Cádmio .....	19
2.2 Lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) .....	20
2.3 Biossorção .....	22
2.4 Estabilização por solidificação (E/S) .....	23
2.5 Estudos realizados sobre remoção de metais pesados por processo de biossorção .....	27
2.6 Estudos realizados sobre estabilização por solidificação de biossólidos .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
3.1. Infra-estrutura .....	30
3.2 Materiais .....	31
3.3. Planejamento experimental .....	32
3.4. Preparação dos experimentos .....	34
3.4.1 Preparação dos experimentos: reatores de biossorção de fluxo ascendente (RBioFA) .....	34
3.4.2. Preparação dos experimentos: E/S .....	36
3.5. Análises físico-químicas do biossorvente, afluente e efluente do reator RBioFA e E/S .....	38
3.5.1 Caracterização do biossorvente .....	38
3.5.2 Técnicas de caracterização do afluente e efluente do reator de biossorção .....	40
3.5.3 Avaliação do material após estabilização por solidificação .....	41
3.6 Determinação da capacidade de biossorção e eficiência de remoção de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> .....	43

3.7 Determinação da eficiência de retenção na E/S .....	43
3.8 Balanço de massa da E/S .....	44
3.9 Análise Estatística dos resultados .....	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>47</b>
4.1. Caracterização do biossorvente .....	47
4.2. Dados de afluente e efluente do reator .....	50
4.2.1 pH Afluente e Efluente do reator .....	50
4.2.2 Condutividade elétrica afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3 .....	52
4.2.3 Alcalinidade total afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3 .....	56
4.2.4 Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3 .....	59
4.2.5 Concentração de metal no afluente e efluente do R2 e R3 e eficiência de remoção de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> .....	62
4.2.6 Capacidade de biossorção dos Cátions .....	66
4.3 Fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX) .....	67
4.3.1 Avaliação da E/S do biossorvente e eficiência de retenção dos metais pesados.....	68
4.3.2 Balanço de Massa.....	69
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>71</b>
<b>6 SUGESTAO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>72</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>89</b>

## Capítulo 1

### 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos atenção especial vem sendo dada à poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais. Compostos de metais tóxicos são frequentemente usadas em processos industriais e são amplamente distribuídas no meio ambiente. Devido à persistência em sistemas biológicos e tendência de bioacumulação, eles representam riscos ambientais e ocupacionais (GULNAZ et al., 2005).

Dentre os metais pesados os que se destacam por serem mais perigosos são o mercúrio, cádmio, cromo e o chumbo. Por representarem riscos potências, existem legislações específicas que limitam o lançamento destes metais no meio ambiente.

Pela resolução N° 397 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 03 de abril de 2008, para padrões de lançamento de efluentes, o limite máximo permissível de chumbo total é de  $0,5 \text{ mg Pb}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$  e para o cádmio total é  $0,2 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ . A norma ABNT NBR 10.004:2004 para concentração – limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação a concentração máxima é  $1,0 \text{ mg Pb}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ . Neste sentido, é crescente a busca por tecnologias de baixo custo que venham a diminuir ou minimizar os impactos ambientes causados por estes metais.

As indústrias que geram efluentes contaminados com metais pesados buscam resolver ou atenuar a problemática do resíduo gerado no processo industrial. Roczanski (2006) informa que muitas vezes os métodos utilizados não são suficientes para obter-se um efluente adequado para descarte, o qual apresenta dificuldade em atingir os valores dos limites residuais estabelecidos pela legislação vigente. Outra problemática é devido a métodos de tratamento utilizado pelas indústrias que geram um grande volume de lodo.

Dessa forma, torna-se imprescindível o estudo de tecnologias para o tratamento ou/destino final do lodo seja ele de origem industrial ou doméstica. Neste sentido o presente trabalho utiliza o lodo de um reator UASB como bioissorvente para o tratamento de resíduo líquido contendo metal pesado, além de tratar o resíduo resultante do processo de bioissorção, usando a estabilização por solidificação (E/S).

Na literatura científica algumas pesquisas demonstraram que o processo de bioissorção para tratar efluentes contaminados com metais pesados apresenta resultados satisfatórios e o

processo de estabilização por solidificação é uma alternativa para o destino final do lodo, sendo assim, o presente trabalho torna-se uma alternativa viável para o tratamento de efluentes contaminados com metais e destino final do lodo.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Atenuar contaminantes de um efluente sintético contendo metais pesados (chumbo e cádmio) através do processo de bioissorção e aplicação da estabilização por solidificação para tratar o resíduo.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Realizar a caracterização físico-química do lodo de esgoto sanitário de reator UASB;
- Avaliar a toxicidade antes e após a bioissorção por meio de ensaio de lixiviação e solubilização;
- Avaliar a eficiência da remoção de chumbo e cádmio pelo processo de bioissorção;
- Avaliar a conversão do resíduo sólido perigoso do processo de bioissorção em um resíduo não perigoso por meio da estabilização por solidificação;
- Avaliar a eficiência de retenção do chumbo e cádmio no processo de estabilização por solidificação através do ensaio de lixiviação.

## Capítulo 2

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Metais pesados

A terminologia “metais pesados” vem sendo intensamente utilizado na literatura científica como referência a um grupo de elementos amplamente associados à poluição, contaminação e toxicidade. Alguns metais pesados são micronutrientes essenciais aos seres vivos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{Se}^{2-}$ , e outros não essenciais como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{As}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{2+}$ . Brito (2010) observa que, para esses últimos, talvez fosse mais adequado o uso da terminologia “metais tóxicos”.

Barceló e Poschenrieder (1992) definem metais pesados como elementos que têm peso específico maior que  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  e engloba metais, semi-metais e mesmo não metais, como o selênio.

Os metais podem estar presentes como íons livres e complexos organo minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas (PIETROBELLI, 2007). Segundo Sastre (2001) o movimento dos metais em solos contaminados com biossólidos<sup>1</sup> depende da composição desse resíduo e as frações solúvel e trocável são as mais importantes em relação à poluição de lençol freático e a nutrição de plantas.

Biossólidos com elevada concentração de óxidos de ferro, podem apresentar menores riscos de contaminação do meio ambiente por metais pesados, devido à capacidade de retenção de metais apresentada por esses componentes. Também, pode-se observar a remoção dos metais em solos contaminados em curto tempo, devido, sobretudo, ao aumento no teor de matéria orgânica no solo (KARAPANACIOTIS et al., 1991).

Alguns dos metais pesados mais tóxicos são mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e cobalto (Co). Os três primeiros são particularmente tóxicos para animais superiores. Os três últimos são denominados fitotóxicos por serem mais tóxicos para plantas do que para animais (MCBRIDE, 1994).

##### 2.1.1 Chumbo

---

<sup>1</sup>A WEF (Water Environment Federation, 2011) designa biossólido como matéria orgânica resultante do tratamento de esgoto doméstico em uma instalação de tratamento.

O chumbo ocorre naturalmente nos solos e é inerente ao material de origem ocorrendo em níveis muito baixos, não oferecendo maiores riscos quando os solos são usados sob condições naturais. É produzido a partir de minérios tais como: a cerrusita ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) e galena ( $\text{PbS}$ ), sendo este último a mais importante fonte de chumbo (RONDÓ et al., 2000).

Suas fontes naturais incluem as emissões vulcânicas, o “intemperismo” geoquímico e as emissões provenientes do mar. Entretanto, devido à intensa utilização do metal pelos homens nos últimos séculos a mensuração do conteúdo de chumbo proveniente de fontes naturais tornou-se difícil (QUITÉRIO, 2001)

A toxicidade do chumbo gera, desde efeitos claros ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos. Esses últimos envolvem vários sistemas de órgãos e atividades bioquímicas. Nas crianças, os efeitos críticos atingem o sistema nervoso, ao passo que nos adultos que estejam submetidos a exposição ocupacional excessiva, ou mesmo acidental, os cuidados são com a neuropatia periférica e a nefropatia crônica. Os sistemas gastrintestinal e reprodutivo são alvo da intoxicação pelo chumbo (GOYER, 1991). Nos últimos anos, atenção especial tem sido dada aos estudos epidemiológicos direcionados para os possíveis efeitos neurotóxicos do chumbo nas crianças, especialmente naquelas com desvios de comportamento. Na população adulta, esforços consideráveis têm sido dispensados no sentido de avaliar os efeitos cardiovasculares do chumbo e o seu envolvimento na hipertensão (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1995).

O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. Na sua interação com a matéria viva, o chumbo apresenta tanto características comuns a outros metais pesados quanto algumas peculiaridades. Como esse metal afeta virtualmente todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou limitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas. Em nível de exposição moderada (ambiental e ocupacional), um importante aspecto dos efeitos tóxicos do chumbo é a reversibilidade das mudanças bioquímicas e funcionais induzidas (MOREIRA; MOREIRA, 2004a).

Saryan (1994) informa que a toxicidade do chumbo resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupamentos  $-\text{SH}$ ,  $-\text{H}_2\text{PO}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ), que funcionam como doadores de elétrons. As interações bioquímicas do chumbo com grupamentos  $-\text{SH}$  são consideradas de grande significado toxicológico, visto

que, se tal interação ocorrer em uma enzima, sua atividade pode ser alterada e resultar em efeitos tóxicos. O chumbo também tem alta afinidade com as aminas e os aminoácidos simples. A estabilidade dos complexos de chumbo aumenta com o número crescente de sítios ligantes e com espaçamentos ótimos, como no caso dos grupamentos sulfidrilas vicinais.

Um elevado nível de chumbo em sangue observado em populações que residem nas proximidades de áreas industrializadas, quando comparadas com populações de áreas isoladas, reflete o impacto da poluição ambiental do chumbo. Uma vez absorvido, o chumbo é distribuído para o sangue onde tem meia-vida de 37 dias; nos tecidos moles, sua meia-vida é de 40 dias e, nos ossos, sua meia-vida é de 27 anos constituindo, esses últimos, o maior depósito corporal do metal armazenando 90 a 95% do chumbo presente no corpo (MOREIRA e MOREIRA, 2004b; PRPIC-MAJUC, 1992).

### 2.1.2 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal de transição, número atômico 48, que pertence ao grupo IB da Tabela Periódica e possui alta capacidade de hidratação. É um metal pesado caracterizado por inexistirem minerais que o contêm em quantidades comerciais. O cádmio ocorre apenas em seu estado de valência 2+ na forma de Sulfeto de cádmio (CdS), óxido de cádmio (CdO), Hidróxido de cádmio (Cd(OH)<sub>2</sub>), Fluoreto de cádmio (CdF<sub>2</sub>) e Cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>).

O Cd<sup>2+</sup> é um elemento traço potencialmente tóxico para homens, animais e plantas. Ele pode ser adicionado aos solos por meio da aplicação de lodo de esgoto, adubação fosfatada, resíduos provenientes de indústrias e mineração (ALLOWAY, 1990; HOODA E ALLOWAY, 1998) entre outros. No solo, o Cd<sup>2+</sup> pode ser biodisponibilizado (acumulando-se nas plantas) ou lixiviado, poluindo as águas subterrâneas e comprometendo, assim, os suprimentos de água potável.

Naturalmente o Cd<sup>2+</sup> é encontrado em pequenas concentrações na superfície da Terra, porém, atualmente, com o crescente aumento da atividade humana, cada vez mais esse elemento é liberado no ambiente e sua concentração tem aumentado tanto no solo quanto em corpos de água. O aumento dessa concentração deve-se, principalmente, à fundição de ferro, mineração de zinco, fertilizantes fosfatados e nas atividades industriais onde são necessárias resistência ao calor, frio ou condições de luminosidade intensa (YANG et al., 2002).

Nos seres humanos e em outros animais de modo geral, o  $Cd^{2+}$  é absorvido pela ingestão de água ou alimento contaminado por possuir uma meia-vida relativamente alta possuindo alguns isótopos muito estáveis, o  $Cd^{2+}$  tem a capacidade de bioacumular-se e concentrar-se em níveis mais altos da cadeia trófica. O metal não apresenta função fisiológica, mas pode interferir nas funções biológicas de outros metais bivalentes essenciais para a manutenção do funcionamento do organismo, como o  $Ca^{2+}$  por exemplo, e, como permanece no organismo por muitos anos, é considerado altamente tóxico (KLASSEN, 2001), dentre os danos causados aos humanos destacam-se danos aos rins, ao fígado e aos ossos, alterações no sistema cardiovascular (ZALUPS, 2000), o metal também é classificado como cancerígeno por induzir a formação de tumor em ratos e considerado mutagênico, por interferir no processo de reparo da síntese de DNA (LIU *et al*, 2007).

## **2.2 Lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE)**

O lodo é um produto semi-sólido que tem origem nos tratamentos primários e secundários das ETE. Os lodos primários são aqueles obtidos naturalmente por sedimentação natural ou flotação de parte do material sólido em suspensão, sem utilização de produtos químicos. Na classe dos lodos químicos estão aqueles cuja obtenção ocorre com o auxílio de produtos químicos que podem ser realizados no tratamento primário ou terciário. Os lodos secundários são obtidos nos tratamentos biológicos, os quais podem ser aeróbios ou anaeróbios (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

A EPA (Environmental Protection Agency) (2003) refere-se a biossólido especificamente como sendo o lodo de esgoto que tenha sofrido um tratamento que cumpre as normas federais e estaduais para o uso benéfico, tendo, como exemplo, a utilização agrícola. Silva *et al.* (2004) definiram o lodo como um resíduo úmido com 95-99% de água em sua constituição, e com composição problemática devido à presença de produtos fermentáveis, organismos patogênicos, metais pesados entre outros. O lodo produzido pelas estações de tratamento de esgoto é um resíduo com destinação problemática, pois mesmo sendo tratado, ainda apresenta potencial poluidor e de contaminação por organismos patogênicos que podem causar sérios problemas à saúde. Além disso, sem os devidos cuidados é um dos maiores poluidores de rios e mananciais, que altera e dificulta o curso normal de vida da fauna e flora da região afetada (ANDREOLI *et al.* 2000).

O lodo de ETE contém metais pesados em sua composição, devido as estações de

tratamento receberem freqüentemente esgotos de origem industrial (TSUTIYA et al., 2001). No Brasil, a caracterização do lodo de esgoto torna-se importante uma vez que a rede de coleta residencial não é, na maioria das vezes, separada da rede de coleta industrial. Isto faz com que exista uma maior probabilidade de ocorrência de metais pesados e outros dejetos industriais no lodo de esgoto (ROCHA, 1999).

Muita atenção foi dada aos metais devido ao potencial de eles afetarem os rendimentos dos vegetais e a qualidade do solo. Nos últimos anos, foram conduzidas inúmeras pesquisas em relação às interações metais-solo e metais-planta. Isto pode ser atribuído, em parte, à relativa facilidade de determinações analíticas de metais no lodo, solo e tecido da planta, em contraposição ao que acontece com compostos orgânicos tóxicos devido à dificuldade envolvida com a determinação de quantidades traços (ROSA, 2004).

A Figura 1 mostra um esquema simplificado de geração de lodo em uma Estação de tratamento de esgoto.

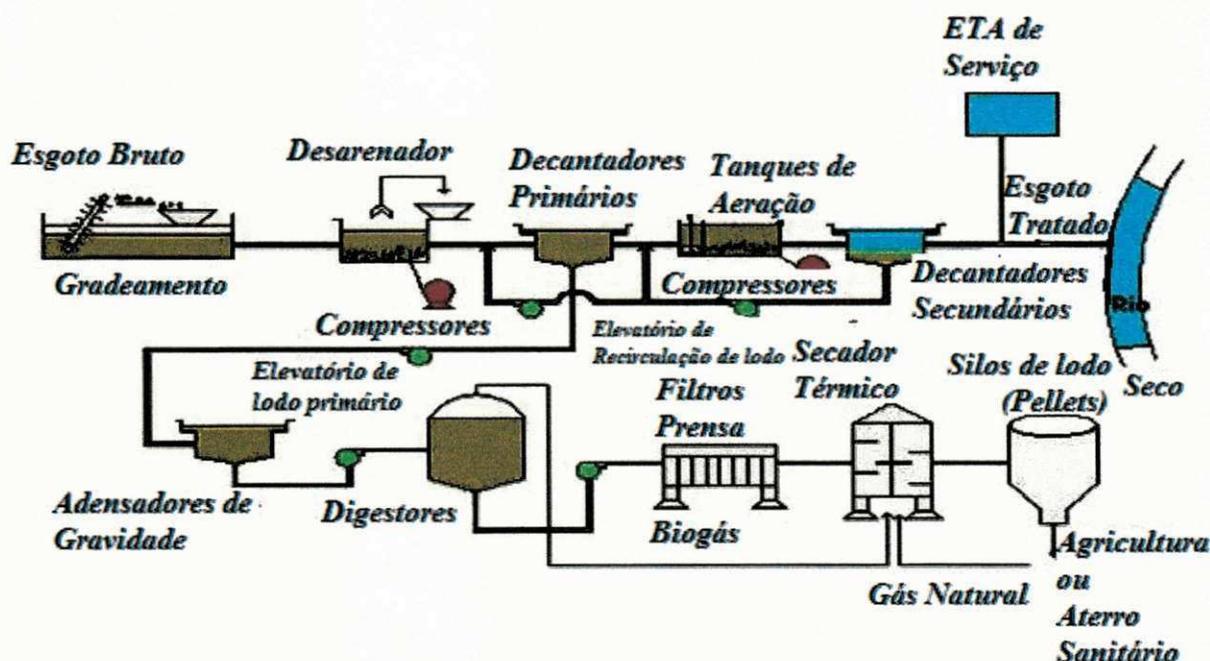


FIGURA 1: Esquema dos processos de tratamento de esgoto  
Fonte: Hidrologia apud Costa (2006).

Na figura 1 a primeira etapa do processo padrão para o tratamento de esgoto consiste em deter os materiais maiores tais como galhos de árvores, objetos conduzidos e arrastados pelo caminho, etc., os quais ficam presos nos sistemas de “gradeamento”, que possui malhas com espaçamentos diferentes em vários níveis (CENBIO, 2004).

A próxima etapa ocorre nos decantadores primários onde as partículas sólidas sedimentam no fundo do tanque. Os sedimentos acumulados no fundo do decantador,

denominados "lodos", são retirados pelo fundo do tanque e encaminhados para adensadores por gravidade e digestores anaeróbios. Nestes digestores os microorganismos anaeróbios consomem a matéria orgânica constituinte do lodo. O lodo é então previamente desidratado e encaminhado para filtros prensa onde ocorre uma diminuição ainda maior de seu volume. Após esse processo, o lodo é encaminhado a aterros sanitários ou usado como esterco para agricultura quando permitido. É nos digestores, durante o processo de oxidação da matéria orgânica, que ocorre a liberação de biogás. Geralmente, parte dele é aproveitada como combustível, muitas vezes para abastecer equipamentos da própria estação de tratamento como, por exemplo, os secadores térmicos (VAN HAANDEL, 1994).

### 2.3 Biossorção

Em geral, o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados envolve a aplicação de métodos financeiramente caros, tais como: oxidação ou redução química, precipitação, separação por membranas e evaporação. Logo, os estudos de processos mais baratos e definitivos levaram ao desenvolvimento de pesquisas baseadas na utilização de microrganismos e/ou substrato vegetal na remoção de metais pesados que, geralmente, são denominados "biossorção" (BARROS Jr et al., 2001; GOMES et al., 1998; SCHMIDT, 1997).

O termo biossorção, apesar de idealizar uma novidade da invenção humana, é apenas a aplicação tecnológica de sistemas naturais que ocorrem a milhares de anos, que devido ao alto poder poluidor da sociedade moderna, levou a humanidade, nos últimos anos, a utilizar estes processos em seu benefício (BARROS, 2006). A biossorção pode ser definida como a remoção de íons metálicos por meio da adsorção e/ou complexação por biomassa viva (bactérias, fungos, leveduras etc) ou material orgânico morto (casca, lodo de esgotos, folhas, resíduos vegetais). O conceito de biossorção foi usado pela primeira vez por Ruchoft em 1949 que obteve a remoção de  $^{259}\text{Plutônio}$  da água usando lodo ativado como adsorvente e foi observado um percentual de remoção em torno de 60% usando um sistema experimental de um estágio de tratamento, em que o processo de descontaminação ocorreu devido à propagação de uma população microbiana presente no lodo sobre a área superficial, seguido pela adsorção do plutônio (VOLESKY, 1989).

O processo de biossorção envolve uma fase sólida e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos). Este processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido

em solução e a concentração do adsorvato presente sobre bioissorvente (concentração de equilíbrio ou final,  $C_f$ ) promovida pela saturação do adsorvato sobre bioissorvente. A relação entre o bioissorvente e o adsorvato determina a distribuição entre a fase sólida e a líquida do metal (KRATOCHVIL E VOLESKY, 1998). A determinação da capacidade de bioissorção ( $q$ ) do metal pela superfície sólida está baseada no balanço do material do sistema, ou seja, todo o adsorvato removido da solução deve estar presente no bioissorvente. A capacidade de bioissorção pode ser expressa em diferentes unidades, dependendo do sistema, por exemplo, miligramas do metal sorvido por grama do material (seco) do bioissorvente (quando se baseia em cálculos de balanço de massa), ou  $\text{mmol g}^{-1}$  ou  $\text{meq g}^{-1}$  quando considera-se a cinética ou estequiometria da reação entre a superfície e o adsorvato (VOLESKY, 1989).

