
ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} E Zn^{2+} EM RESÍDUO SÓLIDO URBANO

Débora Astoni Moreira¹, Mauro Aparecido Martinez², José Antonio Rodrigues de Souza³, Antonio Teixeira de Matos⁴, Rafael Oliveira Batista⁵.

RESUMO

A alta toxicidade e o caráter cumulativo dos metais pesados têm sido motivos de grande preocupação mundial, proporcionando o aumento significativo de trabalhos que objetivem desenvolver tecnologias para remoção destas substâncias potencialmente nocivas ao meio ambiente. Com o objetivo de estudar a capacidade de remoção de metais pesados em percolado de resíduo sólido urbano recém coletado (RSU-Fresco) pelo resíduo sólido urbano e resíduo da construção civil (RCC), realizaram-se ensaios de adsorção de metais. Foram utilizados resíduos sólidos urbanos com 15 anos (RSU-Antigo) e 8 anos (RSU-Maduro) de aterramento. Os resultados possibilitaram concluir que a capacidade máxima de adsorção para o RSU-Antigo apresentou a seqüência $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$, já para o RSU-Maduro a seqüência foi $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. O RSU-Antigo apresentou maior capacidade de retenção dos metais do percolado de aterro sanitário.

Palavras-chave: adsorção, isoterma de Langmuir, metais pesados

ABSTRACT

ADSORPTION OF Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} AND Zn^{2+} IN LANDFILL RESIDUE

The high toxicity and the cumulative character of heavy metals have been reasons for great world preoccupation, providing the significant increase of works for development of technologies that potentially might be able to remove those dangerous substances from the environment. With the aim of studying the capacity of removal of heavy metals in leachate of recently collected urban solid residue (RSU-Fresh) by the urban solid residue and by residue of civil construction (RCC), there were performed several experiments of adsorption of metals. 15 years old urban solid residues (RSU-Old) were used as well as 8 years old residues (RSU-Mature) of dump. The results enabled to conclude that the maxim adsorption capacity for RSU-Old presented the sequence $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$, already for RSU-Mature the sequence was $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. The RSU-Old residue presented larger capacity of retention of the metals of the leachate of landfill.

Keywords: adsorption, langmuir isotherm, heavy metal

Recebido para publicação em 16/06/2009. Aprovado em 18/06/2009

¹ Bacharel em Química, Doutora em Eng. Agrícola, Depto Eng. Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. e-mail: deboraastoni@yahoo.com.br.

² Eng. Agrônomo, Prof. Titular, DEA/UFV

³ Eng. Agrícola, Ds Eng. Agrícola, DEA/UFV

⁴ Eng. Agrícola, Prof. Associado, DEA/UFV

⁵ Eng. Agrícola, Ds Eng. Agrícola, DEA/UFV

INTRODUÇÃO

Dentre as alternativas tecnológicas para disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU), o aterro sanitário ainda é a técnica mais utilizada (LEAHY & SHREVE, 2000), pois, apresenta menor custo para comunidades com poucos recursos financeiros e humanos (D'ALMEIDA & VILHENA, 2000). Entretanto, a liberação de percolato apresenta-se como um dos principais problemas ambientais dos aterros, em virtude das altas concentrações de matéria orgânica e de metais pesados que apresentam, podendo resultar em contaminação do solo e da água.

O tratamento do percolato ainda representa grande desafio devido à variação de suas características, causadas pelos diferentes resíduos dispostos e idade do aterro (SERAFIM et al., 2003). As dificuldades no tratamento desse resíduo estão relacionadas à alta concentração de matéria orgânica, de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (OZTURK et al., 2003; SILVA, 2002), e de componentes tóxicos, como os íons metálicos (KARGI et al., 2003).

