REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO UTILIZANDO DUPLA E TRIPLA FILTRAÇÃO.

Maria Helena Franco (PROVIC), Cleber Pinto da Silva (PQ),
Sandro Xavier de Campos, e-mail: campos@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química Analítica, Análise de Traços e Química Ambiental.

Palavras-chave: Metais, pós-tratamento, carvão ativado.

Resumo
Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos Cu, Pb, Cd, Mn, Cr, Ni, Al e Zn de esgoto doméstico, através do pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio por dupla e tripla filtração. Testou-se as concentrações de 20, 50 e 80 mg/L de cloreto férrico para verificar a eficiência da coagulação no pós-tratamento, e constatou-se que a concentração não influencia na remoção dos íons, exceto para o Cd, que em 80 mg/L houve total remoção dos íons na DF e na TF. Realizou-se a quantificação dos íons metálicos através de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite. Após a quantificação, constatou-se que para todos os íons analisados, houve uma remoção significativa <60% após a passagem pela DF e TF.

Introdução

O esgoto doméstico contém uma grande quantidade de substâncias potencialmente tóxicas ao ambiente e seres vivos. Destacam-se espécies metálicas que podem ser absorvidas e acumuladas na cadeia alimentar (TRIPATHI e RANJAN, 2015).
Reatores anaeróbios são tecnologias comuns no tratamento de esgoto doméstico, sendo muito utilizados devido à sua eficiência na remoção de matéria orgânica, nutrientes e microorganismos. Porém, este sistema trata parcialmente o efluente e, este precisa de pós-tratamento (KHAN, et al., 2011). Pós-tratamentos utilizando filtração mostraram-se eficientes em melhorar a qualidade do efluente de reator anaeróbio. A dupla filtração (DF) obteve bons resultados no pós-tratamento, apresentando condições de reuso agrícola restrito (CAVALLINI et al., 2016).
Entretanto, poucos estudos dedicaram-se à remoção de íons metálicos em níveis traço em efluentes de reator anaeróbio. Estudos recentes mostraram que concentrações tão baixas quanto 0,1 μg Cu/kg podem causar apoptose em células germinativas em espécimes de peixe *Oreochromis niloticus* (AZEVEDO, 2016). Além disso, concentrações de 46 μg/g de Cd podem causar disfunção fisiológica em *P. squamosissimus*, impossibilitando sua sobrevivência no ambiente. Ou seja, mesmo em pequenas concentrações os íons metálicos podem ser prejudiciais ao ambiente e aos seres vivos (LIMA et al., 2015).
Assim, associando o sistema de DF a um filtro de carvão ativado, constituindo a tripla filtração (TF), poderia melhorar o tratamento do efluente, removendo diferentes classes de contaminantes, tais como íons metálicos, devido à estrutura porosa e grande capacidade de adsorção do carvão ativado (LIMA, et al., 2011).
Este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de Cu, Mn, Ni, Cr, Cd, Pb, Al e Zn de efluente de reator anaeróbio através de dupla e tripla filtração através espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

Materiais e Métodos

Instalação piloto

A unidade de tratamento piloto é constituída de Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF). Associado a um tanque de mistura de coagulantes, um filtro de pedregulho no modo ascendente, um filtro de areia no modo descendente e um filtro de carvão ativado no modo descendente. Sendo que a utilização dos dois primeiros filtros constitui a dupla filtração (DF) e a utilização dos três filtros constitui a tripla filtração (TF). Para os estudos de coagulação foram utilizadas as concentrações de 20, 50 e 80 mg/L de cloreto férrico. Foram coletadas amostras em três dias distintos para cada experimento em três semanas subsequentes entre 24 de maio e 7 de junho.

Preparo das amostras e Determinação dos íons metálicos

Para preparo da amostra do efluente foi utilizado o método de extração ácida 3005A da US.EPA. Para isso foram adicionados 2 mL de ácido nítrico concentrado em 100 ml de efluente, sendo aquecido a 90 °C até a redução do volume para 20 mL. Adicionou-se 2ml de peróxido de hidrogênio 30 % e seguido de aquecimento por mais 15 min. Resfriou-se até a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram filtradas em filtro de 8 micras e depois avolumou-se em 50 mL com água ultrapura, em seguida as amostras refrigeradas a 4°C até as determinações.

