

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE BATERIAS ATRAVÉS DA MACRÓFITA AQUÁTICA (*Eichhornia crassipes*)

Vanderlei Abele de Oliveira, Franciele Aní Caovilla Follador,
Christine Nascimento Grabaski, Marlise schoenhals, Gládis Sandi Tosin
e-mail: francaovilla@yahoo.com.br.

UNICS – Universidade Católica do Sudoeste do Pr/ Curso de Química –
Palmas - Pr.

Palavras-chave: Planejamento ambiental, Efluente, aguapé.

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi analisar o efluente e a quantidade de absorção de chumbo pela planta aguapé (*Eichhornia crassipes*), da indústria de baterias – Fundiplac Ltda, situada no município de Paula Freitas, Paraná. A metodologia utilizada foi pesquisa experimental, bibliográfica, qualitativa, explicativa, com embasamento teórico e sucessivas análises da quantidade de chumbo do efluente. Os resultados permitiram concluir que a eficiência da absorção de chumbo e outros metais pesados (Fe, Cu, Zn e Cr) pelo aguapé depende diretamente da relação massa de aguapé úmido (g) por volume de solução (L). Fatores como pH e temperatura não tiveram influência significativa na absorção de chumbo pelo aguapé. Para o tratamento de efluentes contaminados com chumbo a utilização do aguapé é viável nas condições otimizadas.

Introdução

Devido aos avanços da tecnologia eletroquímica na área de produção de baterias, comumente utilizando materiais pesados, como chumbo, cádmio, cobre, zinco, entre outros metais, cresce cada vez mais a preocupação por parte da sociedade pelo uso dos recursos hídricos na fundição e montagem de placas de baterias, e que muitas vezes o efluente utilizado pela indústria, não passa por nenhum processo adequado de despoluição. Normalmente o efluente é lançado diretamente no solo e até mesmo nos rios. A utilização da macrófita aquática (*eichhornia crassipes*) como filtro biológico na remoção de metais pesados, principalmente o chumbo em efluentes industriais foi testada experimentalmente em casa de vegetação. Foram estudadas e otimizadas as seguintes variáveis: a relação (r) massa de 40 a 50 g.L⁻¹, a concentração de chumbo na solução contaminada na qual o aguapé apresentou maior eficiência de despoluição, encontrando-se o valor de 12 horas. Estas variáveis foram definidas para um pH 7 e temperatura 20-25°C, pressão 1 atm. O método foi aplicado a um efluente de indústria de baterias. O pH ácido do efluente foi corrigido para 7. A concentração de chumbo remanescente após a neutralização do efluente foi de 8,65 mg.L⁻¹. A eficiência do tratamento foi em torno de 99% na

remoção de chumbo e outros metais pesados pela ação do aguapé, trabalhando nas condições otimizadas. A pesquisa analisou o efluente e a quantidade de absorção de chumbo pela aguapé (*Eichhornia crassipes*), da indústria de baterias – Fundiplac Ltda, situada no município de Paula Freitas, Paraná. O objetivo foi analisar a quantidade e a capacidade de absorção de chumbo do efluente pela planta aguapé.

Materiais e Métodos

A metodologia utilizada foi experimental, bibliográfica, qualitativa, explicativa, com embasamento teórico e sucessivas análises da quantidade de chumbo do efluente em ênfase.

Coleta das Plantas

A coleta das plantas foi feita seguindo um mesmo padrão (tamanho, idade, número de folhas). Após a coleta lavaram-se as amostras com água de torneira para eliminar resíduos de lodo e outros materiais aderidos às raízes das plantas. Os aguapés foram levados à casa de vegetação e colocados em recipientes de 40 litros com solução nutritiva de Hoagland e Arion na proporção de 1:50, por um período de climatização de 5 dias (LENZI et al., 1994).