A recirculação em células de RSU tem sido apontada como técnica de grande viabilidade no tratamento de percolato, ocorrendo, nesse caso, rápido declínio no potencial poluidor do líquido, além de acelerar a estabilização do resíduo sólido urbano aterrado (CARVALHO et al., 2006; GUIDOLINI et al., 2005 e HE et al., 2003). Trata-se de técnica que se adapta às condições ambientais do Brasil, com temperatura, ventos e irradiação solar que favorecem a evaporação da água contida no percolato (MORAES, 2004 e SILVA, 2002) e mais rápida degradação biológica do material orgânico contido no percolato.

A interação entre os diferentes componentes da fração sólida dos aterros e os metais pesados tem sido bastante estudada, porém, a capacidade de retenção destas substâncias pelo RSU estabilizado, em percolados gerados pelos aterros sanitários, é pouco conhecida. Assim, objetivou-se, com a realização deste trabalho, avaliar a capacidade do material orgânico (RSU Maduro e Antigo), em remover metais pesados no percolato produzido por RSU recém coletado.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Solo e Resíduos Sólidos, do Departamento de Engenharia

Agrícola, da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG.

O resíduo sólido urbano (RSU) foi coletado no lixão da cidade de Visconde do Rio Branco, MG. Utilizaram-se amostras de RSU enterradas há 8 anos (RSU Maduro) e 15 anos (RSU Antigo). As amostras coletadas foram submetidas a peneiramento para separação das frações menores que 2 mm, as quais foram utilizadas no experimento.

A caracterização química das amostras foi obtida com a realização das análises de: pH em água (1:2,5), carbono orgânico e matéria orgânica (DEFELIPO & RIBEIRO, 1981), concentração dos metais (Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Mg, Mn, Fe e Cr) (JORDÃO et al., 2000) e quantificação das substâncias húmicas (SWIFT, 1996).

Foram desenvolvidos ensaios de adsorção em lote para analisar o comportamento adsorptivo dos metais (Cu, Cd, Zn e Pb) nos diferentes resíduos avaliados (RSU-Maduro e RSU-Antigo). Em tubos de centrífuga de 50 mL, foram pesadas 5 g de amostras dos resíduos avaliados, adicionando-se a cada um dos tubos, 40 mL de percolato contendo Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente, nas concentrações que variaram de 0,146 a 700; 0,046 a 700; 0,135 a 700 e 17,2 a 8600 mg L^{-1} . A mistura sólido-solução foi agitada por 18 horas, sob temperatura ambiente, em agitador horizontal, procedendo-se, posteriormente, a separação do sobrenadante por centrifugação, a 3500 rpm, por 5 minutos. No sobrenadante filtrado, foram quantificadas as concentrações de Cu, Cd, Zn e Pb, por espectrofotometria de absorção atômica.

A quantidade dos metais adsorvida pelo material orgânico foi considerada como sendo a diferença entre as concentrações iniciais e finais do mesmo metal na solução de equilíbrio, conforme Gutierrez (2006).

Para calcular a capacidade máxima de adsorção para cada metal foi utilizada a equação de Langmuir (Equação 1) (CIOLA, 1981).

$$S = \frac{S_m \cdot K \cdot C_{eq}}{(1 + K \cdot C_{eq})} \quad (1)$$

em que

S = quantidade adsorvida (mg g^{-1});

S_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K = coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg^{-1});

C_{eq} = concentração do íon na solução (mg L^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características químicas das amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro estão apresentadas no Quadro 1.

Os valores de pH do RSU_Antigo e RSU_Maduro foram menores que o encontrado por Mattos et al., 2005 para composto orgânico de lixo urbano. O valor de pH encontrado para o RSU_Antigo foi igual ao encontrado por Lamin et al., (1996) para vermicomposto de esterco bovino.

A composição química das amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro apresentam relativamente grandes porcentagens de carbono orgânico. O RSU_Antigo, resíduo com mais tempo de aterramento, apresentou maiores teores de carbono orgânico e ácidos húmicos, indicando um alto grau de humificação. A porcentagem de matéria orgânica dos dois resíduos foi superior ao encontrado por Mattos et

al (2005) para composto de lixo urbano.

As concentrações dos íons metálicos encontradas nas amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro estão apresentadas no Quadro 2. Estão presentes elementos não essenciais, essenciais e alguns metais pesados.

