



36

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

## MISSÃO INSTITUCIONAL

A Missão do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM é desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros.

## O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minero-metalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000 m<sup>2</sup> de área construída, que inclui 22 laboratórios, 3 usinas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 29 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 720 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minero-metalúrgico, químico e de materiais.

## Remoção de Mercúrio de efluentes líquidos da indústria Soda-Cloro usando *Sargassum SP.*

LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL

ANDRÉ LUIZ VENTURA FERNANDES

RENATA DE BARROS LIMA

DÉBORA MONTEIRO DE OLIVEIRA

PRISCILA GONÇALVES XAVIER

**CETEM**  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL  
Ministério da Ciência e Tecnologia

Ministério da  
Ciência e Tecnologia

**BRASIL**  
UM PAÍS DE TODOS  
GOVERNO FEDERAL

ISBN 85-7227-246-1



9 788572 127246 9

**CETEM**  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL  
Ministério da Ciência e Tecnologia



## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da  
Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum sp.***

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Luiz Inácio Lula da Silva**

**José Alencar Gomes da Silva**

Vice-Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**Sérgio Rezende**

Ministro da Ciência e Tecnologia

**Luís Manuel Rebelo Fernandes**

Secretário Executivo

**Avílio Franco**

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Adão Benvindo da Luz**

Diretor do CETEM

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

**Zuleica Carmen Castilhos**

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

**João Alves Sampaio**

Coordenador de Processos Minerais

**Antônio Rodrigues de Campos**

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**Cosme Antonio de Moraes Regly**

Coordenador de Administração

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374    ISBN 85-7227-246-9

STA-36

## **Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum sp.***

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Engenheiro Químico, PhD. Pesquisador Titular do CETEM/MCT

**André Luiz Ventura Fernandes**

Engenheiro Químico, MSc. Bolsista PCI, CETEM/MCT

**Renata de Barros Lima**

Bacharel em Química, MSc. Bolsista PCI, CETEM/MCT

**Débora Monteiro de Oliveira**

Bióloga Ambiental

**Priscila Gonçalves Xavier**

Bióloga Ambiental

**CETEM/MCT**

2006

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditor

## CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

---

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

---

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Jackson de Figueiredo Neto**

Coordenação editorial

**Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas**

Revisão

**Ana Sofia Mariz**

Capa e Editoração eletrônica

---

Remoção de mercúrio de efluentes líquidos da indústria soda-cloro usando *Sargassum sp.* /Sobral, Luis Gonzaga Santos et al. — Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

46p. (Série Tecnologia Mineral, 36)

1. Remoção de mercúrio 2. Efluentes líquidos. 3. Indústria soda-cloro. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Sobral, Luis Gonzaga Santos. III Série.

CDD – 363.738

---

# SUMÁRIO

RESUMO | ABSTRACT ▶ 7

1 | INTRODUÇÃO ▶ 9

2 | INDÚSTRIA SODA-CLORO ▶ 12

2.1 | Processo Produtivo ▶ 12

3 | MÉTODOS ALTERNATIVOS VISANDO A REMOÇÃO DE METAIS –  
BIOSSORÇÃO ▶ 22

4 | EXPERIMENTAL ▶ 25

4.1 | Preparo da biomassa ▶ 25

4.2 | Experimentos de bioissorção ▶ 25

4.3 | Análise quantitativa dos resultados ▶ 26

4.4 | Caracterização da Bioissorção de Hg (II) por *Sargassum sp* ▶ 28

5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO ▶ 29

5.1 | Isotermas de adsorção ▶ 29

5.2 | Caracterização do fenômeno bioissorativo ▶ 33

5.3 | Modelagem Molecular ▶ 37

6 | CONCLUSÕES ▶ 40

7 | SUGESTÕES ▶ 41

8 | REFERÊNCIAS ▶ 42





## RESUMO

Pesquisas no campo da biohidrometalurgia vêm procurando desenvolver tecnologias alternativas com o uso de biomassas que contêm alta capacidade de sorver metais contidos em efluentes industriais. A biossorção é uma destas novas tecnologias, e sua eficiência na remoção e recuperação de metais pesados de efluentes industriais vem sendo avaliada em vários estudos.

Neste trabalho, realizou-se a avaliação da captação de mercúrio iônico contido em efluentes líquidos por uso da macroalga marinha *Sargassum sp.*, facilmente encontrada no litoral nordeste do Brasil. As condições experimentais mais efetivas para a realização das bateladas nas soluções foram determinadas por utilização da técnica estatística conhecida como Planejamento Fatorial Completo.

A capacidade de remoção de mercúrio foi avaliada a partir de testes realizados em batelada, visando a obtenção das constantes e isotermas de adsorção dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram uma captação máxima de 93%, revelando o uso potencial do biossorvente utilizado em novos ensaios de biossorção de metais pesados.

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) foram utilizadas para evidenciar a presença de

## ABSTRACT

Researches on bio-hydrometallurgy are being undertaken as an attempt to develop alternative technologies by using biomasses that contain high capacity of absorbing metals from industrial effluents. The bio-sorption is one of those new technologies and its efficiency in removing and recovering heavy metals of such effluents has been evaluated in several previous studies.

In this study, the evaluation of the ionic Mercury species recovery from real and synthetic effluents of the chlor alkali industry, by using the macro algae *Sargassum sp.*, easily found in the north-east coast of Brazil, was accomplished. The more suitable experimental conditions for running the batch tests in the real effluent were defined by the well-known statistical technique called Complete Factorial Design.

The Mercury removal capacity was evaluated from tests accomplished in batch mode, aiming at obtaining the constants and adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich mathematical models. The results showed a maximum Mercury's ionic uptake of 93%, revealing the potential use of the bio-sorbent used in the new experiments of heavy metals bio-sorption.

The Scanning Electronic Microscopy (MEV) and Energy Dispersion Spectrometry (EDS) techniques were used for

mercúrio na superfície do biossorvente utilizado.

**Palavras-chave:** *Sargassum sp.*; mercúrio; soda-cloro; biossorção.

evidencing the presence of Mercury on the surface of the biomass used.

**Keywords:** *Sargassum sp.*; mercury; chlor-alkali; bio-sorption.

# 1 | INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e as mudanças nos processos de produção têm sido responsáveis por um aumento no volume e complexidade de descargas de substâncias orgânicas e inorgânicas no ambiente. Tais fatos contribuíram muito para o aumento do descarte de efluentes contendo substâncias tóxicas, notadamente os cátions de metais pesados. Uma vez lançados no ambiente, alguns desses cátions podem ser acumulados pela cadeia alimentar, apesar de presentes em baixas concentrações nos efluentes, tornando-se fatores de concentração perigosos em peixes e animais que, posteriormente, são consumidos pelo homem. 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. O mercúrio elementar, altamente volátil, pode provocar contaminação do homem através da inalação do seu vapor ou, ainda, através da água ou dos alimentos, no caso de mercúrio associado a estruturas orgânicas. O mercúrio atinge principalmente os sistemas nervoso, respiratório e digestivo.

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 e hipoclorito de sódio. Existem plantas industriais que utilizam as chamadas células de mercúrio, nas quais este elemento é utilizado como catodo móvel formando, durante o processo produtivo, amálgama de sódio. Como fontes de emissão de mercúrio para o ambiente, podemos citar os efluentes líquidos, ricos no íon mercúrico ( $Hg^{2+}$ ).