Otimização da massa de Aguapé

Para otimizar a massa de aguapé úmido em gramas por volume de solução em litros que seria utilizada para o tratamento do efluente, estudou-se o comportamento da relação massa de aguapé úmido em gramas por volume de solução em litros contaminada com uma solução sintética de nitrato de chumbo. Foram estudadas as relações: $r = 400$ gramas de aguapé úmido/20 litros de solução = 20 g.L^{-1} ; $r = 800$ gramas de aguapé úmido/20 litros de solução = 40 g.L^{-1} ; $r = 1000$ gramas de aguapé úmido/20 litros de solução = 50 g.L^{-1} . A concentração de nitrato de chumbo em cada experimento foi de 10, 15, 30, 60 e 120 mg.L^{-1} , respectivamente (SANTOS e LENZI, 2000). Após a instalação do experimento, o monitoramento e a coleta de amostras de solução contaminada com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foram feitas de 3 em 3 horas nas 12 horas iniciais e as 24, 48 e 72 horas posteriores, anotando em cada coleta de amostra dados como temperatura, pH e oxigênio dissolvido. As amostras de solução contaminada com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foram guardadas em frascos de vidro adicionando-se HNO_3 para a conservação. A quantidade de HNO_3 adicionada seguiu às regras padrões, na proporção de 10 mL de HNO_3 por litro de solução, ou até atingir o $\text{pH} < 2$ (KEITH, 1996). As leituras foram efetuadas diretamente com espectrômetro de absorção atômica, modalidade chama (Varian, Spctra AA 10 Plus). Os resultados encontrados estão na Figura 2, os valores correspondem à fração da concentração de Pb absorvida pelo aguapé, porém, o que foi medido (em triplicata) foi a concentração de chumbo remanescente na solução (SANTOS e LENZI,

2000). Para as amostragens das plantas, um procedimento pré-definido foi seguido: retirou-se o aguapé do recipiente e deixou-se escorrer a água em peneira plástica anexada sobre o vaso. Pesou-se a planta úmida, após a pesagem guardaram-se as plantas em sacos de papel, anotando possíveis sintomas de intoxicação na planta pelo contaminante. As amostras das macrófitas permaneceram em estufas a 60°C por três dias. Depois de secas todas as amostras foram pesadas, trituradas em moinhos de facas. Alíquotas foram digeridas numa solução de HNO₃ concentrado com adição de ácido perclórico (GORSUCH, 1959). Após a digestão nitro-perclórica, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 mL e as leituras efetuadas no espectrômetro de absorção atômica, modalidade chama. Os resultados estão na Figura 3.

Aplicação do Método para Efluentes Industriais

Após a otimização da relação massa de aguapé úmido por volume de solução em litros, o método foi aplicado na despoluição do efluente de uma indústria de baterias, (FUNDIPLAC – Chumbo e Placas Ltda.), localizada na cidade de Paula Freitas - Pr. O efluente foi coletado no tanque antes da saída para a lagoa de descarte. No ato da coleta o efluente apresentava coloração amarelada e pH ácido. No laboratório foi medido seu pH (2,00) e feita uma análise dos principais componentes químicos. A Tabela 1 apresenta o resultado. O efluente foi neutralizado (pH = 7). A medida que a neutralização do efluente ocorria sua coloração escurecia com aparecimento de cristais na solução e quando o efluente atingiu o pH 7 a solução ficou com uma coloração marrom-clara. Depois de aproximadamente uma hora formou-se um precipitado marrom no fundo do recipiente e o sobrenadante ficou incolor. O efluente foi filtrado. Analisou-se o precipitado, cuja abertura foi feita através de digestão nitro-perclórica e as leituras efetuadas no espectrômetro de absorção atômica, modalidade chama. A análise da solução sobrenadante foi efetuada diretamente pelo mesmo método. A Tabela 2 apresenta os resultados da concentração de metais pesados no resíduo e na solução sobrenadante.