Embora muitos materiais biológicos adsorvam e/ou complexem os metais pesados, estes materiais devem ter capacidade e seletividade para que o processo de bioissorção seja viável (KRATOCHVIL E VOLESKY, 1998). Um dos primeiros desafios enfrentados pelas pesquisas de bioissorção foi o de selecionar bioissorventes adequados de fácil aquisição e baixo custo de obtenção.

Apesar da aplicação e pesquisas de microrganismos vivos como bioissorventes estarem bastante avançadas, o desafio maior reside na identificação e na concepção do mecanismo de bioissorção de metais por resíduos vegetais orgânicos. Vários mecanismos possíveis para a bioissorção de metais já foram investigados e sistematicamente catalogados quanto à interação entre os metais e os bioissorventes, particularmente para os fungos e algas (FOUREST et al., 1996).

Na área de tratamento de efluentes líquidos existe um grande potencial para exploração da bioissorção, com a utilização de resíduos sólidos oriundos de processos industriais e tratamento de esgoto, para a remoção de metais contaminantes do meio ambiente. A utilização da bioissorção apresenta a vantagem potencial da regeneração da biomassa, possibilitando a reutilização no processo de bioissorção após a recuperação do metal captado, que também pode ser reciclado pelo setor industrial (PINTO et al., 2001).

#### **2.4 Estabilização por solidificação (E/S)**

A tecnologia de solidificação/estabilização vem-se tornando uma importante alternativa de tratamento em face cada vez mais restritas as normas para disposição de resíduos perigosos em aterro, pois provê o melhoramento das características físicas e toxicológicas do resíduo, facilitando o seu gerenciamento de forma segura e eficaz. Além disso, o custo do processo de

solidificação/estabilização tem sido considerado baixo em relação a outras técnicas de tratamento, fator este que tem impulsionado o desenvolvimento desta tecnologia nos últimos anos (OLIVEIRA, 2003).

A estabilização e a solidificação estão intimamente relacionadas, empregam a química, e processos térmicos para desintoxicar o resíduo perigoso, mas são tecnologias distintas. O processo de estabilização refere-se à redução de riscos colocados por um resíduo, convertendo os contaminantes em uma forma menos solúvel, móveis ou tóxicos. A natureza física dos resíduos não é necessariamente alterado (COLOMBO, 1994).

A solidificação refere-se a processos que encapsulam os resíduos em um sólido monolítico de alta integridade estrutural. O encapsulamento poderá ser de resíduos de partículas finas (microencapsulação) ou de um bloco grande ou recipiente de resíduos (macroencapsulação). Solidificação não implica, necessariamente, a interação química entre os resíduos e os reagentes em solidificar-se, mas pode vincular, mecanicamente, os resíduos no monolítico. A migração de contaminantes é restrito por uma grande diminuição da área de superfície exposta à lixiviação e /ou isolando os resíduos dentro de uma cápsula impermeável (COLOMBO, 1994).

Tem-se constatado, também, que o conceito de E/S é confundido com o encapsulamento de resíduos. Na E/S existe uma etapa na qual o material é solidificado e outra em que ele é estabilizado. Mas, só ocorre E/S se houver interação química entre o resíduo e os aglomerantes, sendo esta a principal diferença. Já no encapsulamento ocorrem mecanismos pelos quais os componentes do resíduo perigoso são aprisionados fisicamente numa matriz estrutural maior, isto é, os componentes do resíduo perigoso são seguros em poros descontínuos dentro dos materiais estabilizantes. A massa estabilizada pode desmanchar-se com o tempo e o mais importante: o resíduo não é alterado ou ligado quimicamente (BRITO, 2007).

A estabilização consiste em um estágio de pré-tratamento através do qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. Tais transformações dão-se por meio de reações químicas que fixam elementos ou compostos tóxicos em polímeros impermeáveis ou em cristais estáveis. Quanto às características físicas do resíduo, estas podem ou não ser alteradas e melhoradas. A solidificação, por sua vez, é uma forma de pré-tratamento que gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado, melhorando tanto a sua integridade estrutural, quanto as suas características físicas, tornando, assim, mais fácil o seu manuseio e transporte (GUTTERRES, 2006).

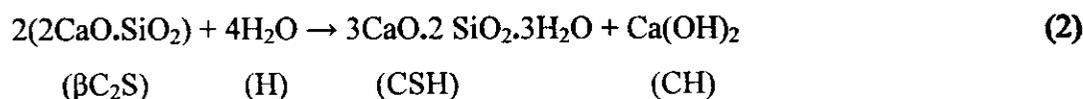
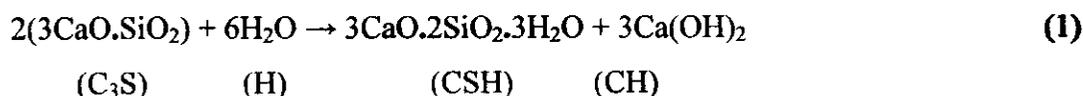
Os processos de estabilização por solidificação existentes são classificados como fixação inorgânica e técnicas de encapsulamento. No primeiro caso os processos baseiam-se na utilização de materiais como cimento (MOREIRA et al., 2001), argilas (OLIVEIRA et al., 2004) etc, enquanto no segundo caso são empregados polímeros orgânicos específicos.

Brito (2007) considera que um material está estabilizado por solidificação quando ocorre uma redução da periculosidade, mobilidade e solubilidade dos seus contaminantes e há uma garantia de sua resistência à compressão e às variações de temperatura, obtendo-se melhoria da sua integridade/durabilidade.

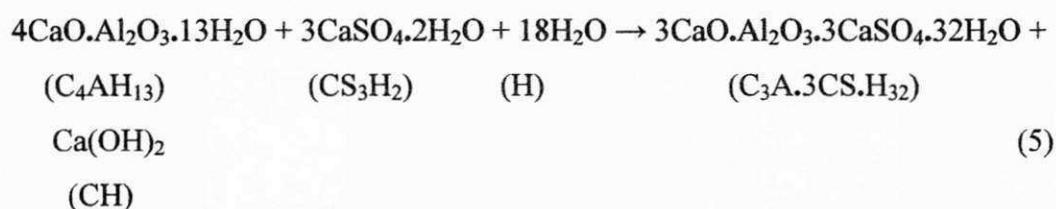
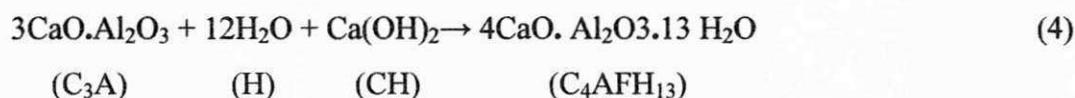
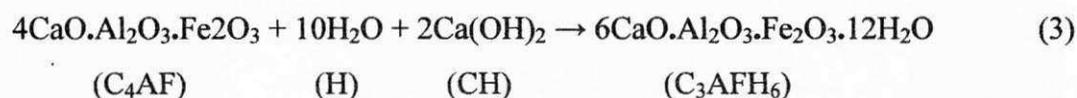
A E/S é um processo que envolve duas etapas que se completam e ocorrem no momento em que os agentes aglomerantes entram em contato com os contaminantes. Uma etapa denominada de solidificação, que visa a encapsular o resíduo formando um material sólido, que não necessariamente envolve interação química entre contaminantes e aglomerante; e outra etapa, denominada de estabilização, que confere aos elementos poluentes alteração das características perigosas, fixando-os na matriz e reduzindo sua migração para o meio ambiente (BRITO, 2007).

Na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. A E/S tem início quando a água é adicionada e o aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) hidrata-se provocando o endurecimento da mistura (BRITO, 2007).

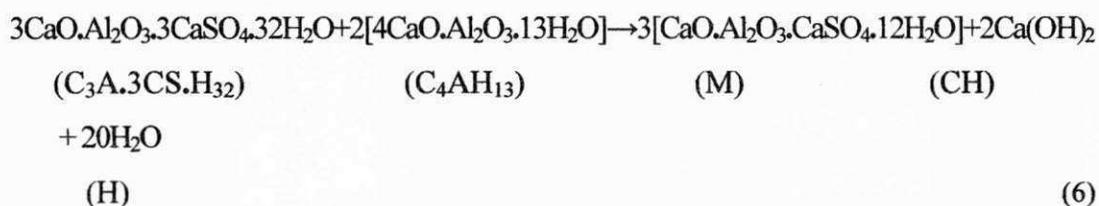
As quatro fases principais do clínquer são denominadas: alita (Silicato tricálcico - C<sub>3</sub>S, 50 a 70%); belita (Silicato dicálcico - βC<sub>2</sub>S, 15 a 30%); aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A, 5 a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF, 5 a 15%); onde: C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; H = H<sub>2</sub>O; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LANGE et al., 1998). Os principais produtos da hidratação são: portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino, conforme expressão 1 e 2 de hidratação do Cimento Portland Simples (CPS) (LANGE *et al.*, 1998; SHI, 2005; SPENCE, 2005):



Os aluminatos reagem rapidamente, justificando a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) para o controle do endurecimento do cimento, conforme expressões 3, 4 e 5:



Em seguida, um excesso de portlandita (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) reage com a etringita (C<sub>3</sub>A.3CS.H<sub>32</sub>) para formar o monossulfatoaluminato de cálcio ou monossulfatos (M), de acordo com a expressão 6:



A E/S em matriz de cimento caracteriza-se por reações entre os agentes de solidificação para formar um sólido estável que é capaz de desenvolver resistência mecânica. Nos sistemas baseados em cimento, com a adição da água, ocorre a formação de uma pasta resistente que terá como função solidificar (com possível estabilização) os resíduos contaminados (CONNER, 1990).

## 2.5 Estudos realizados sobre remoção de metais pesados por processo de bioissorção

Hammaini et al., (2007) estudaram a bioissorção de diferentes metais (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) através de lodos ativados. O pH ótimo para bioissorção foi de 4 para Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

<sup>+</sup> e  $Pb^{2+}$ , e 5 para  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Foi observado que a adsorção do metal pela biomassa competiu claramente com prótons presentes na solução aquosa, tornando o pH uma variável importante no processo. O estudo da influência da concentração da biomassa revelou que a quantidade de prótons liberados a partir da biomassa aumentou com a concentração de biomassa. Isto confirmaria a hipótese de troca iônica entre os dois tipos de íons. O valor máximo de captação por biossorção dos metais estudados por lodo ativado apresentou a seguinte ordem decrescente:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ . Em pH 3 ou 4, o rendimento de dessorção foi significativamente menor.

Hawari e Mulligan, (2007) estudaram a biossorção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  utilizando como biossorvente lodo anaeróbio. A capacidade de captação de biossorção da biomassa para  $Pb^{2+}$  foi pouco inibida pela presença de cátions  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  (6%) e pela presença de níquel (11%). A ordem de afinidade da biomassa anaeróbia para os quatro metais foi estabelecida como:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ . Fatores tais como os efeitos de hidratação, os efeitos de hidrólise e ligação covalente dos íons metálicos podem ter contribuído para este resultado. O autor recomenda o uso de biomassa anaeróbia para o tratamento de efluentes contendo espécies tóxicas num nível relativamente elevado, em combinação com um ou mais metais pesados em níveis baixos que não podem ser considerados tóxicos.

Luo et al., (2006) realizaram a biossorção de íons de metais pesados, como  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , em resíduos de lodos ativados de uma planta municipal de tratamento de esgotos como material de adsorção, os efeitos dos parâmetros, como pH, temperatura, tempo de reação e duração de biossorção, foram estudados. Os resultados indicaram que as taxas de remoção de  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  com baixa concentração foram 96%, 47%, 80% e 90%, respectivamente, adsorvida pelo resíduo de lodos ativados. Poucos efeitos da dose de lodo ativado na adsorção de  $Cu^{2+}$  foram observados, ao passo que efeitos sobre a adsorção de  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  foram observados. Os autores concluíram que os processos biossorção de  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , e  $Cd^{2+}$  estão em conformidade com o modelo de Freundlich, que indica que é adequado para o tratamento desses três íons de metais pesados usando operação intermitente. Além disso, a capacidade de adsorção do lodo para  $Cu^{2+}$  é preferencial comparado aos outros dois íons.

Barros (2006) estudou o processo de biossorção de cinco diferentes metais ( $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ ) por lodo de esgoto sanitário e resíduo sólido orgânico buscando avaliar a formação de compostos químicos coordenados. Os resultados sugeriram a formação de complexos sobre a superfície dos substratos, onde os dados espectroscópicos apresentaram evidências de que o fenômeno de quimissorção foi responsável pela retenção dos íons metálicos na superfície dos biossólidos.

## 2.6 Estudos realizados sobre estabilização por solidificação de biossólidos

Guimarães (2008) utilizou a E/S para tratar lodo de curtume e avaliar o material resultante da estabilização por solidificação aplicando o protocolo específico de avaliação deste processo e concluiu que o fator tempo e percentagem de lodo primário influenciaram na integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. Foi obtida uma eficiência de retenção para solubilização do metal pesado cádmio em um corpo de prova A (7 dias e 5% de lodo) de 90,9% e em um corpo de prova B (28 dias e 5% de lodo) de 97,63%. Os valores para retenção dos metais pesados foram todos satisfatórios. A lixiviação e a solubilização apresentaram excelente eficiência de retenção dos contaminantes em relação aos metais cromo, cádmio, cobre e zinco, ou seja, ficaram na faixa entre 91,80% a 99,93%.

Malliou et al., (2007) com o objetivo de investigar uma alternativa viável para a disposição final do lodo de esgoto de uma estação de tratamento de águas residuais urbanas, concluiu que o lodo de esgoto de estações de tratamento de águas residuais pode ser estabilizado e solidificado em uma matriz de cimento Portland.

Prim et al. (2004) estudaram os efeitos de diferentes percentagens de lodo da indústria têxtil e o tempo de cura sobre a resistência à compressão de matrizes estabilizadas por solidificação. Foram analisados cinco níveis do fator percentual de lodo (0, 10, 20, 30 e 40%) e três níveis no fator tempo de cura (7, 14 e 28 dias) e como aglomerante foi utilizado cimento Portland comum. Observou-se que, com relação ao percentual de lodo, a partir da dosagem de 20% de lodo, o tempo de cura influenciou na resistência à compressão. Os resultados mostraram uma interação significativa entre o percentual de lodo e o tempo de cura ao nível de 1% de probabilidade, podendo esse material ser aproveitado na indústria da construção civil, segundo as normas ABNT (1983) - NBR 7170 e ABNT (1993) - NBR 7171, para fabricação de argamassas, blocos vazados de concreto simples e tijolo maciço.

Herek et al., (2005) estudaram a E/S do lodo da indústria têxtil em material cerâmico. O processo de solidificação/estabilização foi utilizado na construção dos corpos de prova lodo/argila (tijolos) nas dosagens de 0% e 10% e 20% em relação à argila. Os autores verificaram que nas condições estudadas os tijolos apresentaram boa resistência à compressão. O teste de absorção de água mostrou que os tijolos apresentaram uma boa porcentagem de absorção. Portanto, a fabricação de tijolos com lodo de lavanderia incorporado em argila mostra-se como um processo promissor na possibilidade de seu

reaproveitamento na construção civil e contribuindo, assim, para a minimização do lodo têxtil gerado.

Katsioti et al. (2008) analisaram as técnicas de estabilização/solidificação usando bentonita/cimento e argamassa. As amostras foram curadas por 28 dias a 25° C; a resistência à compressão foi testada. Os resultados apresentaram maior resistência à compressão no limite mínimo de 350 kPa em 28 dias. Análises de DRX mostraram, claramente, que os produtos de hidratação foram bem formados. O autor sugere que o tratamento de 50% de lodo de esgoto com a bentonita 20% e 30% de cimento é suficiente para estabilizar/solidificar e produzir um material que pode ser aplicado como aditivo em revestimentos de aterros e blocos de construção.

Sousa (2009) estudou a remoção de metais pesados de efluentes contaminados, com chumbo utilizando-se, como sólido adsorvente, argila cinza nacional, além de realizar o tratamento do resíduo sólido oriundo do processo de remoção do chumbo por adsorção. O trabalho foi dividido em três etapas, a de caracterização da argila cinza, os ensaios de banho finito e, na terceira etapa, foi realizado o estudo da estabilização por solidificação do resíduo sólido perigoso na adsorção, visando a converter o resíduo de classe I (perigoso), para classe II (não perigoso). Os resíduos sólidos perigosos tratados pela estabilização por solidificação apresentaram boa integridade. A lixiviação e solubilização mostraram que, após o tratamento, o resíduo sólido da adsorção passou de classe I (perigoso) para classe IIA - não inerte (não perigoso) e a eficiência do processo, em todos os ensaios foram superiores a 99%.

## Capítulo 3

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Infra-estrutura

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizada no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), situada na cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

O trabalho foi realizado em duas etapas, a primeira etapa foi a da biossorção dos metais cádmio e chumbo pelo lodo de esgoto sanitário de um reator UASB e a segunda etapa foi a estabilização por solidificação deste lodo utilizado no processo de biossorção. A Figura 2 mostra as etapas do trabalho que foram: planejamento experimental, caracterização do lodo, análise do afluente e efluente dos reatores, análise estatística dos resultados e estabilização por solidificação do lodo de esgoto sanitário mais metal (LM).

O lodo de esgoto sanitário foi originário de um reator UASB (Upflow anaerobic sludge blanket) pertencente à Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES. O mesmo foi acondicionado em uma caixa retangular e submetido à secagem ao ar, à sombra e em temperatura ambiente por 7 dias, com o procedimento de revolver diariamente o lodo, para remoção uniforme de toda umidade presente no biossorvente.

O reator que foi utilizado como prova em branco foi denominado R1 (reator sem metal), o que foi alimentado com o metal cádmio, R2 e o que foi alimentado com o metal chumbo, R3.

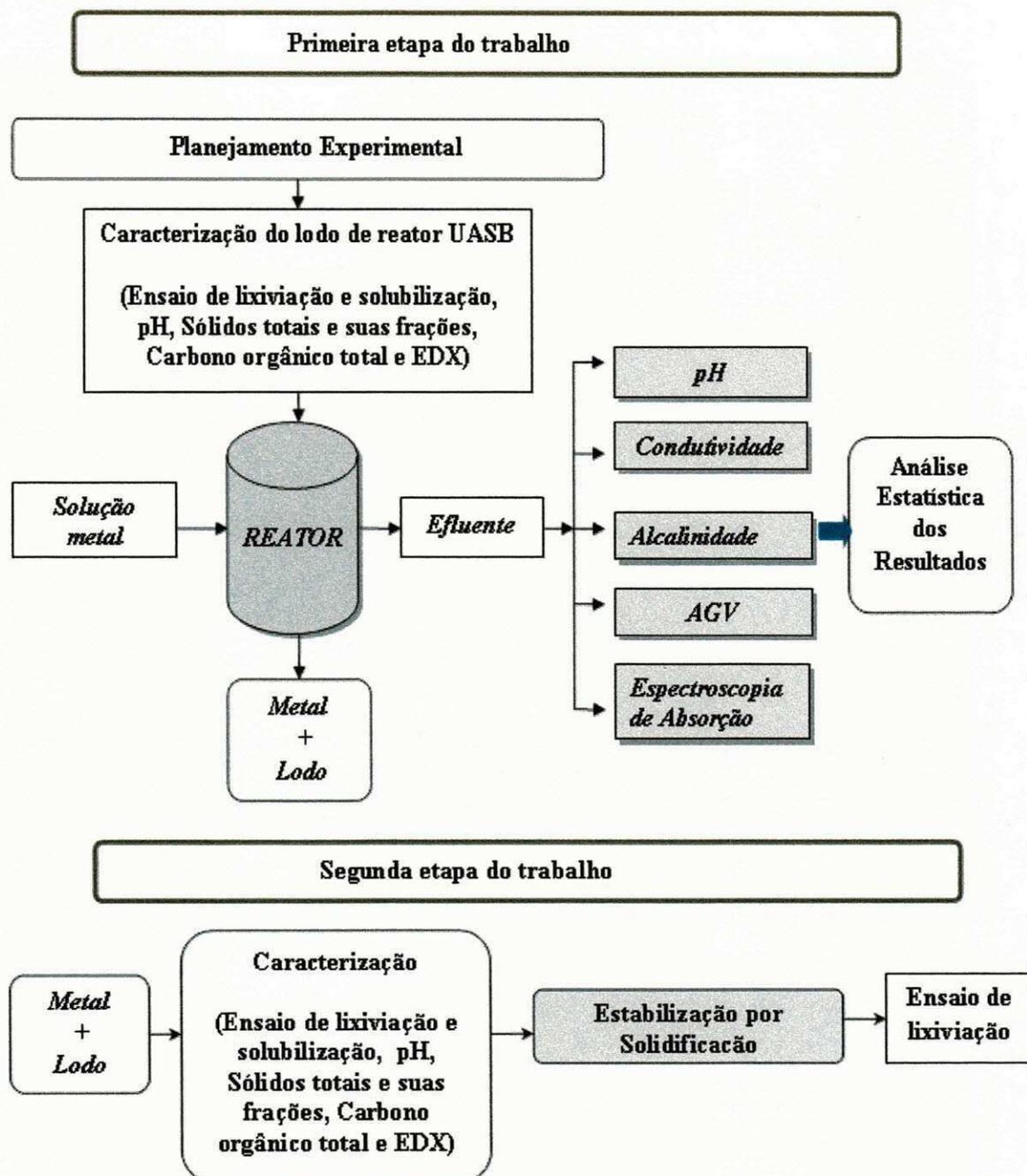


FIGURA 2: Esquema das etapas do trabalho

### 3.2 Materiais

#### Primeira etapa:

Os reagentes utilizados na preparação de soluções para análise e as soluções padrões dos metais usados no processo de bio-sorção estão listados abaixo, assim como seu grau de pureza e procedência.

