

ESTUDO DOS PARÂMETROS RELEVANTES NA BIOADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE ATRAVÉS DE ALGAS MARINHAS

Ângela M. Hayashi,

Renata R. Pimenta

Meuris G. C. da Silva

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química,

Departamento de Termofluidinâmica – Cx. P. 6066 – 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

Resumo. A bioadsorção tem sido um dos principais processos alternativos desenvolvidos para tratar metais pesados de efluentes industriais, e cujo princípio baseia-se no potencial de adsorção de íons metálicos em algas marinhas. Neste estudo, a remoção consiste num processo de contato sólido-líquido utilizando *Ulva lactuca*, uma alga marinha verde, e solução de cromo hexavalente. Um planejamento experimental 2^4 foi utilizado para analisar a influência da temperatura, concentração inicial de íon metálico, massa de bioadsorvente e pH na capacidade de remoção Q . Em soluções ácidas (pH=2,0), a capacidade de remoção foi maior quando comparada a capacidade de remoção em soluções básicas (pH=10,0), contudo esta diferença não mostrou-se significativa quando comparada aos outros parâmetros analisados. Neste caso, as variáveis importantes para a remoção do metal foram a concentração inicial de cromato e a massa de bioadsorvente, sendo a influência da temperatura importante apenas quando sua variação provoca mudanças na estrutura físico-química das algas marinhas alterando os possíveis sítios ativos para a bioadsorção.

Palavras-chave: Algas marinhas, Cromo, Metais pesados, Efluente industrial

1. INTRODUÇÃO

Espécies de cromo hexavalente apresentam cerca de 100 vezes a toxicidade das espécies trivalentes, conferindo-lhe uma propriedade altamente irritante e cuja exposição prolongada pode levar a formação de câncer. As principais fontes geradoras de efluentes tóxicos contendo cromo (VI) tem sido as indústrias produtoras de artefatos metálicos e galvanoplastia, seguidas pelas indústrias de corantes e curtumes. Outra fonte considerável são as águas de processo contendo produtos de corrosão a partir de tanques e tubulações, que são descartadas na rede hídrica sem qualquer tratamento prévio. Face a isso, a importância do uso de tratamentos adequados e eficientes para tais efluentes industriais tem promovido muitos estudos visando melhorias em tratamentos já existentes, bem como o desenvolvimento de processos alternativos. A bioadsorção apresenta-se como um processo alternativo em desenvolvimento que utiliza biomassa inativa na descontaminação de efluentes industriais contendo metais pesados. Dentre os exemplos de biomassas utilizadas nestes processos

encontram-se espécies de fungos, bactérias e algas marinhas, sendo esta última de grande interesse dada a extensão da costa brasileira e conseqüentemente a diversidade de espécies existente. Quando comparado a métodos convencionais de tratamento, tais como precipitação química e troca iônica (Braile, 1993), o processo de bioadsorção oferece como vantagens um baixo custo de operacionalização, minimização de lodo carregado de metais pesados, alta eficiência em soluções muito diluídas e a não necessidade de utilizar nutrientes para alimentar microorganismos tal qual ocorre em tratamentos convencionais biológicos (Volesky, 1990).

Até recentemente as pesquisas utilizando algas marinhas vinham concentrando-se apenas nos aspectos toxicológicos dos metais pesados sobre seu metabolismo, sendo algumas espécies de algas amplamente utilizadas como indicadores ambientais.

Costa *et al.* (1995) utilizaram algas marinhas marrons do espécie *Sargassum sp* na remoção de cádmio e obteve altos índices de adsorção da espécie metálica. Os polissacarídeos estruturais presentes nas parede celular das algas são os principais responsáveis pela captura de íons metálicos (Costa *et al.*, 1995), pela afinidade que estas estruturas químicas apresentam com determinados íons metálicos em solução. A adsorção dos compostos metálicos na superfície dos compostos polissacarídeos é decorrente das fortes ligações covalentes entre os íons disponíveis de cada composto.