Fluxograma da análise das amostras

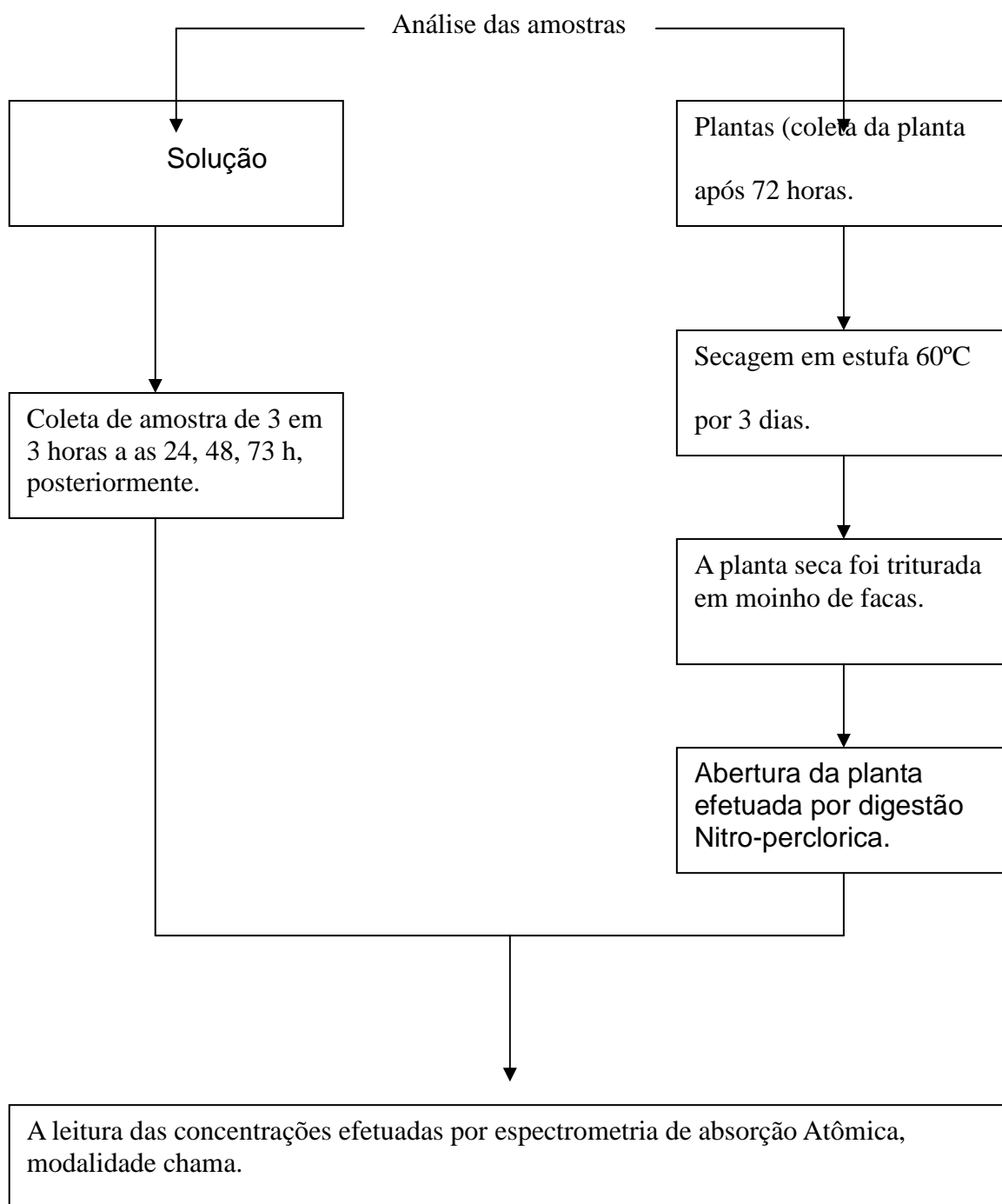


Figura 1 - Análise das amostras da solução e da planta.

Resultados e Discussão

Variáveis Otimizadas

Concentração de Chumbo Absorvido pelo Aguapé

A Figura 2 mostra os resultados da absorção de chumbo pelo aguapé numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ contendo 10, 15, 30, 60 e 120 mg.L^{-1} , respectivamente. Pela Figura 2, nota-se que as relações 5 e 10 gramas de aguapé úmido por volume de solução em litros, não são eficientes, pois as plantas começam a se saturar em torno de 8 e 12 mg.L^{-1} de chumbo, respectivamente. A relação 20 gramas de aguapé úmido por volume de solução em litros, também não apresenta um rendimento significativo, tendo seu ponto de saturação em torno de 26 mg.L^{-1} de chumbo. As relações que apresentam melhores resultados são as relações entre 40 e 50 gramas de aguapé úmido por volume de solução em litros. Também nota-se que os resultados das duas relações são praticamente equivalentes até 30 mg.L^{-1} de chumbo, após essa concentração a relação 50 apresenta melhores resultados. O ponto de saturação das plantas, para as relações 40 e 50 gramas de aguapé úmido por volume de solução em litros, está em torno de 36 e 47 mg.L^{-1} de chumbo, respectivamente.