**Reagentes:**

- Cloreto de cádmio Monohidratado P. A. (99,0% - Vetec);
- Nitrato de chumbo II P.A. (99,0% - Vetec);
- Hidróxido de sódio Micropérolas P. A. ACS (99,0% - Vetec);
- Ácido sulfúrico P. A. ACS (98,0% - Chemycalis);
- Biftalato de potássio P.A. (99,0% - Cinética).
- Ácido acético glacial (99,7,0% - Vetec);
- Ácido clorídrico PA – CAS n° 7647-01-0

**Equipamentos e vidrarias:**

- pHmetro digital modelo MPA-210;
- Condutivímetro modelo mCA 150 ;
- Placa aquecedora;
- Agitador rotatório de frascos;
- Balança analítica digital;
- Becker, proveta, pipeta, bastão de vidro, cápsulas de porcelana;
- Destilador de água;
- Estufa
- Mufla, papel de filtro;

**3.3. Planejamento experimental**

A seguir é apresentado o planejamento do experimento em relação ao tratamento do efluente sintético em reator de bioissorção de fluxo ascendente (R<sub>BioFA</sub>) e tratamento do resíduo através da estabilização por solidificação, na seguinte ordem:

- a) Reator de bioissorção (tratar o efluente sintético);
- b) Estabilização por solidificação (tratar o resíduo resultante do processo de bioissorção).

### a) Reator de Biossorção

Foi realizado, um planejamento experimental com o objetivo de verificar se existe diferença significativa entre as médias dos tratamentos do efluente sintético em RBioFA, onde foi utilizado o experimento *one-way*. O fator adotado foi concentração de metal. O monitoramento foi de 90 dias com concentrações de  $50 \text{ mg M}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ . A Tabela 1 mostra o número de experimentos do planejamento adotado.

TABELA 1 - Parâmetro do planejamento One-Way

Tratamento	Concentração de Metal ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Tempo de Monitoramento (dias)	Resposta (Y)
R1	0,0	90	Y <sub>1</sub>
R2	50,0	90	Y <sub>2</sub>
R3	50,0	90	Y <sub>3</sub>

Y: Respostas: Concentração metal, condutividade, AT, AGV, pH.

### b) Estabilização por solidificação

Foi realizado um segundo planejamento experimental, para ser utilizado na etapa de tratamento do resíduo sólido da 1ª etapa. O substrato foi denominado: LM (lodo de esgoto sanitário mais metal).

O fator adotado foi o percentual de lodo de esgoto sanitário mais metal (LM). Foram utilizados dois tratamentos com duas repetições com as seguintes composições, conforme a Tabela 2.

TABELA 2 - Fatores adotados no planejamento experimental do LM

Experimento	Composição
Tratamento $\text{Cd}^{+2}$	8,0% de LM e 92% de aglomerante
Tratamento $\text{Pb}^{+2}$	4,0% de LM e 96% de aglomerante

\* Serão realizadas duas repetições para cada tratamento.

Foram adotadas as porcentagens de 8,0% do resíduo contendo cádmio e 4,0% do resíduo contendo chumbo para que fosse utilizado o máximo de resíduo resultante do processo de biossorção.

### 3.4. Preparação dos experimentos

#### 3.4.1 Preparação dos experimentos: reatores de bio sorção de fluxo ascendente (R<sub>BioFA</sub>)

O sistema experimental foi constituído num total de três reatores de fluxo ascendente contínuo com leito fixo e de seção circular, a decisão de adotar o fluxo ascendente e não o descendente foi com o objetivo de se evitar ao máximo a perda de lodo, uma vez que, no caso de se adotar o fluxo como descendente haveria a necessidade de se adicionar uma tela para reter o lodo. Os reatores foram construídos com tubos de PVC com diâmetro interno de 0,1 m e altura média de 0,50 m (Figura 3), o volume médio dos reatores é de 3,5 L (7). O sistema experimental estava instalado sobre um suporte de madeira, que incluiu uma base para fixação dos reatores, outro suporte de madeira foi instalado a 2,0 m de altura do solo, para a fixação dos recipientes de PVC (1) que foram usados na alimentação do sistema com soluções da prova em branco e dos metais cádmio e chumbo.

Os três reatores foram carregados com lodo de esgoto, que foi o bio sorvente (6). Cada reator (7) continha uma massa média de  $400,0 \pm 0,01$  g de bio sorvente. No sistema foram acondicionados três reatores que foram alimentados, dois deles, com o efluente sintético que foi preparado a partir de água destilada e o metal com concentração de  $50 \text{ mg M}^{x+} \cdot \text{L}^{-1}$  de íon  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A Tabela 3 mostra a concentração dos metais (cádmio e chumbo) na unidade de  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , uma vez que o chumbo apresenta uma massa molar maior que o cádmio isto implicou em maior íons do metal chumbo adicionada ao reator.

TABELA 3 - Concentração dos metais utilizada no efluente sintético

Metal	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Cádmio	50,0	$4,48 \times 10^{-4}$
Chumbo	50,0	$2,41 \times 10^{-4}$

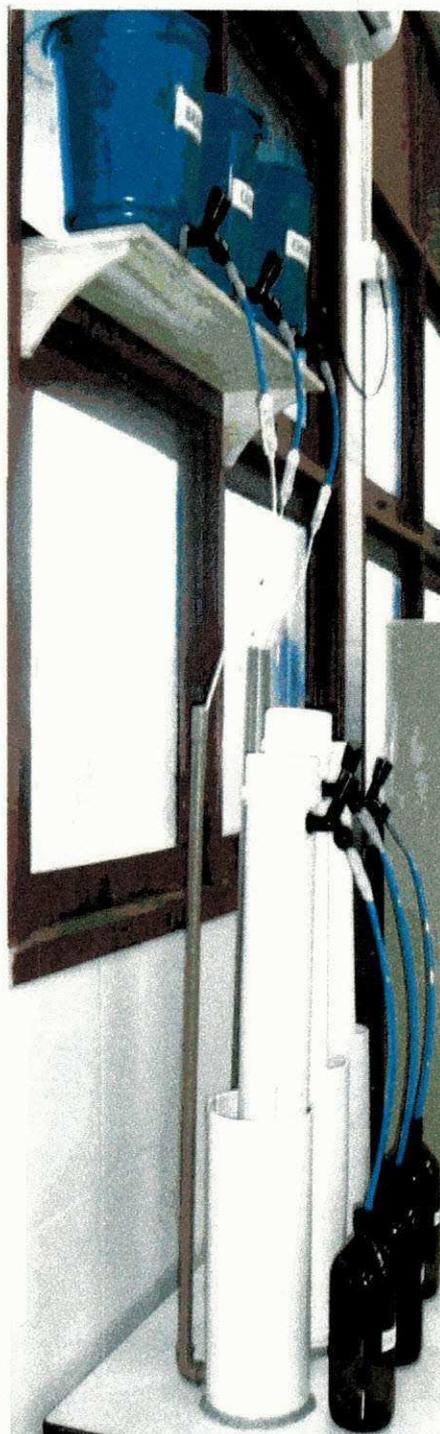
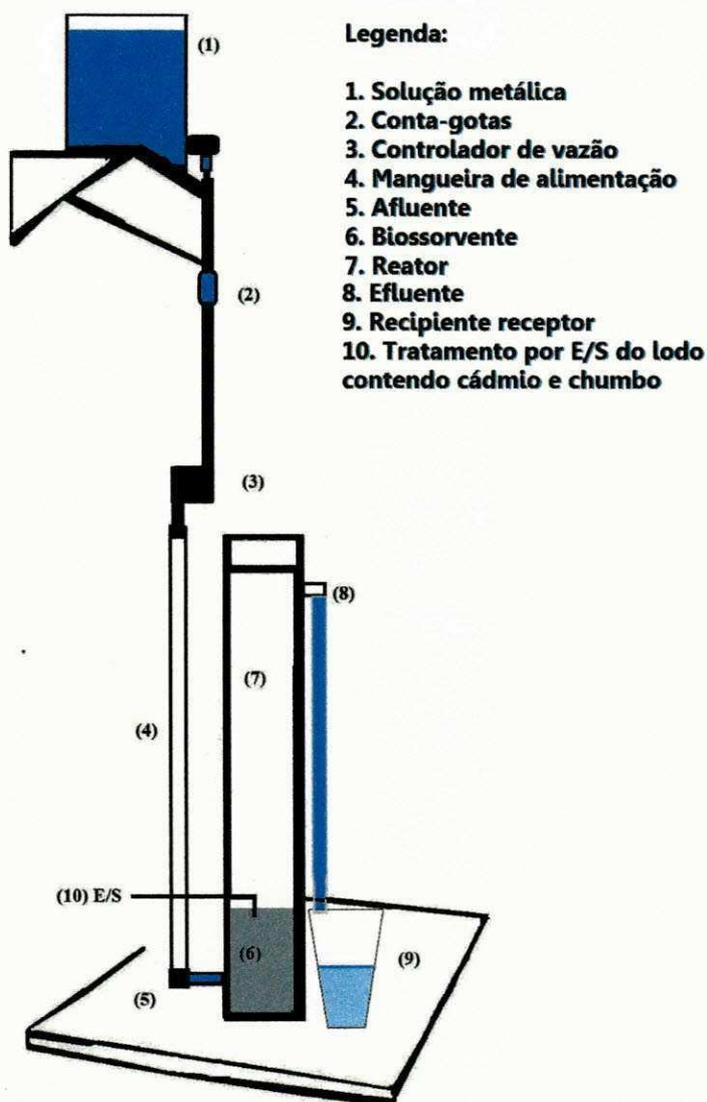


FIGURA 3: Representação esquemática do reator de Biossorção

O terceiro reator, que era a prova em branco, foi alimentado apenas com água destilada. A alimentação destes foi realizada através de uma mangueira (4) de polietileno com 12 mm de diâmetro e conexões em PVC. Por gravidade, a solução era levada até os reatores. A solução que continha o metal após entrar e ser distribuída pelo fundo do reator encontrava-se com leito de lodo ocorrendo à mistura da solução com o biossorvente onde o metal ficava

retido. A saída do efluente era de forma ascendente, onde na parte superior do reator se encontrava uma mangueira de coleta (8). O efluente tratado era coletado em um recipiente coletor (9) e analisada duas vezes por semana. A vazão média diária de alimentação adotada para o sistema experimental foi  $500 \text{ mL dia}^{-1}$ , a qual era controlada por um dispositivo médico-hospitalar usado na aplicação endovenosa de soro fisiológico (kits equipo soro) (2). O volume médio total fornecido foi de 30L para cada reator durante o período de operação. Os parâmetros operacionais dos reatores de bio-sorção de fluxo ascendente (RBioFA) estão apresentados na tabela 4.

Após o processo de Bio-sorção no reator RBioFA, foi realizado o tratamento por E/S do bio-sorvente utilizado, o qual estava contaminado com o metal.

TABELA 4 - Parâmetros operacionais do RbioFA

Parâmetros Operacionais dos reatores de bio-sorção	
Altura do reator (m)	0,5
Diâmetro interno (m)	0,1
Volume médio (l)	3,5
Forma de alimentação	Contínua
Massa do lodo (g)	400
Vazão média ( $\text{ml} \cdot \text{dia}^{-1}$ )	500

#### 3.4.2. Preparação dos experimentos: E/S

Os bio-sorventes, contendo  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , foram submetidos ao ensaio de lixiviação proposto pela norma ABNT NBR 10.005 (2004), em seguida classificados pela norma ABNT NBR 10.004:2004 (2004) e realizada a E/S com o objetivo de tratar o resíduo após o monitoramento dos reatores de bio-sorção.

Na preparação dos corpos de prova, foram considerados os aspectos propostos por Brito (2007). Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório, conforme Tabela 5.

TABELA 5 - Aspectos Operacionais para confecção dos corpos de prova

<b>Aspectos Operacionais</b>	<b>Parâmetros</b>
Tempo de preparação das amostras	7 dias
Formato do molde	Cilíndrico
Dimensão do molde	5 cm de diâmetro e 10 cm de altura
Tempo de moldagem	24 horas
Umidade relativa do laboratório	entre 50 a 100 %
Temperatura do laboratório	24 ± 4 °C

Adaptado de Brito (2007)

Os corpos de prova foram preparados seguindo as seguintes etapas abaixo (BRITO, 2007):

- a) Inicialmente foram pesados, separadamente, o aglomerante e o resíduo sólido da biossorção (contaminante), utilizando uma balança analítica com precisão de 0,01g;
- b) O aglomerante e o LM foram bem misturados e, em seguida, adicionou-se água até obter-se uma pasta homogênea. O tempo de preparação do corpo de prova foi iniciado a partir do contato da mistura com a água;
- c) O interior do molde foi lubrificado com óleo mineral, para facilitar o desmolde do corpo de prova;
- d) A pasta foi colocada aos poucos no interior do molde, tendo-se o cuidado de comprimir bem para evitar a formação de vazios no corpo de prova;
- e) Uma placa de vidro de 70 mm por 70 mm de aresta e de 5 mm de espessura também lubrificada com óleo mineral, foi colocada na superfície do molde, para evitar perda de água;
- f) O material ficou em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após este período, o corpo de prova foi retirado do molde e deixado por um período de 7 dias de preparação da amostra, e finalmente, foram realizados os ensaios referentes aos critérios de avaliação de materiais;

g) Durante a confecção dos corpos de prova, a temperatura ambiente e a umidade relativa foram registradas e verificou-se que estavam dentro da faixa estabelecida no Protocolo, segundo Brito (2007).

### **3.5 Análises físico-químicas do bioissorvente, afluente e efluente do reator RBioFA e E/S**

#### **3.5.1 Caracterização do bioissorvente**

##### **a) Potencial hidrogeniônico (pH)**

O pH foi determinado com potenciômetro em suspensão aquosa seguindo o método preconizado por Tan (1996). A determinação do pH do bioissorvente foi feita em água destilada, em potenciômetro da marca "Tecnal 2", após agitação da mistura e descanso por 3 horas;

##### **b) Teor de Umidade (TU)**

A determinação do teor de umidade foi obtida segundo APHA (2005). A amostra do material foi pesada e colocado em uma estufa da marca "Marconi" a 105<sup>0</sup> C durante 24 horas. Em seguida, este material foi esfriado em dessecador e pesado. A umidade percentual foi obtida pela diferença em peso, conforme mostrado na equação 1.

$$\%Umidade = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \quad (1)$$

onde:

P<sub>1</sub>: Massa do substrato úmido;

P<sub>2</sub>: Massa do substrato seco 105<sup>0</sup> C.

##### **c) Sólidos totais e suas frações**

Os sólidos totais e suas frações foram determinados de acordo com os métodos preconizados por APHA (2005). A determinação de sólidos totais foram obtidos pela diferença do teor de umidade a 105-110<sup>0</sup> C encontrada menos 100%, conforme mostrado na equação 2.

$$\% \text{ Sólidos Totais} = 100 - \% \text{ TU} \quad (2)$$

A determinação do teor de sólidos totais voláteis (matéria orgânica total) foi obtida, multiplicando-se por 100 a diferença entre o peso da amostra seca a 105° C e o peso calcinado a 550° C em mufla, e dividindo-se este resultado pelo peso seco a 105° C, conforme mostra a equação 3.

$$\% \text{ Sólidos Totais Voláteis} = \left( \frac{P_3 - P_4}{P_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde:

P<sub>3</sub>: Massa do substrato seco a 105° C;

P<sub>4</sub>: Massa do substrato calcinado a 550° C

A determinação de sólidos totais fixos (matéria inorgânica) foi obtida pela diferença do teor de sólidos totais voláteis a 550° C encontrada menos 100%, conforme mostrado na equação 4.

$$\% \text{ Sólidos Totais Fixos} = 100 - \% \text{ STV} \quad (4)$$

#### **d) Ensaio de Solubilização: ABNT NBR 10.006:2004**

O teste de solubilização adotado é o descrito pela norma ABNT NBR: 10.006:2004. De acordo com esse teste, a amostra foi misturada com água destilada em um recipiente adequado, mantendo sempre a proporção de 1:4 (amostra: água destilada), foi agitado em baixa velocidade por 5 minutos. O recipiente foi coberto com filme de PVC, o qual permaneceu em repouso por 7 dias na temperatura de 25°C. Após esse período, a solução foi filtrada utilizando uma membrana filtrante com porosidade de 0,45 µm, logo, o filtrado obtido foi o extrato solubilizado, onde foi possível determinar o pH e analisar o metal por absorção atômica (AAS) num espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

### 3.5.2 Técnicas de caracterização do afluente e efluente do reator de biossorção

#### a) Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH das amostras foi determinado com potenciômetro em suspensão aquosa de acordo com as recomendações propostas pelo APHA (2005). A determinação do pH foi realizada em potenciômetro da marca MS Tecnopon equipamentos especiais, modelo MPA-210.

#### b) Condutividade (C.E)

A condutividade das amostras foi determinada em um condutivímetro, marca MS Tecnopon equipamentos especiais, modelo mCA 150, de acordo com as recomendações propostas pelo APHA (2005).

#### c) Alcalinidade Total (AT)

A alcalinidade da água é uma medida de sua capacidade em reagir com ácidos fortes para atingir determinado valor de pH. A alcalinidade da água natural é, tipicamente, uma combinação de íons bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). É determinada por titulação da amostra com ácido forte, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,02 \text{ eq.L}^{-1}$ , utilizando um pHmetro para observar a mudança de pH, anotando o volume gasto de ácido para baixar o pH da amostra até 4. A alcalinidade total foi determinada de acordo com APHA (2005).

A equação para o cálculo da alcalinidade total é a seguinte:

$$\text{Alc.Total (mgCaCo}_3\text{.L}^{-1}) = \frac{V_g \cdot N_{\text{ác.}} \cdot 50000}{V_{\text{amostra}}} \quad (5)$$

onde:

$N_{\text{ác.}}$  : Normalidade do ácido;

$V_g$  : Volume gasto;

$V_{\text{amostra}}$  : Volume da amostra (ml);

#### d) Ácidos graxos voláteis (AGV)

Os ácidos Graxos Voláteis foram determinados de acordo com as recomendações propostas por DiLallo e Albertson (1961). A amostra é titulada, sob leve agitação, com hidróxido de sódio do pH 4,0 até 7,0. Os AGV da amostra são obtidos a partir da equação 6:

$$AGV(\text{mgCH}_3\text{COO.L}^{-1}) = \frac{A.N.60000}{VA} \quad (6)$$

onde:

A : Volume da base gasto na titulação (ml);

N : Normalidade da base (N);

VA : Volume da amostra (ml);

#### e) Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

As concentrações dos metais nas amostras do afluente, efluente e no substrato dos reatores foram obtidas por espectrometria de absorção atômica em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

### 3.5.3 Avaliação do material após a estabilização por solidificação

#### a) Ensaio de Lixiviação<sup>2</sup>: ABNT NBR 10.005:2004

Para avaliar a imobilização dos contaminantes, foi utilizado o ensaio de lixiviação. O teste de lixiviação adotado para as amostras do resíduo é o descrito pela norma NBR 10.005 (2004b), onde encontra-se no anexo 2 deste trabalho o resumo desta norma. De acordo com esse teste, a primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração.

Foram pesados 5g da amostra (com partículas < 9,5 mm) e adicionados 96,5 mL de

<sup>2</sup> Ensaio realizado no lodo de esgoto sanitário, após a biossorção e após realização dos corpos de prova.

água deionizada, sob agitação constante. Em seguida, foi verificado o pH da solução e, nos casos em que ele estava igual ou inferior a 5, foi utilizada a solução de extração número 1; porém, nas hipóteses em que o pH apresentava-se superior a 5, foram adicionados 3,5 mL de HCl a  $1\text{eq.L}^{-1}$ ; em seguida, a solução foi homogeneizada, aquecida por 10 minutos na temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  e depois resfriada. Se o pH estivesse igual ou inferior a 5, utilizava-se a solução de extração número 1, caso contrário, utilizava-se a solução de extração número 2.

a) Solução número 1 – contém 5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de NaOH a 1,0 N e água desionizada até completar 1L. O pH deve estar  $4,99 \pm 0,05$ ;

b) Solução número 2 – contém 5,7 mL de ácido acético glacial e água desionizada até completar 1L. O pH deve estar  $2,88 \pm 0,05$ .

Na segunda etapa do procedimento foram pesados 100g do resíduo (com partículas  $< 9,5\text{ mm}$ ) e depositados em um vidro de extração, em seguida, adicionado lentamente o fluido de extração apropriado (solução 1 ou 2). A solução de extração deve ser 20 vezes a massa utilizada, neste caso, foi preparada uma solução de 2L.

O vasilhame foi firmemente fechado e colocado para agitar a  $30 \pm 2\text{ rpm}$ , durante um período de  $18 \pm 2\text{ horas}$ , onde a temperatura do ambiente permaneceu a  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Após a agitação, a solução foi filtrada utilizando um filtro de fibra de vidro de  $0,6\text{ a }0,8\ \mu\text{m}$ . Por fim, o filtrado obtido foi o extrato lixiviado, que teve seu pH medido e submetido a caracterização química por Absorção Atômica (AAS).