Sharma e Forster (1993) estudaram a remoção de Cr (VI) em turfa e observaram que o processo de bioadsorção é altamente dependente do pH, sendo 2,0 o pH favorável neste estudo. Um aumento na temperatura de 25 a 40°C praticamente dobrou a capacidade máxima de adsorção do íon metálico.

Sampedro *et al.* (1995) realizaram estudos sobre a utilização da bactéria *Phormidium laminosum* na remoção de metais pesados. O pH favorável neste caso foi próximo de 6,0 e a quantidade de metal adsorvida aumentou com o aumento da biomassa e do teor de metal disponível.

Estudos recentes desenvolvidos por Kratochvil *et al.* (1998) utilizaram *Sargassum sp.* para a remoção de Cr (VI) e Cr (III) e observaram que o mecanismo de captura ocorre pela combinação de dois mecanismos: (a) redução de Cr (VI) para Cr (III) e (b) troca aniônica, num pH ótimo de 2,0.

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho consiste em contribuir com informações sobre a capacidade de adsorção da *Ulva lactuca*, uma espécie de alga verde abundante no litoral brasileiro pela análise da influência de parâmetros operacionais na eficiência de remoção das espécies de cromo hexavalente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Amostras de *Ulva lactuca* foram coletadas no litoral de São Sebastião, São Paulo, e além da lavagem com água destilada não sofreram nenhum tratamento prévio antes de serem secas em estufas com temperaturas controladas de 60°C. Após a secagem, a alga é submetida a um processo de moagem e em seguida é realizada uma análise granulométrica destas partículas, obtendo partículas com diâmetro médio de 0,42 mm.

A solução padrão de 1000mg/l de Cr (VI) é preparada através da dissolução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água deionizada, e a partir desta solução estoque são preparadas as soluções diluídas com as concentrações iniciais desejadas de íon cromato de 25 e 400mg/l.

2.2. Metodologia

Um planejamento fatorial 2^4 foi utilizado para analisar a influência da temperatura, da concentração inicial de metal, da massa de bioadsorvente e do pH na capacidade de remoção do Cr (VI) em solução. A Tabela 1 apresenta os níveis em que estes parâmetros serão estudados.

Tabela 1. Parâmetros operacionais e seus respectivos níveis

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
A- Temperatura (°C)	25	40
B- Concentração inicial de Cr(VI) (mg/l)	25	400
C- Massa de bioadsorvente (g)	1,0	5,0
D- pH	2,0	10,0

Os ensaios foram realizados em banho finito através de Erlenmeyers agitados num “shaker” com temperatura controlada, de acordo com a matriz de planejamento apresentada na Tabela 2, num total de 16 ensaios. A resposta de análise é a capacidade de remoção Q, ou seja, a quantidade de metal removido por grama de bioadsorvente. Previamente a estes ensaios foram realizados ensaios de cinética de bioadsorção com o objetivo de avaliar o tempo de contato necessário entre a alga e os íons cromato em solução, para que a condição de equilíbrio seja atingida.

O esquema da instalação experimental está descrita na Figura 1.

