

Avaliação da influencia da concentração de cloreto na adsorção de mercúrio em soluções de salmouras, pelo uso da biomassa *Sargassum sp.*

Letícia Sobral Maia

Bolsista de Iniciação Científica, Ciências Biológicas, Centro Universitário da Cidade

Orientadores

Renata de Barros Lima

Química, M. Sc.

Luis Gonzaga Santos Sobral

Engenheiro Químico, PhD.

Resumo

O presente estudo baseou-se na análise da influência da concentração de íons Cl^- na adsorção de mercúrio, pela biomassa da macroalga *Sargassum sp.* in natura, durante o tratamento de um efluente carregado nesse metal. Os resultados obtidos têm indicado que essa biomassa se mostra mais eficiente na captação de mercúrio em relação a outros biossorventes anteriormente utilizados e avaliados.

É importante ressaltar que, uma vez carregada, a biomassa pode ser regenerada por uso de um eluente apropriado, viabilizando a recuperação e reutilização do mercúrio no processo produtivo, além de possibilitar a reutilização da biomassa em novos ciclos de sorção/dessorção.

Observou-se que a espécie clorada HgCl^+ predomina em efluentes com concentrações de íons cloreto de até 0,01 moles/L. Já em concentrações de íons cloreto superiores a 1 mol/L a espécie predominante é o HgCl_4^{2-} .

1. Introdução

Dentre os diversos agentes contaminantes de ambientes terrestres e aquáticos, podemos mencionar o mercúrio. Este elemento apresenta elevada toxicidade em qualquer de suas formas de ocorrência na natureza.

Dentre os segmentos industriais que contribuem para a contaminação por mercúrio de rios e solos no Brasil e em outras nações, podemos citar a indústria soda-cloro, que produz cloro, hidrogênio, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio etc. Existem plantas industriais que utilizam as chamadas células de mercúrio, nas quais esse metal é utilizado como catodo móvel. Como fontes de emissão de mercúrio para o ambiente, podemos citar os efluentes líquidos e resíduos sólidos, ricos no íon mercúrico (Hg^{2+}) (SOBRAL, 1997).

Dentro dessa realidade, novas tecnologias para a remoção de metais vêm sendo desenvolvidas. Entre as tecnologias em desenvolvimento, há muitas técnicas envolvendo o uso de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas, merecendo destaque as macroalgas inativadas que contêm alta capacidade de sorver metais pesados. A remoção de metais dos efluentes industriais por uso de biomassa é chamada de biossorção (FERNANDES, 2003).

A utilização da *Sargassum sp.* tem mostrado grande eficiência na captação de diferentes tipos de metais pesados, dentre os quais Cd, Zn e Pb. Tal característica, associada à disponibilidade da mesma na costa brasileira, proporcionou o uso dessa biomassa. neste estudo, pouco encontrada na literatura como biossorbente para a captação de espécies solúveis de mercúrio. O mercúrio é o contaminante que mais vem sendo estudado nas últimas décadas. Apesar de já se saber, há muito tempo, que o mercúrio é prejudicial aos animais e seres humanos, apenas na década de 50 sua toxicidade extrema ficou evidenciada. Em 1953 a misteriosa morte de 52 pessoas em vilas de pescadores na Baía de Minamata, no Japão, mostrou ao mundo o verdadeiro risco de contaminação por mercúrio (VALDMAN, 2000).

A utilização de biomassa morta parece apresentar uma série de vantagens. Segundo KUYUCAK E VOLESKY (1990), as células vivas apresentam um mecanismo de rejeição metálica, que se constitui em uma autoproteção contra os metais tóxicos encontrados no meio ambiente. A utilização de biomassa viva requer a adição de nutrientes, aumentando a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente. Além disso, a utilização de nutrientes para a manutenção da vida dessas células se converteria em maiores gastos para a aplicação do processo, tendo em vista o grande volume de efluente descartado. Outra desvantagem é a reduzida capacidade de dessorção do metal captado, visto que o metal poderia ter sido difundido para o meio intracelular (SINGH *et al.*, 2000; JALALI *et al.*, 2002). As células mortas, por outro lado, podem ser obtidas em grandes quantidades e a baixo custo, pois são sub-produtos da indústria de extração de alginato e da indústria de fermentação (CHU *et al.*, 1997; VALDMAN, 2000).

2. Objetivo

Avaliação da influencia da concentração de íons Cl⁻ na adsorção de mercúrio, em suas diferentes espécies cloradas, pela macroalga *Sargassum sp.*, de acordo com a modelagem molecular dos seus sítios de captação.