A Figura 4 mostra a vista frontal do aparelho rotativo de frasco que foi utilizado no experimento.



FIGURA 4: Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação

## b) Energia dispersiva de raio X (EDX)

A análise de fluorescência de raios X foi realizada objetivando determinar os constituintes inorgânicos do bioissorvente *in natura* e dos bioissorvente dos reatores R1, R2 e R3. As amostras analisadas foram peneiradas a malha 100 mesh e abertura 150  $\mu\text{m}$ . A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-720, no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.6 Determinação da capacidade de bioissorção e eficiência de remoção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$

A constante de capacidade de bioissorção ( $q$ ) de íon metálico (mg) bioissorvido por g (peso seco) da biomassa e a eficiência de remoção ( $E$ ), foram calculadas utilizando-se as equações 7 e 8, respectivamente;

$$q = \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) \cdot V \quad (7)$$

$$E = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100\% \quad (8)$$

onde:

$C_i$ : Concentração inicial do íon metálico ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_f$ : Concentração final do íon metálico ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$m$ : Massa do bioissorvente na mistura reacional (g)

$V$ : Volume da mistura reacional (L)

### 3.7 Determinação da eficiência de retenção na E/S

A retenção dos contaminantes foi determinada em função das massas e concentrações dos resíduos e aglomerantes conforme a equação 9. O objetivo foi avaliar e comparar se as massas dos agentes influenciaram na eficiência de retenção dos contaminantes:

$$X_{\text{Eficiência Retenção (\%)}} = \left[ 1 - \left( 1 + \frac{RS}{Aglom.} \right) \cdot \frac{[y]_{Tratado}}{[z]_{Bruto}} \right] \cdot 100 \quad (9)$$

onde:

X : Eficiência de retenção (%)

RS: Massa do resíduo sintético ou contaminante (Kg)

Aglom. : Massa do aglomerante (Kg)

[y]<sub>Tratado</sub>: Concentração do extrato lixiviado do material tratado (mg.kg<sup>-1</sup>)

[z]<sub>Bruto</sub> : Concentração do extrato lixiviado do resíduo bruto (mg.kg<sup>-1</sup>)

### 3.8 Balanço de massa da E/S

O balanço de massa foi realizado para determinar a atenuação em cada tratamento após a E/S em termos da massa de aplicação, lixiviação e acumulação do metal (BRITO, 1999; LEITE; 1997). O balanço de massa foi calculado aplicando a equação 10 para os tratamentos utilizados na E/S:

$$\text{Massa (Atenuada)} = \text{Massa (Aplicada)} - \text{Massa (Lixiviada)} \quad (10)$$

onde:

Massa (Atenuada) : massa de metal atenuada após E/S

Massa (Aplicada) : massa aplicada de metal antes do tratamento

Massa (Lixiviada) : massa do metal lixiviada (não fixada) após E/S

### 3.9 Análise Estatística dos resultados

Neste trabalho foi usada a análise de regressão, que é uma técnica estatística para modelar e investigar a relação entre duas ou mais variáveis. Um modelo de regressão que contenha um ou mais de um regressor é chamado de um modelo de regressão linear e múltipla simples, respectivamente (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Um modelo de regressão linear pode descrever essa relação entre variáveis de entrada com a variável de saída, esse modelo é  $Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \epsilon$ , em que  $Y$  representa a variável

resposta medida,  $x_1$  representa um dos fatores influentes na variável resposta, e  $\epsilon$  é um termo de erro aleatório ou resíduo.

A análise de variância pode ser usada para testar a significância dos termos da regressão simples ou das variáveis experimentadas no planejamento de experimentos. O procedimento divide a variância total na variável de resposta em componentes significantes como base para o teste.

A verificação do modelo proposto da regressão linear simples foi feita segundo recomendação de Montgomery e Runger (2003), por meio do teste estatístico de hipóteses em relação aos parâmetros do modelo:

- Hipótese de Nulidade ( $H_0$ ):  $\beta_1 = 0$
- Hipótese Alternativa ( $H_a$ ):  $\beta_1 \neq 0$

Com uma probabilidade de  $\alpha = 0,05$ , foram observadas essas hipóteses quanto à significância da regressão, onde a hipótese de nulidade ( $H_0: \beta_1 = 0$ ) é equivalente a concluir que não ocorre relação linear entre  $x(\text{tempo})$  e  $Y(\text{resposta})$ . Enquanto que a hipótese alternativa ( $H_1: \beta_1 \neq 0$ ) equivale a afirmar que ocorre relação linear entre  $x(\text{tempo})$  e  $Y(\text{resposta})$ , ou seja, o valor esperado de  $Y$  é afetado pelos valores de  $x$ .

Deste modo, a relação linear entre a variável aleatória ( $y$ . *variável dependente*) e a variável não aleatória ( $x$ . *variável independente*) é descrita pela equação (11):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (11)$$

onde:

$\beta_0$  e  $\beta_1$  são os parâmetros do modelo e ( $\epsilon$ ) é o erro aleatório associado à determinação de  $y$ . O  $y$  foi associado à resposta dada pelo monitoramento dos reatores enquanto que  $x$  é o tempo. Portanto, esse é o modelo de regressão linear simples, porque ele tem apenas uma variável independente ou regressor.

A Tabela 6 mostra a saída computacional do *Minitab* 15.0, para a análise de regressão

TABELA 6 - Análise de variância (ANOVA)

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor F	Valor p <sup>1</sup> e <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	1	SQR	QMR	QMR/QME	-
<b>Resíduo ou erro</b>	n - 2	SQE	QME	-	
<b>Total</b>	n - 1	SQT	-	-	

Valor p<sup>1</sup>: Significativamente diferente ( $p \leq 0,05$ ); <sup>2</sup>Não significativo ( $p > 0,05$ ); n: Número de observação.

Fonte: Campos (2003)

O coeficiente de determinação  $R^2$  é uma medida da quantidade de redução na variabilidade de y, obtida pelo uso dos regressores  $x_1$  e  $x_2, \dots, x_k$  (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

A utilização do coeficiente de determinação ajustado faz-se interessante quando há conjuntos regressores com variáveis diferentes, porém com o mesmo número de variáveis regressoras. O coeficiente de determinação é calculado como:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad (11)$$

Onde:

$R^2$  : Coeficiente de determinação;

SQR : Soma de quadrados da regressão;

SQT : Soma de quadrados totais.

Utilizou-se o *Software Minitab 15.0*, que é de fácil manuseio e incorpora uma série de recursos de manipulação de dados, análise de confiabilidade, confecção de gráficos e rotinas de análise estatística (MINITAB 15.0, 2006).

## Capítulo 4

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes ao monitoramento dos reatores e a caracterização do biossólido antes e após o processo de biossorção. O capítulo inicia com os dados referentes à caracterização do biossólido: concentração dos metais no extrato lixiviado e no líquido solubilizado, pH, teor de umidade, sólidos totais, fixos, voláteis e carbono orgânico total. Para o monitoramento dos reatores os resultados referentes ao processo de biossorção foram: pH, condutividade, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis e concentração de metais.

#### 4.1. Caracterização do biossorvente

A seguir encontram-se os dados da caracterização do lodo, o qual foi tomado uma amostra pontual e realizado o ensaio de lixiviação. Os metais, seus valores quantificados em  $\text{mg.L}^{-1}$  e em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , assim como o limite máximo permissível (LMP) para cada metal é mostrado na Tabela 7

TABELA 7 - Teor de metais dos extratos lixiviados do biossorvente in natura e LMP

Variáveis	Valor ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Valor ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Limite Máximo Permitido (LMP)
Níquel	<0,10	<2,0	1,0 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA <sup>(1)</sup>
Cromo	<0,10	<2,0	5,0 $\text{mg.L}^{-1}$ ABNT NBR 10004, 2004 <sup>(2)</sup>
<b>Chumbo</b>	<b>&lt;0,10</b>	<b>&lt;2,0</b>	<b>1,0 <math>\text{mg.L}^{-1}</math> ABNT NBR 10004, 2004</b>
Cobre	<0,10	<2,0	0,5 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA
Manganês	1,09	21,8	1,0 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA
Potássio	16,0	320,0	-
Zinco	2,82	56,4	1,0 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA
Ferro	3,14	62,8	15,0 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA
Cobalto	<0,10	<2,0	1,0 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA
<b>Cádmio</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>&lt;1,0</b>	<b>0,5 <math>\text{mg.L}^{-1}</math> ABNT NBR 10004, 2004</b>
Alumínio	0,84	16,8	3,0 $\text{mg.L}^{-1}$ NT- 202 FEEMA
Magnésio	44,9	898,0	-
Cálcio	225,0	4500,0	-
Sódio	659,0	13180,0	-

<sup>(1)</sup> NT – 202. R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos. <sup>(2)</sup> Anexo F da ABNT NBR 10.004:2004 ; 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação;

A análise do bioissorvente indica concentrações baixas dos metais comparadas aos limites fixados pela ABNT e FEEMA. Com base na Tabela 7, os metais que ficaram acima do limite máximo permissível foram zinco e manganês. As concentrações de níquel, cromo, chumbo, cobre, cobalto e cádmio apresentaram valores abaixo do mínimo detectável pelo equipamento, com isso observa-se que o lodo foi apropriado para ser utilizado no processo de bioissorção, uma vez que não apresentava concentração significativa dos metais utilizados no presente trabalho.

Para o ensaio de solubilização os metais e seus valores quantificados, bem como o LMP para cada metal, encontram-se descritos na Tabela 8.

TABELA 8 - Teor de metais do ensaio de solubilização do bioissorvente in natura de um reator UASB

Variáveis	Valor (mg.L <sup>-1</sup> )	Valor (mg.kg <sup>-1</sup> )	Limite Máximo Permitido (LMP)
Níquel	<0,10	<0,6	-
Cromo	<0,10	<0,6	0,05mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR10004, 2004 <sup>(1)</sup>
<b>Chumbo</b>	<b>&lt;0,10</b>	<b>&lt;0,6</b>	<b>0,01 mg.L<sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004</b>
Cobre	<0,10	<0,6	2,0 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Manganês	1,52	9,12	0,1mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Potássio	49,9	299,4	-
Zinco	0,79	4,74	5,0 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Ferro	0,22	1,32	0,3 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Cobalto	<0,10	<0,6	-
<b>Cádmio</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>&lt;0,3</b>	<b>0,005mg.L<sup>-1</sup> ABNT NBR10004, 2004</b>
Alumínio	<0,10	0,6	0,2 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Magnésio	130,0	780	-
Cálcio	393,0	2358	-
Sódio	180,0	1080	200,0 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004,2004

<sup>1)</sup>Anexo F da ABNT NBR 10.004:2004 : Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação;

A partir dos dados da Tabela 7 e 8 do ensaio de lixiviação e solubilização do bioissorvente *in natura*, pode-se classificar o bioissorvente, em relação a Cd<sup>+2</sup> e Pb<sup>+2</sup>, pela norma ABNT NBR 10.004: 2004 como classe II B, ou seja, aqueles resíduos que, quando amostrado de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10.007: 2004 e submetidos a um contato dinâmico e estático com solução ácida e água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006: 2004, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

A Tabela 9 mostra o teor de metais dos extratos lixiviados do bioissorvente após o processo de bioissorção para os reatores R1, R2 e R3.

TABELA 9 - Teor de metais dos extratos lixiviados dos bioissorventes após o processo de bioissorção

Metals	Chumbo		Cádmio	
Reator	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sup>-1</sup> )
R1	<0,10	<2,0	<0,05	<1,0
R2	-	-	0,95	19,0
R3	0,61	12,2	-	-

Com base nos resultados da Tabela 9 que mostra o teor de metais do extrato lixiviado dos bioissorventes nos reatores R2 e R3, pela norma ABNT NBR 10.004:2004 o bioissorvente do R2 foi classificado como classe I, ou seja, é um resíduo perigoso, já o bioissorvente do R3 que foi alimentado com o metal chumbo foi classificado de acordo com a norma como um resíduo não perigoso.

A Tabela 10 mostra o teor de metais do ensaio de solubilização do bioissorvente após o processo de bioissorção para os reatores R1, R2 e R3.

TABELA 10 - Teor de metais do ensaio de solubilização do bioissorvente após o processo de bioissorção

Metals	Chumbo		Cádmio	
Reator	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sup>-1</sup> )
R1	<0,10	0,4	<0,05	<0,2
R2	-	-	0,06	0,24
R3	0,81	3,24	-	-

De acordo com os dados da Tabela 10 o bioissorvente do reator R3 foi classificado pela norma ABNT NBR 10.004:2004, que é a de classificação de resíduos sólidos, como um resíduo classe IIA (o metal é solubilizado em água), ou seja, é um resíduo não-Inerte.

Com base nos resultados da Tabela 9 e 10 foi realizada a estabilização por solidificação para converter o resíduo dos reatores R2 e R3 em um resíduo classe IIB (Inerte).

A Tabela 11 mostra o valor do pH, carbono orgânico total (COT), sólidos e suas frações do bioissorvente *in natura* (antes do processo de bioissorção) e dos bioissorventes dos

reatores R1, R2 e R3 após o processo de bioissorção.

TABELA 11 - Valor de pH, sólidos e suas frações do bioissorvente *in natura* e dos bioissorventes dos reatores R1, R2 e R3

Parâmetro	Bioissorvente <i>in natura</i>	Bioissorvente R1	Bioissorvente R2	Bioissorvente R3
pH	6,30	6,42	6,74	6,80
Sólidos Totais (%)	43,13	74,33	72,84	90,11
Sólidos Totais Fixos (%)*	46,92	46,51	47,25	47,03
Sólidos Totais Voláteis (%)*	53,08	53,49	52,75	52,97
Carbono Orgânico Total (%)	29,49	29,71	29,30	29,43

\* Valor referente ao teor de Sólidos Totais

O pH do bioissorvente *in natura* utilizado no processo de bioissorção foi 6,3. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1987) o pH do adsorvente é um importante fator para maioria dos metais pesados, uma vez que a disponibilidade destes é relativamente baixa em valores de pH em torno de 6,5 a 7. Com exceção do molibdênio, selênio e arsênio, a mobilidade de elementos traços é reduzida com o aumento do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 1987).

A caracterização mostrou que o bioissorvente *in natura* tem 43,13% de sólidos totais, 53,08% de matéria orgânica presente e 46,92% de matéria inorgânica a qual não volatiliza a temperatura de 550°C. Possibilitando a presença de sítios aniônicos de origem orgânica, que facilitam a retenção dos metais no bioissorvente.

## 4.2. Dados de afluente e efluente do reator

### 4.2.1 pH afluente e efluente do reator

A Figura 5 mostra o comportamento do pH efluente dos reatores R1, R2 e R3 em função do tempo de operação.

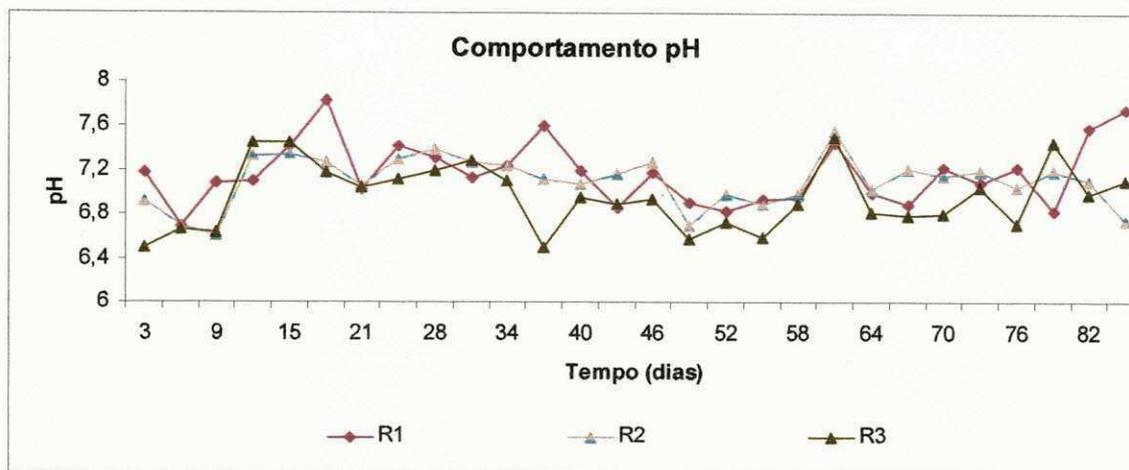


FIGURA 5: Comportamento do pH efluente dos reatores R1, R2 e R3

Observa-se no gráfico que o pH do R2 foi maior que o do R3, isto indica que o R2 continha mais espécies químicas (íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{COO}^-$ ), capazes de promover a retenção dos metais, que o R3.

A menos que existam ligantes na solução capazes de competir com o metal pela superfície dos grupos funcionais, o aumento no pH resulta em maior biossorção. Hammami (2007) observou que para a biossorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  o pH ótimo foi 4,0. No trabalho de Hawari e Mulligan (2006) no pH 4 a 5,5 não foram observados efeitos significativos e, para valores menores que este, a capacidade de captação foi diminuída. Luo et al., (2006) observaram que as taxas de biossorção de  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  são mais elevadas quando o valor de pH varia entre a escala de 4-10. Nos três reatores ocorreu um leve aumento de pH nos primeiros 40 dias de monitoramento. De acordo com Huang et al. (1988), esse aumento no pH ocorre devido à formação de ligantes aniônicos na superfície do substrato utilizado no processo de biossorção, favorecendo a protonação.

As Tabelas 12 e 13 apresentam a análise de variância (ANOVA), realizada em Minitab 15.0, referente ao pH efluente dos reatores R2 e R3. O objetivo foi determinar, ao nível de 5% de significância, se houve relação linear entre o tempo e o pH.

TABELA 12 - Análise de variância (ANOVA) para pH – R2

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	0,00067	0,00067	0,912
<b>Resíduo</b>	26	1,40740	0,05413	
<b>Total</b>	27	1,40807		
$R^2 =$	0,0%	$R^2_{\text{máx.}} =$	0,0%	

TABELA 13 - Análise de variância (ANOVA) para pH – R3

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	0,00045	0,00045	0,945
<b>Resíduo</b>	26	2,44336	0,09398	
<b>Total</b>	27	2,44381		
$R^2 = 0,0\%$		$R^2_{\text{máx.}} = 0,0\%$		

A ANOVA apresentou um valor de p do R2 igual a 0,912 e 0,945 no R3, ambos, maiores que o nível de significância adotado (0,05). É observado na Figura 5 que, ao longo do período de monitoramento, houve um pequeno aumento e diminuição não significativa de pH em alguns períodos. Neste sentido, a estatística comprova este comportamento, e pode-se afirmar, com 95% de confiança, que o fator tempo não influenciou nem no pH do R2, nem no do R3.

#### 4.2.2 Condutividade elétrica afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3

As Figuras 6, 7 e 8 mostram o comportamento da condutividade elétrica do afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3 no período de 90 dias de monitoramento.