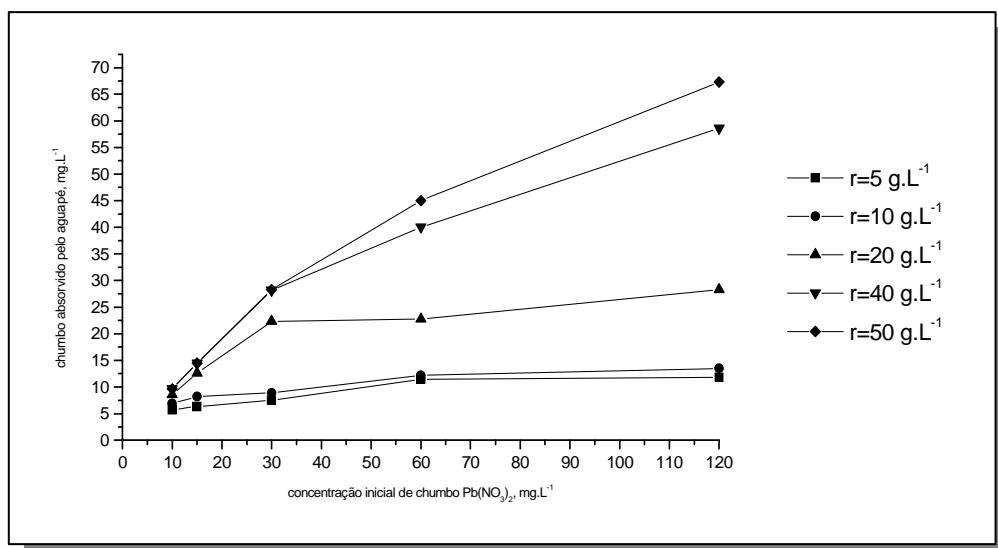


Figura 2 - Absorção de chumbo pelo aguapé após 12 horas, em diferentes concentrações.

Mukherjee (1995), estudando a absorção de chumbo pelo aguapé, na faixa de 0,5-10 mg.L^{-1} de contaminante, obteve em seus resultados 85-92% de remoção de chumbo para um tempo de retenção de 10 dias e pH entre 7 e 7,5. Akcin *et al.* (1994), estudando a absorção de chumbo pelo aguapé na faixa de 1-128 ppm, observaram que a remoção de chumbo pelo aguapé diminuía a medida que a concentração de chumbo aumenta, principalmente na faixa acima de 45 ppm. A Tabela 1 mostra os resultados da constituição química do efluente (pH 2,72) coletado na indústria antes do tanque de descarga. Pela Tabela 2, podemos notar que após a correção do pH em laboratório para 7, a concentração do chumbo no efluente continua alta, para o mesmo ser descartado num corpo d'água. Segundo a Resolução nº 20 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) de 18.06.1986, Artigo 21,

“os efluentes de qualquer fonte poluidora poderão ser lançados direta, ou indiretamente, nos corpos de água desde que entre os diversos parâmetros tenham: a) pH entre 5-9 e b) chumbo 0,5 mg.L⁻¹, no máximo (FARIAS e LIMA, 1991). Desta forma, pela Tabela 2, o efluente não pode ser descartado sem o prévio tratamento, pois apresenta pH abaixo e concentração de Pb acima dos valores permitidos, respectivamente.

Tabela 1 - Constituição química do efluente (pH 2,00) Média de 3 determinações.

Elemento químico	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Elemento químico	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)
Ferro	33,69±0,10	Arsênio	4,26±0,89
Cobre	0,525±0,22	Selênio	6,42±0,55
Zinco	1,200±0,15	Prata	0,105±0,32
Manganês	1.021±0,03	Cromo	5,65±0,89
Magnésio	3,11±0,15	Cádmio	0,131±0,65
Potássio	9,29±0,36	Mercurio	não detectado
Cálcio	8,72±0,22	pH	2,95±0,25
Sódio	702,41±0,45	Chumbo	15,44±0,09

Tabela 2 - Concentração de metais pesados no efluente (pH 7). Média de 3 determinações.

