

9. LUZ, A.B. Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP. São Paulo, 1995.
10. POSSA, M.V. & SILVA, J.P. Ensaio de beneficiamento em amostras de caulim da Empresa de Caulim Ltda. RT-10/95 - CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1995.

# PAINEL 19

## *Emprego de Biorreatores de Leito Fixo para Acumulação de Metais Pesados*

**João Tornovsky**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Antonio Carlos Augusto da Costa**

Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

## **DESTAQUE**

### **1. INTRODUÇÃO**

O avanço tecnológico dos últimos dois séculos e a busca incessante por novos materiais trouxeram para os dias de hoje um sério problema, a contaminação por metais pesados. Esses metais (cádmio, zinco, cobre, mercúrio e chumbo) têm sido responsáveis por grandes danos à população. O cobre tem sido alvo de grande preocupação devido à sua aplicação extensiva e à detecção de concentrações crescentes desse metal no meio ambiente (1). Suas aplicações estão em toda parte, inclusive em tubulações de água doméstica. Os danos à saúde podem ser graves, podendo ocorrer distúrbios e danos renais, hepáticos e desordens no sistema nervoso central, entre outros (2).

As atividades minero-metalúrgicas são responsáveis por danos ao meio ambiente devido à emissão de efluentes com concentrações de metais acima das permitidas para o descarte de tais agentes. Acidentes de maiores proporções, envolvendo a dispersão de metais pesados podem também ocorrer, tal como o recente derramamento de efluente contaminado com



cádmio e zinco iônico na baía de Sepetiba/RJ. As técnicas convencionais empregadas para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados não oferecem soluções, a um custo e eficiência razoáveis, que permitam o descarte seguro dos rejeitos (3).

Diversos tipos de biomassas vêm sendo testadas nos últimos anos quanto a sua capacidade de reter metais (4, 5). Os mecanismos da adsorção, especialmente, tem sido fortemente estudados a fim de obterem-se respostas para os fenômenos ainda não totalmente explicados na biossorção de metais pesados. Citam-se como possíveis mecanismos de biossorção a troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas, microprecipitação e nucleação (1, 6). Um dos requisitos básicos para a utilização de biomassas como biossorbentes industriais é a sua capacidade de suportar ciclos sucessivos de biossorção/dessorção (1). Algumas espécies de macroalgas têm demonstrado especial capacidade em captar íons de cobre, cádmio e zinco a baixas concentrações (1, 3, 6). Pesquisas recentes relatam o potencial emprego de biomassas de *Sargassum sp.* e *Padina sp.* em ciclos sucessivos de captura/eluição de  $Cd^{++}$  sem perdas significativas na eficiência de captura (4). Da literatura, a *Sargassum sp.* apresentou capacidades de carga superiores a um carvão ativado, superando, inclusive, a performance de algumas resinas de troca iônica comumente utilizadas (5, 6). Somando-se a esses dados o baixo custo de comercialização da biomassa seca torna-se indiscutível o uso potencial dessa alga para tratamento de efluentes contendo metais pesados.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho objetiva avaliar a operação de uma série de biorreatores de leito fixo, para a captura de cobre iônico, empregando-se a alga parda *Sargassum sp.* (*Phaeophyta*, *Sargassaceae*) como biomassa adsorvente.

## 3. METODOLOGIA

Nos experimentos de biossorção, utilizou-se um sistema composto de quatro colunas dispostas em série, preenchidas com 70,0 g de biomassa seca de *Sargassum sp.*, cada. As colunas de acrílico tinham 7,0 cm de diâmetro e 40,0 cm de altura.

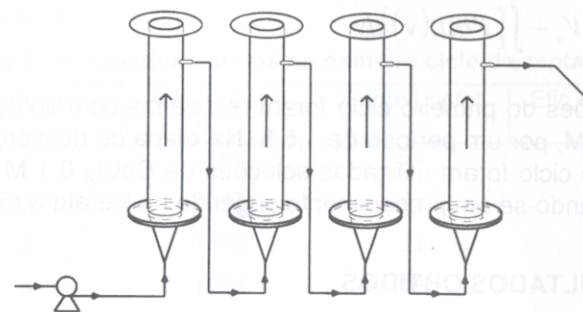


Figura 1 - Esquema experimental.

Nas etapas de biossorção o sistema em série era alimentado em fluxo ascendente a partir da primeira coluna. Como efluente sintético foi utilizada uma solução de  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  dissolvido em água, numa concentração de 7.5 mg de  $Cu^{++}$  / L. A água foi avaliada quanto à presença de ferro e zinco, não sendo esses detectados em níveis elevados. O pH de entrada do efluente manteve-se em torno de 5.5, encontrando-se o cobre na sua forma iônica (4, 7). Utilizou-se uma bomba peristáltica Cole Parmer® equipada com mangueiras Masterflex® mantendo-se a vazão constante em 50 mL/min o que corresponde a um tempo de residência de 20 minutos por coluna (volume útil de leito igual a 1000 mL). As amostras eram retiradas, periodicamente, do topo de cada coluna e enviadas para análise química para determinação da concentração residual de cobre (Espectrômetro de Emissão em Plasma, Perkin Elmer, Modelo 2000). As etapas de biossorção foram interrompidas assim que se constatou a saturação da coluna 4.