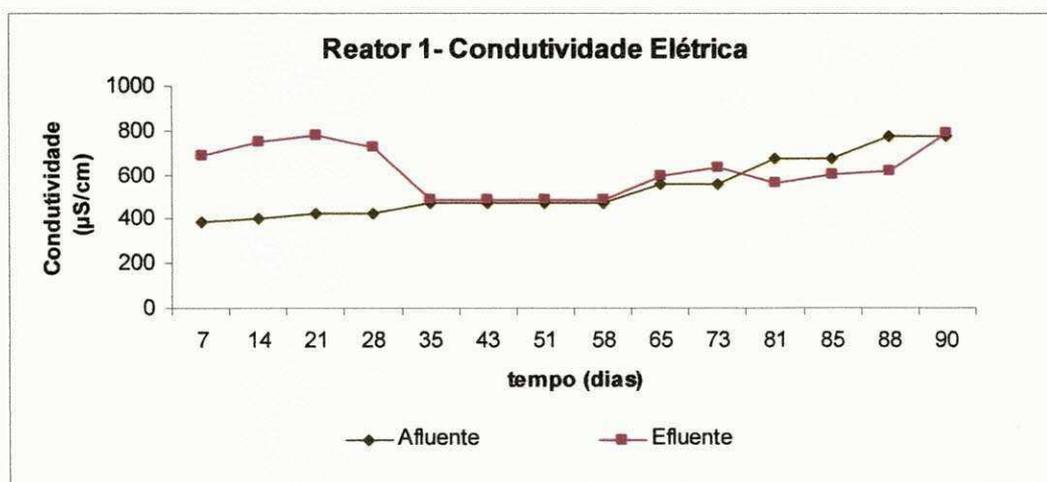


FIGURA 6: Comportamento condutividade elétrica do afluente e efluente, do reator R1

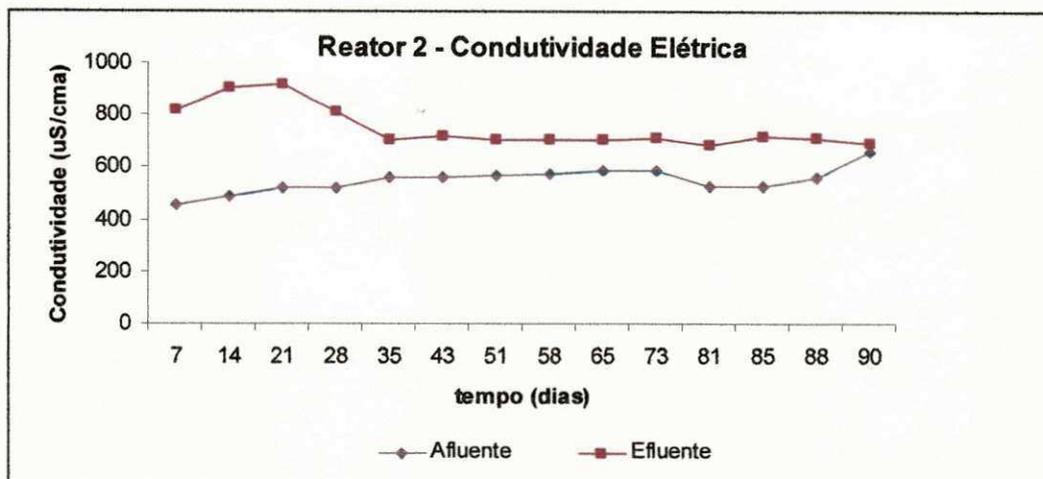


FIGURA 7: Comportamento condutividade elétrica do afluente e efluente, do reator R2

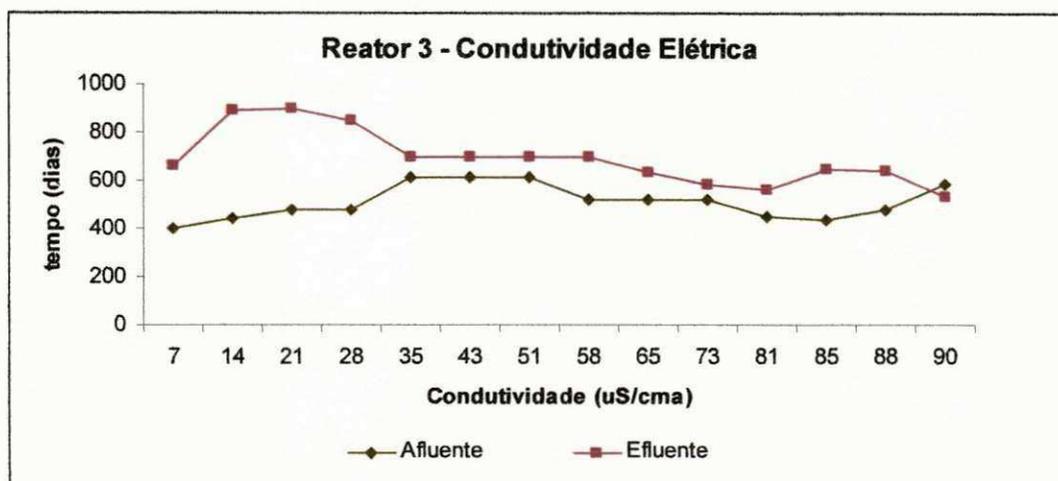


FIGURA 8: Comportamento da condutividade elétrica do afluente e efluente, do reator R3

A condutividade elétrica média do afluente no reator R1 foi  $539,75 \mu S.cm^{-1}$  e  $624,87 \mu S.cma^{-1}$  para o efluente, já para o R2 a condutividade média foi  $551,45 \mu S.cm^{-1}$  e para o efluente  $754,31 \mu S.cma^{-1}$ . Para o R3 o valor da condutividade elétrica média no afluente foi  $511,22 \mu S.cm^{-1}$  e para o afluente  $694,25 \mu S.cm^{-1}$ . Uma vez que sólidos dissolvidos foram observados no efluente dos três reatores devido ao arraste de biossorvente junto ao efluente, este aumento da condutividade é devido à presença desses sólidos, pois, uma vez que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade elétrica da solução aumenta. Freitas (2007) ao estudar a eliminação de íons metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas verificou existir um aumento da condutividade da solução com o aumento da massa de biossorvente, apresentando uma dependência linear. Desta forma o autor afirma provar-se a existência de dissolução de componentes citoplasmáticos e libertação

de íons presentes na biomassa (magnésio, cálcio, sódio, carbonatos, etc.). No presente trabalho o aumento da condutividade pode ser resultado da libertação de íons presentes no lodo.

A Tabela 14 mostra a análise de variância (ANOVA) para a condutividade elétrica no R2 (C. E.R2) e a Tabela 15 para o R3 (C. E.R3).

TABELA 14 - Análise de variância (ANOVA) para condutividade elétrica – R2

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	48213	48213	0,001
<b>Resíduo</b>	12	31747	2646	
<b>Total</b>	13	79960		
<b>R<sup>2</sup> = 60,3%</b>		<b>R<sup>2</sup><sub>máx.</sub> = 57,0%</b>		

TABELA 15 - Análise de variância (ANOVA) para condutividade elétrica – R3

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	100353	100353	0,001
<b>Resíduo</b>	12	71153	5929	
<b>Total</b>	13	171507		
<b>R<sup>2</sup> = 58,5%</b>		<b>R<sup>2</sup><sub>máx.</sub> = 55,1%</b>		

A equação de regressão obtida para o R2 é mostrada na equação 13; e a do R3, na equação 14:

$$\text{C.E-R2} = 866 - 2,12 \text{ tempo} \quad (13)$$

$$\text{C.E-R3} = 856 - 3,06 \text{ tempo} \quad (14)$$

Pode-se afirmar que, em média, a cada unidade acrescida ao tempo fará com que a condutividade elétrica diminua em torno de 2,12 no R2 e 3,06 no R3.

Os dados da Tabela 14 mostram que o ajuste é significativo a um nível de 5% ( $p = 0,001$ ), ou seja, o modelo de regressão estimado representa satisfatoriamente a relação existente entre as variáveis tempo e condutividade de cádmio, da mesma forma, é observado para a condutividade no R3, onde  $p$  foi igual a 0,001.

O coeficiente de determinação para o R2 obtido foi igual a 60,3%, ou seja, a variabilidade da variável tempo (independente) é responsável por 60,3% da variabilidade da variável condutividade elétrica e o modelo consegue explicar 57% da variabilidade. Para reator R3 o coeficiente de determinação foi igual a 58,5% e o modelo (equação 14) consegue explicar 55,1% dos dados.

As Figuras 9 e 10 apresentam o gráfico de resíduo para a condutividade elétrica dos reatores R2 e R3.

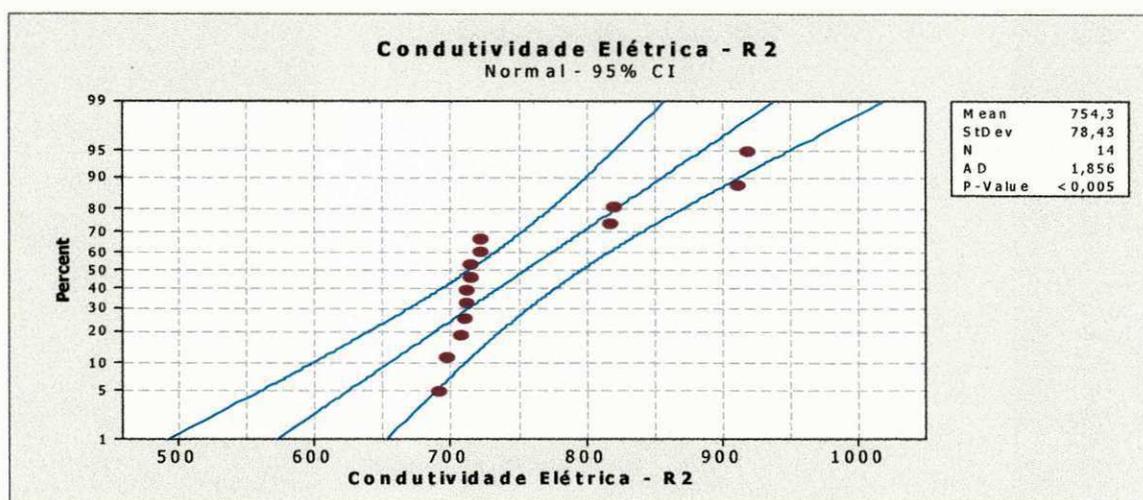


FIGURA 9: Gráfico resíduo para o R2

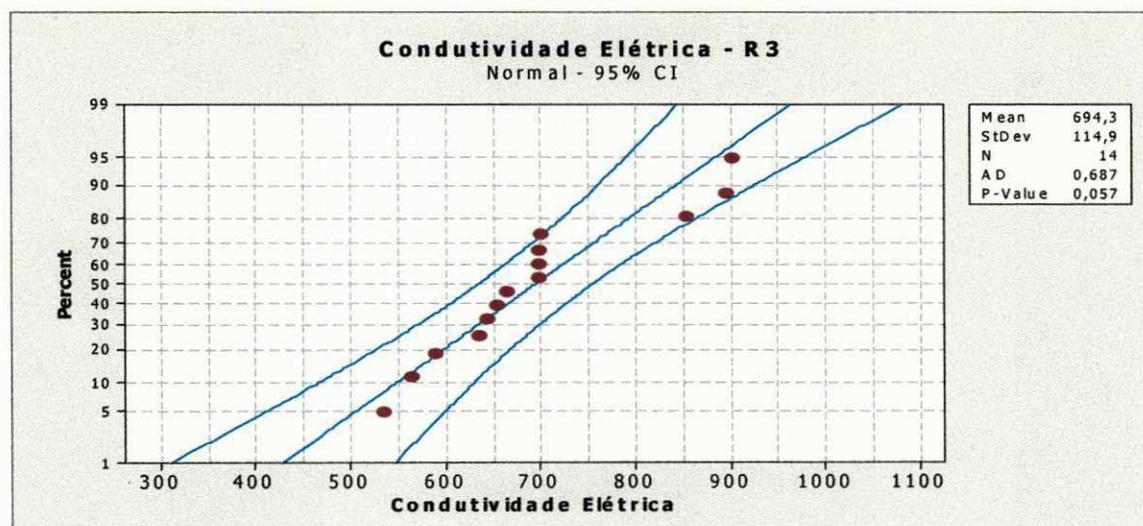


FIGURA 10: Gráfico resíduo para o R3

Os Gráficos 9 e 10, mostram os resíduos para a condutividade elétrica no reator R2 e R3 no intervalo de confiança (IC) de 95%, mostrando que o valor observado, menos o

estimado do modelo, nos dois reatores, está na maior parte dos dados dentro do intervalo de confiança adotado, sendo observados alguns pontos fora do intervalo no R2.

#### 4.2.3 Alcalinidade total afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3

As Figuras 11, 12 e 13 mostram o comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3 no período de 90 dias de monitoramento.

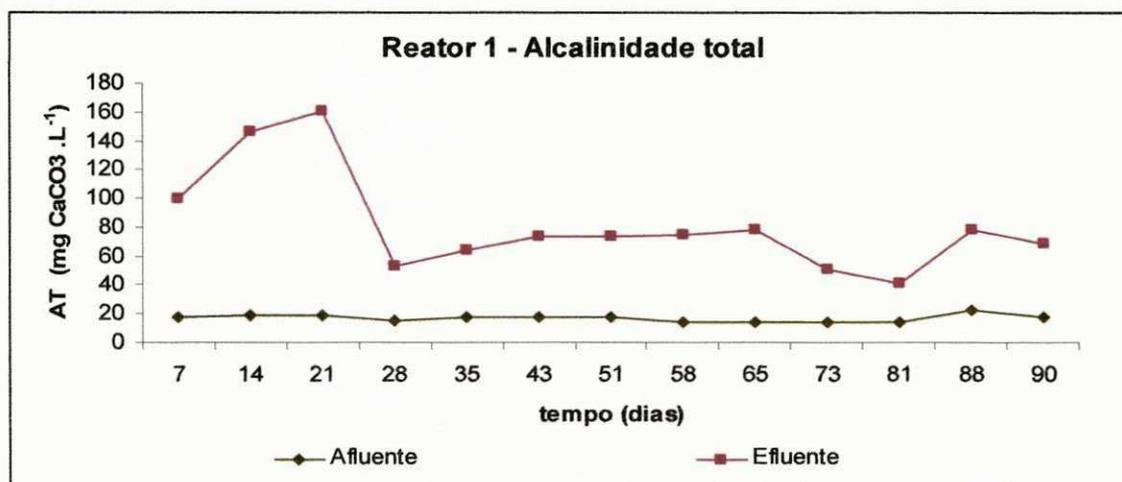


FIGURA 11: Comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente do reator R1

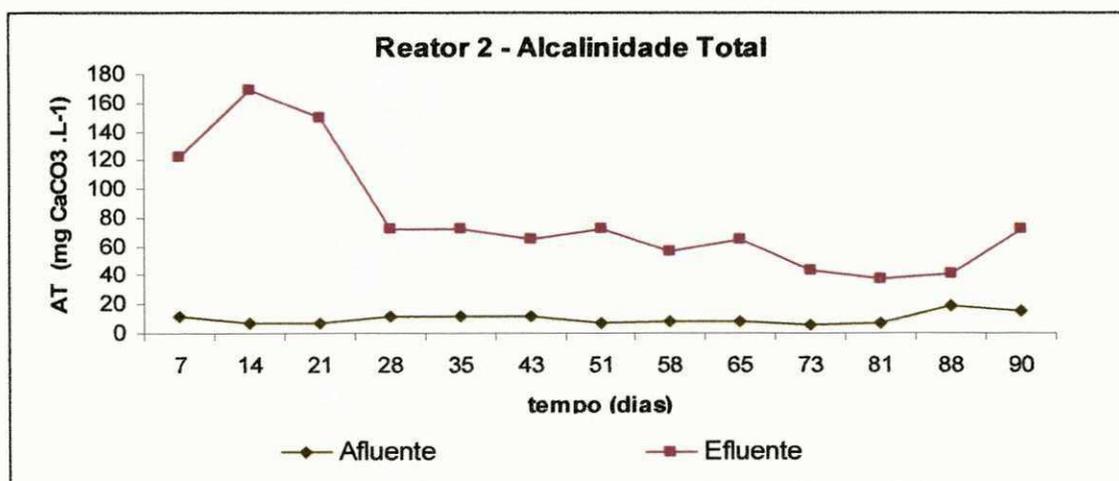


FIGURA 12: Comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente do reator R2

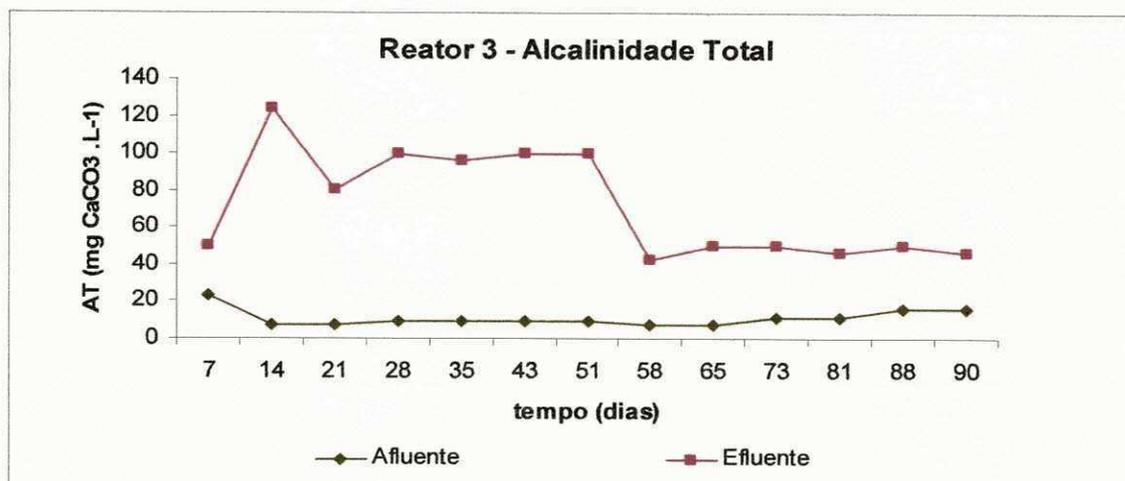


FIGURA 13: Comportamento da alcalinidade total do afluente e efluente do reator R3

A alcalinidade total teve um valor médio no R1 afluente de  $17,24 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  e o efluente sofreu variação de  $41,53 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  a  $161,5 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , para o R2 o valor foi  $38,46 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  a  $169,20 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  e, para o R3, o valor foi de  $42,31 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  a  $124,00 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ . Nos três reatores foi observada uma tendência aos mesmos valores de alcalinidade, ou seja, os três sistemas apresentam a mesma capacidade de tamponar o pH, uma vez que a alcalinidade expressa a capacidade de tamponamento do meio. O aumento da alcalinidade pode representar a ocorrência da bioissorção, segundo Vilar (2005) o aumento do pH pode ser um indicativo da bioissorção, posto que o processo que envolve íons de hidrogênio ou uma libertação de alguns íons, como o carbonato, pode causar leve alcalinidade

A Tabela 16 mostra a análise de variância (ANOVA) para a alcalinidade total no R2 e a Tabela 17 para o R3.

TABELA 16 - Análise de variância (ANOVA) para alcalinidade total – R2

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	12542	12542	0,001
<b>Resíduo</b>	11	7689	699	
<b>Total</b>	12	20231		
$R^2 = 62,0\%$		$R^2_{\text{máx.}} = 58,5\%$		

TABELA 17 - Análise de variância (ANOVA) para alcalinidade total – R3

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	1905,2	1905,2	0,104
<b>Resíduo</b>	11	6660,4	605,5	
<b>Total</b>	12	8565,6		
$R^2 = 22,2\%$		$R^2_{\text{máx.}} = 15,2\%$		

O valor de p para o R3 foi 0,104, ou seja, maior que o nível de significância adotado (0,05), neste sentido, pode-se afirmar, então, com 95% de confiança, que o fator tempo não influenciou na redução da alcalinidade total no efluente do reator. Para o R2, o valor de P foi 0,001, menor que o nível de significância adotado (0,05), neste caso então, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que o fator tempo influenciou na redução da alcalinidade total no efluente do R2, neste sentido, o seguinte modelo é adotado:

$$AT-R2 = 138 - 1,15 \text{ tempo} \quad (15)$$

A equação 15 mostra que em média a cada unidade de medida acrescida no tempo fará com que a alcalinidade total diminua 1,15 unidades no reator alimentado com o cádmio.

A estatística reafirma o comportamento observado na Figura 12, onde há uma redução da Alcalinidade total ao longo do tempo. Na Figura 13 são observados períodos de linearidade ao longo do tempo, com alguns pontos de redução, isto é comprovado pela estatística uma vez que o fator tempo não influenciou na redução da alcalinidade do R3.

O valor do coeficiente de determinação do R2 foi igual a 62,0%. Neste sentido, 62,0% dos dados experimentais são explicados pelo modelo e o máximo que o mesmo consegue explicar é 58,5%.

A Figura 14 apresenta o gráfico de resíduo para a alcalinidade total do R2.

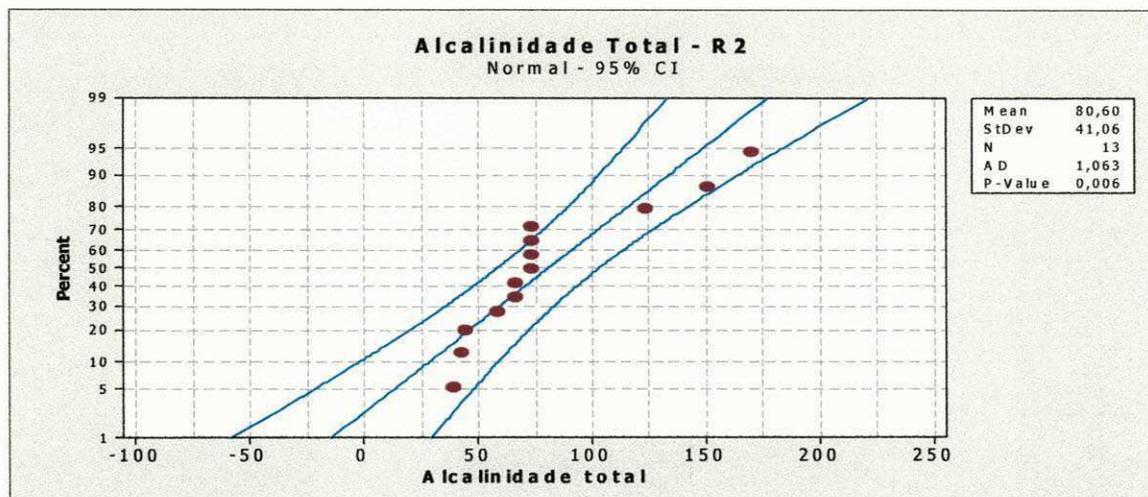


FIGURA 14: Gráfico resíduo para o R2

A Figura 14 mostra os resíduos para a alcalinidade total no intervalo de confiança (IC) de 95%, mostrando que o valor observado, menos o estimado do modelo, está na maior parte dos dados dentro do intervalo de confiança adotado.

#### 4.2.4 Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3

As Figuras 15,16 e 17 mostram o comportamento dos ácidos graxos voláteis do afluente e efluente dos reatores R1, R2 e R3 no período de 90 dias de monitoramento.