3. Metodologia

3.1. Preparo da biomassa:

A macroalga parda *Sargassum sp.* utilizada neste estudo é proveniente da costa nordeste do litoral brasileiro e foi coletada em praias de Pernambuco. A biomassa foi imersa em água deionizada para a remoção de resíduos sólidos e eliminação de odor característico. A água de lavagem era substituída a cada 24 horas. Esse procedimento, realizado anteriormente por FERNANDES (2003), foi repetido doze vezes em função da dificuldade de remoção da coloração muito escura observada na água de lavagem da biomassa. As Figuras 1 (a) e 1(b) mostram a biomassa in natura e imersa em água deionizada, respectivamente.



Figura 1. *Sargassum sp.* in natura (a) e imersa em água deionizada (b), respectivamente

Posteriormente, o material foi seco a 60°C por 24h, em estufa da marca FANEM, modelo 340, com circulação de ar. Em seguida, triturou-se e separou-se a macroalga em fração de 0,250 mm a 0,420 mm por utilização de peneiras da série Tyler. Foi escolhida a mesma granulometria utilizada em estudo anterior realizado por FERNANDES (2003). Em seguida, a biomassa cominuída foi armazenada em frascos de polietileno.

3.2. Preparo do efluente:

As soluções sintéticas utilizadas nos experimentos de biossorção foram preparadas a partir da dissolução de cloreto mercúrico (HgCl_2) em água deionizada. Prepararam-se 10 litros de solução com concentração inicial de mercúrio total igual a 18,0 mg/L. A escolha desse valor de concentração teve como objetivo simular valores previamente determinados em amostras de efluentes industriais reais oriundos da indústria soda-cloro. Após o preparo da solução, retirou-se uma alíquota de 100 mL da mesma, para que se determinasse a concentração inicial de mercúrio total.

3.3. Avaliação do efeito da interferência de íons cloreto na biossorção de Hg (II) em experimentos de biossorção usando a macroalga *Sargassum sp.*

Separou-se uma série de 12 erlenmeyers de 250 mL de capacidade. Nesses frascos foram preparadas suspensões através da adição de 0,2 g da biomassa a 100 mL de efluente sintético (concentração de biomassa = 2,0 g/L). Em seguida, iniciou-se o preparo das soluções contendo distintas concentrações de íons cloreto (Cl^-) a partir da adição da quantidade estequiométrica de cloreto de sódio (NaCl) a cada um dos frascos. Os valores da concentração inicial de íon cloreto escolhidos foram iguais a 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 g/L. Os experimentos foram realizados em regime de batelada e em duplicata.

A velocidade de agitação adotada foi de 150 rpm e a temperatura foi de 30°C. Não houve ajuste do pH durante a realização dos experimentos. O tempo de contato foi de 4,0 horas. Após a realização dos experimentos todas as amostras foram filtradas e encaminhadas para a determinação da concentração residual de mercúrio total.

4. Resultados e Discussões

4.1. Avaliação do efeito da interferência de íons cloreto na bio sorção de Hg (II) em experimentos de bio sorção usando a macroalga *Sargassum sp.*

O efeito das distintas concentrações dos íons cloreto (Cl⁻) na remoção de mercúrio iônico pode ser avaliado a partir dos resultados da concentração residual de Hg mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores da concentração residual de Hg iônico após a realização dos experimentos de bio sorção usando distintas concentrações de íons cloreto (Cl⁻)

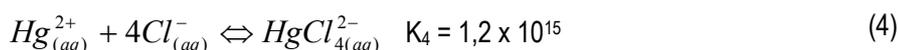
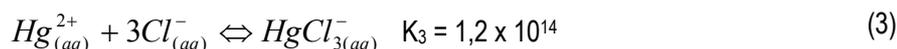
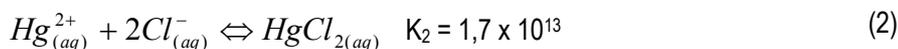
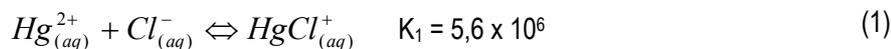
Concentração inicial de Cl ⁻ (g/L)	Concentração residual de Hg (mg/L)	Remoção percentual de Hg
Controle	2,75 ± 0,15	84,72
10,0	3,15 ± 0,05	82,50
20,0	3,55 ± 0,05	80,28
30,0	4,65 ± 0,05	74,17
40,0	6,20 ± 0,20	65,66
50,0	7,20 ± 0,50	60,00

Os resultados indicam que ocorre uma queda na remoção de Hg (II) quando a concentração de íon cloreto aumenta. Segundo HERRERO et al. (2005), a remoção de íons Hg (II) em experimentos de bio sorção usando a macroalga *Cystoseira baccata*, cuja composição química da parede celular é muito semelhante àquela apresentada pelo bio sorvente avaliado no presente estudo, é afetada pela sua especiação e pela concentração de íons cloreto. Segundo os autores, a concentração de íons cloreto pode induzir a formação de íons tricloromercurato I (HgCl³⁻) e tetracloromercurato II (HgCl₄²⁻), conferindo baixa capacidade de captação de Hg à biomassa quando for necessário promover o polimento de efluentes com elevada salinidade, tal como ocorre com a indústria soda-cloro.

