

# PAINEL 16

## Captação de Metais Pesados por Biomassas Imobilizadas

**Márcia Regina Daniel da Silva**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Márcia Monteiro Machado Gonçalves**

Orientadora, Eng. Química, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

Metais pesados tais como cádmio, cobre e zinco, aparecem como contaminantes em águas residuais de diversos tipos de indústrias (1). Esses metais são despejados em pequenas quantidades no meio ambiente, podendo ser acumulados através da cadeia alimentar e, portanto, causar danos à saúde humana, aos animais e ao ambiente (2, 3).

Os processos convencionais para a remoção de metais pesados de efluentes industriais são usualmente caros e parcialmente eficientes se a concentração de metais dissolvidos encontra-se na faixa de 1 a 100 mg/L. Nesse contexto, a introdução de biotecnologias torna-se atraente por combinar custo baixo com o desenvolvimento de um processo de reduzida agressão ambiental (4). Sendo assim, um processo alternativo que vem sendo estudado recentemente é a utilização de biomassas na remoção de alguns metais.

As tecnologias para remoção de metais, baseadas em biomassas selecionadas, tornam-se viáveis, visto que as biomassas podem apresentar as seguintes características: alta seletividade; elevada taxa de bioadsorção de metais; produção

de baixo custo e capacidade para regeneração, o que possibilita sua reutilização com a recuperação do metal captado. Sendo assim, essas tecnologias podem representar uma alternativa ou, preferencialmente, um complemento para os métodos convencionais de remoção e recuperação de metais (1).

Pesquisas realizadas por Costa *et al.* (6) demonstraram que a alga parda *Sargassum* sp., abundante no litoral nordestino brasileiro, possui uma boa capacidade de captação de metais pesados de soluções aquosas (em torno de 100 mg de cádmio/g de biomassa). Esse valor é superior ao alcançado por Holan *et al.* (7) com o emprego de resinas sintéticas. No entanto, a alga nativa possui uma estrutura frágil tornando limitada a sua aplicação em processos de tratamento de efluentes, devido à sua propensão ao arraste e à desintegração.

Estudos vêm sendo realizados para melhorar a estabilidade e as propriedades mecânicas de biopolímeros presentes em diversos tipos de biomassas (7). A escolha do método de imobilização por auto-agregação é uma boa alternativa. Esse método tem como objetivo modificar a própria molécula constitutiva do biopolímero, visando melhorar as características físico-químicas do material. A idéia é promover ligações cruzadas na estrutura da molécula através do seu tratamento com um agente químico apropriado (8).

Segundo Tager (9), ligações cruzadas podem ser definidas como reações com formação de ligações entre macromoléculas, resultando em polímeros com estrutura tridimensional reticulada. A formação de retículos, devido às ligações cruzadas, "amarra" as cadeias impedindo seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero insolúvel (10).

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo melhorar a estabilidade e as propriedades mecânicas da alga *Sargassum* sp. submetida a tratamentos químicos com agentes indutores de ligações cruzadas (formaldeído e glutaraldeído). Após cada tratamento, a biomassa foi testada com soluções de cádmio, cobre e zinco para avaliar as possíveis modificações em sua capacidade de carga.

## 3. METODOLOGIA

### Preparo da Biomassa.

A biomassa utilizada foi a alga parda *Sargassum* sp., coletada no litoral nordestino brasileiro. A alga foi lavada com água deionizada e seca em estufa a 50°C, durante 24 h. Em seguida, a biomassa foi peneirada, e as partículas na faixa granulométrica entre 0,83 e 0,59 mm foram selecionadas para realização dos experimentos.

### Tratamento Químico com Formaldeído.

O tratamento foi conduzido com a biomassa seca à qual adicionou-se formaldeído (37% v/v) de forma que houvesse apenas um umedecimento da mesma, e que a reação se processasse parcialmente a seco. A biomassa tratada foi colocada em estufa à 50°C, durante 1h, para acelerar a reação. Em seguida, o material foi lavado com água deionizada, HCl 0,1N, NaOH 0,1N, e novamente com água deionizada, até gerar uma água de lavagem com pH neutro. Posteriormente, foi realizada uma nova secagem do material em estufa a 50°C durante 24h.