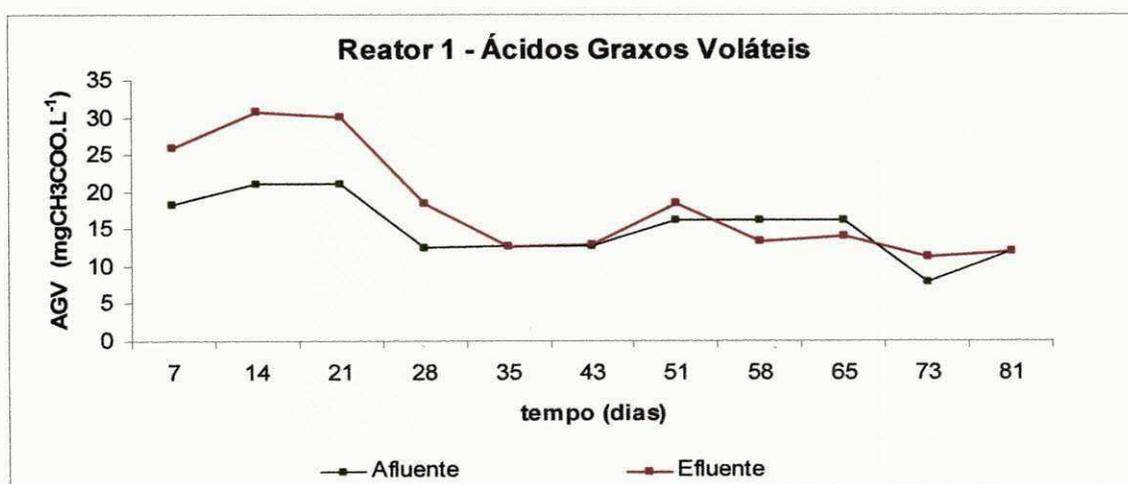


FIGURA 15: Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente do reator R1

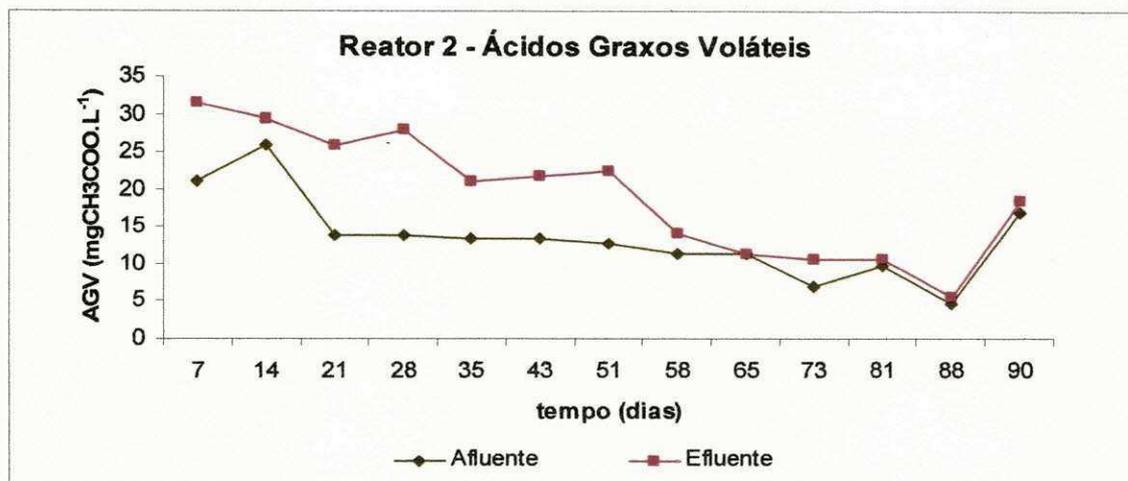


FIGURA 16: Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente do reator R2

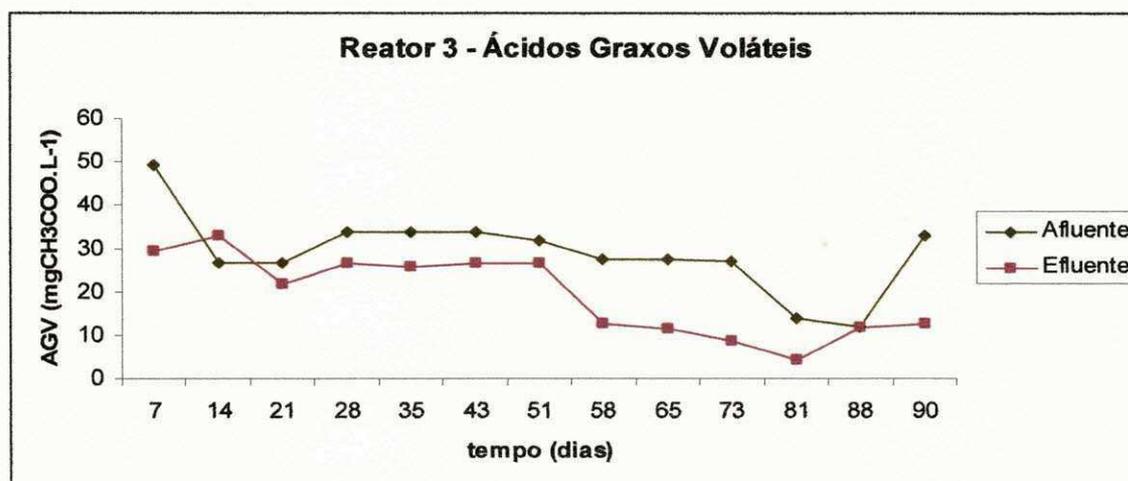


FIGURA 17: Ácidos graxos voláteis do afluente e efluente do reator R3

Nos reatores R1 e R2 houve um acúmulo de ácidos graxos voláteis, e por ter ocorrido também um aumento da alcalinidade, isto levou a um equilíbrio no sistema não provocando uma queda mais acentuada de pH, pois o aumento da concentração de ácidos voláteis provoca uma queda no pH do meio, quando a alcalinidade, do sistema não é suficientemente elevada, podendo causar uma redução adicional do pH. No reator R3 ocorreu o inverso dos reatores R1 e R2, ou seja, houve uma redução de AGV, no entanto, como houve um aumento maior na alcalinidade efluente no R3 isto significou uma maior neutralização dos ácidos graxos voláteis, isto é observado pela diminuição do AGV no R3.

A Tabela 18 mostra a análise de variância (ANOVA) para os ácidos graxos voláteis no R2 e a Tabela 19 para o R3.

TABELA 18 - Análise de variância (ANOVA) para ácidos graxos voláteis – R2

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	577,22	577,22	0,000
<b>Resíduo</b>	9	45,90	5,10	
<b>Total</b>	10	623,11		
$R^2 = 92,6\%$		$R^2_{\text{máx.}} = 91,8\%$		

TABELA 19 - Análise de variância (ANOVA) para ácidos graxos voláteis – R3

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	768,60	768,60	0,000
<b>Resíduo</b>	11	278,62	25,33	
<b>Total</b>	12	1047,22		
$R^2 = 73,4\%$		$R^2_{\text{máx.}} = 71,0\%$		

A equação de regressão obtida pela equação 16 para o R2 e 17 para o R3 é:

$$\text{AGV-R2} = 34,4 - 0,286 \text{ tempo} \quad (16)$$

$$\text{AGV-R3} = 33,8 - 0,295 \text{ tempo} \quad (17)$$

A ANOVA (Tabela 18 e 19) mostrou que há influência do tempo na concentração de AGV para os reatores R2 e R3, em nível de 5% de probabilidade.

As expressões 15 e 16 mostraram que, para cada unidade acrescida no tempo, a concentração de AGV diminui em torno de 0,286 e 0,295 unidades respectivamente.

Os dados da Tabela 18 mostram que o modelo (equação 16) consegue explicar 92,6% da variabilidade dos dados no reator 2 e que o máximo que consegue explicar é em torno de 91,8%. Com relação ao R3 o modelo consegue explicar em torno de 73,4% de um total de 71%.

As Figuras 18 e 19 apresentam os gráficos de resíduo para os ácidos graxos voláteis dos reatores R2 e R3.

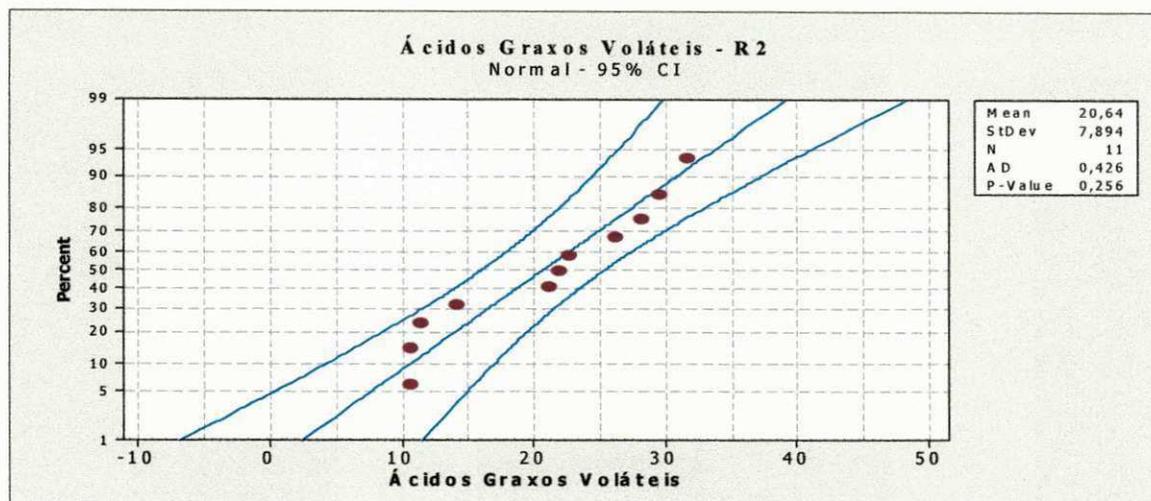


FIGURA 18: Gráfico resíduo para o R2

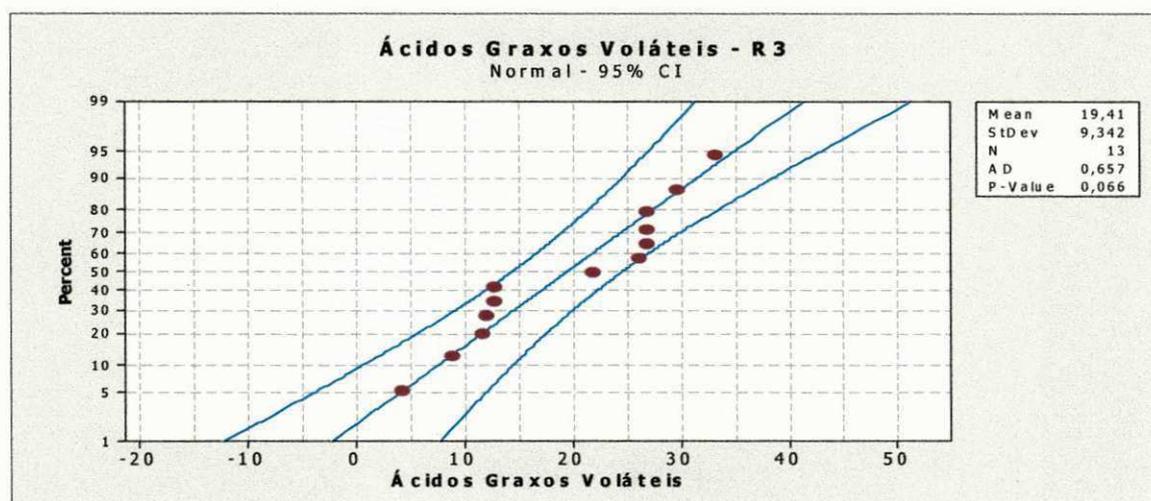


FIGURA 19: Gráfico resíduo para o R3

Pelas Figuras 18 e 19, que mostram os resíduos para os ácidos graxos voláteis nos reatores R2 e R3, no intervalo de confiança (IC) de 95%, é mostrado que o valor observado subtraído do valor estimado dos modelos está da maior parte dos dados dentro do intervalo de confiança adotado.

#### 4.2.5 Concentração de metal no afluente e efluente do R2 e R3 eficiência de remoção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$

As Figuras 20 e 21 mostram a concentração de metal no afluente e efluente dos reatores R2 e R3 em função do tempo de operação e, a Figura 22 apresenta a eficiência de remoção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelo biossorvente, em função do tempo de operação dos reatores:

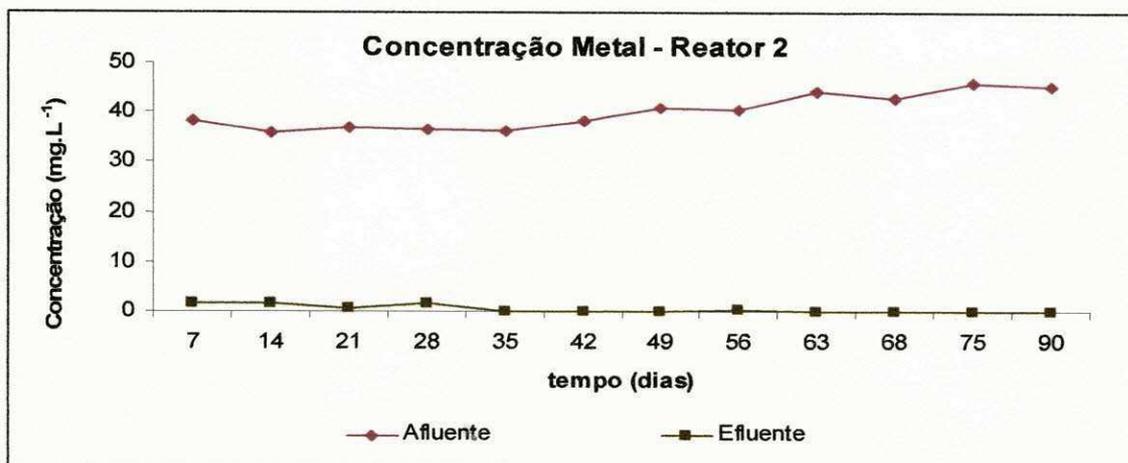


FIGURA 20: Concentração de metal no afluente e efluente do reator R2

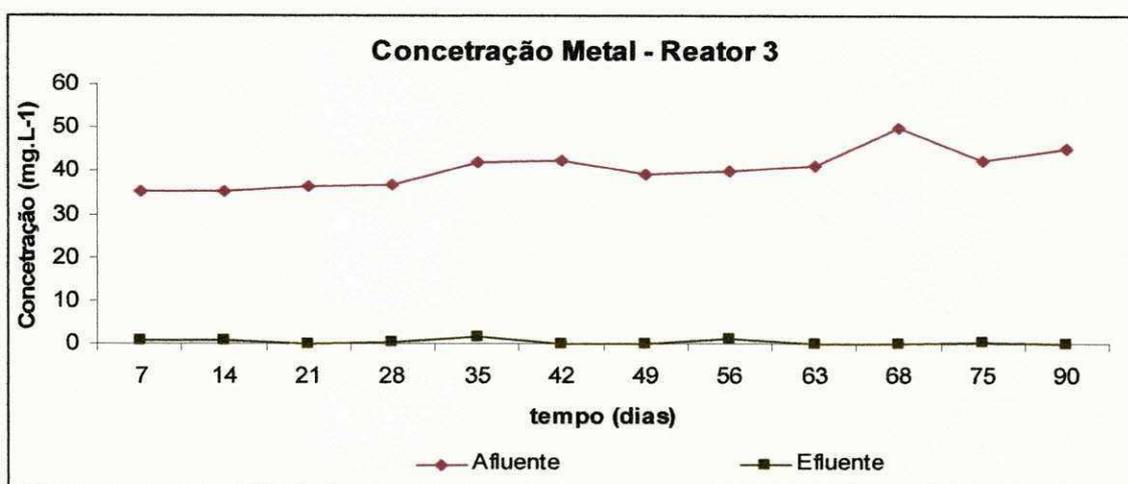


FIGURA 21: Concentração de metal no afluente e efluente do reator R3

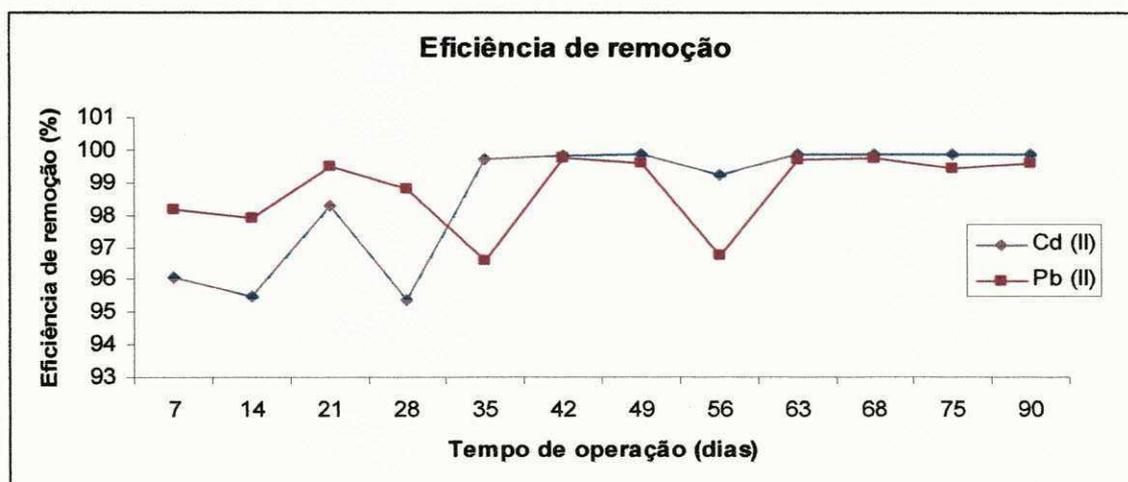


FIGURA 22: Eficiência de remoção dos metais Cd (II) e Pb(II)

A concentração média no afluente do reator R2 foi de 40,28 mg. L<sup>-1</sup>, no entanto, o

objetivo era utilizar uma concentração de 50 mg. L<sup>-1</sup>, esta diferença foi devido, entre outros fatores, a perda de metal durante o preparo do efluente sintético. A concentração efluente variou de 0,05 a 1,70 mg. L<sup>-1</sup>, tendo uma média de 0,51 mg. L<sup>-1</sup>, observa-se uma remoção média de aproximadamente de 39,70 mg. L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup>. Luo et al., (2006) conseguiram taxas de remoção para Cd<sup>2+</sup> de 90%, remoção essa menor que a observado neste trabalho, já Xue-Jiang et al. (2006) obtiveram uma bioadsorção máximo de íons de metais pesados sobre a biomassa de 26,50 mg.g<sup>-1</sup> em pH 6,0 para Cd<sup>2+</sup>. Os resultados mostram taxas elevadas de remoção de Cd<sup>2+</sup> em comparação com o trabalho de Luo et al., (2006).

O reator R3 apresentou uma concentração média no afluente de 40,67 mg. L<sup>-1</sup> e 0,46 mg. L<sup>-1</sup> para o efluente, representando uma redução média de 40,21 mg. L<sup>-1</sup> de Pb<sup>2+</sup>. Uma vez que menos íons do metal Cd<sup>2+</sup> foram adicionados ao reator R2 que o metal Pb<sup>2+</sup> ao R3 isto evidencia uma maior eficiência de remoção do metal chumbo, pois mesmo sendo adicionada uma concentração maior do metal chumbo, ele removeu a mesma quantidade que o cádmio.

A remoção média para o Cd<sup>2+</sup> foi de 98,6% e 98,8% para Pb<sup>2+</sup>. Tokcaer (2006) estudou o processo de bioadsorção do metal chumbo por lodo anaeróbico, onde obteve uma capacidade máxima de remoção de 1760 mg de Pb<sup>2+</sup> por grama de lodo em pH 5,0, correspondendo a uma eficiência de remoção de 99%. Remoção esta semelhante a que se obteve no presente trabalho. Barros Jr. et al. (2001), afirmam que a bioadsorção é um fenômeno que ocorre devido ao aumento de carga negativa na superfície bioadsorvente, fornecida pelo mecanismo de sua protonação e, finalmente, resultando na remoção dos íons metálicos em solução.

A Tabela 20 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à concentração de metal no efluente do reator R2 ao nível de 5% de significância.

TABELA 20 - Análise de variância (ANOVA) para Cádmio total

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	2,9795	2,9795	0,004
<b>Resíduo</b>	10	2,1465	0,2147	
<b>Total</b>	11	5,1261		
R <sup>2</sup> = 58,12%		R <sup>2</sup> máx. = 58,13%		

A ANOVA apresentou um valor de p igual a 0,004 menor que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95% de confiança, que o fator tempo influenciou

na redução da concentração do metal no efluente do reator; neste sentido, o modelo adotado é apresentado na equação 18.

$$\text{Cádmio total} = 1,44 - 0,0202 \text{ tempo} \quad (18)$$

A estatística reafirma o comportamento observado na Figura 20, onde há uma redução da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  no efluente do reator ao longo do tempo.

Através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é possível afirmar que 58,12% dos dados são explicados pelo modelo e a percentagem máxima explicável ( $R^2_{\text{max}}$ ) é de 58,13%.

A Tabela 21 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à concentração do chumbo no efluente do reator R3.

TABELA 21 - Análise de variância (ANOVA) para chumbo – R3

Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor p
<b>Regressão</b>	1	0,2572	0,2572	0,303
<b>Resíduo</b>	10	2,1791	0,2179	
<b>Total</b>	11	2,4363		
$R^2 = 10,6\%$		$R^2_{\text{máx.}} = 1,6\%$		

A ANOVA apresentou um valor de P igual a 0,303 maior que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95% de confiança, que o fator tempo não influenciou na redução da concentração do metal pesado chumbo.