As determinações dos íons metálicos foram conduzidas com um espectrômetro de absorção atômica (Varian®, AA 240Z), com atomização eletrotérmica em forno de grafite (modelo GTA 120). Utilizou-se lâmpadas de catodo-oco multielementares e argônio como gás inerte de arraste em um fluxo de 0,3 L/min.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as características do efluente de Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF).

Tabela 1. Características do efluente de RALF.

RALF		CONAMA 430/2011
DBO (mg/L)	99.6±5,06	10
Turbidez (NTU)	108.4±7,67	100
Cor (Uc)	832.5±10,4	75
Fosforo total (mg/L)	3.19±39.6	0,1
Coliformes totais (UFC/100ml)	$1,47x10^{6}$±49,0	4000

A Resolução 430/2011 do CONAMA estabelece padrões de qualidade para os corpos hídricos, em especial águas de classe II e III, correspondentes as águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado. Pode ser observado que todos os valores limites estão abaixo do encontrado no efluente de reator anaeróbio, o que indica que o efluente precisa de um pós-tratamento antes do seu lançamento no ambiente.

Foram avaliadas as concentrações de 20, 50 e 80 mg/L de cloreto férrico, com a finalidade de verificar a eficiência da coagulação e melhora no pós-tratamento. Após a adição do coagulante realizou-se a dupla filtração (DF) e a tripla filtração (TF) no efluente. A Tabela 2 mostra os percentuais de remoção dos íons metálicos para cada um dos tratamentos, sendo indicados pelo valor da concentração de cloreto férrico em mg/L seguido pelo tipo de tratamento adotado, na qual DF corresponde a dupla filtração e TF a tripla filtração.

Tabela 2. Percentuais de remoção dos íons metálicos em diferentes condições de tratamento.

	20DF	20TF	50DF	50TF	80DF	80TF
Cu	99,2±18,8	99±12,5	99,3±19,0	99,3±7,5	99,1±5,0	98,9±8,6
Pb	98,2±10,9	99,7±23,8	97,7±9,8	99,3±17,6	96,5±22,2	99±13,4
Cd	72,7±48,0	100±0,0	63,6±9,8	79,2±8,8	100±0,0	100±0,0
Mn	80,8±1,9	97,2±2,1	88,9±18,9	97,5±8,7	98,9±9,6	99,8±19,7
Cr	84,5±14,4	82,4±7,4	71,7±6,8	83,8±11,9	89±4,3	89,8±17,5
Ni	82,8±23,2	89,8±10,6	80,6±14,9	85,1±5,3	69,4±14,2	86±17,8
Al	99,3±2,6	99,7±14,4	99,7±23,2	99,7±14,5	99,3±9,4	99,7±20,0
Zn	98,7±22,5	98,5±4,8	98,4±10,3	99,2±1,6	97±20,9	99,3±9,4

Após o tratamento por DF e TF houve uma remoção acima de 99% dos íons Cu.
Em relação aos íons Pb, com o tratamento do efluente pela DF e TF houve uma remoção próxima de 98%. O valor máximo de Pb permitido pelo CONAMA para o lançamento de efluente é de 500 µg/L, porém, a menor concentração da associação dos contaminantes (5 ng de nano partículas de TiO_2 + 21 µg/g de PbII) apresentou genotoxicidade no cérebro de *A. altiparanae* (LIROLA, 2016).
Após a DF e TF, não houve a detecção de íons Cd no efluente para 80 mg/L e 20 mg/L, demonstrando eficiência no tratamento. Estudos recentes apontaram que 0,46 µg/g de Cd pode ser a causa de disfunção fisiológica em *P. squamosissimus*, impossibilitando sua sobrevivência no ambiente (LIMA et. al., 2015).
Aproximadamente em média de 93% dos íons Mn foram removidos após a passagem pela DF e TF. Quando há excesso de Mn intracelular em peixes, pode ocorrer acúmulo nas mitocôndrias, afetando a respiração celular (ABDALLA, 2015).
Após a DF e TF houve uma remoção média de 83% dos íons Cr. O limite máximo permitido pela legislação é de 100 µg/L, mas concentrações de Cr acima de 0,1 µg/g em peixes são consideradas prejudiciais ao animal e oferece risco aos seus consumidores (LIMA et al., 2015).
Houve uma remoção de aproximadamente 82% de íons Ni após a DF e TF. De um modo geral, as plantas absorvem este elemento pelas raízes, e concentrações acima de 50 mg/kg de peso seco provoca fitotoxicidade, e tais efeitos foram observados em solos que receberam lodos de estações de tratamento de esgoto. (CASTRO, 2002).
A remoção dos íons Al após a DF e a TF foi de aproximadamente 99%. O Al é um oxidante potente, o excesso induz a formação de peróxido de hidrogênio e radicais hidroxil, causando estresse oxidativo em espécies de salmão (ABDALLA, 2015).
Aproximadamente 98% dos íons Zn foram removidos após a DF e a TF. O excesso de Zn em peixes, pode bloquear a respiração e promover atraso na maturação e crescimento (LIMA et al., 2015).
Para todos os tratamentos, observou-se que não houve diferença significativa quando utilizado diferentes concentrações de cloreto férrico, exceto para o Cd, que na concentração de 80 mg/L de cloreto férrico houve total remoção dos íons na DF e na TF.
A remoção de íons metálicos em níveis traço foi verificada neste trabalho, isso foi demonstrado ser importante por diversos trabalhos recentes, devido ao potencial tóxico destes elementos sobre a vida aquática, em especial diversas espécies de peixes residentes de nossos rios e lagos. Entre os possíveis efeitos causados por