Elemento químico	Concentração (µg.mL) (sobrenadante)	Concentração (µg.mL) (resíduo)
Ferro	9,32±0,07	23,37±0,94
Cobre	0,30±0,12	0,91±0,36
Zinco	1,114±0,36	0,021±0,51
Cromo	0,021±0,45	4,12±0,25
Chumbo	8,65±0,87	6,09±0,08

pH

Pelos resultados da Figura 3, observa-se que não houve praticamente uma variação significativa do pH na solução, onde o pH em todos os experimentos, ficou na faixa entre 6 e 7. Diversos autores estudaram a ação da temperatura e do pH no crescimento das plantas, contudo, os parâmetros apresentados têm uma ampla faixa na qual o comportamento tem sido satisfatório (LEE & HARDY, 1987; RAY & WHITE, 1976). JAMIL *et al.* (1987), cita o pH entre 6 e 7 como faixa ótima para o crescimento e temperatura variando entre 25 a 35 °C. Contudo, em condições ambientais aproximadas de nutrição, a macrófita pode sobreviver numa faixa de pH variando de 4,4 a 9,9.

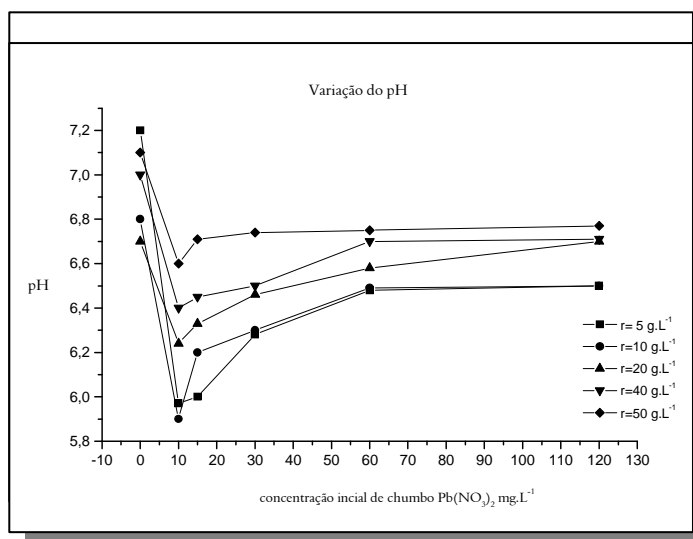


Figura 3 - Variação do pH após 72 horas.

Absorção de metais pesados do efluente pelo aguapé

O efluente neutralizado foi colocado em um recipiente de 40 litros. Em torno de 40 a 50 gramas de aguapé úmido por volume de solução foi utilizado para o tratamento do efluente. A Figura 4 mostra o resultado da absorção de metais pesados pelo aguapé do efluente da indústria de baterias automotivas.

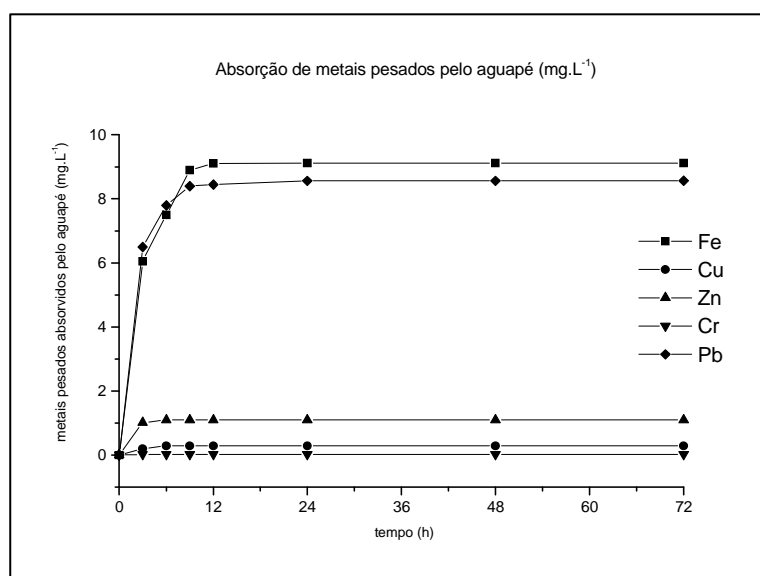


Figura 4 - Absorção de Pb, Fe, Cu, Zn e Cr pelo aguapé mg.L⁻¹.