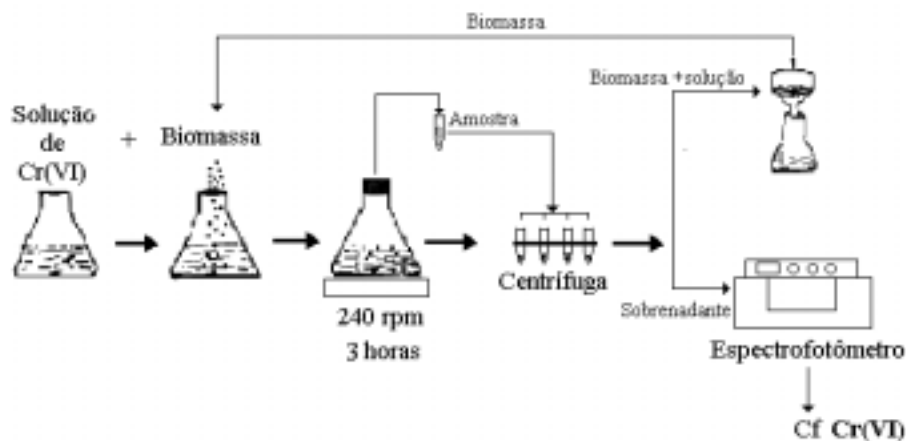


Figura 1 – Sistema experimental

Os resultados de Q (mg/g) são então analisados através de programas estatísticos para obtenção do desvio padrão e conseqüentemente, as variáveis significativas ao processo.

A análise da solução residual (Cf) de Cr (VI), obtida após a filtração da biomassa, foi realizada através de métodos colorimétricos, onde o íon cromato é complexado pela 1,5-Difenilcarbazida, em meio ácido, formando um complexo de Cr^{3+} e difenilcarbazona (Willems *et al.*, 1977).

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS:

3.1. Estudo cinético

Ensaio de cinética foram realizados para uma concentração inicial de Cr (VI) de 400 mg/l e pH 2,0, variando-se a massa de bioadsorvente (1,0g e 5,0g) e a temperatura (25 e 45°C). As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados obtidos, com variação de massa e temperatura, respectivamente. Conforme pode-se observar pelos ensaios cinéticos apresentados pelas Figura 2 e 3, a alga *Ulva lactuca* atinge seu equilíbrio e satura logo na primeira hora de contato entre a solução contendo o metal e o bioadsorvente. Dessa forma, os experimentos foram realizados por um período de três (3) horas, tempo considerado suficiente para que alga atingisse seu equilíbrio. Após três (3) horas de reação, no entanto, notou-se a ocorrência de uma precipitação dos íons metálicos, observada visualmente na solução residual obtida após a centrifugação das amostras. Esta hipótese foi confirmada durante a realização das análises colorimétricas, uma vez que os valores de absorvância oscilavam muito.

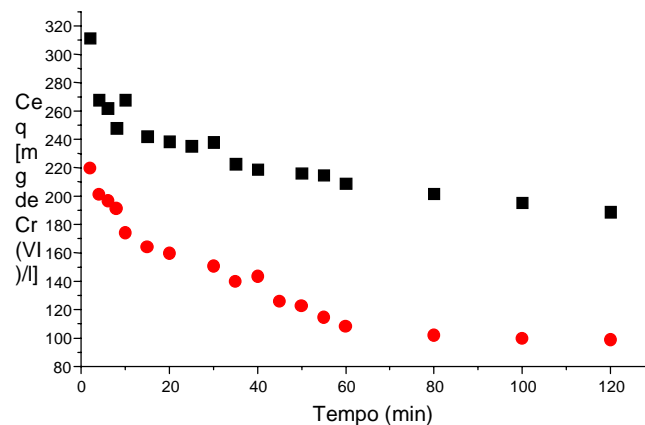


Figura 2 – Cinética de bioadsorção utilizando *Ulva lactuca* com massa variando:
Concentração inicial de Cr(VI) = 400mg/l; pH=2,0; temperatura = 45°C
(■) massa de 1g de *Ulva lactuca* seca; (●) massa de 5g de *Ulva lactuca* seca