Isotermas de Langmuir (Equação 1), ajustadas aos dados experimentais de adsorção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, estão apresentadas nas Figuras 1 a 4, e, seus parâmetros e coeficiente de determinação (R²) disponíveis no Quadro 3.

A análise das formas das curvas de adsorção indica que houve grande afinidade entre os íons metálicos e os sítios de adsorção existentes nos RUS's. Conforme Gutierrez (2006), a alta afinidade dos metais pelo RSU, principalmente Cu, Pb e Zn, pode ter ocorrido em virtude da diversidade de composição do material, que apresenta várias frações simultâneas para retenção dos metais.

Quadro 1. Características físicas e químicas das amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC

Características	RSU_Antigo	RSU_Maduro
pH	7,78	7,50
Carbono (dag kg ⁻¹)	21,37	18,78
Matéria orgânica (dag kg⁻¹)	36,84	32,38
Fração residual (humina) (dag kg⁻¹)	11,05	7,3
Frações ácidos húmicos (dag kg⁻¹)	4,7	3,87
Frações ácidos fúlvicos (dag kg⁻¹)	2,6	4,61

Quadro 2. Concentração dos metais nos resíduos em amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC

Metais	RSU_Antigo	RSU_Maduro
Cd (mg kg ⁻¹)	3,51	1,62
Cu (mg kg ⁻¹)	74,05	65,07
Cr (mg kg ⁻¹)	116,56	107,19
Fe (mg kg ⁻¹)	28.891,05	34.821,43
Mg (mg kg ⁻¹)	13,73	7,00
Mn (mg kg ⁻¹)	357,97	281,43
Ni (mg kg ⁻¹)	32,73	43,60
Pb (mg kg ⁻¹)	46,24	28,62
Zn (mg kg ⁻¹)	1,32	0,78

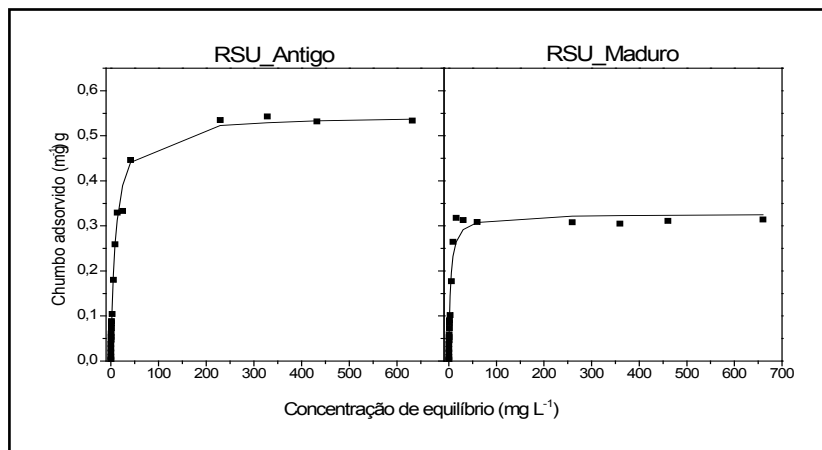


Figura 1. Adsorção de íons Pb²⁺ no RSU-Antigo e RSU-Maduro.