Analisando a Figura 4, podemos notar que em torno de 12 horas praticamente 85% dos metais pesados do efluente foram absorvidos pelo aguapé. Para o chumbo que é o principal poluente de uma indústria de

baterias automotivas, notamos que o aguapé tem uma eficiência significativa, absorvendo praticamente 95% do chumbo do efluente após 9 horas. Também nota-se que a presença de Fe, Cu e Cr não influenciou significativamente a absorção do chumbo pela planta. Diversas são as pesquisas para obter-se dados quanto ao comportamento da macrófita para grupos de elementos ou um único elemento poluente dos chamados metais pesados (BLAKE *et al.*, 1987; FAJARDO, 1985). Outras pesquisas efetuadas por DELGADO *et al.* (1993) mostraram que o aguapé é eficiente na absorção de chumbo, mesmo na presença de outros metais pesados, principalmente de Zn, Cr, Cd e Fe. LEE e HARDY (1987) concentraram seus estudos na remoção de cobre, relacionando como parâmetros o pH, concentração de metais, presença de complexos, massa da raiz, volume da solução. Os resultados demonstraram uma habilidade muito grande da planta em remover o íon cobre. Quanto à presença de complexos, os resultados indicam que somente o cobre livre é removido da solução. Quanto a presença de outros íons no caso Cd^{2+} e Hg^{2+} , a planta apresentou o mesmo comportamento, removendo todos os íons. JAMIL *et al.* (1987), estudando misturas de soluções Cu-Fe (pH 2,7), Cu-Cd (pH 5,9), Cu-Zn (pH 3,1) e Cd-Cr (pH 5,2) concluíram que a remoção desses metais através da absorção pelo aguapé pode ser duplamente vantajosa. Além de reter esses metais ocorre uma eventual neutralização da solução.

Sintomas de Intoxicação das Plantas

Através da espectroscopia fotoacústica, SAUMEN e GUNALE (1989), detectaram os efeitos do chumbo no metabolismo do aguapé, afetando principalmente a atividade de muitas enzimas que tem papel fundamental no metabolismo celular e na biossíntese de alguns compostos importantes como a clorofila. No experimento o primeiro sinal de intoxicação das plantas foi observado quando as folhas começaram a amarelar (20 dias) e com o passar do tempo adquiriram uma tonalidade escura como se secassem, isto é, clorose evoluindo para necrose (LENZI *et al.*, 1994). As plantas que não foram contaminadas com chumbo (testemunho) começaram a apresentar esses sintomas a partir de 30 dias, talvez pela falta de nutrientes. CHINDHADE *et al.* (1981), usaram altas concentrações de chumbo para avaliar o efeito nas plantas num período de 72 h. Os resultados mostraram que mesmo a planta absorvendo altas concentrações de chumbo, a planta não sofreu nenhum efeito adverso nesse período.

Planta Piloto para Tratamento de Efluentes

Pelos dados obtidos, podemos propor um modelo genérico para o tratamento do efluente de uma indústria de baterias automotivas. A Figura 5 mostra o fluxograma do processo de tratamento de efluentes de indústria de baterias utilizando o aguapé. O tratamento consta de um tanque para neutralização do efluente, um decantador para separação dos flocos formados durante a neutralização do efluente, a lagoa contendo os aguapés.



Figura 5 - Fluxograma de tratamento de efluentes de baterias.

O dimensionamento do decantador para efluentes de fácil sedimentação e que não sejam em fluxo contínuo, isto é, o decantador opere em sistema de batelada, usa-se um decantador do tipo clássico ou convencional, que recebe o efluente já floculado e que apenas processa a sedimentação (GOMIDE, 1980). Não existe uma forma padronizada ou uma disposição mais eficiente. A tendência moderna é conservar o decantador tão simples e pequeno quanto possível para reduzir custos na indústria. O decantador cônico é um desses modelos, pois é de fácil operação (PERRY, 1980). O dimensionamento da lagoa, segundo GABARDO (1987), deve ter uma profundidade em torno de 0,50 a 0,70 m, para se obter grande eficiência no tratamento de efluentes utilizando aguapé.