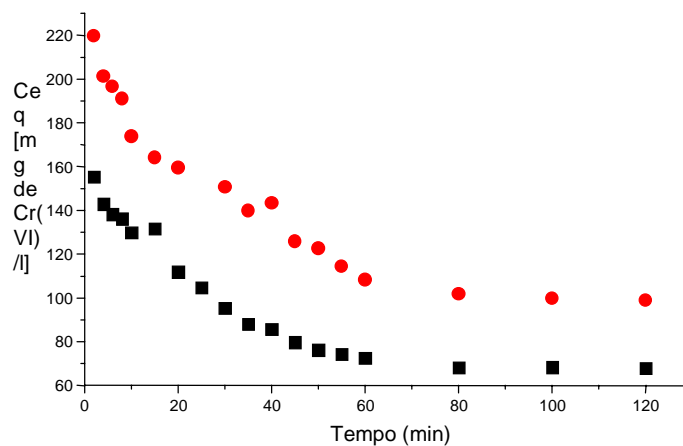


Figura 3 – Cinética de bioadsorção utilizando *Ulva lactuca* com temperatura variando:
Concentração inicial de Cr(VI) = 400mg/l; pH=2,0; massa de 5g de *Ulva lactuca* seca
(■) temperatura = 25°C; (●) temperatura = 45°C

3.2. Planejamento Fatorial 2⁴

Os resultados experimentais relativos a capacidade de remoção do metal por grama de bioadsorvente (Q) foram obtidos para os dezesseis(16) ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial 2⁴ apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de planejamento e resultados experimentais do planejamento fatorial 2⁴

Ensaio	A	B	C	D	Q (mg de Cr(VI)/ g de alga)
1	-	-	-	-	1.6
2	+	-	-	-	1.90
3	-	+	-	-	9.76
4	+	+	-	-	23.71
5	-	-	+	-	0.5
6	+	-	+	-	0.5
7	-	+	+	-	4.29
8	+	+	+	-	3.79
9	-	-	-	+	1.25
10	+	-	-	+	0.63
11	-	+	-	+	2.81
12	+	+	-	+	18.44
13	-	-	+	+	0.3
14	+	-	+	+	0.11
15	-	+	+	+	2.55
16	+	+	+	+	1.04

Um programa estatístico (Statistica) foi utilizado para estimar os valores dos efeitos dos parâmetros operacionais analisados em relação a variável resposta Q obtida experimentalmente. Estes valores, apresentados na Tabela 3, permitiram a determinação do desvio padrão dos valores relacionados a variável Q e por consequência o erro padrão dos efeitos, indicando assim os parâmetros que afetam de maneira significativa a variável resposta Q. As interações dos parâmetros operacionais também são analisadas para o caso de serem significativas ou não.

A estimativa combinada da variância de uma resposta individual Q_i (σ^2) é dada pela Equação (1):

$$\sigma^2 = (\sum d_i^2) / N-1 \quad (1)$$

onde d_i é a diferença entre a variável resposta Q correspondente ao i-ésimo ensaio e a média destes resultados.

A estimativa da variância do efeito (V²) é descrita pela Equação (2):

$$V^2 (\text{efeito}) = \sigma^2 / 4 \quad (2)$$

O erro padrão dos efeitos (ϵ) é calculado tomando-se a raiz quadrada da estimativa obtida para a variância dos efeitos, (V²).

O erro padrão dos efeitos (ϵ) calculado foi de 3,43, indicando que somente os efeitos com valor superior a este valor são significativos. Analisando então os dados da Tabela 3 pode-se observar que os parâmetros relevantes que afetam a remoção de metal são a concentração inicial de metal (fator B) e a massa de bioadsorvente (fator C). A interação entre estes dois fatores (B e C) mostrou-se também significativo para a remoção de Cr(VI) bem como a interação de alguns destes fatores com os demais fatores não significativos.

Tabela 3. Efeitos estimados para os parâmetros operacionais

FATOR	EFEITO
I	4,5569
A	3,4088
B	7,4763
AB	3,4763
C	-5,8513
AC	-3,9663
BC	-4,9188
ABC	-3,9388
D	-2,3388
AD	-0,0887
BD	-1,8463
ABD	0,2487
CD	1,0613
ACD	-0,2188
BCD	0,8638
ABCD	-0,4612