Os resultados da fase de captação contínua foram ajustados matematicamente pelo programa Grapher for Windows 1.09, resultando em curvas polinomiais representativas do processo. A partir das equações geradas foi possível determinar por integração matemática a massa de metal captada. [Equação 1:  $m$ =massa captada;  $C_i$ =conc. de entrada;  $V_s$ =volume processado até a saturação da coluna]

$$m = C_i * V_s - \int_0^{V_s} [Poli.(v)] dv \quad [1]$$

As eluições do primeiro ciclo foram realizadas com solução de HCl 0,1 M, por um período de 1,5 h. Na etapa de dessorção do segundo ciclo foram utilizadas soluções de  $CaCl_2$  0.1 M (pH < 3) baseando-se em procedimento sugerido na literatura (3, 8).

#### 4. RESULTADOS OBTIDOS

As curvas de captação de cobre no primeiro ciclo estão representadas na Figura 2.

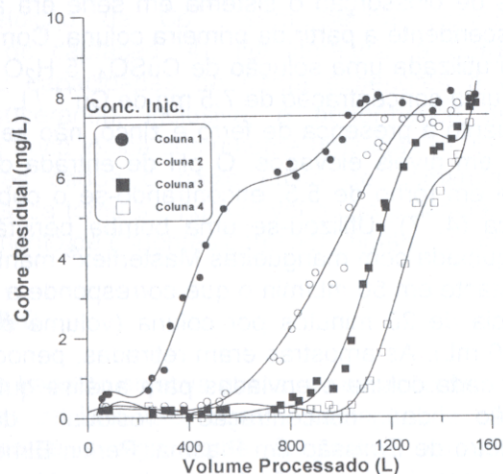


Figura 2 - Primeiro ciclo de captação

Na Figura 2 observa-se que as curvas apresentadas mostraram um gradiente de saturação crescente da primeira para a quarta coluna. Essa situação deve-se ao fato de que a segunda coluna recebe um efluente já parcialmente tratado e, conseqüentemente, mais diluído, sendo esse comportamento reproduzido e intensificado nas demais colunas. Na Tabela 1, são apresentadas as massas de cobre captadas (em mg), a carga da biomassa (em mg de Cu/g de biomassa) e a eficiência do sistema.

Tabela 1 - Resultados obtidos no primeiro ciclo da captação

Coluna	Massa Capt. (mg)	Carga (mg/g)	Efic. Total (%)
1	3757	54	32
2	3042	43	59
3	1476	21	71
4	1226	18	82
Total	9501		

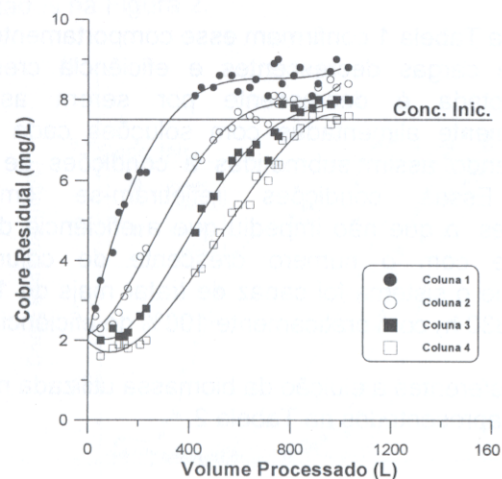
Os dados da Tabela 1 confirmam esse comportamento: massas captadas e cargas decrescentes e eficiência crescente. A massa captada é decrescente por serem as colunas seqüencialmente alimentadas com soluções cada vez mais diluídas, sendo assim submetidas a condições de equilíbrio distintas. Essas condições refletiram-se em cargas decrescentes, o que não impediu que a eficiência do sistema aumentasse com o número crescente de colunas. Vale ressaltar que o sistema foi capaz de tratar mais de 1.000 L de efluente (~330 h) com praticamente 100% de eficiência.

Os dados referentes à eluição da biomassa utilizada no primeiro ciclo estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Resultados da eluição de Cu<sup>2+</sup> do primeiro ciclo.**

Coluna	Massa Eluída (mg)	Eficiência (%)
1	2191	58
2	1893	62
3	1557	100
4	1162	95
Total	6803	

Os resultados indicam que a eluição foi parcialmente eficiente para as colunas 1 e 2. No entanto, para as colunas 3 e 4 ela foi completa. As colunas 1 e 2 necessitariam de ciclos adicionais de eluição a fim de se obter a completa remoção do metal, isto por que nestas colunas foi observado uma maior carga do metal. A fim de evitar danos estruturais excessivos às biomassas, tais eluições adicionais não foram efetivadas, procedendo-se ao segundo ciclo de captação com a biomassa parcialmente carregada (Figura 3).