A Figura 23 apresenta o gráfico de resíduo para a concentração do cádmio total no efluente do R2.

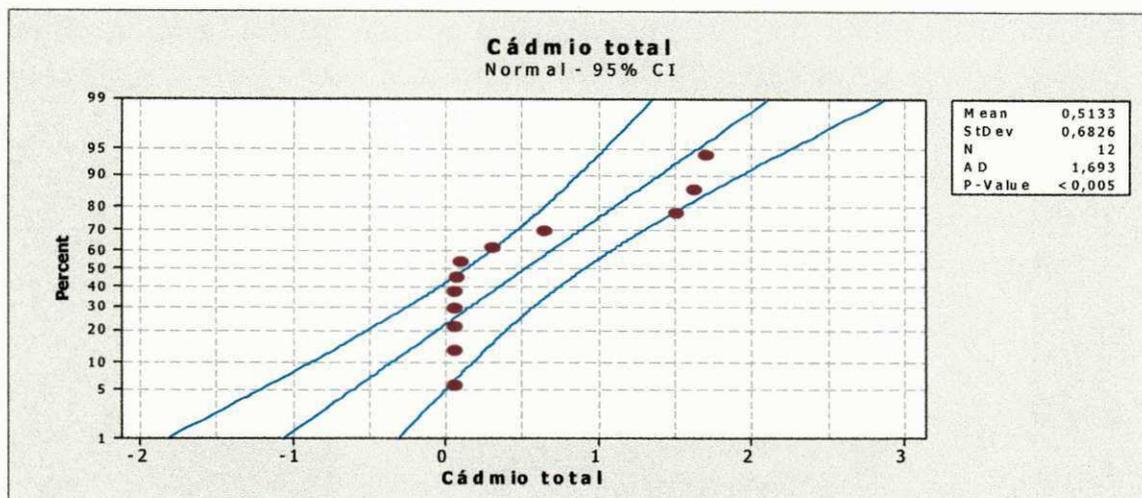


FIGURA 23: Gráfico resíduo para concentração do Cádmio total para o R2

A Figura 23, mostra os resíduos para a concentração do cádmio total no efluente do reator R2 no intervalo de confiança (IC) de 95%, mostrando que o valor observado menos o estimado do modelo está na maior parte dos dados dentro do intervalo de confiança adotado.

#### 4.2.6 Capacidade de bioissorção dos Cátions

Na Figura 24 são apresentadas as variações da capacidade de bioissorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelo bioissorvente, em função do tempo de operação do reator. Estas concentrações dos dois metais foram determinadas através da técnica da espectroscopia de absorção atômica.

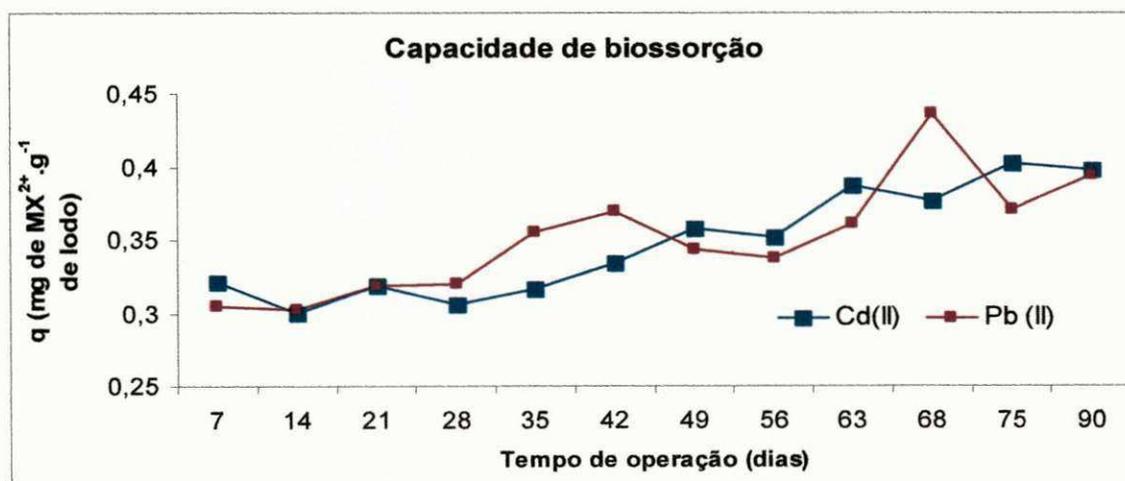


FIGURA 24: Capacidade de bioissorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em função do tempo de operação do reator

A capacidade de bioissorção do  $\text{Cd}^{2+}$  variou entre 0,30 a 0,40  $\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$  e para o  $\text{Pb}^{2+}$  de 0,30 a 0,44  $\text{mg Pb}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$  no bioissorvente. Os resultados obtidos seguiram um gradativo aumento da capacidade de bioissorção com o tempo. Liu et al., (2003) realizaram testes de bioissorção de cádmio em lodo granular anaeróbico variando a concentração de lodo granular entre 50–200 $\text{mg}$  de lodo seco. $\text{L}^{-1}$  e obtiveram uma capacidade de bioissorção do metal cádmio na faixa de 43-566 $\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$  de lodo, onde observaram que o processo de bioissorção por lodo granular anaeróbico depende tanto da concentração inicial do  $\text{Cd}^{2+}$  como da concentração do lodo. O autor afirma que é razoável considerar que o número de sítios de ligação para  $\text{Cd}^{2+}$  em lodo granular é proporcional a quantidade de lodo adicionado ao teste, ou seja, alta concentração de lodo pode resultar em uma concentração menor de  $\text{Cd}^{2+}$  por massa de lodo granular. Hamdy (2000) também observou este fenômeno na bioissorção de metais pesados por algas marinhas. É observada uma capacidade de bioissorção no presente trabalho relativamente inferior ao dos autores citados, comprovando a relação entre a bioissorção e a concentração do lodo, uma vez que, a concentração do lodo utilizado neste trabalho foi relativamente superior ao utilizado por Liu et al., (2003). Os resultados mostrados pelos dois autores indicam que no presente trabalho era possível ter-se utilizado uma concentração maior de metais no processo de bioissorção ou se utilizar uma quantidade menor de lodo.

#### 4.3 Fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX)

Na Tabela 22 estão apresentados os dados referentes à composição elementar da fração inorgânica das amostras de bioissorvente *in natura* e do R1, R2 e R3, obtido pela análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

Os dados da análise de EDX demonstraram que o bioissorvente antes do processo de bioissorção, não apresentou concentrações dos metais usados neste trabalho, ou seja, cádmio e chumbo. Após o processo de bioissorção as amostras do R1 tiveram a mesma característica do bioissorvente *in natura*, com exceção para o chumbo, que foi encontrado no R1, uma vez que não foi adicionado este metal ao reator, esta concentração pode ser devido ao material utilizado para construção dos reatores, que era de PVC. Não foi encontrado cádmio no R1, uma vez que o reator foi alimentado apenas com água destilada. O bioissorvente do R2 apresentou cádmio em sua composição e, da mesma forma, o R3 apresentou percentuais de chumbo, confirmando a retenção dos metais pelos bioissorvente.

TABELA 22 - Composição elementar da fração inorgânica das amostras de bioissorvente

Elemento	Concentração de elementos inorgânicos nas amostras (%)			
	<i>in natura</i>	R1	R2	R3
Cálcio	22,73	14.70	13.24	14.10
Silício	20,80	25.04	25.36	25.04
Ferro	17,86	21.72	19.69	20.70
Enxofre	16,18	11.58	10.32	7.74
Alumínio	10,27	13.04	12.85	12.36
Fósforo	4,54	4.67	4.58	4.34
Potássio	3,41	3.57	3.05	3.83
Titânio	1,80	2.28	2.18	2.09
Magnésio	1,48	1.33	1.10	1.26
Zinco	0,56	0.79	0.70	0.73
Manganês	0,17	0.17	0.14	0.16
Cobre	0,13	0.18	0.16	0.19
Rubídio	0,04	0.05	0.04	0.04
Molibdênio	0,03	0.04	0.03	-
Carbono	0,00	0.00	0.00	0.00
<b>Chumbo</b>	-	<b>0.07</b>	-	<b>6.84</b>
Actínio	-	0.02	-	-
<b>Cádmio</b>	-	-	<b>6.53</b>	-
Ítrio	-	-	0.02	-
Frâncio	-	-	-	0.25
Estrôncio	-	-	-	0.16
Zircônio	-	-	-	0.16

A concentração de chumbo no bioissorvente do R3 foi de 6,84% e 6,53% de cádmio no R2. Barros (2006) utilizou como material bioissorvente lodo de esgoto sanitário e obteve uma concentração de cádmio de 2,69% após o processo de bioissorção. Neste trabalho foi encontrada uma concentração superior, reafirmando que o bioissorvente tem capacidade de reter estes metais.

#### 4.3.1 Avaliação da E/S do bioissorvente e eficiência de retenção dos metais pesados

A Tabela 23 apresenta a massa do bioissorvente (lodo e metal pesado), a massa do aglomerante utilizado para confecção dos corpos de prova e a concentração do lixiviado do material contaminante (metal) antes e após a estabilização por solidificação. A eficiência de retenção dos metais pesados, chumbo e cádmio, foi calculada a partir da equação 9 (ver Capítulo 3).

TABELA 23 - Eficiência de retenção na E/S para o chumbo e cádmio

Tratamento	Biossorvente (Kg)	Aglomerante (Kg)	Conc. Bruto (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Conc. Tratado (mg.Kg <sup>-1</sup> )	% Eficiência
Cd <sup>2+</sup> - 8,0%	0,025	0,125	19,00	2,80	82,81
Pb <sup>2+</sup> - 4,0%	0,012	0,138	12,20	2,20	80,53

Quando se compara a concentração do material bruto, para Cd<sup>2+</sup> (19,00 mg.Kg<sup>-1</sup>) e Pb<sup>2+</sup> (12,20 mg.Kg<sup>-1</sup>) com os tratados, verifica-se uma diminuição significativa, cuja eficiência ficou acima de 82,0% para Cd<sup>2+</sup> e 80,5% para Pb<sup>2+</sup>. Guimarães (2008) obteve entre 91,80 a 99,93% de eficiência de retenção em relação aos metais cromo, cádmio, cobre e zinco, tratando lodo de curtume por E/S a 5% de lodo. No presente trabalho foi utilizado o mesmo tempo de cura de 7 dias, no entanto, a porcentagem de lodo foi 8,0%, sendo superior ao de Guimarães (2008), o que explica a menor eficiência de retenção obtida neste trabalho.

#### 4.3.2 Balanço de Massa

O balanço de massa foi aplicado de acordo com Leite (1997) e Brito (1999), onde se conhecendo a massa aplicada e a massa atenuada, determina-se a massa do lixiviado. Para o cálculo do balanço de massa dos metais pesados (Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>), pode-se aplicar a equação 10 (ver capítulo 3). A massa aplicada refere-se ao resíduo oriundo do processo de biossorção (M<sub>a</sub>). A massa lixiviada, refere-se ao lixiviado dos tratamentos usando 8,0% e 4,0% do resíduo e a massa atenuada é a diferença entre a massa aplicada e a lixiviada.

Os valores das massas aplicadas, acumuladas e dos lixiviados são apresentadas na Tabela 24.

TABELA 24 – Balanço de massa para os tratamentos contendo Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>

Tratamento	M <sub>a</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	M <sub>L</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	M <sub>At</sub>
Cd <sup>2+</sup> - 8,0%	19,00	2,80	16,2
Pb <sup>2+</sup> - 4,0%	12,20	2,20	10,0

M<sub>a</sub>: Massa aplicada; M<sub>L</sub>: Massa lixiviado; M<sub>At</sub>: Massa atenuada

Após a estabilização por solidificação o corpo de prova preparado com o bioissorvente do reator R2, o qual foi alimentado com cádmio, apresentou uma concentração de metais de  $2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Antes da realização da E/S a concentração deste metal no bioissorvente era  $19 \text{ mg.kg}^{-1}$ , pelo balanço de massa realizado, é observado que deste total,  $16,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  esta retida na matriz de cimento/areia e apenas  $2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  foi lixiviada, ou seja, não está retida na matriz.

Erdem e Ozverdi (2011) estudaram a solidificação e estabilização de resíduos de extração de zinco contendo metais pesados (dentre eles Pb, Zn, Mn e Cd). Para a amostra de composição química, 50% de cimento portland comum, 50% de cinzas volantes e 6.46% de Pb, em solução de pH 5 a concentração de chumbo ficou abaixo do limite detectado pelo equipamento. Já Gollmann et al., (2010) et al., estudaram a estabilização por solidificação de chumbo em matrizes de cimento e observou que para um tempo de cura de 28 dias a quantidade de chumbo lixiviada foi inferior a observada para o tempo de cura de 7 dias, na presente pesquisa foi utilizado apenas o tempo de cura de 7 dias, não sendo possível comprovar se quantidades lixiviadas do metal seria menor em tempos de cura maior.

Para o bioissorvente do R3 a concentração de metais antes da E/S era de  $12,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  e após a E/S foi de  $2,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ , pelo balanço de massa observa-se que, do total da concentração do metal antes da E/S,  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  ficou retida na matriz.

Através da E/S e pelos resultados obtidos do ensaio de lixiviação foi possível converter o bioissorvente dos reatores R2 e R3, de classe I (perigoso) para a classe IIA – não inerte (não perigoso), mostrando que o processo é viável para tratar resíduos contaminados com metais pesados assim como reduzir o lodo gerado em estações de tratamento de esgoto ou água, conclusão está também obtida por Hoppen et al., (2006), onde estes autores estudaram o uso de lodo de estação de tratamento de água em matriz de concreto de cimento portland e concluíram que apesar de ocorrerem reduções na qualidade do concreto com a incorporação do lodo de ETA com teores de 4 e 8% (p/p), sua utilização como forma de disposição final pode ser considerada uma técnica viável ambientalmente.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A remoção média no afluente para o metal cádmio foi de 98,60% e 98,80% para o chumbo. O fato de mais íons do metal chumbo ter sido adicionado ao biossorvente e ele ter apresentado praticamente a mesma remoção que o cádmio, é suficiente para demonstrar uma maior eficiência de remoção do chumbo em relação ao metal cádmio.
- A estatística mostrou que o fator tempo não influenciou o pH dos reatores. A remoção dos metais ocorreu em pH básico e este não afetou o processo de biossorção posto que os resultados mostram taxas elevadas de remoção de cádmio e chumbo.
- O biossorvente do reator alimentado com cádmio foi classificado através da norma ABNT NBR 10.004:2004 como classe I e do reator que continha o metal chumbo, foi classificado de acordo com a norma como um resíduo não perigoso classe IIA.
- A análise de EDX mostrou a presença dos metais após o processo de biossorção nos biossorventes nos reatores que continham cádmio e chumbo, onde o biossorvente apresentou cádmio em sua composição e percentuais de chumbo, confirmando a retenção dos metais pelos biossorventes.
- O material E/S obtido a partir do resíduo sólido do reator alimentado com o metal cádmio apresentou uma eficiência de retenção de 82,80% e o biossólido do reator que continha chumbo obteve uma eficiência de retenção de 80,53%.
- Os resíduos oriundos dos reatores foram convertidos de classe I para classe IIA ( não inerte).
- A pesquisa apresenta uma alternativa promissora para o tratamento de resíduos líquidos e sólidos contaminados com metais pesados, principalmente, com relação aos custos quando comparado a outras formas de tratamento.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros é indicado os seguintes itens:

- Realizar a modelagem do processo de bioissorção.
- Verificar a influência na bioissorção dos metais em outros pHs e estudar a variação da massa do bioissorvente assim como outras concentrações do metal.
- Utilizar outros metais pesados, para verificar a capacidade de bioissorção.
- Realizar estudos com efluentes industriais.
- Realizar o tratamento de material orgânico como óleos e graxas.

## 7 REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **Soil processes and the behavior of metals**. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, p. 7-28. 1990.

ANDREOLI, C. V.; CHERUBINI, C.; FERREIRA, A. C.; TELES, C. R. **Avaliação de parâmetros para a secagem e desinfecção do biossorvente de esgoto em condições artificiais (estufa)**. In: IX SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais. Porto Seguro, 2000.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21<sup>st</sup> Edn., Washington, DC., 1600p. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.004: **Resíduos Sólidos - Classificação**. CENWin, Versão Digital, ABNT NBR 10.004, 71p, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.005: **Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos**. CENWin, Versão Digital, 16p, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.006: **Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. CENWin, Versão Digital, 3p, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.007: **Amostragem de Resíduos Sólidos**. Versão Impressa, 21p, 2004.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. **Respuestas de lãs plantas a lá contaminación por metales pesados**. Suelo e planta, 1992.

BARROS, A.J.M. **Estudo da Formação de Complexos pelo processo de Biossorção**. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal da Paraíba. 2006.

BARROS JR., L. M; MACEDO, G. R.; DUARTE, M. M. L; SILVA, E. P. **Biosorption of heavy metal from petroleum industrial wastewaters**. In: Proceedings of ENPROMER, v.2, p. 1267-1272. 2001.

BRAILE P. M. e CAVALCANTI J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**, CETESB, São Paulo, 764p. 1979.

BRITO, A.L.F.; **Gestão Ambiental**. Campina Grande. (Apostila da Disciplina Gestão Ambiental, Curso de Eng. Química da Universidade Federal de Campina Grande), 2010.

BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB e Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande - PB, 1999.

BRITO, A. L. F. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos**. Florianópolis, SC. UFSC, 2007.

CENBIO - Centro Nacional de Referência em Biomassa. Relatório Técnico Final – **Projeto ENERGEN-BIOG**, São Paulo, 2004.

COLOMBO, P. **Solidification/Stabilization**. Ed. American Academy of Environmental Engineers. USA, In: ANDERSON, W.C. Innovative Site Remediation Technology. American Academy of Environmental Engineers, 166p, 1994.

CONNER, J. R. Principles of fixation. In: **Chemical fixation and solidification of hazardous waste**. New York: Van Nostrand Reinhold, Chapter 3. 1990.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2008. **Resolução Conama nº 397**. Disponível em:< [www.mma.gov.br/port/conama](http://www.mma.gov.br/port/conama)> Acesso em 30 de Agosto de 2010.

COSTA, D. F. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo - SP, 2006.

DILALLO, R.; ALBERTON, O.E. **Volatile acids by direct titration**. Journal of water pollution control federation, v. 33, n.4, p. 356-356. 1961.

EPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Environmental Regulations and Technology. Control of pathogens and vector attraction in sewage sludge (including Domestic Septage)** under 40 CFR part 503, 186 p. 2003.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. **Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: II. Stabilization/solidification.** *Hydrometallurgy*, v. 105, p. 270–276. 2011.

FOUREST, E.; SERRE, A.; ROUX, J. C. **Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal cell wall.** *Toxicology and Environmental Chemistry*, v. 54, p. 1-10. 1996.

FREITAS, O. M. M. **Eliminação de íons metálicos em solução aquosa por bio sorção em macroalgas marinhas.** 307f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2007.

HOPPEN, C. et Al. **Uso de lodo de estação de tratamento de água centrifugado em matriz de concreto de cimento portland para reduzir o impacto ambiental.** *Quim. Nova*, v. 29, No. 1, p. 79-84, 2006.

HUANG, C.P., Westman, D., Huang, C., Murechart, A.L. **The removal of cadmium (II) from dilute aqueous solutions by fungal biosorbent.** *Water Sci. Technol.* v.20, p. 369–376. 1988.

GOMES, N. C. M.; MENDONÇA-HAGLER, L. C. S.; SAVVAIDIS, I. **Metal bioremediation by microorganisms.** *Revista Microbiology*, 29 (2) p. 85-92. 1998.

GUIMARÃES, D.L. **Tratamento de bio sorvente primário de estação de tratamento de efluentes e aplicação de Protocolo de Avaliação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

GULNAZ O, Saygideger S, Kusvuran E. **Study of Cu(II) hiosorption by dried activated sludge: effect of physicochemical environment and kinetics study [J].** *J Hazard Mater B*, 120, p. 193-200. 2005.

GUTTERRES, M.; MARTINS, SIMON, F.; SILVA FILHO, Luis Carlos P. da. **Estudo de caso da incorporação de bio sorvente de tratamento de efluentes da preparação de pigmentos na fabricação de blocos de concreto.** In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2006, Porto Alegre. V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, v. 1, p. 1-12. 2006.

GOLLMANN, M. A. C. et Al. **Stabilization and solidification of Pb in cement matrices.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 507–514. 2010.

GOYER RA. **Toxic effects of metals – Lead.** In: Amdur MO, Dull J, Klaassen CD, editors. *Casareh and Doull's toxicology – the basic science of poisons.* 4th Ed. New York: Pergamon Press; p. 639-46. 1991.

HAMDY AA. **Biosorption of heavy metals by marine algae.** *Curr Microbiol* v.41, p. 232-8. 2000.

HAMMAINI, A, et al. **Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics.** In: *Journal of Environmental Management.* Elsevier, p. 419–426. 2007.

HAWARI A. H., MULLIGAN C.N. **Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and nickel by anaerobic biomass.** In. *Process Biochemistry* v.42, p. 1546–1552. 2007.

HAWARI A. H., MULLIGAN C.N. **Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass** In. *Bioresource Technology* 97 p. 692–700. 2006.