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Pode-se observar através do gráfico da Figura 2 que, independente da quantidade de massa de bioadsorvente utilizada, a remoção dos íons cromato é rápida nos primeiros 20 minutos de contato, tornando-se mais lenta no decorrer dos ensaios, até atingir o equilíbrio em 60 minutos de contato entre a solução de Cr (VI) e a *Ulva lactuca*. No entanto, pode-se observar através deste gráfico que a quantidade de massa, em relação a uma dada concentração inicial, interfere na eficiência de remoção do metal. Ao aumentar a massa de 1,0g para 5,0g de bioadsorvente, mantendo-se a temperatura constante em 45°C, há um aumento da quantidade de Cr(VI) removido pela *Ulva lactuca*, visto que a concentração final de Cr(VI) na solução residual diminui significativamente. Isso pode estar ocorrendo porque ocorre um aumento no número de sítios de adsorção, considerando que a agitação mantenha a solução totalmente homogênea.

O gráfico da Fig. 3 mostra que uma variação na temperatura não afeta o tempo que o sistema Cr(VI)-*Ulva lactuca* entre em equilíbrio, uma vez que este tempo permanece em torno da primeira hora após o contato inicial, passando por um período onde a adsorção é mais rápida, conforme pode-se observar nos 20 minutos iniciais do ensaio. Verifica-se no entanto que, para uma relação alta de concentração de metal ($C_0=400$ mg/l): massa de bioadsorvente ($m=5,0g$), uma redução na temperatura provoca um aumento da quantidade de metal removida. Neste caso, a uma temperatura de 45°C pode estar havendo uma degradação das substâncias proteicas existentes na parede celular das algas e que são responsáveis pela captura de metais. Um aumento de temperatura pode causar também a expansão da estrutura

física das algas, agregando interferentes tais como a sílica, ou minerais presentes em sua superfície, com conseqüente obstrução dos sítios ativos de captura dos íons metálicos.

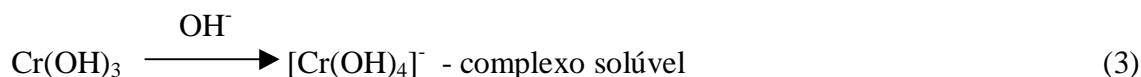
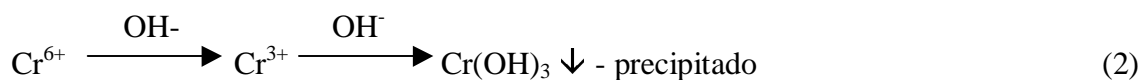
O planejamento fatorial 2⁴ revelou que nas condições propostas, os parâmetros que mais afetam a remoção de Cr(VI) são a concentração inicial de metal e a massa de bioadsorvente, bem como a interação deste dois parâmetros. Sampedro *et al.* (1995) concluíram em seus estudos que uma alta concentração de biomassa levou a uma baixa quantidade de metal adsorvido por massa de bioadsorvente, dada a possibilidade de aglomeração das partículas de bioadsorvente, e conseqüente redução da área efetiva de adsorção.

Analisando-se as reações de oxi-redução do cromato (Kratochvil *et al.*, 1998; Lee, 1980), conforme descrito pelas reações (1), (2) e (3), tem-se que o pH não é um fator relevante, visto que a redução do Cr⁶⁺ ocorre tanto em meio ácido quanto em meio básico, com a diferença de que em meio ácido a reação de redução ocorre mais rapidamente. Dessa forma, independente do pH da solução, sempre há uma espécie reduzida do íon cromato que pode se ligar à superfície das partículas de alga. A única exceção se dá em pH próximo da neutralidade, onde a quantidade de OH⁻ existente na solução é suficiente apenas para formar Cr(OH)₃ que precipita, manifestada pela formação de uma coloração turva verde-acinzentada, conforme a reação (2). No entanto, ao se adicionar mais OH⁻ este hidróxido transforma-se em um complexo solúvel na solução, [Cr(OH)₄]⁻, conforme a reação (3). No entanto, este complexo pode dissociar-se em Cr³⁺ e OH⁻ e o íon cromo pode precipitar-se na superfície da alga.