### Tratamento Químico com Glutaraldeído

Adicionou-se à biomassa seca, a metade da quantidade molar de glutaraldeído (assumindo a composição da alga como 100% de glicose) em HCl 0,1N. A biomassa tratada foi então colocada em repouso à temperatura ambiente, durante 3 dias. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água deionizada, solução 0,5% p/v de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e novamente com água

deionizada, até gerar uma água de lavagem com pH neutro. Posteriormente, foi realizada a secagem do material tratado em estufa a 80°C, durante 12h.

### Ensaio de Adsorção

As soluções sintéticas de cádmio, cobre e zinco, nas concentrações de 10, 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L, foram preparadas pela dissolução dos respectivos sais (3 CdSO<sub>4</sub>.8 H<sub>2</sub>O; CuSO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O e ZnSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O) em água deionizada. Os ensaios foram conduzidos em frascos contendo 0,1 g de biomassa e 100 ml de solução sintética contendo os respectivos metais, acondicionados em *shaker* por 15 h, à temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados em duplicata com a biomassa nativa, tratada com formaldeído e tratada com glutaraldeído. A remoção de metal (*q*) para a construção das isotermas de adsorção foi determinada pela equação abaixo:

$$q = V(C_i - C_f)/1000M$$

onde:

*q* remoção de metal (mg metal/g de biomassa);

V volume de solução contida nos frascos (mL);

*C<sub>i</sub>* concentração inicial de metal em solução (mg);

*C<sub>f</sub>* concentração final de metal em solução (mg);

M massa de algas (g).

As determinações dos metais em solução foram realizadas por espectrometria de absorção atômica.

## 4. RESULTADOS OBTIDOS

Os ensaios remoção de metal em solução foram realizados separadamente para cada metal, comparando-se o emprego da

biomassa nativa, tratada com glutaraldeído e tratada com formaldeído. A análise dos resultados foi realizada com base nas isotermas de adsorção que estão apresentadas nas figuras a seguir.

#### Isotermas de Adsorção de Cádmio

As isotermas de captação de cádmio pela *Sargassum* sp. nativa e "imobilizada" pelo tratamento com formaldeído e glutaraldeído estão apresentadas na Figura 1.

A análise da Figura 1 revela que a alga *Sargassum* sp. apresentou remoção de cádmio em torno de 90 mg de metal/g de biomassa, quando se encontrava na forma nativa, demonstrando ser um bom biosorvente para cádmio. Porém, quando submetida aos tratamentos químicos com glutaraldeído ou formaldeído, a biomassa perdeu parte dos sítios de captação de metal, obtendo-se então remoções de cádmio inferiores às da alga nativa.

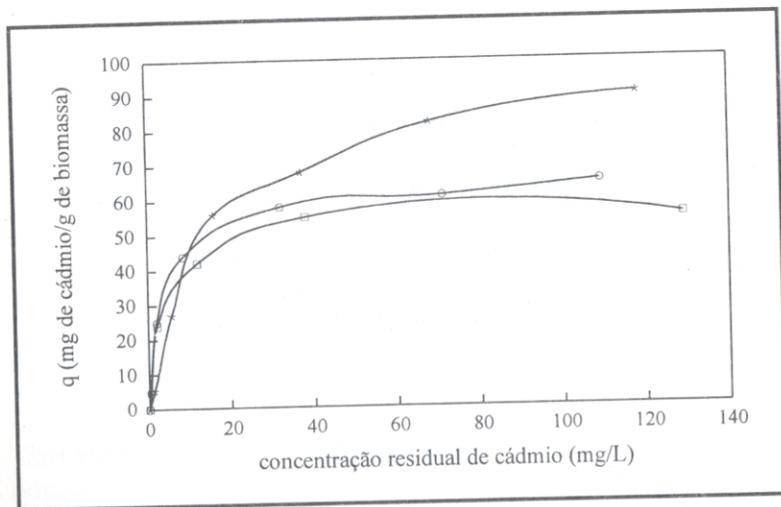


Figura 1 - Isotermas de adsorção de cádmio, a 29°C, pela *Sargassum* sp. nativa (\*) e tratada com formaldeído (□) e glutaraldeído (o).