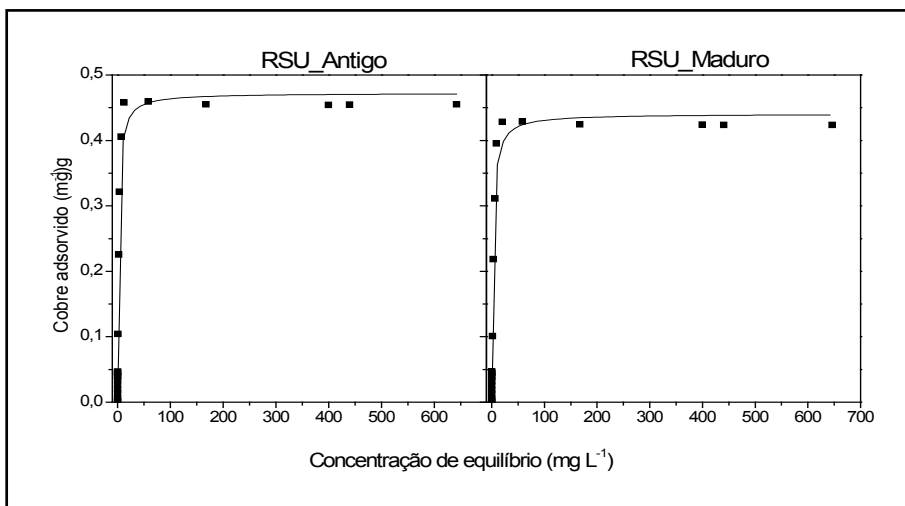


Figura 2. Adsorção de íons Cu^{2+} no RSU-Antigo e RSU-Maduro.

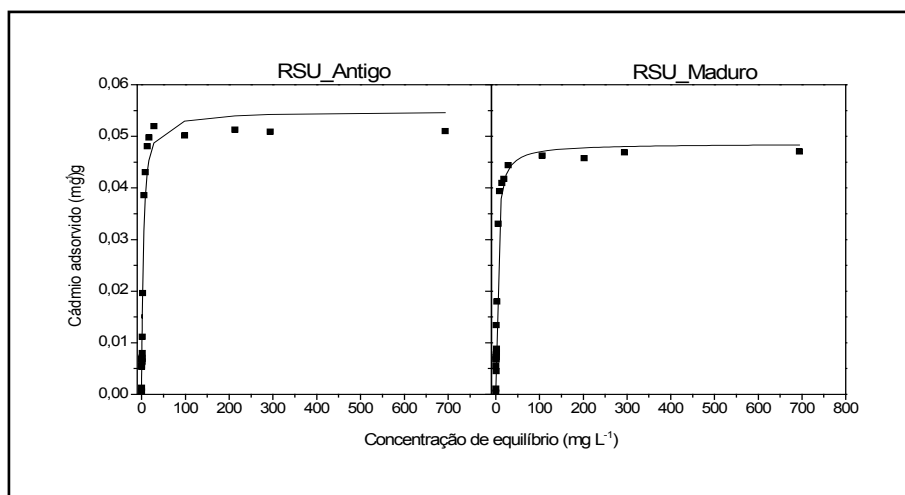


Figura 3. Adsorção de íons Cd^{2+} no RSU-Antigo e RSU-Maduro.

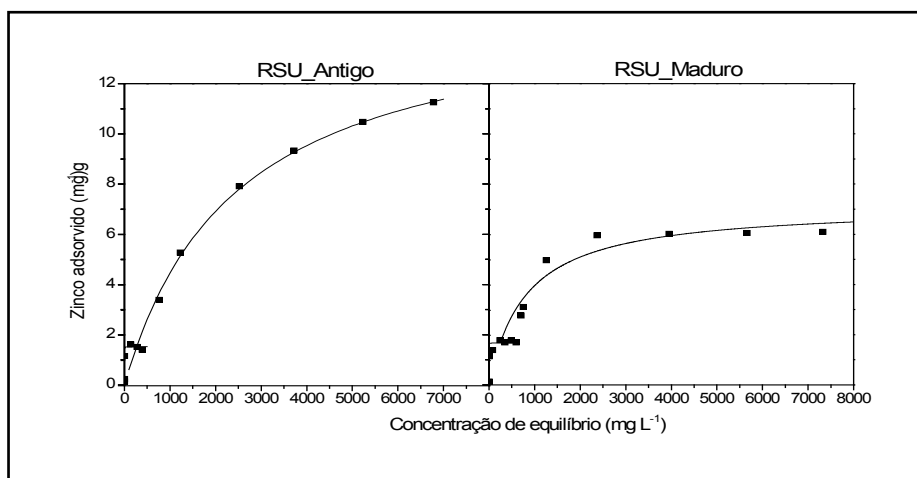


Figura 4. Adsorção de íons Zn^{2+} no RSU-Antigo e RSU-Maduro.