HEREK, L.C.S.,Bergamasco, R., et al. **Estudo da Solidificação/Estabilização do Biossorvente da Indústria Têxtil em Material Cerâmico.** *Cerâmica Industrial*, 10 (4) Julho/Agosto, 2005.

HOODA, P.S. & ALLOWAY, B.J. **Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils.** *Geoderma*, 84, p. 121-134. 1998.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plant,** CRR Press, Boca Raton, 1987.

KARAPANACIOTIS, N.; STERRIT, R.; LESTER, J. N. **Heavy metalcomplexation in sludge amended soil. The role of organic matter in metal retention.** *Environmental Technology*, 12, p.1107-1116. 1991.

- KATSIOTI, M. et al. **The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals.** Cement & Concrete Composites. Elsevier, Janeiro/Março, p. 1013-1019. 2008.
- KLASSEN, C.D. **Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons.** New York: McGraw-Hill, p. 822-826. 2001.
- KRATOCHVIL, D. E.; VOLESKY, B. **Advances in the biosorption of heavy metals.** Reviews Tibtech, 16, p. 291-300. 1998.
- LANGE, L.; SCHWABE, W.; HILLS, C.D. **A tecnologia da estabilização/solidificação aplicada ao tratamento de resíduos industriais.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v.3. n.1, p. 55-66. 1998.
- LEITE, V. D. **Processo de tratamento anaeróbio de resíduos sólidos urbanos inoculados com biossorvente de esgoto industrial.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos-SP, Universidade de São Paulo, 1997.
- LIU, C.P.; SHEN, Z.G.; LI, X.D. **Accumulation and detoxification of cadmium in Brassica pekinensis and B. chinensis.** Biologia Plantarum, Copenhagen, v. 51, p. 116-120. 2007.
- LIU, Y. et al. **Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge.** Process Biochemistry v.38, p. 997-1001, 2003.
- LUO, S.L, et al. **Biosorption behaviors of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and mixture by waste activated sludge.** In. Trans. Nonferrous Met. SOC. China, p. 1431-1435, 2006.
- MALLIOU, O. et al. **Properties Of Stabilized/Solidified Admixtures Of Cement And Sewage Sludge.** In: Cement & Concrete Composites. Elsevier, p. 55-61, 2007.
- MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University, 406p. 1994.
- MINITAB INC. **STATISTICAL SOFTWARE--Data Analysis Software.** Version 15, 2006.
- MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros.** 2º Ed. LTC Editora. São Paulo, 463p, 2003.

MOREIRA, A. H.; OLIVEIRA, R. M.; LIMA, P. S. D. **Efeito da adição do biossorvente de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção.** Cerâmica, v.47, n. 303, 2001.

MOREIRA F. R, MOREIRA J.C. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde.** Rev.Panamericana de Salud Pública, 15, p. 119-29. 2004a.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde.** Ciência e Saúde Coletiva, [S.l.], v. 1, p. 167-181, 2004b.

NORMA TÉCNICA FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente NT-202.R-10. **Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos.** Rio de Janeiro, 3p. 1986.

OLIVEIRA, D.M.: **Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita.** Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

OLIVEIRA, M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. **Caracterização de resíduo (biossorvente) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha.** Cerâmica, v. 50, p. 324-330, 2004.

PIETROBELLI, J. M. T A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) E Zn (II) pela macrófita egeria densa.** Dissertação (Mestado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2007.

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.** In: [www.estagio.br/methodus/5/capitulo09.htm](http://www.estagio.br/methodus/5/capitulo09.htm). Acesso em 06 dez 2001.

PRIM, E. C.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; BRITO, A. L. F.; SOARES, S. R. **Influência dos fatores tempo de cura e percentual de biossorvente têxtil na estabilização por solidificação com cimento.** In: VII SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS – PROJETOS SÓCIO-ECONÔMICOS, São Paulo/SP, 2004.

PRPIC-MAJUC D, PONGRACIC J, HRSAK J, PIZENT A. **A follow-up study in a lead smelter community following the introduction of an effective pollution control system – Israel.** J Med Sci; 28, p. 548-56. 1992.

QUITÉRIO, S. L. et al. **Uso da poeira e do ar como indicadores de contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte de emissão estacionária de chumbo.** Cad. Saúde Pública, [S.l.], v. 3, p. 501- 508. 2001.

ROCHA, M.T.; Shirota, R. **Disposição final de biossorvente de esgoto.** Revista de estudos ambientais, Setembro/Dezembro, v.1, n.3, p. 1-25. 1999.

ROCZANSKI, A.O.; **Recuperação da água de retenção do processo de eletrodeposição de ouro por eletrodiálise.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau. Blumenau – SC, 2006.

RONDÓ, P. H. C. et al. **O impacto da suplementação com ferro nos níveis sanguíneos de chumbo, em crianças expostas a diferentes níveis de chumbo.** Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo/USP, 2000.

ROSA, E. V. C. **Reaproveitamento de biossorvente têxtil em solo florestal: estudos dos aspectos físico-químicos, agrônômicos e ecotoxicológicos.** Tese. Programa de Pós-Graduação em Química. UFSC, Florianópolis, 2004.

SHI, C.; SPENCE, R. **Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology 34, p. 391-417. 2005.

SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. **Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge.** Land Degradation and Development, 12, p. 27-33. 2001.

SCHMIDT, J. P. **Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land-applied sewage sludge.** Journal of Environmental Quality, 26, p. 4-10. 1997.

SILVA, D. P. da; RUDOLPH, V.; TARANTO, O. P. **Drying of sewage sludge through immersion frying.** In: DRYING 2004 – Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil, 22-25, August. vol. B, p. 1005-1012. 2004.

SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.

SARYAN LA, Zenz C. Lead and its compounds. Em: Zenz OC, Dickerson B, Horvath EP, eds. **Occupational medicine.** 3ª ed. St. Louis: Mosby-Year Book; 2. p. 506–541. Goyer RA. Toxic effects of metals — lead. 1994.

SPENCE, R.D; SHI,C. **Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes.** Boca Raton, Florida. Ed. CRC Press. 378p. 2005.

TAN, K. H.; **Soil Sampling, Preparation, and Analysis.** University of Georgia Athens, Georgia, Marcel Dekker Inc., 1996.

TOKCAER, E.; Yetis U. **Pb(II) biosorption using anaerobically digested sludge.** Journal of Hazardous Materials, B137, p. 1674–1680, 2006.

TSUTIYA, M. T. et al.; **Biossólidos na agricultura.** 1ª Ed. São Paulo: SABESP, 2001.

VAN HAANDEL, A. C., Verton, P. **Evaluation of institutional and Technological aspects related to the collection and treatment of sewage by SANEPAR in the state of Paraná-Brasil.** World Bank, Curitiba. 1994.

VILAR, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. **Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by Gelidium and agar extraction algal waste.** Proc. Biochem. 40 (10), p. 3267–3275. 2005.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals.** CRC press. Montreal, 1989.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Disponível em: <http://water.epa.gov/polwaste/wastewater/treatment/biosolids/genqa.cfm>. Acesso em 11 de Fevereiro de 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 165: inorganic lead.** Em: IPCS (International Programme on Chemical Safety). Geneva: WHO; 1995.

XUE-JIANG, W. et al. **Biosorption of Cadmium(II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge.** In. Journal of Environmental Sciences v. 18, N° 5, p. 840-844. 2006.

YANG, H.D.; ROSE, N.L.; BATTARBEE, R.W. **Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment.** Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 285, p. 197-208. 2002.

ZALUPS, R.K.; KOROPATNICK, J. **Molecular biology and toxicology of metals.** London; New York: Taylor e Francis, 596 p. 2000.

## **ANEXOS**

No anexo 1 (pagina 84) encontra-se o resumo da Norma ABNT NBR 10.004 (2004) Resíduos Sólidos – Classificação.

No anexo 2 (pagina 86) encontra-se o resumo da Norma ABNT NBR 10.005 (2004)- Procedimento para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos.

No anexo 3 (pagina 90) encontra-se o resumo da Norma ABNT NBR 10.006 (2004) - Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.

## ANEXO 1

### ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação

#### 1. ABNT NBR 10.004:2004 Resíduos Sólidos – Classificação

A Figura A1 é utilizada para a classificação de resíduos em: perigosos, não perigosos, não inertes e inertes.

Para os efeitos desta Norma, os resíduos são classificados em:

- a) Resíduos classe I - Perigosos;
- b) Resíduos classe II – Não perigosos;
  - Resíduos classe II A – Não inertes.
  - Resíduos classe II B – Inertes.

Observação: Os anexos A, B e G que é indicado na figura A1, encontra-se na versão completa da norma **ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação**.

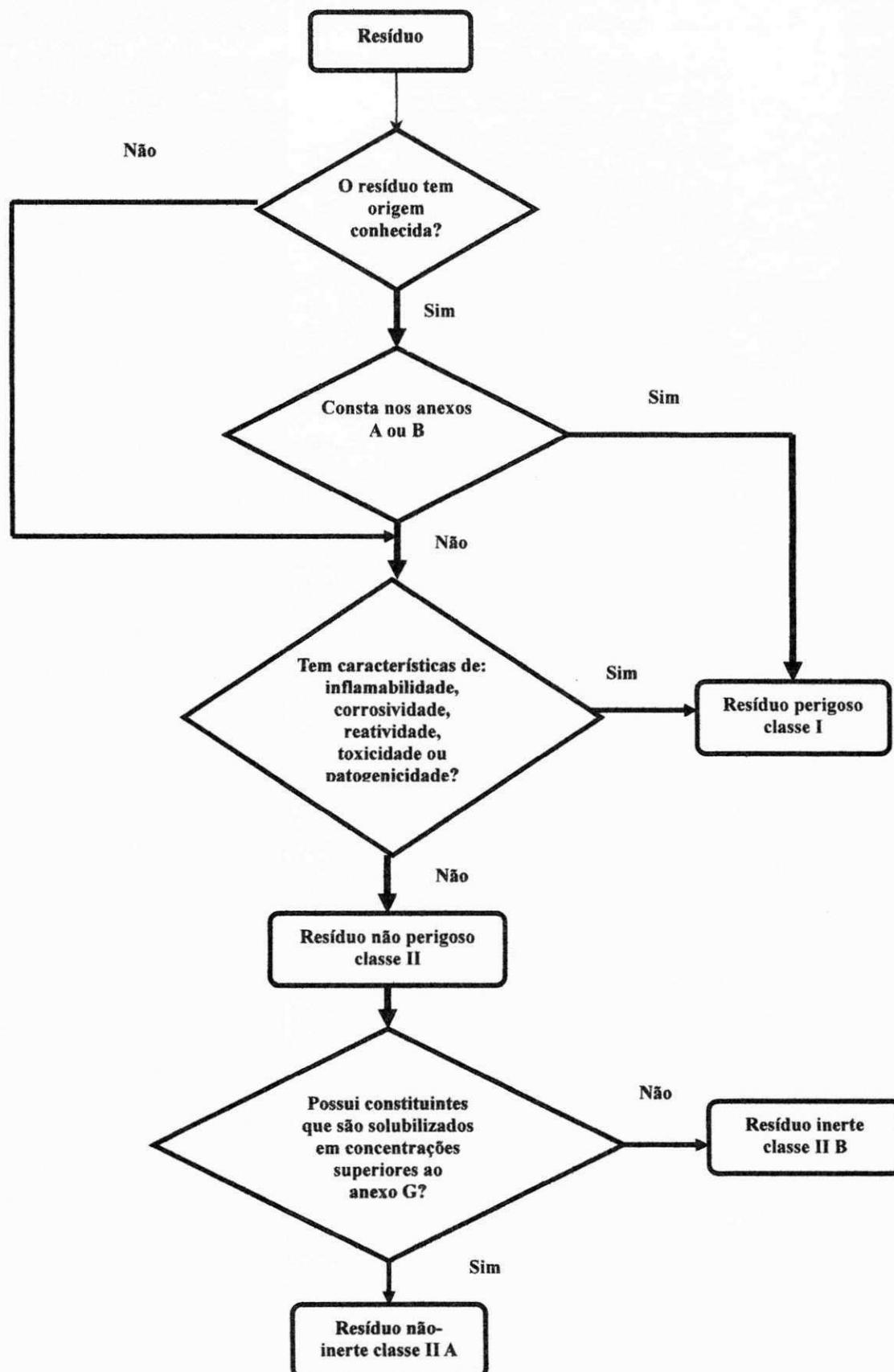


Figura A1 – Caracterização e classificação de resíduos

## ANEXO 2

### 2. ABNT NBR 10.005: Procedimento para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos.

#### Requisitos

##### 1 Aparelhagem e vidraria

1.1 Agitador rotatório de frascos, conforme Figura A2, que seja capaz de:

- Evitar estratificação da amostra durante a agitação;
- Submeter todas as partículas da amostra ao contato com o líquido extrator;
- Garantir agitação homogênea de  $(30 \pm 2)$  rpm, medida de ponto a ponto do frasco durante o período de funcionamento do agitador.

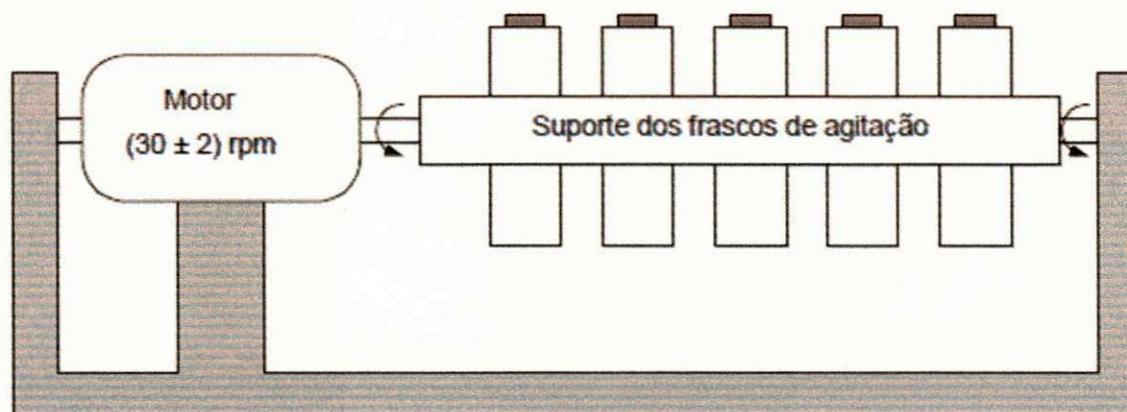


Figura A2 — Agitador rotatório de frasco

1.2 Os frascos de lixiviação devem ser de material inerte como vidro borossilicato ou politetrafluoretileno (PTFE) ou aço inoxidável 316. Estes materiais podem ser utilizados tanto para a lixiviação de orgânicos (exceto os voláteis) quanto de inorgânicos. Materiais como polietileno de alta densidade, polipropileno ou cloreto de polivinila podem ser utilizados para a lixiviação de metais.

1.3 Medidor de pH com subdivisões de 0,01 unidade da escala de leitura.

1.4 Aparelho de filtração pressurizado ou a vácuo, com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de  $0,6 \mu\text{m}$  a  $0,8 \mu\text{m}$ .

1.5 Centrifuga para líquido de difícil filtração.

**1.6** Peneira com abertura de 9,5 mm.

**1.7** Balança com resolução de  $\pm 0,01$  g.

**1.8** Extrator para voláteis sem espaço livre, ou seja, com o preenchimento total do frasco pela mistura do líquido extrator e da amostra com capacidade de 500 mL a 600 mL, equipado para acomodar filtro de 90 mm. O pistão do extrator deve se mover com pressão de até 103 kPa (15 psi). O extrator deve ser suficientemente vedado para suportar pressão até 345 kPa (50 psi), sem que haja alteração na pressão interna do extrator por 1 h.

**1.9** Coletor para o extrato obtido no extrator, podendo ser frasco de vidro, aço inoxidável, ou PTFE, ou *bag* em PTFE, ou ainda seringa de vidro com a ponta do êmbolo em PTFE.

**1.10** Agitador magnético.

**1.11** Balão volumétrico de 1 L.

**1.12** Béquer de 500 mL.

**1.13** Vidro de relógio de 12 cm de diâmetro.

**1.14** Fita de politetrafluoretileno (PTFE).

## **2 Reagentes**

**2.1** Água destilada, desionizada e isenta de orgânicos para lixiviação de voláteis e não-voláteis.

**2.2** Ácido clorídrico (HCl) p.a., 1,0 N.

**2.3** Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) p.a., 1,0 N.

**2.4** Hidróxido de sódio (NaOH) p.a., 1,0 N.

**2.5** Ácido acético glacial (HOAc) p.a.

**2.6** Soluções de extração:

a) solução de extração nº 1: adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água preparada conforme 2.1 e adicionar 64,3 mL de NaOH 1,0 N. Completar o volume a 1 L. O pH desta solução deve ser  $4,93 \pm 0,05$ ;

b) solução de extração nº 2: adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água preparada conforme 2.1 e completar para o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser  $2,88 \pm 0,05$ .

### **3. Determinações preliminares em amostras sólidas**

3.1. Para avaliar o tamanho das partículas, a amostra deve passar em peneira de malha de 9,5 mm. Nessa condição, ela está pronta para a etapa de extração. Caso contrário, a amostra deve ser triturada até que atenda ao requisito acima.

#### **3.1.2 Determinação da solução de extração**

Proceder da seguinte maneira:

- a) Pesar uma pequena quantidade do resíduo e reduzir o tamanho das partículas  $\leq 9$  mm de diâmetro e transferir 5,0 g para um béquer;
- b) Adicionar 96,5 mL de água desionizada, cobrir com vidro de relógio e agitar vigorosamente por 5 minutos com agitador magnético;
- c) Medir o pH. Se o pH for  $\leq 5,0$ , utilizar a solução de extração nº 1;
- d) Se o pH for  $> 5,0$ , adicionar 3,5 mL de HCl 1 N, homogeneizar a solução, cobrir com vidro de relógio, aquecer a  $50^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos;
- e) Esfriar a solução e medir o pH. Se o pH for  $\leq 5,0$ , utilizar a solução de extração nº 1 e se for  $> 5,0$  a solução de extração nº 2.

### **4. Procedimentos de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%**

#### **Lixiviação de não voláteis**

4.1 Pesar ( $100 \pm 0,1$ ) g de amostra preparada conforme 3 ou uma quantidade maior de acordo com os parâmetros a serem analisados.

4.2 Transferir a amostra para o frasco de lixiviação descrito em 3.1.

4.3 Utilizar uma quantidade de solução de extração, nº 1 ou nº 2, estabelecida conforme 3.1.2, igual a 20 vezes a massa utilizada em 4.1.

4.4 Fechar o frasco, utilizando fita de PTFE para evitar vazamento. Manter o frasco sob agitação durante ( $18 \pm 2$ ) h à temperatura de até  $25^{\circ}\text{C}$  com uma rotação de ( $30 \pm 2$ ) rpm no agitador rotatório (4.1.1).

4.5 Após este período, filtrar a amostra utilizando-se aparelhagem descrita em 1.4. Caso seja necessário, pode-se trocar o filtro, para facilitar a filtração.

4.6 O filtrado obtido é denominado extrato lixiviado.

**4.7** Após obtenção do extrato lixiviado, deve ser determinado o pH.

**4.8** Retirar alíquotas e preservá-las de acordo com os parâmetros a analisar, conforme estabelecido no AWWA - APHA – WPCI - Standard methods for the examination of water and wastewater ou USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods.

**4.9** Analisar os parâmetros do extrato lixiviado de acordo com as metodologias descritas no AWWA - APHA – WPCI Standard methods for the examination of water and wastewater ou USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods.

## ANEXO 3

### 3. ABNT NBR 10.006: Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos

#### Aparelhagem

Como aparelhagem deve-se utilizar:

- a) Agitador que possa evitar a estratificação da amostra por ocasião da agitação; submeter todas as partículas da amostra ao contato com a água e garantir a agitação homogênea durante o seu período de funcionamento;
- b) Aparelho de filtração que permita a separação de todas as partículas de diâmetro igual ou superior a 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- c) Estufa de circulação de ar forçado e exaustão ou estufa a vácuo;
- d) Medidor de pH;
- e) Balança com resolução de  $\pm 0,01$  g.

#### Reagente e materiais

Como reagente e materiais devem-se utilizar:

- a) Água destilada e/ou desionizada, isenta de orgânicos;
- b) Frasco de 1 500 mL;
- c) Membrana filtrante com 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade;
- d) Filme de PVC;
- e) Peneira com abertura de 9,5 mm.

#### Procedimento

- 1 Secar a amostra a temperatura de até 42°C, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar e exaustão ou estufa a vácuo, e determinar a percentagem de umidade.
- 2 Colocar uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo em frasco de 1 500 mL.

**3** Adicionar 1 000 mL de água destilada, desionizada e isenta de orgânicos, se a amostra foi submetida ao processo de secagem, e agitar a amostra em baixa velocidade, por 5 minutos.

- Adicionar o volume necessário de água destilada, desionizada e isenta de orgânicos para completar 1000 mL, se a amostra não foi submetida ao processo de secagem, e agitar a amostra em baixa velocidade por 5 minutos.

**4** Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura até 25°C.

**5** Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade.

**6** Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado.

**7** Determinar o pH após a obtenção do extrato solubilizado.

**8** Retirar alíquotas e preservá-las de acordo com os parâmetros a analisar, conforme estabelecido no *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou *USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods*.