estes íons pode-se destacar a genotoxicidade, disfunção fisiológica, bioacumulação, entre outros efeitos deletérios em animais, podendo inclusive ser prejudiciais aos seus consumidores.

Conclusões

Os resultados demonstraram que existe a necessidade de realizar o pós-tratamento nos efluentes de reator anaeróbio. Apesar de sua eficiência, ainda há uma elevada concentração de alguns contaminantes, não se enquadrando nos padrões de lançamento de efluente pela resolução 430/2011 do CONAMA. Conclui- se com este trabalho, que a Dupla Filtração e a Tripla Filtração são bons métodos para remoção de íons metálicos. Para a maioria dos íons estudados, houve uma remoção de mais de 90%. Em alguns casos, como o do Cádmio, não foi detectada sua presença no efluente final após o tratamento pela Tripla Filtração, isso se deve ao fato do carvão ativado possuir uma estrutura porosa com grande capacidade de adsorção capaz de remover os íons metálicos.

Agradecimentos

Ao orientador Prof.Dr. Sandro Xavier de Campos. Ao coorientador Prof.Ms.Cleber Pinto da Silva. Ao laboratório multiusuário da UEPG (C-Labmu).

Referências

ABDALLA, R.P. **Efeito do Alumínio e Manganês, em pH ácido, nos parâmetros de estresse oxidativo em machos de *Astyanax altiparanae* (Characiformes: *Characidae*).** 2015. Dissertação de Mestrado. USP.

AZEVEDO, A. C. B. **Avaliação transgeracional e parâmetros reprodutivos em peixes expostos ao cobre.** 2016. Tese de doutorado. UFPR

CASTRO, N. **Cádmio, chumbo, cromo, mercúrio e níquel nos rios do Estado de São Paulo e em peixes do Rio Sorocaba.** 2002. Dissertação de Mestrado, UNESP.

CAVALLINI, G.S., et al. Post-treatment of anaerobic reactor effluent using coagulation/oxidation followed by double filtration. **Environmental Science and Pollution Research,** v.23, n.7, 2016.

KHAN, A.A., et al. Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. **Resources, Conservation and Recycling,** v.55, n. 12, 2011.

KRUG, F.J. et al. Espectrometria de Absorção Atômica.Parte 1: Fundamentos e atomização com chama. São Paulo, 2004.

LIMA, D., et al. Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **ACTA Amazônica**. VOL. 45(4) 2015: 405 - 414

LIMA, L. S., et al. Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. **Chemical Engineering Journal.** Vol. 166, 2011, 881-889

LIROLA, J.R. **Avaliação da toxicidade de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) e chumbo inorgânico (PbII) em *Astyanax altiparanae* (*Characidae*).** 2016. Dissertação de mestrado. UFPR.

Resolução N°430/2011 CONAMA. Disponível em: (http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646)

TRIPATHI, A., RANJAN, M.R.Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Bioremediation & Biodegradation,** v.6, 2015.