O comportamento sortivo dos metais no material está, provavelmente, relacionado com os teores de matéria orgânica e ácidos húmicos contido nas amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro (Quadro 1). Verifica-se, nas Figuras 1 a 4, que os metais foram mais adsorvidos no RSU_Antigo do que no RSU_Maduro, confirmando a influência positiva do tempo de aterramento na atividade química do material.

Os valores de R² variaram de 0,96 a 0,99, indicando excelente ajustamento da isoterma de Langmuir aos dados, sendo, como base nisso, capaz de descrever bem o fenômeno de adsorção dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco no RSU_Antigo e RSU_Maduro.

Verifica-se, no Quadro 3, que o coeficiente relacionado com a energia de ligação (K) apresentou, nos RSU's analisados, a seqüência Zn>Cu>Cd>Pb. A capacidade máxima de adsorção (S_m) apresentou, no RSU_Antigo, a seqüência Zn>Pb>Cu>Cd, enquanto no RSU_Maduro, houve inversão entre o Cu e Pb, na seqüência apresentada.

Em soluções mistas, a ordem de adsorção é seguida pela eletronegatividade dos íons e que, nesse caso, é Pb>Cu>Cd>Zn. Todavia, em virtude de diversos fatores, incluindo tipo de adsorbato e condições experimentais (ex.: concentração do metal, pH da solução, eletrólito suporte, força iônica etc.), diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal (MOREIRA, 2004; MATOS e ARRUDA, 2003; SODRÉ et al., 2001; LAMIN et al., 1996; SIQUEIRA, 1988).

Segundo McBride (1994), um dos fatores que explica o comportamento competitivo dos metais é o tipo de interação metal-superfície do solo, sendo a retenção de Zn

e Cd mais dependente de interações eletrostáticas com os sítios de troca da fase sólida e a retenção de Cu e Pb mais dependente de interações covalentes com as estruturas dos minerais.

O cádmio apresentou menor capacidade de adsorção e alto coeficiente relacionado com a energia de ligação. Isto indica que o metal ficou fortemente adsorvido aos RSU's, formando complexos altamente estáveis. Elevados valores de K indicam forte afinidade do íon pelos sítios de retenção do material, o que proporciona como consequência, menor risco de contaminação ambiental, conforme registrado também por Çay et al. (2004), ao concluírem que o Cd é menos adsorvido quando o cobre está presente na solução.

O fato de o zinco apresentar maior capacidade máxima de adsorção nos RSU's pode estar associado à alta concentração deste íons, em relação aos outros íons competidores, no percolado, demonstrando a importância da força iônica no processo de adsorção/dessorção. Al-Degsa et al. (2006), avaliando a remoção de Zn, Pb e Co por um material contendo silicato e carbonato, também obtiveram maior capacidade máxima de adsorção para o Zn.

A isoterma de Langmuir nos RSU's apresentaram duas regiões de adsorção para o zinco, sugerindo que este elemento possa estar ligado aos sítios de adsorção das partículas de duas formas diferentes. Na primeira região, elevados valores de K e baixos valores de S_m, indicam que os RSU's adsorvem quantidade relativamente baixa de zinco, mas a energia que o mantém adsorvido é caracterizada pela formação de complexos altamente estáveis. Na segunda região, baixos valores de K e elevados valores de S_m indicam, conforme Sodré et al (2001), ocorrência de ligações de caráter eletrostático e, ou, força de van der Waals.