As rotas convencionais para o tratamento de resíduos contendo espécies solúveis de mercúrio, visando não apenas sua remoção, mas principalmente sua recuperação e reutilização no processo produtivo, são: a precipitação química (pela utilização de sulfeto ou hidróxido), a utilização de resinas de troca iônica ou ainda o uso de carvão ativado. Na maioria dos casos, as rotas citadas

reduzem drasticamente o nível de substâncias tóxicas presentes nos efluentes. No entanto, o custo associado ou mesmo a eficiência de remoção não atingem o nível desejado. Segundo o CONAMA (Comissão Nacional do Meio Ambiente), o limite para efluentes industriais é igual 0,01 ppm.

Dentro dessa realidade, novas tecnologias para a remoção de contaminantes vêm sendo desenvolvidas. Dentre as tecnologias em desenvolvimento, há muitas técnicas envolvendo o uso de microrganismos, tais como bactérias, fungos e microalgas, merecendo destaque as macroalgas inativas, que contêm alta capacidade de sorver metais pesados, com o objetivo de viabilizar o descarte de efluentes dentro dos padrões previstos por lei. A remoção de metais dos efluentes industriais por uso de biomassa é chamada de biossorção.

Existe uma grande variedade de biomassas que vêm sendo utilizadas nos experimentos de biossorção de efluentes contendo metais pesados, merecendo destaque o uso de biomassa fúngica e de biomassa algácea (KRATOCHVIL E VOLESKY, 1998). Segundo Kaewsarn (2002) vários estudos têm mostrado que as algas marinhas apresentam alta capacidade de captação de metais pesados. Dentre as biomassas algáceas já avaliadas podem ser citadas *Ecklonia radiata*, *Durvillaea potatorum*, *Padina* sp. e *Sargassum* sp. A utilização de *Sargassum* sp. tem mostrado grande eficiência na captação de diferentes tipos de metais pesados, dentre os quais cádmio, zinco e chumbo. Tal motivo, associado à disponibilidade da mesma na costa brasileira, proporcionou neste estudo, o uso da biomassa *Sargassum* sp, pouco encontrada na literatura como biossorvente para a captação de espécies solúveis de mercúrio.

Muitos trabalhos encontrados na literatura fazem menção ao uso de biossorventes constituídos por biomassa imobilizada. A biomassa normalmente é imobilizada para que se tenha um material com maior resistência, rigidez e porosidade, características comuns aos adsorventes sólidos (VEGLIÓ *et al.*, 1997).

Segundo estudos desenvolvidos por Kaçar *et al.* (2002) e Saglam *et al.* (2002), ensaios de biossorção de mercúrio com a biomassa fúngica

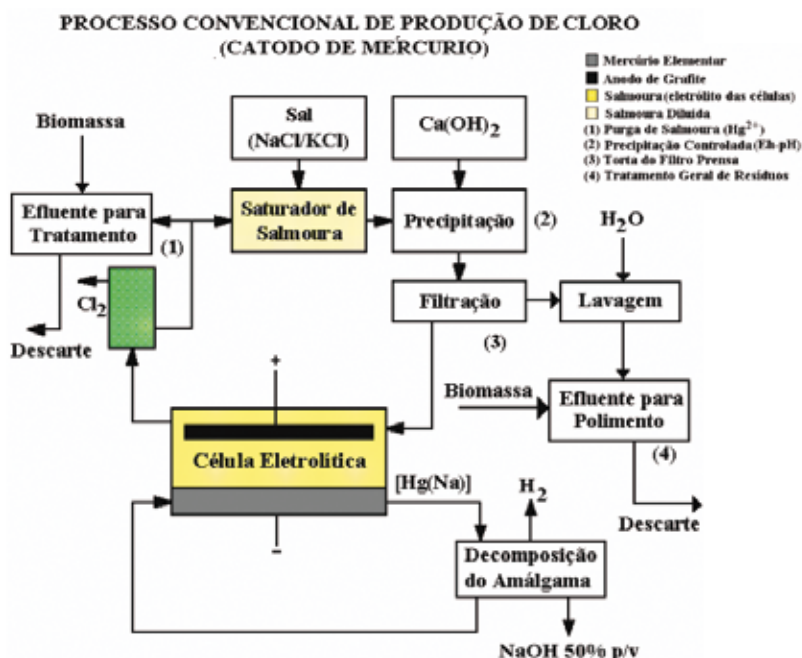
*Phanerochaete chrysosporium* imobilizada (com alginato no primeiro estudo e carboximetilcelulose no segundo) mostraram resultados muito positivos. No entanto, existe um custo maior associado à compra do material utilizado como matriz de imobilização.

## 2 | INDÚSTRIA SODA-CLORO

### 2.1 | Processo produtivo

#### 2.1.1 PROCESSO CONVENCIONAL (CÉLULA DE MERCÚRIO)

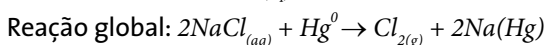
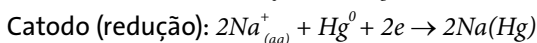
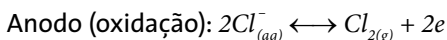
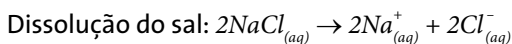
A indústria soda-cloro é um segmento industrial que se destina à produção de hidróxido de sódio, cloro e hidrogênio, a partir da eletrólise de uma solução aquosa concentrada (salmoura) de cloreto de sódio (NaCl). O processo convencional de produção utiliza as chamadas células de mercúrio, em que a célula eletrolítica utilizada apresenta anodos de grafita e o catodo é móvel, constituído por mercúrio elementar. A Figura 1 mostra o diagrama de blocos com as etapas deste processo produtivo e os respectivos pontos de emissão de mercúrio para o ambiente. Além disso, o diagrama já sugere a utilização da biomassa para o polimento/tratamento dos efluentes líquidos.



Fonte: Dados obtidos de contatos com a Pan-Americana Indústrias Químicas S.A.

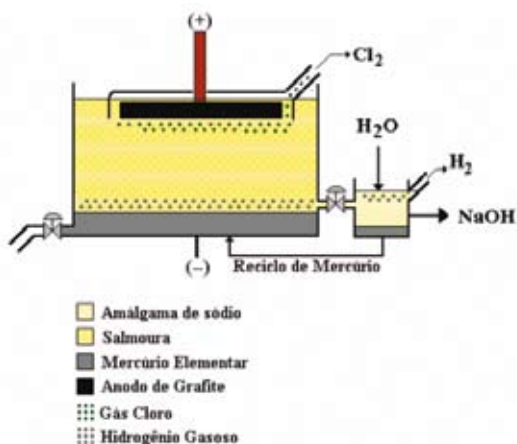
A salmoura é inicialmente submetida a um tratamento químico com o objetivo de retirar impurezas, tais como cátions magnésio ( $Mg^{+2}$ ), ferroso e férrico ( $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ ), ou mesmo cátions mercúrico ( $Hg^{+2}$ ). O objetivo deste tratamento é gerar produtos finais mais puros. O tratamento é feito por ajuste de Eh-pH, e os cátions são precipitados como hidróxidos. O precipitado pode reter mercúrio iônico contido na salmoura, flocular gotas suspensas de mercúrio, ou partículas de sulfeto mercúrico. Após a filtração, esse precipitado (indicado por (2)) é lavado para que sejam removidas espécies solúveis de mercúrio. A salmoura é conduzida à célula eletrolítica, na qual ocorrerá a eletrólise. A temperatura média da eletrólise é de aproximadamente  $65^{\circ}C$ , e a concentração média de NaCl na salmoura é de 290 g/L (SHREVE *et al.*, 1997).