Meio ácido



Meio básico



5. CONCLUSÃO

As algas marinhas apresentam um grande potencial de remoção de íons metálicos e em face a isso muitos estudos vem sendo desenvolvidos no sentido de elucidar os mecanismos de retenção dos íons metálicos na superfície destas algas, buscando parâmetros adequados para a utilização do processo em colunas de bioadsorção de escala industrial. Dentre as algas marinhas existe uma grande diversidade de espécies, cujo principal diferencial são os pigmentos adicionais que produzem basicamente colorações verdes, pardas ou vermelhas. Estes pigmentos, formados por muitos tipos de substâncias proteicas representam uma variedade de possíveis sítios de ligação dos íons metálicos com a alga marinha, que necessitam portanto serem avaliados em função da variação dos parâmetros operacionais estudados neste trabalho.

Embora em muitos estudos sobre a bioadsorção o pH seja fator relevante na remoção dos íons metálicos, no presente estudo o pH mostrou-se pouco significativo, embora remoções mais altas tenham ocorrido em pH 2,0. Analisando-se as reações de oxi-redução dos íons cromato, deve-se evitar trabalhar na região de pH neutro, uma vez que isso pode levar a

precipitação dos íons metálicos na solução, reduzindo assim a eficiência de captura através das algas.

Os parâmetros mais significativos neste caso foram a concentração inicial de metal e a massa de bioadsorvente, indicando a existência de uma relação ótima entre estas duas variáveis na qual ocorre a máxima remoção dos íons metálicos. A garantia de uma agitação homogênea da solução contendo os íons metálicos e a alga se faz necessária uma vez que isso impede a formação dos possíveis aglomerados de partículas que reduzem a área efetiva de adsorção.

Agradecimentos. CNPq, FAPESP e CEBIMAR/USP

REFERÊNCIAS:

- Braile, P.M. e Cavalcanti, J.E.W.A., 1993, Manual de tratamento de águas residuárias industriais"., Cetesb.
- Costa et. al., 1995, Tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica, Metalurgia e Materiais, vol. 51, n. 446, pp. 872-877.
- Kratochvil, D.; Pimentel, P. e Volesky, B., 1998, Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, Environ. Sci. Technol, vol. 32, pp. 2693 – 2698.
- Lee, J.D., 1980, Química inorgânica, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, Brasil.
- Sampedro, M. A.; Blanco, A. ; Llama, M.J. e Serra, J.L., 1995, Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass, , Biotechnol. Appl. Biochem., vol. 22, pp. 355-366.
- Sharma, D.C. e Forster, C.F., 1993, Removal of hexavalent chromium using *Sphagnum* moss peat, , Wat. Res., vol. 27, pp. 1201-1208.
- Volesky, B., 1990, Biosorption of heavy metals, CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston.
- Willems, G.J.; Blaton, N.M., Peeters, O M. e de Ranter, C.J., 1977, The interactions of chromium (VI), chromium (III) e chromium (II) with diphenylcarbazine, diphenylcarbazone and diphenilcarbadiazone, Analytica Chimica Acta., vol. 88, pp.345-352.

A STUDY OF MAIN PARAMETERS IN A BIOSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM BY SEAWEED

Abstract. *One of the main alternative process developed to treat heavy metals in industrial effluents has been the biosorption, whose principle is based on a potential bonding of metallic ions to seaweed. In this study, the removal consists in a solid – liquid contact process using Ulva lactuca, a green seaweed, and hexavalent chromium solution. A 2⁴ experimental design was used to analyze the influence of pH, initial hexavalent chromium concentration, temperature and biosorbent mass on the removal capacity Q. In acid solution (pH=2,0) the removal capacity was greater then compared with the removal capacity in a basic solution (pH=10,0), however this difference shows a little significative when compared with the others analyzed parameters. In this case, the main to metal removal variables were initial chromate concentration and biosorbent mass, and the temperature is important only when its variation cause changes in a physical structure of seaweed.*

Key words: *biosorption, Seaweed, Chromium, Heavy metal, Industrial effluente*