Quadro 3. Parâmetros da equação de Langmuir para adsorção de Cu, Pb, Cd e Zn no RSU_Antigo e RSU_Maduro e respectivos coeficientes de determinação (R²)

Metais	RSU Antigo			RSU Maduro		
	K	S	R ²	K	S	R ²
Cu	0,524	0,472	0,99	0,431	0,441	0,99
Pb	0,108	0,514	0,99	0,282	0,326	0,98
Cd	0,279	0,055	0,96	0,299	0,049	0,98
Zn 1ª Região	6,314	1,520	0,99	6,890	1,669	0,97
2ª Região	4,1 x 10 ⁻⁴	15,343	0,99	1,24 x 10 ⁻³	7,148	0,97

Sendo: K = coeficiente relacionado com a energia de ligação (L mg⁻¹) e S_m = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste experimento, conclui-se que:

- A capacidade máxima de adsorção de metais pesados no RSU-Antigo apresentou a seguinte seqüência: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$; no RSU-Maduro a seqüência foi $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$.
- O RSU_Antigo apresentou maior capacidade de retenção dos metais presentes em percolado de aterro sanitário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DEGSA, Y. S. EL-BARGHOOUTHIA, M. I.; ISSAA, A. A. KHRAISHEHB, M. A. e WALKERC, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, n. 40, p. 2645 – 2658, 2006.

CARVALHO, A. L., MATOS, A. T.; HAMAKAWA, P. J. e AZEVEDO, R. F. Produção de percolado por resíduos sólidos urbanos de diferentes idades, na presença de resíduos da construção civil e sob recirculação. **Revista Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v.14, nº 2, p 131-138, 2006.

ÇAY, S.; UYANÝK, A.; ÖZASÝK, A. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 273–280. 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora da USP, 1ª ed., São Paulo, 1981.

D'ALMEIDA, M. L. O. e VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. São Paulo-SP. 2ª ed. IPT/CEMPRE, 2000.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise Química do Solo** (Metodologia). Viçosa: UFV, Impr. Univ., 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29).

GUIDOLINI, J.; BARCELLOS, I.; PUGET, F. P. e HALASZ, M. R. T. Arranjos alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz. **Revista Educação e Tecnologia**. v. 1, nº1, p

GUTIERREZ, K. G. **Remoção de metais pesados de percolado submetido à recirculação em células de resíduo sólido urbano**. Viçosa, 2006. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, 2006.

HE, P. J., XUE, J. F., SHO, L. M. LI, G. J. e LEE, D. J. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill. **Water Research**. v. 37, p. 4038-4044, 2003.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**. V. 33, p.588-595, 2003.

LAMIN, S. S. M.; Jordão, C. P.; Pereira, Brune, W. e Pereira, J. L. Caracterização química e físico-química de resíduos de esterco bovino e avaliação da adsorção competitiva por cádmio e chumbo. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 457 - 463, 1996.

LEAHY, J. G AND SHREVE, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates. **Water Research** Vol. 34, No. 8, pp. 2390 - 2396, 2000

MATOS, G. D e ARRUDA, M. A. Z. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. **Process Biochemistry**, v.39, p.81-88, 2003.

MATTOS, L. V.; JESUS, M. J.; VASCONCELOS, S. M.; BELLATO, C. R.; VENEGAS, V. H. A.; ANDRADE, V. M. Avaliação das Características Físico-Químicas e da Disponibilidade de Fósforo em Composto de Lixo Urbano. In: XIX ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, **Anais**, 2005.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 415p.

MORAES, P. B. **Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida**. Campinas,

SP: UNICAMP, 2004. 146 p Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, 2004.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. Piracicaba, SP: Dissertação (Mestrado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2004, 120 p.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**. V. 23, p. 441-446, 2003.

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; DRAGONI SOBRINHO, G; TONSO, S. e PELEGRINI, R. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos. In.: **III Fórum de Estudos Contábeis**, Faculdades Integradas Claretianas – Rio Claro – SP – Brasil, 2003

SILVA, A.C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto tratado**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SIQUEIRA, R. N. B. **Competição e extração seletiva de íons metálicos associados a ácidos húmicos**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ. 1988. 82p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1988.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E. e COSTA, A. C. S. Utilização de Modelos Físico-Químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p 324-330, 2001.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS et al. (Eds.) **Methods of soil analysis**.: Chemical methods. Madison, 1996. part 3, p. 1011-1020.