A reação anódica leva à formação de cloro gasoso a partir da oxidação de íons cloreto ( $Cl^{-}$ ) presentes na salmoura. No catodo de mercúrio, os cátions sódio ( $Na^{+}$ ) são reduzidos a sódio metálico. O gás cloro é o primeiro produto gerado no processo. O sódio metálico produzido no catodo combina-se com o mercúrio elementar, formando amálgama de sódio ( $Na(Hg)$ ) (BAIRD, 1995). Veja abaixo as reações que ocorrem na célula de mercúrio e a reação global ocorrida neste compartimento:



A necessidade de ocorrer formação do amálgama se explica pelo fato de a reatividade dos metais alcalinos ser diminuída quando estes se encontram dissolvidos em amálgamas. Caso o sódio metálico estivesse em contato direto com a solução aquosa, haveria reação entre este e a água, com evolução vigorosa de gás hidrogênio, que é explosivo. Assim, o amálgama de sódio flui continuamente para um segundo compartimento, conhecido como célula secundária, no qual ocorre a sua decomposição. Neste compartimento o amál-

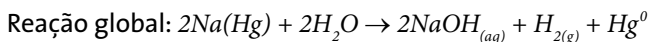
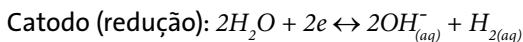
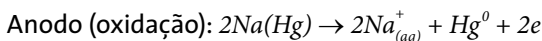
gama se torna o anodo de um catodo de ferro ou de grafita, sendo submetido à ação de uma pequena corrente elétrica. A água purificada é injetada em contra-corrente com o amálgama de sódio, ocorrendo a reação entre ambos em condições mais amenas. São gerados gás hidrogênio e soda cáustica com concentração de 40-50% p/v. O mercúrio elementar que fazia parte do amálgama, agora livre do sódio metálico, é reciclado à célula eletrolítica. A Figura 2 mostra a célula de mercúrio, a célula secundária e a evolução de gás hidrogênio (BAIRD, 1995; SHREVE *et al.*, 1997).



Fonte: Dados obtidos de contatos com a Pan-Americana Indústrias Químicas S. A.

FIGURA 2 - Evolução de gás cloro, gás hidrogênio e reciclo de mercúrio.

Veja abaixo as reações que ocorrem na célula secundária e a reação global ocorrida neste compartimento:

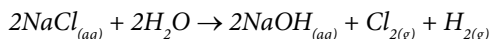


Antes que a salmoura retorne ao início do processo, efetua-se a purga da mesma para remover mercúrio, pois pode haver cátions  $\text{Hg}^{+2}$  dissolvidos ou mesmo mercúrio elementar proveniente da célula eletrolítica arrastado pelo fluxo da salmoura. A formação de íon mercúrico pode ser aumentada devido à queda de energia duran-



te o processo produtivo. Quando tal fenômeno ocorre, o processo é interrompido e há tempo suficiente para que o cloro produzido ( $Cl_2$ ) na célula principal oxide o mercúrio elementar presente no mesmo compartimento, produzindo  $Hg^{+2}$ . Um estudo realizado na Índia, em plantas industriais que utilizam células de mercúrio, mostrou que a concentração de íons  $Hg^{+2}$  na salmoura pode chegar a 200 ppm. Por isso, ocorre a precipitação do mercúrio iônico na forma de hidróxido na etapa 3. A formação de espécies insolúveis de mercúrio também pode ocorrer devido à adição de sais, tal como ocorre em unidades soda-cloro neste país. Quando há queda de energia, utiliza-se sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) para precipitar íons mercúrico, evitando-se, desta forma, a circulação desses íons no processo produtivo e a conseqüente geração de efluentes líquidos contendo espécies tóxicas. Posteriormente, a salmoura é novamente saturada (MAHWAR *et al.*, 2001).

Agrupando-se as reações globais ocorridas na célula de mercúrio e na célula secundária, obtém-se a equação global do processo, mostrada abaixo:



Conforme se observou no diagrama de blocos contendo as operações unitárias do processo convencional de produção, existem quatro fontes de emissão de mercúrio para o ambiente. Portanto, é necessário desenvolver metodologias para a extração, separação e recuperação de mercúrio do processo produtivo. Desta forma, evita-se a exposição de resíduos sólidos (chamados de lodo) às intempéries que, sob a ação de bactérias, proporcionam a liberação de espécies solúveis de mercúrio, assim como se pode evitar o descarte de efluentes líquidos com teor de mercúrio fora dos padrões previstos por lei. Abaixo será proporcionado um maior detalhamento sobre as características de tais tipos de resíduo (SOBRAL *et al.*, 1995; FOUST *et al.*, 1980).

- (1) Purga de salmoura: esta fonte de contaminação por mercúrio é resultado da necessidade de descartar parte da salmoura, com objetivo de evitar a acumulação de metais pesados durante a circulação

da mesma pelo processo. Gera-se um tipo de efluente líquido que necessita ser tratado para remover espécies solúveis de mercúrio, o que o tornaria apropriado para o descarte dentro dos padrões previstos por lei. A biossorção surge como alternativa para o tratamento deste tipo de efluente concentrado em mercúrio.

- (2) Precipitação controlada: através do controle de parâmetros, tais como Eh e pH, determinados cátions metálicos são precipitados como hidróxidos, procurando-se evitar a precipitação de cátions  $\text{Hg}^{+2}$ , pois assim não ocorre a formação de um lodo contaminado.
- (3) Torta do filtro prensa: durante a recirculação da salmoura, que tem por objetivo ajustar a concentração de cloreto de sódio, esta é submetida a um tratamento químico que leva à precipitação de determinados cátions (já mencionados anteriormente) na forma de hidróxidos. Utiliza-se uma suspensão de óxido de cálcio em água ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ) para promover a precipitação química, formando o chamado lodo contendo os mais diferentes tipos de hidróxidos. Gera-se também uma suspensão proveniente do tanque de precipitação, contendo espécies de mercúrio, que segue para o filtro prensa. Ali o resíduo sólido contido na suspensão é injetado nas superfícies filtrantes, nas quais é retido. Este lodo é lavado com o objetivo de remover espécies solúveis de mercúrio. O resíduo sólido formado deve estar submetido a condições adequadas de estocagem até que seja submetido a algum tipo de tratamento que proporcione a remoção e recuperação de mercúrio ao processo produtivo.
- (4) Tratamento geral de resíduos: considerando-se todo o processo produtivo, há outras fontes de contaminação por mercúrio que podem ser agrupadas como resíduo geral. Dentre estas fontes podem ser citados os resíduos de células eletrolíticas, sangramento de lodo presente nos tanques e resíduos de eletrodos de grafita. A água de lavagem dos filtros é uma fonte potencial de contaminação, pois se trata de um efluente líquido que contém mercúrio iônico dissolvido. Embora este efluente seja diluído em mercúrio, é necessário promover o polimento do mesmo (emissão com poluição zero). A biossorção surge como uma alternativa viável para a realização de tal polimento.