As isotermas da alga tratada com formaldeído e glutaraldeído (Figura 1) foram bem semelhantes, sendo os resultados obtidos com o emprego do glutaraldeído ligeiramente melhores. Em média, as remoções obtidas ficaram em torno de 60 mg de cádmio/g biomassa. Contudo, esse resultado é superior ao obtido por Holan *et al.* (7), com emprego de resinas sintéticas Amberlite IRA-400 e Duolite GT-73 (50 mg de cádmio/g de resina). Adicionalmente, obteve-se uma melhora aparente na resistência mecânica e na estabilidade física da alga *Sargassum* sp..

#### Isotermas de Adsorção de Cobre

As isotermas de remoção de cobre pela *Sargassum* sp. nativa e tratada com formaldeído e glutaraldeído estão expostas na Figura 2.

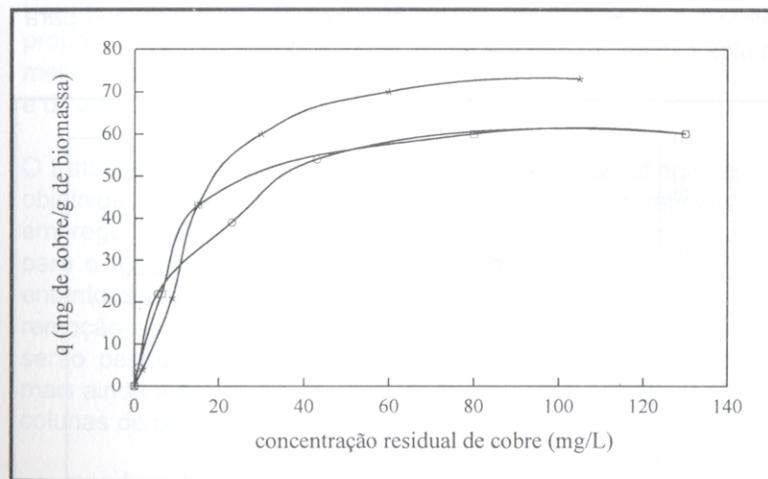


Figura 2 - Isotermas de adsorção de cobre, a 29°C, pela *Sargassum* sp. nativa (\*) e tratada com formaldeído (□) e glutaraldeído (o).

A análise da Figura 2 revela que a alga *Sargassum* sp. também é um bom biosorvente para cobre. As remoções obtidas

empregando-se a biomassa na forma nativa, foram superiores a 70 mg de metal/g de alga. De forma análoga à anterior, houve perdas de alguns sítios de captação de metal durante o tratamento químico. De qualquer forma, as isotermas da alga tratada com glutaraldeído e com formaldeído foram bem semelhantes, obtendo-se remoções, em média, de 60 mg de metal/g de biomassa. Novamente, houve uma melhora aparente da resistência física e mecânica da alga *Sargassum* sp.

#### Isotermas de Adsorção de Zinco

As isotermas de captação de zinco pela *Sargassum* sp. nativa e "imobilizada" pelo tratamento com formaldeído e glutaraldeído estão apresentadas na Figura 3.

Na Figura 3 verificar-se que remoções superiores a 50 mg de zinco/g de biomassa foram obtidas com o emprego da alga *Sargassum* sp. nativa. Novamente, os sítios de captação da alga tratada com formaldeído e com glutaraldeído foram afetados, levando a remoções inferiores àquela observada para a alga nativa.

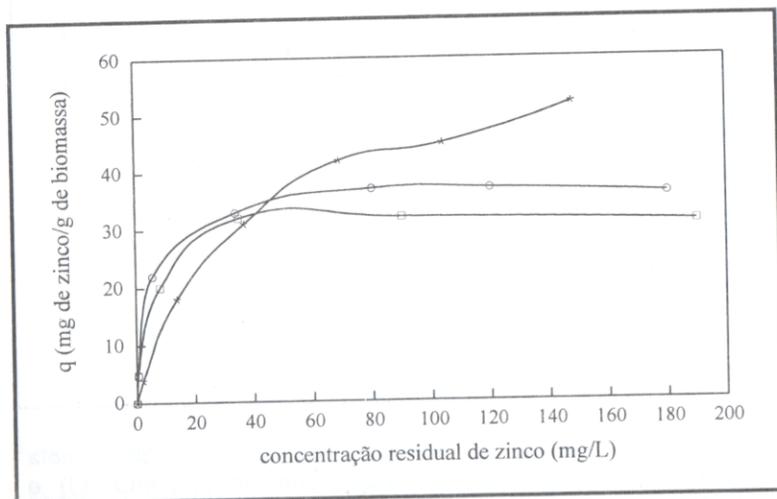


Figura 3 - Isotermas de adsorção de zinco, a 29°C, pela *Sargassum* sp. nativa (\*) e tratada com formaldeído (□) e glutaraldeído (o).