Conclusão

Pelos resultados obtidos conclui-se que a eficiência da absorção de chumbo e outros metais pesados (Fe, Cu, Zn e Cr) pelo aguapé depende diretamente da relação massa de aguapé úmido (g) por volume de solução (L). As relações 40 e 50 gramas de aguapé úmido por volume de solução foram as relações mais eficientes, e tiveram resultados equivalentes em efluentes contendo até 30 mg.L^{-1} de contaminante. Fatores como pH e temperatura, nos respectivos intervalos de valores analisados, não tiveram influencia significativa na absorção de chumbo pelo aguapé. Para o tratamento de efluentes, contaminados com chumbo de pequenas e médias indústrias que fabricam baterias automotivas, a utilização do aguapé é viável nas condições otimizadas.

Referências

Blake, G.; Kaigate, B.; Fourcy, A.; Boutin, C., Incorporation of cadmium by water hyacinth. Wat. SC. Tech., 1987, v.19, n.10, 123-128.

Chindrade, V.K.; Joglekar; Broraskar, V.N.; Gunale, V.R. Estemation of bioacrimulation of lead in the aquatic plants using 14 mev neutron activation analysis. *Rodiochem. Radional Lett.*, 1980, v.3,192-194.

Delgado, M.; Bigeriego,M.;Guardiola,E. Uptake of Zn, Cr and Cd by water hyacinth. *Wat.Res.*, 1993, v.27, n.2, 269-272.

Farias, G.L.; LIMA, M.C. *Coletânea de legislações ambiental federal e estadual*. 2 ed. Curitiba-PR: Imprensa Oficial do Estado do Paraná, 1991, 321-337.

Fajardo, C.A . G. Remoción de mateles de águas residuales industriales. *Colômbia*, 1985, v.14, 1-2.

Gabardo, M.T. *Utilização de aguapé no tratamento de esgotos (relatório surema)*. Curitiba, Abril de 1987.

Gomide, R. Operações unitárias. São Paulo: Edição do Autor, 1980, v.3, 192-194.

Gorsuch, T.T. Radiochemical investigations on the tecovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. *Analyst*, 1959, v.84,135-142.

Jamil, K.; Madhavendra, S.S.; Jamil, H.Z.; Rao,P.V.R. Studies on wather by acinth as a biological filthe for treating contaminants from agricultural wastes an industrial efluents. *J. Environ, Sci. Health*, 1987, v.322, n.1,103-112.

Keith, L.H. Compilation of EPA´S. Sampling and analyses methods. 2 ed. New York: CRC Paess. Inc. 1996, 1064-1065.

Lee, T.A. & Hardy,; J.K. Copper uptake by the water hyancinth. *J.Environ. Sci. Health*, 1987, v. A22, n.2,141-160.

Lenzi, E.; Luchese, E.B.; Lima, S.B. Otimização da utilização da Eichhornia crassipes – aguapé na despoluição de soluções contaminadas com cromo. *Arq.Biol.Tecnol.*, setembro 1994, v.37, n.3, 603-609.

Mukherjee, S.; Mondal, G.C. Removal of lead by water hyacinth. *Indian. J. Chem Technol.*, 1995, v.2, n.2, 59-62.

Perry, R.H.; Chilton, C.H. *Manual de engenharia química*. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

Ray, S.; White, W. Selected aquatic plants as indicator species for heavy metal poblution. *J. Environ. Sci. Health*, 1976, v.A11(12), 717-725.

Santos, M.C.; LENZI, E. The use of aquatic macrophytes (Eichhornia crassipes) as a biological filter in the treatment of lead contaminated efluents. *Environ Technol*. 2000, v.21, 615-622.

Saumen Pal, P.B.V.; GUNALE, V.R. Rapid effects of lead on water hyacinth (Eichhornia crassipopes solms) plants following single exposure detected by photoacoustic spectroscopy. *Current Science*. october de 1989, v..58, n.19,1096-1098.