Conclui-se, portanto, que as plantas com células de mercúrio contribuem muito para a pronta contaminação dos mais diversos tipos de ambientes naturais em função dos diversos tipos de resíduos e efluentes gerados durante o processo produtivo, principalmente porque, nas mais diferentes regiões do planeta, tais como Ásia, América do Sul e Europa, a indústria soda-cloro descarta resíduos sem o devido tratamento, com alta concentração de mercúrio. Estudos realizados no Brasil, em 1997, mostraram que o resíduo sólido gerado apresentava 6,1 g de Hg/kg de resíduo. Na ocasião, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) promoveu o tratamento eletroquímico deste resíduo por uso da técnica de eletroliviação, gerando um efluente cujo teor de mercúrio encontrado retratava uma remoção de Hg com rendimento superior a 99% em relação ao teor inicial (FERNANDES e SOBRAL, 1997).

### 2.1.2 CÉLULA DE MEMBRANA

Alguns países têm mostrado crescente preocupação quanto à utilização de células de mercúrio. Como exemplos, podemos citar o Japão, os Estados Unidos, a Índia e alguns países da antiga Europa Ocidental.

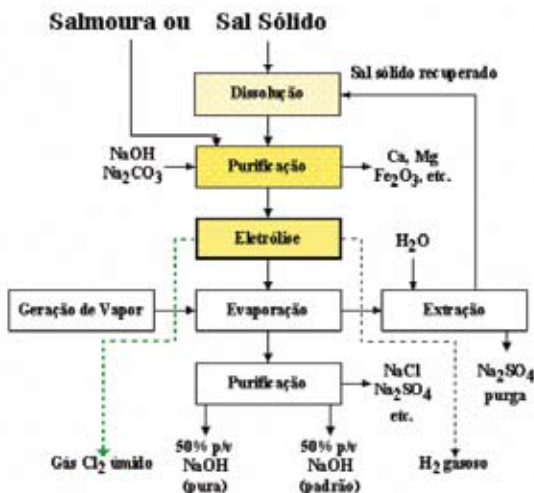
Nos EUA, o uso do mercúrio caiu 80% em comparação com um pico verificado há trinta e cinco anos. Muito desse declínio é recente, desde 1989, devido à drástica redução de mercúrio em pilhas alcalinas, eliminação em tintas látex, além da recuperação de mercúrio proveniente da indústria química. Neste país, a redução de plantas soda-cloro e a substituição das células de mercúrio por células de membrana têm contribuído para uma decrescente emissão de mercúrio no ambiente. O Japão, em 1986, completou a eliminação de 23 plantas que operavam com células de mercúrio. Na Europa, no ano de 1995, as nações do pacto do Mar do Norte se comprometeram a eliminar, pelo processo convencional, suas plantas de produção de cloro até o ano de 2010. Em 2001, no Japão, novamente se expôs a posição de nações da antiga Europa Ocidental em relação à utilização de células de mercúrio na indústria soda-cloro.

Devido a questões regulatórias e públicas, as emissões de mercúrio pela indústria soda-cloro foram reduzidas de 221 toneladas, em 1977, para 7,9 toneladas, em 2000. Além disso, a conversão progressiva para as células de membrana também é responsável pela queda nas emissões. Espera-se que as células de mercúrio, responsáveis, em 1998, por 64% da capacidade de produção da indústria soda-cloro nestes países, tenham seu valor reduzido a 25%, em 2015. Convém mencionar que, de acordo com as negociações no recente OSPARCOM (Comissão de Oslo e Paris), ficou decidido que deve ser realizado todo tipo de esforço para que o mercúrio presente na salmoura ou em qualquer tipo de resíduo gerado, seja removido e reaproveitado no processo produtivo, isto é, as plantas que apresentam células de mercúrio devem operar sob estas condições. Além disso, foram feitas recomendações genéricas no que diz respeito a áreas contaminadas por mercúrio, devido à operação dessas plantas. Ficou estabelecido que empresas que contribuem para a emissão de mercúrio serão responsabilizadas pela caracterização da área, análises de risco, descontaminação, desenvolvimento de tecnologias para a remediação e opções adequadas para o descarte de resíduos. Simultaneamente, as condições de saúde dos operários devem ser analisadas frequentemente, por meio do monitoramento da urina, para controlar o nível de contaminação (ANSCOMB, 1995; GARNY, 2001).

Na Índia existem 42 plantas soda-cloro com uma capacidade de produção anual de 2,3 milhões de toneladas de soda cáustica, sendo que 34% delas utiliza o processo de célula de mercúrio. Os problemas de contaminação ambiental são os mesmos gerados em outras regiões do globo. Isto ocorre em função das más condições de estocagem e empilhamento de resíduos sólidos e do descarte inadequado da água de lavagem do lodo constituído pelos resíduos sólidos. Por esse motivo, o Governo indiano já extinguiu, desde 1991, as plantas que operam com células de mercúrio, recomendando a substituição das mesmas pelas células de membrana. No entanto, a Índia encontra barreiras devido à ausência de leis que obriguem tal tipo de conversão (MAHWAR, 2001).

Como pode ser observado, aumenta a preocupação em substituir as convencionais plantas de produção de cloro pelo uso de células de membrana, que são sistemas reacionais mais sofisticados, em que são utilizadas membranas trocadoras de íons. A Figura 3 mostra o diagrama de blocos com as operações unitárias do processo com célula de membrana (BAIRD, 1995; SOBRAL et al., 1995).

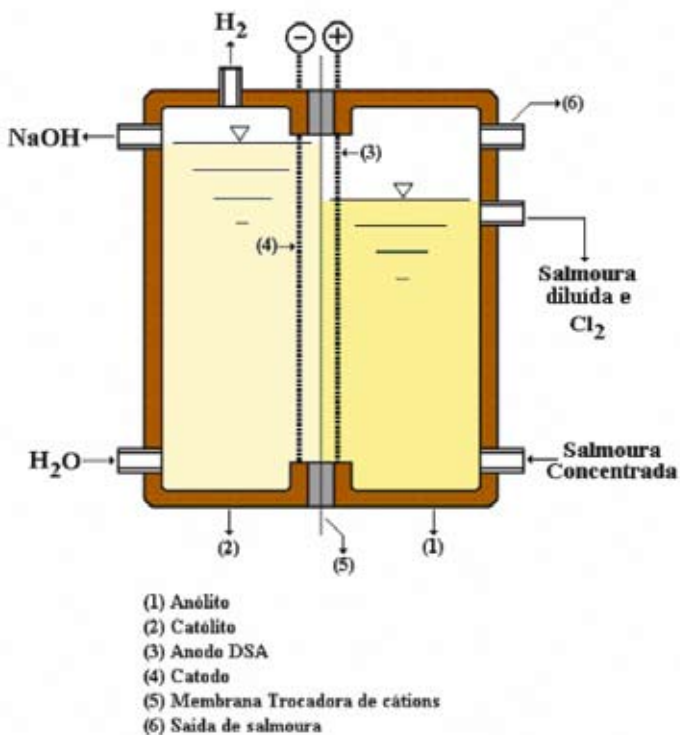
### PRODUÇÃO DE CLORO COM CÉLULAS DE MEMBRANA



Fonte: Dados obtidos de contatos com a Pan-Americana Indústrias Químicas S.A.