4.2. Utilização da Modelagem Molecular para entendimento do processo bio sortivo na presença de íons Cl⁻.

Efluentes líquidos gerados pela indústria Soda Cloro apresentam em sua composição tanto íons cloreto (Cl⁻), devido ao uso de cloreto de sódio como matéria prima para a realização do processo eletrolítico, como íons mercúrico (Hg²⁺), visto que o mercúrio elementar é utilizado como catodo no processo produtivo. Segundo DOS SANTOS E SOBRAL (2001), compostos contendo mercúrio são muito solúveis em solução aquosa contendo

íons cloreto devido à complexação dos íons Hg^{2+} . As Equações 1, 2, 3 e 4 abaixo representam reações de equilíbrio que envolvem as espécies supracitadas, seguidas de suas respectivas constantes de equilíbrio:



Quanto maior for a concentração de íons Cl^{-} , maior será o deslocamento do equilíbrio no sentido de formar complexos aniônicos ($HgCl_3^{-}$ e $HgCl_4^{2-}$). Como a parede celular da biomassa *Sargassum* sp. apresenta grupos funcionais negativamente carregados ($ROSO_3^{-}$ e COO^{-}), devido à presença de ácido algínico, presume-se que quanto maior for a concentração molar de íons Cl^{-} , menor será a captação de Hg iônico. Dessa forma, utilizou-se o software Hyperchem para avaliar qual seria o comportamento da macroalga *Sargassum* sp. caso a espécie complexa predominante fosse o íon $HgCl^{+}$, de natureza catiônica, ou a espécie $HgCl_4^{2-}$, aniônica. Na Figura 2 mostra-se a interação entre o ácido algínico e as espécies supracitadas.

Quando o software utilizado, para realizar a modelagem molecular, estava em operação, observou-se que a estrutura do ácido algínico e da espécie $HgCl_4^{2-}$ se afastavam, indicando repulsão entre os grupos funcionais negativamente carregados na parede celular da biomassa e esse ânion complexo, fato não observado com a espécie catiônica ($HgCl^{+}$). Na Figura 2 [B] se observa o ácido algínico em contato com tais espécies iônicas.

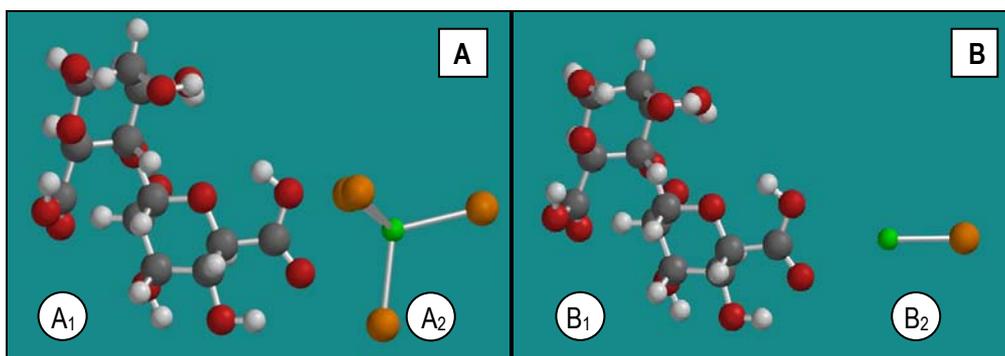


Figura 2 - Representação da interação entre o ácido algínico (A_1) e a espécie $HgCl_4^{2-}$ (A_2) [A]; representação da interação entre o ácido algínico (B_1) e espécies $HgCl^{+}$ (B_2) [B].