Observa-se também na Figura 3 que os resultados de remoção empregando-se a biomassa tratada com glutaraldeído (em torno de 36 mg de zinco/g de biomassa) foram ligeiramente superiores aos obtidos com emprego da alga tratada com formaldeído. Adicionalmente, foram obtidas melhoras aparentes na resistência física e mecânica da alga.

## 5. CONCLUSÕES

A alga parda *Sargassum* sp. apresentou uma boa captação de cádmio, cobre e zinco em solução quando tratada com agentes promotores de ligações cruzadas.

A alga "imobilizada" com glutaraldeído apresentou resultados ligeiramente melhores quando comparados ao emprego do formaldeído como agente indutor de ligações cruzadas. Nos dois casos, houve perda de alguns sítios de captação de metal. Porém, houve uma melhora aparente na estabilidade e nas propriedades mecânicas da biomassa. Em média, foram obtidos melhores resultados na remoção do cobre, seguido do cádmio e do zinco (Cu > Cd > Zn).

O tratamento utilizado mostrou-se bastante eficaz, atingindo os objetivos desejados e permitindo ampliar o potencial de emprego da biomassa em estudo, como tecnologia alternativa para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. No entanto, seria interessante não perder capacidade de carga de remoção com o tratamento. Com esse objetivo, novos agentes serão pesquisados em estudos posteriores, visando viabilizar mais ainda a aplicação da alga em tratamentos de efluentes em colunas de percolação.

## BIBLIOGRAFIA

1. MESQUITA, L. M. S. *Biossorção de cádmio por duas linhagens de Micrococcus luteus*. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 1993. 100p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos).
2. HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1001-1009, 1994.
3. VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.*, v.11, p.235-250, 1995.
4. COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. *Utilização de biomassas no tratamento de efluentes contendo metais pesados*. In: ANAIS DO XVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, vol.II, 1995, Rio de Janeiro, RJ.
5. LEUSCH, A., *et al.* Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.62, p.279-288, 1995.
6. COSTA, A. C. A. *et al.* *Metabolically mediated cadmium uptake and cadmium biosorption*. In: FIRST LABS LATIN AMERICAN BIODETERIORATION SYMPOSIUM, 1992, Campos do Jordão, SP.
7. HOLAN, Z. R., *et al.* Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.41, p.819-825, 1993.
8. LOPES, J. R. H. *Fermentação alcoólica com células de leveduras imobilizadas em gel de poliácridamida*. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 1987. 137p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos).
9. TAGER, A. *Physical Chemistry of Polymers*. 2ª edition. Moscow: Mir Publishers, 1978. (chapter 3).
10. MANO, E. B. *Introdução a Polímeros*. SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 1985. 120p. (capítulo 8).

# PAINEL 17

## *Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas*

**Carlos Fernando Ferreira de Araújo**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

**Vicente Paulo de Souza**  
Orientadora, Eng. Químico, M.Sc.

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais gerados pelas drenagens ácidas das atividades de mineração (mina a céu aberto ou subterrânea, bacia de rejeitos, pilhas do estéril e estocagem do minério), tem-se constituído nos últimos anos em uma questão bastante séria e vêm requerendo a união de esforços de empreendedores, centros de pesquisa, universidades, governos, população adjacente e entidades ambientalistas em todo mundo(1). As minerações que operam com minerais sulfetados ou quando estes se encontram disseminados na rocha encaixante, são os casos que merecem atenção especial, pois sob condições apropriadas, os sulfetos podem reagir com o oxigênio e a água, produzindo ácido sulfúrico, bem como espécies dissolvidas. A reação de oxidação é natural, e envolve fatores químicos e biológicos. O ácido assim formado geralmente cria condições hostis ao meio ambiente, impedindo o estabelecimento e crescimento da vegetação, resultando em