**FIGURA 3** - Processo de produção de cloro com célula de membrana.

No compartimento da célula conhecido como ânodo, os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) são oxidados a cloro gasoso. Esta substância fica dissolvida na salmoura diluída e sai do compartimento junto com a corrente de salmoura. A membrana utilizada neste processo permite a passagem de cátions sódio do ânodo para o cátodo. Neste último compartimento, a água é inicialmente reduzida a gás hidrogênio, ocorrendo, nesta reação, a formação de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Os íons sódio aproximam-se dos íons hidroxila, produzindo solução de  $\text{NaOH}$  50% p/v. A Figura 4 mostra a situação acima descrita.

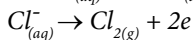
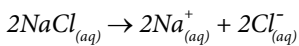


Fonte: Dados obtidos de contatos com a Pan-Americana Indústrias Químicas S.A.

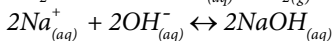
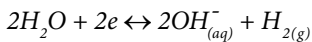
**FIGURA 4** - Célula de membrana para a produção de cloro.

As reações do anólito e do católito são mostradas abaixo. Somando-se as mesmas, obtém-se a equação química que representa a reação global do processo.

Anólito:



Católito:



Somando-se todas as equações:

Equação global:  $2NaCl_{(aq)} + 2H_2O \rightarrow 2NaOH_{(aq)} + Cl_{2(g)} + H_{2(g)}$

Observa-se que se trata da mesma equação obtida para o processo convencional. No entanto, não há emissão de mercúrio para o ambiente. Além disso, o interesse das empresas pela célula de membrana aumentou graças ao avanço da tecnologia, particularmente na substituição dos anodos de grafita pelos anodos conhecidos como DSA® (*dimensionally stable anodes*), que são confeccionados em titânio recobertos por uma camada de óxido de irídio. O uso de polímeros, tais como o Nafion, diminuiu e simplificou a manutenção das células, promovendo redução nos custos (SHREVE *et al.*, 1997).

### 3 | MÉTODOS ALTERNATIVOS VISANDO À REMOÇÃO DE METAIS – BIOSSORÇÃO

Os métodos convencionais utilizados para a remoção e recuperação de metais mostram-se ineficientes ou extremamente caros, principalmente nos efluentes com concentrações de metais pesados na faixa de 1 a 100 mg/L (VOLESKY, 1990). Por esse motivo, cientistas vêm desenvolvendo métodos alternativos para o tratamento de tais efluentes, podendo substituir, ou até mesmo complementar, métodos convencionais comumente utilizados (VALDMAN e LEITE, 2000; da COSTA, 1997).

O uso de biomassa como método alternativo para a remoção e recuperação de metais preciosos e pesados merece destaque e tem mostrado a eficiência de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas marinhas, na remoção de metais como Zn, Cd e Cu (da COSTA e LEITE, 1990; VALDMAN e LEITE, 2000).

Faz-se necessário estabelecer uma terminologia apropriada para as diversas formas de captação de metais exibidas por diferentes tipos de microrganismos (VOLESKY, 1990). Os mecanismos de incorporação de metais pesados encontrados nos efluentes podem ocorrer por processos difusivos ativos ou passivos ou ainda por adsorção, que é um fenômeno de superfície. Em função do tipo de captação de metais, os autores definem o termo bioissorção:

- ▶ Segundo Volesky (1990), o processo ativo de acumulação do metal por células vivas é comumente chamado de bioacumulação. No entanto, a captação passiva de metais pela célula é chamada de bioissorção, sendo causada por uma grande variedade de mecanismos físico-químicos.
- ▶ Para Gadd e White (1993), o termo bioissorção está relacionado à captação por qualquer biomassa (viva ou morta), via mecanismos físico-químicos, como adsorção e troca iônica. Quando uma biomassa viva é usada, mecanismos metabólicos de captação também podem contribuir para o processo.
- ▶ Kratochvil *et al.* (1997) reconhecem a bioissorção como um processo de purificação de água pelo qual metais pesados são sorvidos



de soluções aquosas diluídas em materiais biológicos baratos, tais como algas marinhas inativas, fungos filamentosos e bactérias.

- ▶ Gomes *et al.* (1999) definiram a biossorção como um processo independente do metabolismo, envolvendo a adsorção do metal em torno do envelope celular.
- ▶ De acordo com Sudha e Abraham (2001), a biossorção se refere a diferentes modos de captação metálica não ativa por biomassa, em que a remoção de metais pelas células pode ocorrer por adsorção, troca iônica, coordenação, complexação etc.
- ▶ Tsezos (2001) definiu a biossorção como um processo biológico que utiliza a biomassa microbiana e apresenta características únicas, sendo efetivamente capaz de seqüestrar metais dissolvidos de soluções complexas diluídas com alta eficiência e rapidez.

Conforme pode ser visto pelas definições, alguns autores consideram que a biossorção está relacionada a mecanismos passivos de captação de metais e ao fenômeno de adsorção dos mesmos em componentes estruturais da parede celular. Portanto, poderiam ser utilizadas células mortas para aplicar esse processo. Outros autores, no entanto, consideram que a biossorção também se refere à remoção de metais por células vivas, através de mecanismos ativos de captação.

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 em ambiente externo. 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 subprodutos da indústria de extração de alginato e da indústria de fermentação (CHU *et al.*, 1997; VALDMAN, 2000).

Segundo KUYUCAK e VOLESKY (1990), comparou-se, em estudos anteriores, a remoção de metais pesados por células vivas e mortas, tendo-se concluído que é maior a acumulação de metais pesados por algas mortas. Esses resultados indicam que a maior eficiência na remoção de metais por células mortas pode estar associada ao mecanismo de autoproteção de células vivas, visto que alguns desses metais podem ser tóxicos a esses microrganismos, o que levaria à inibição das atividades metabólicas. Portanto, as células vivas proporcionariam, pelos motivos apresentados, uma remoção menos eficiente de metais tóxicos, o que não ocorreria com células mortas.

Com base na literatura, o processo de biossorção oferece vantagens na remoção de metais tóxicos presentes em efluentes industriais, quando comparado à bioacumulação e ao emprego de métodos convencionais, sendo estas mencionadas a seguir.

- ▶ baixo custo operacional;
- ▶ minimização do volume de lodo químico e/ou biológico;
- ▶ alta eficiência na remoção de metais em efluentes diluídos;
- ▶ não utilização de nutrientes para manutenção da biomassa.

Estas vantagens servem como incentivo para o desenvolvimento de processos de biossorção visando a sua utilização em escala industrial para a remoção de metais pesados (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Sabe-se que alguns microrganismos vêm sendo estudados como biossorbentes em potencial, visando à remoção de metais. Portanto, torna-se indispensável a busca de fontes que proporcionem a obtenção de biomassa em abundância. Neste caso, as algas marinhas poderiam ser apontadas como a fonte em questão, uma vez que são facilmente obtidas, pois se encontram flutuando em grandes quantidades em ambientes marinhos.