Na estrutura do ácido algínico, os átomos de carbono estão com cor azul claro; os átomos de oxigênio estão em vermelho e os átomos de hidrogênio, em branco. Observou-se que a estrutura do ácido algínico e da espécie

HgCl⁺ se aproximavam, indicando que ocorre atração entre os grupos funcionais negativamente carregados e o cátion. Dessa forma, é de fundamental importância determinar a concentração de íons cloreto no efluente original para que se possa avaliar qual a espécie mercurial é predominante. Segundo DOS SANTOS E SOBRAL (2001), a concentração de mercúrio total é expressa por:

$$C = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}] \quad (5)$$

Relacionando a equação acima com as expressões das constantes de equilíbrio das Equações 1, 2, 3 e 4, a relação entre a concentração de HgCl₄²⁻ e a concentração de mercúrio total pode ser obtida pela expressão:

$$\frac{[HgCl_4^{2-}]}{C} = \frac{K_4[Cl^-]^4}{1 + K_1[Cl^-] + K_2[Cl^-]^2 + K_3[Cl^-]^3 + K_4[Cl^-]^4} \quad (6)$$

A tabela 2 abaixo mostra os resultados das entalpias de formação de cada composto e dos complexos formados. A energia de estabilização é calculada conforme a equação abaixo:

$$\Delta E = E_{\text{algínico+Hg}} - (E_{\text{algínico}} + E_{\text{Hg}}) \quad (7)$$

Os resultados mostram que a interação do ácido algínico com o HgCl⁺ é mais estável ($\Delta E = -67,82$ kcal/mol) do que a interação do ácido algínico com o HgCl₄⁻ ($\Delta E = -49,29$ kcal/mol). No entanto, é relativamente estável a interação deste último só que a orientação inicial é totalmente desfeita e o HgCl₄⁻ se orienta em relação a um conjunto de hidrogênios hidroxílicos a fim de estabilizar a dupla carga negativa do complexo.

Em relação ao complexo do ácido algínico com o HgCl⁺ a possível interação com a estrutura carboxílica é verificada. A distância inicial de 4,0 Å é reduzida para 2,82 Å.

Tabela 2 – Energias dos compostos estudados.

Compostos	Energias (kcal/mol)
ácido algínico	-554,57
HgCl ⁺	234,25
HgCl ₄	-202,77
ácido algínico + HgCl ⁺	-67,82
ácido algínico + HgCl ₄	-49,29

5. Conclusão

O biossorbente utilizado (*Sargassum sp.*) atuou de forma mais eficiente na remoção de espécies mercuriais catiônicas, a exemplo do HgCl⁺, visto que tal biomassa possui na superfície externa de sua parede celular grupos funcionais negativamente carregados. Essa espécie predomina em efluentes com concentrações de íons cloreto de até 0,01 moles/L. Entretanto, caso tal efluente possua concentrações de íons cloreto superiores a

1mol/L a espécie predominante é o HgCl_4^{2-} , que pode ser, igualmente, removido, procedendo-se uma diluição da concentração dos íons cloreto, fato que propiciaria a geração da espécie catiônica supramencionada.

6. Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores Renata de Barros Lima e Luis Gonzaga Santos Sobral pelo apoio e incentivo; ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica/CNPq, pela bolsa concedida e a todos do Centro de Tecnologia Mineral que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

- CHU, K.; HASIM, M. A.; PHANG, S. M. *et al.* **Biosorption of cadmium by algal biomass: adsorption and desorption characteristics.** *Water Science Technology*, v.35, n.7, p.115-122, 1997.
- DOS SANTOS, R., SOBRAL, L., BARBOSA, L.A.D. **Electrolytic Treatment of Mercury Bearing Activated Carbon From a Gas Cleaning System: A Pilot Plant Experience.** Centre for Mineral Technology - Rio de Janeiro - Brazil, Rua 4, Quadra D, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21941-590, Rio de Janeiro – Brazil (2001)
- FERNANDES, A. L. V.; **Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum* sp.**, 2003, 123p Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- HERRERO, R.; LODEIRO P.; CASTRO C., R.; VILARIN, T.; **Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*.** *Water Research* v.39, p. 3199–3210, 2005.
- JALALI, R.; GHAFOURIAN, H.; ASSEF, Y. *et al.* **Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae.** *Journal of Hazardous Materials*, B92, p.253-262, 2002.
- KUYUCAK, N; VOLESKY, B. Biosorption by algal biomass. In: VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals.** Estados Unidos: CRC Press, 1990, Chapter 2.4, p.175-177.
- SINGH, S.; PRADHAN, S.; RAI, L. C. **Metal removal from single and multimetallic systems by different biosorbent materials as evaluated by differential pulse anodic stripping voltammetry.** *Process Biochemistry*, v.36, p. 175-182, 2000.
- SOBRAL. L. G. S.; FERNANDES, A. L. V. **“Remoção de Mercúrio Elementar, de Resíduos da Indústria Soda-Cloro, pelo Processo de Eletrolixiviação”**, Anais da V Jornada de Iniciação Científica do CETEM, p. 91-101, 1997.
- VALDMAN, E. **"Uso de *Sargassum* sp. residual como biossorvente para cádmio, cobre e zinco"**, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química / UFRJ, 148p, 2000.