**Figura 3 - Segundo ciclo de captação**

Pela observação das curvas, nota-se que os perfis de captação do cobre foram distintos dos observados no primeiro ciclo.

Pelos perfis das curvas de captação, pode-se prever que a captação do cobre deve ter sido menos pronunciada, em função do pré-carregamento da biomassa não totalmente eluída (Tabela 3).

**Tabela 3 - Resultados obtidos no segundo ciclo de captação**

Coluna	Massa Capt. (mg)	Carga (mg/g)	Eficiência (%)
1	690	10	6
2	860	13	14
3	749	11	20
4	695	10	26
Total	2995		

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos quando da eluição do cobre captado no segundo ciclo, desta vez com o emprego de CaCl<sub>2</sub>. Os resultados indicam uma eficiência de eluição decrescente, compatível com as massas captadas nesse ciclo.

**Tabela 4 - Resultados da eluição de Cu<sup>2+</sup> do segundo ciclo**

Coluna	Massa Eluída (mg)	Eficiência (%)
1	522	76
2	499	58
3	383	51
4	233	34
Total	1637	

Tal eluição não se mostrou satisfatória ao se calcular o balanço de massa do ciclo, sendo, no entanto, os danos estruturais ausentes quando do procedimento de eluição. Para remoção completa do cobre captado, uma nova eluição deve ser realizada, quer seja com novas soluções de CaCl<sub>2</sub> ou com HCl 0.1 M. Deve-se avaliar os danos estruturais causados pela lavagem com HCl (associados à uma elevada eluição do metal), e o tratamento com CaCl<sub>2</sub>, verificando-se em que condições esses parâmetros podem ser compatibilizados. Dados da



literatura comparam a capacidade de eluição de *Sargassum* carregado com metais por diferentes soluções de ácidos e sais (3). O estudo realizou ciclos sucessivos de captação/eluição de cádmio, zinco e cobre. Dentre os resultados expostos, destacam-se a capacidade do HCl 0.1 M em remover, praticamente, 100% do cobre captado no primeiro ciclo. Acrescenta-se, porém, a grande perda de massa associada ao uso do HCl. O CaCl<sub>2</sub>, por outro lado, demonstrou maior capacidade de dessorção (56%) apenas a partir do segundo, atingindo 95% no terceiro ciclo permanecendo altamente eficiente de então em diante. A vantagem do uso do sal de cálcio sobre o ácido está no fato que o sal não proporciona perda de massa tão acentuada quanto a proporcionada pelo ácido. Norberg *et al.* relatam um experimento de biossorção de cobre em regime contínuo por um polissacarídeo extraído de uma cultura da bactéria *Zoogloea ramigera* (7). Apesar da distinção entre as condições experimentais do presente trabalho em comparação com o descrito na literatura, verifica-se marcante superioridade dos resultados aqui apresentados em termos de eficiência e capacidade de carga, sendo o emprego de biorreatores de leito fixo uma técnica operacionalmente mais viável de aplicação em larga escala.

## 5. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostra que o emprego de biorreatores de leito fixo, recheados com biomassa da alga parda *Sargassum sp.*, se apresenta como uma técnica viável para o tratamento de soluções contaminadas com metais pesados. O sistema de reatores em série mostrou-se de fácil dimensionamento e elevada eficiência operacional, associado a uma eficiência de biossorção do metal, o que estimula a continuidade dos estudos.

## BIBLIOGRAFIA

1. VOLESKY, B. & HOLAN, Z.R., Biosorption of Heavy Metals. Biothechnology Progress, v. 11, n° 3, pp. 235-250, 1995.

2. BRAUNWALD *et alli.*, Harrison's Principles of Internal Medicine (11<sup>th</sup> Edition), McGraw-Hill Book Company, pp. 420 e 851.
3. COSTA, A.C.A. & MESQUITA, L.M.S., Remoção e Recuperação de Metais Pesados de Efluentes Líquidos Através da Utilização de Biomassas e Eletrorecuperação (projeto 1.12) Relatório Anual de Projeto, CETEM/CNPq, Janeiro, 1996.
4. COSTA, A.C.A. & de FRANÇA, F.P., Cadmium Adsorption Isotherms by Marine Algae and Some Process Conditions. Separation Science and Technology (in press, 1996).
5. VOLESKY, B., Advances in Biosorption of Metals: Selection of Biomass Types. FEMS Microbiology Reviews, v. 14, pp. 291-302, 1994.
6. COSTA, A.C.A., MESQUITA, L.M.S. & TORNOVSKY, J., Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by Brown Seaweed from a Zinc-Producing Plant. Proceedings of Biotech' 96, Cornwall, England, 1996.
7. NORBERG, A. & RYDIN S., Development of a Continuous Process for Metal Accumulation by *Zoogloea ramigera*. Biotechnology and Bioengineering, v.XXVI, pp. 265-268, 1984.
8. KUYUCAK, N., VOLESKY, B., Desorption of Cobalt-Laden Algal Biosorbent. Biotechnology and Bioengineering, v.33, pp. 815-822, 1989.