## 4 | EXPERIMENTAL

### 4.1 | Preparo da biomassa

A macroalga parda *Sargassum sp.*, utilizada neste estudo, é proveniente da costa nordeste do litoral brasileiro, tendo sido coletada em praias de Pernambuco. A biomassa foi imersa em água deionizada, durante 24 horas, para a remoção de resíduos sólidos e eliminação de odor característico. Este procedimento foi repetido quatro vezes. Posteriormente, a biomassa foi seca a 60°C, por 24h, em estufa da marca FANEM, com circulação de ar, modelo 340. A biomassa foi, então, triturada e separada em fração de 0,250 mm a 0,420 mm por utilização de peneiras da série Tyler. A escolha de tal fração foi baseada em estudos anteriormente realizados (VALDMAN, 2000) que mostraram ser esta a faixa granulométrica que proporcionou melhor captação de Cu (II) e Zn (II) em experimentos de bioissorção com *Sargassum sp.*

A lavagem com água deionizada foi conduzida tendo-se em vista que a lavagem realizada com solução ácida (APARICIO, 2000) prejudicou a captação de espécies Cr (III) devido à hidrólise ácida do grupo funcional éster-sulfato (R-OSO<sub>3</sub>-), comprometendo os sítios de captação (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

### 4.2 | Experimentos de bioissorção

Para a realização dos testes, separou-se uma série de erlenmeyers de 250 mL, tendo-se adicionado, a cada um, 100 mL do efluente. Para cada uma das soluções sintéticas, foram utilizadas concentrações iniciais de 50, 150, 250, 350, 400 e 450 mg de Hg (II)/L, com pH = 6,0. O tempo de contato foi de 2h, e a concentração de biomassa utilizada foi de 2,0 g/L. As condições experimentais foram escolhidas a partir dos experimentos realizados por Kaçar *et al.* (2002).

Como as concentrações iniciais de mercúrio nos efluentes eram diferentes, a concentração de biomassa foi mantida constante, visando a determinação dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich (a partir de suas constantes) e a construção das

respectivas isotermas de adsorção. O ajuste de pH do efluente foi feito por adição de soluções 1M de NaOH e 1M de HCl, antes do preparo da suspensão. A medida do pH foi realizada com o equipamento da marca ANALION modelo PM 600. Durante os testes não houve controle do pH. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, tendo-se utilizado um agitador modelo HS501 DIGITAL da marca IKALABORTECHNIK. A velocidade de rotação foi de 150 rpm (KAÇAR *et al.*, 2002). A solução foi separada do bioissorvente por meio de filtração com funil de Büchner, seguindo para a análise da concentração residual de mercúrio no efluente. A Figura 5 mostra os experimentos em batelada visando à captação de mercúrio de efluentes da indústria soda-cloro.



FIGURA 5 – Experimento de bioissorção de mercúrio iônico em batelada.

### 4.3 | Análise quantitativa dos resultados

A determinação da concentração residual de mercúrio em cada uma das bateladas foi determinada por uso da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica Convencional (chama). O equipamento utilizado foi o espectrômetro modelo Spectra A-55B, da marca VARIAN. A faixa ótima de operação do equipamento é de 2-400 µg/mL do substrato a ser analisado.

A capacidade de captação do metal em estudo pela biomassa pode ser determinada a partir dos experimentos realizados a uma tem-

peratura fixa, quando a concentração do metal atinge o equilíbrio entre as fases líquida e sólida. A quantidade  $q$  de metal captada neste estudo é expressa em mg de metal por grama de biomassa, sendo expressa matematicamente por:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M}$$

Onde:

$V$ : volume da solução com concentração inicial de metal (expresso em L)

$C_i$ : concentração inicial do metal em solução (mg/L)

$C_f$ : concentração final, residual ou de equilíbrio do metal em solução (mg/L)

$M$ : quantidade de sorvente (biomassa seca) (g)

$q$ : quantidade de metal removida por unidade de fase sólida (sorvente) (mg/g)

Portanto, para cada uma das condições experimentais, nas quais se realizaram os experimentos, calcula-se a diferença entre as concentrações inicial e final de mercúrio iônico contidas no efluente. Multiplica-se este valor pelo volume de efluente utilizado e, finalmente, divide-se pela quantidade de biomassa seca. Calculados esses valores deve-se, inicialmente, determinar as constantes das isotermas de Freundlich e Langmuir, sendo estes os modelos de adsorção mais frequentemente utilizados para descrever o processo de adsorção em soluções contendo apenas um metal pesado de interesse. De posse dessas constantes, torna-se possível construir as isotermas acima mencionadas.

Utilizou-se o software *Statistica 6.0* para que os dados experimentais pudessem ser ajustados, fornecendo as estimativas das constantes de Langmuir e Freundlich. Foi escolhido o método *Gauss-Newton* para o modelo de estimação dos parâmetros. Tais constantes devem ser calculadas para que se possa comparar a eficiência de captação de Hg (II) por *Sargassum sp.* com outros biossorventes. Merece destaque a constante  $q_m$  da isoterma de Langmuir, que re-

apresenta a captação máxima de metal para uma dada quantidade de biomassa, além da constante K da isoterma de Freundlich, que indica a extensão ou capacidade do processo biossorbitivo. Com a finalidade de determinar qual dos modelos matemáticos melhor se adequa aos dados experimentais, foram calculados os coeficientes de correlação.

#### **4.4 | Caracterização da Biossorção de Hg (II) por *Sargassum* sp.**

O estudo microscópico foi realizado para que fosse confirmada a presença de mercúrio na superfície do biossorvente utilizado nos experimentos. Após o experimento de biossorção, a biomassa carregada em mercúrio foi colocada em uma estufa, a 30°C, para a secagem da mesma. A amostra escolhida para esta caracterização foi proveniente da biossorção do mercúrio contido em uma solução com maior concentração inicial de mercúrio (450 mg/L). Tal amostra foi extraída do papel de filtro e fixada em uma superfície de carbono coberta com ouro para que a amostra fosse caracterizada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electronic Microscopy* – SEM ou MEV, em português) e Espectrometria por Dispersão de Energia (*Energy Dispersion Spectrometry* – EDS).

O equipamento utilizado para a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura foi o LEO S440, equipado com um aparelho de microanálise por dispersão de energia (EDS) da marca OXFORD, modelo ISIS L300. As imagens foram geradas por um detector secundário de elétrons.

## 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 | Isotermas de adsorção

A avaliação básica dos sistemas de sorção está baseada nas clássicas isotermas derivadas de experimentos em equilíbrio, em batelada, realizados sob condições de ambiente controladas (VOLESKY e HOLAN, 1995).

O teste da isoterma é aplicado quando se deseja investigar a eficiência e as vantagens da aplicação específica de um adsorvente. Dentre os modelos matemáticos mais utilizados para descrever as características de adsorção de sistemas com um componente, merecem destaque as isotermas de Langmuir e de Freundlich. Estes modelos, baseados em trabalhos iniciais de adsorção em carvão ativado, tornam-se especialmente eficientes para descrever a captação de mercúrio por *Sargassum*, pelo fato deste bioadsorvente estar inativo, não refletindo a ocorrência de mecanismos ativos de captação do metal em estudo (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Para a obtenção das constantes de cada um dos modelos, visando o ajuste dos dados experimentais, deve-se promover a linearização das respectivas equações. A partir da determinação destas constantes e dos respectivos coeficientes de correlação, é possível avaliar o modelo mais apropriado para descrever a captação de Hg (II).

Através do módulo *non-linear estimation do software Statistica 6.0*, é possível estimar as constantes das isotermas, sem necessidade de linearização dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

A Tabela 1, a seguir, mostra os valores das constantes do modelo matemático de Langmuir, usado para descrever a eficiência de remoção de mercúrio iônico pelo uso da macroalga *Sargassum sp*.

TABELA 1 – Constantes do modelo matemático de Langmuir e seus respectivos coeficientes de correlação para a bioadsorção de Hg (II) por *Sargassum sp*.

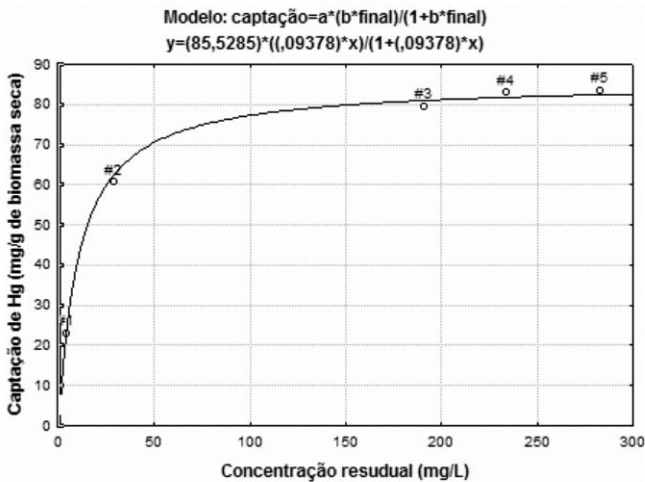
	Langmuir		
pH	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
6,0	$85,53 \pm 1,26$	$0,094 \pm 0,009$	0,99809

A Tabela 2 mostra os valores das constantes do modelo matemático de Freundlich, usado para descrever a eficiência de remoção de mercúrio iônico pelo uso da macroalga *Sargassum* sp.

**TABELA 2** – Constantes do modelo matemático de Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação para a biossorção de Hg (II) por *Sargassum* sp.

pH	Freundlich		
	K	1/n	R <sup>2</sup>
6,0	23,46 ± 5,77	0,231 ± 0,047	0,96637

No modelo matemático de Langmuir, a constante  $q_m$  representa a remoção máxima de mercúrio por *Sargassum* sp. (expressa como miligrama de mercúrio por grama de biomassa seca) e  $b$  é a energia de adsorção, que representa a afinidade entre adsorbato e adsorvente (expressa em litro de efluente por miligrama de adsorbato). A Figura 6 mostra a isoterma de Langmuir, obtida através do uso do modelo de *Gauss-Newton* para a estimação de parâmetros.



**FIGURA 6** – Perfil da isoterma de Langmuir a partir de *Sargassum* sp. (Concentrações residuais de mercúrio:  $C_1 = 3,6$  mg/L;  $C_2 = 28,6$  mg/L;  $C_3 = 118,0$  mg/L;  $C_4 = 191,0$  mg/L;  $C_5 = 234,0$  mg/L;  $C_6 = 283,0$  mg/L; pH= 6,0).



Observa-se, a partir da isoterma de Langmuir, que a curva apresenta uma região de estabilização da captação de mercúrio, fato que está relacionado à hipótese do próprio modelo, que estabelece a existência de um número finito de sítios de captação na superfície do adsorvente (biossorvente).

Os resultados obtidos a partir do uso do software *Statistica 6.0* mostram que existe uma reduzida probabilidade de as constantes  $b$  e  $q_m$  estarem mal estimadas, visto que os respectivos valores de seus parâmetros estatísticos p-level (representado por  $p$ ) são menores que 5% ( $p = 0,18\%$  para  $b$  e  $p = 0,0007\%$  para  $q_m$ ). O valor do coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,99809$ ) indica uma boa correlação entre as variáveis consideradas.

No modelo matemático de Freundlich, a constante  $K$  representa a extensão da capacidade de adsorção do biossorvente, enquanto a constante  $1/n$  está relacionada à intensidade de adsorção. A Figura 7 mostra a isoterma de Freundlich, obtida pelo uso do modelo *Gauss-Newton* para a estimação de parâmetros.

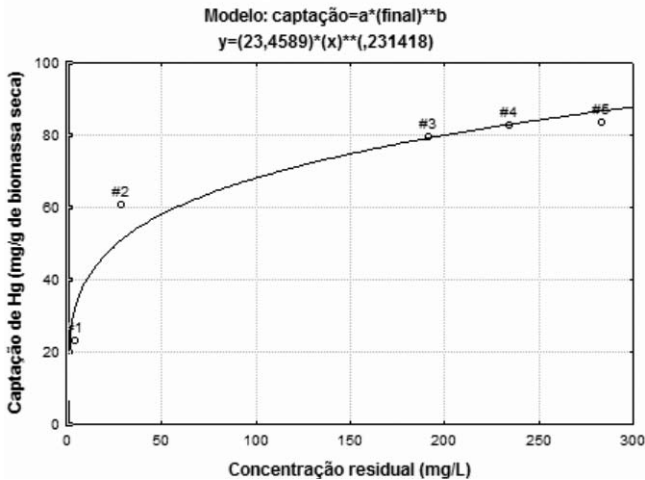


FIGURA 7 – Perfil da isoterma de Freundlich a partir de *Sargassum sp.* (Concentrações residuais de mercúrio:  $C_1 = 3,6$  mg/L;  $C_2 = 28,6$  mg/L;  $C_3 = 118,0$  mg/L;  $C_4 = 191,0$  mg/L;  $C_5 = 234,0$  mg/L;  $C_6 = 283,0$  mg/L; pH = 6,0).

Observa-se que tal tipo de curva não apresenta uma região que caracterize a estabilização da captação de mercúrio, pois o modelo de Freundlich não prevê a saturação dos sítios de captação, sendo a superfície considerada ilimitada.

O coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,96637$ ) está relativamente próximo a 1, indicando boa correlação entre as variáveis. Comparando os parâmetros  $K$  e  $1/n$  aos seus respectivos desvios padrão, observa-se que os últimos se encontram uma ordem de grandeza abaixo, fato que contribui para validar o modelo matemático. Outro fator que corrobora com a validação do modelo é o ínfimo valor de  $p$ -level para cada um dos parâmetros estimados ( $p = 2,68\%$  para  $K$  e  $p = 1,68\%$  para  $1/n$ ). Quanto menor o valor de  $p$ -level, menor a probabilidade de insucesso na estimação do parâmetro desejado.

Pelos resultados apresentados para o efluente concentrado, fica fácil constatar que o modelo matemático de Freundlich é muito mais apropriado para descrever a captação de mercúrio, dentro das condições experimentais utilizadas. Tal modelo não prevê a saturação da superfície de captação. Sendo assim, a curva deve retratar a captação de mercúrio por um biossorvente com número ilimitado de sítios de captação, permitindo concluir que tal material é adequado para o tratamento de um efluente rico em adsorbato, ou seja, um efluente concentrado. A captação máxima de mercúrio alcançada foi de 93%, em função da concentração inicial deste metal no efluente.

As condições experimentais utilizadas foram baseadas em testes de biossorção realizados por KAÇAR *et al.* (2002), nos quais se avaliou a capacidade de captação de mercúrio por uso de três biossorbentes diferentes. O trabalho de KAÇAR *et al.* (2002) apresentou os valores das constantes referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich. No entanto, será feita apenas a comparação com as constantes do modelo de Freundlich (Quadro 1).

**QUADRO 1** – Constantes do modelo matemático de Freundlich para a captação de Hg (II) em soluções aquosas.

Biossorventes	Fonte	K (capacidade de adsorção)	n (intensidade de adsorção)	R <sup>2</sup>
Alginato de cálcio	KAÇAR <i>et al.</i> (2002)	4,12	2,89	0,981
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> vivo e imobilizado	KAÇAR <i>et al.</i> (2002)	5,25	2,38	0,986
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> inativado e imobilizado	KAÇAR <i>et al.</i> (2002)	2,14	1,51	0,976
<i>Sargassum sp.</i> inativa <i>in natura</i>	Presente estudo	22,85	4,27	0,963

A constante  $n$  indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção, representando a intensidade de adsorção. A constante  $K$  da isoterma de Freundlich expressa a capacidade ou extensão da biossorção. Verifica-se, portanto, que a capacidade de sorção da *Sargassum sp. in natura* é muito superior em relação aos outros biossorventes utilizados. O uso deste biossorvente se torna mais vantajoso sob dois aspectos: não há necessidade de imobilizar a biomassa, o que se traduz em menor custo para o processo, além do ganho de tempo.

## 5.2 | Caracterização do fenômeno biossortivo

Aplicou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura para avaliar a superfície de amostras distintas de *Sargassum sp. in natura*, mostrando uma parede celular não carregada em metais pesados e outra supostamente carregada em mercúrio. A Figura 8 mostra a superfície de *Sargassum sp.* não carregada, ou seja, antes dos experimentos de biossorção.

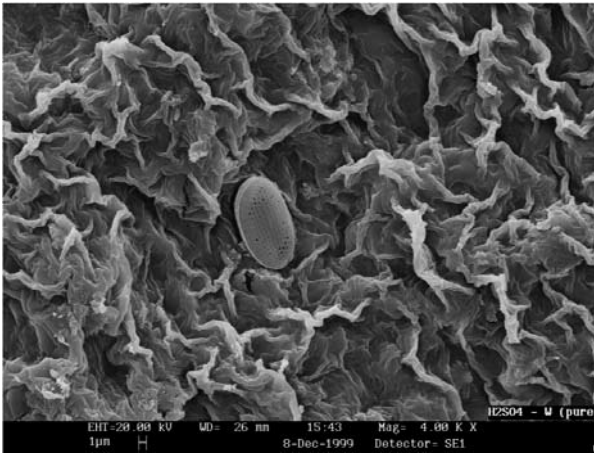


FIGURA 8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando a superfície da macroalga *Sargassum sp.* *in natura* não carregada.

Após a realização dos experimentos de bioissorção, uma amostra do bioissorvente carregado foi conduzida para a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura, com o objetivo de confirmar a ocorrência do fenômeno bioissorção. Portanto, a Figura 9 mostra uma superfície de *Sargassum sp.* supostamente carregada em mercúrio.

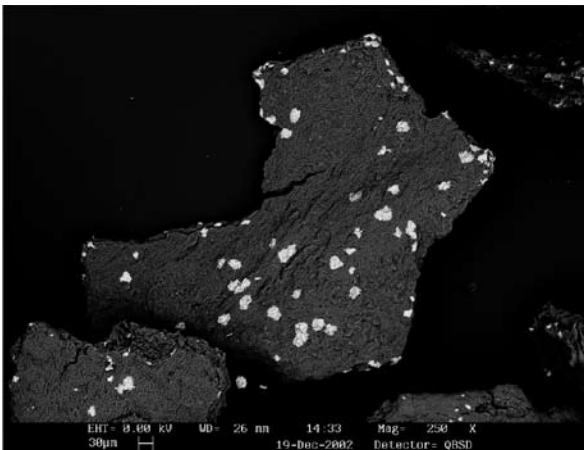


FIGURA 9 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da parede celular de *Sargassum sp.* após exposição ao mercúrio.

Comparando-se as Figuras 8 e 9, observa-se que esta última, referente à biomassa supostamente carregada, apresenta pontos brancos distribuídos por sua superfície. Essa figura foi escurecida para que ficasse evidenciada a presença desses pontos ao longo da área superficial do bioissorvente, fato este que pode ser um indício da presença de mercúrio iônico sorvido na parede celular.

A Figura 10 mostra a aplicação do MEV, de uma forma bastante ampliada, evidenciando um contraste de cores na superfície da biomassa após a realização dos experimentos de bioissorção. Esse fato pode caracterizar a presença de mercúrio na superfície da macroalga.

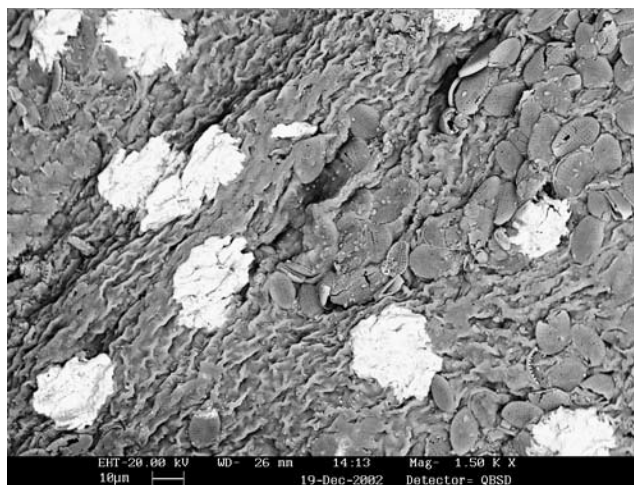


FIGURA 10 – Ampliação por MEV da superfície da macroalga *Sargassum* sp. e o contraste de cores.

A diferença de cores, isto é, a superfície mais acinzentada contrastando com os pontos brancos evidencia a presença de espécies químicas de maior peso específico, o que pode caracterizar os pontos brancos como sendo mercúrio. A Figura 11 mostra de forma ampliada a deposição de mercúrio iônico no bioissorvente, resultado, provavelmente, da atração eletrostática entre espécies Hg (II) presentes no efluente e grupos negativamente carregados localizados na parede celular da *Sargassum* sp.

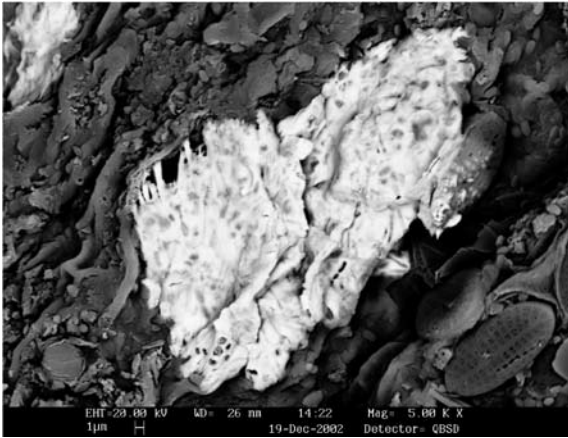


FIGURA 11 – Interação entre o provável mercúrio elementar e os grupos funcionais localizados na parede celular de *Sargassum sp.*

Para corroborar a hipótese de que os pontos brancos são mercúrio iônico, realizou-se uma microanálise pontual por uso da técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS). Desta forma, ficou caracterizada a captação de mercúrio por *Sargassum sp.*, como mostra a Figura 12.

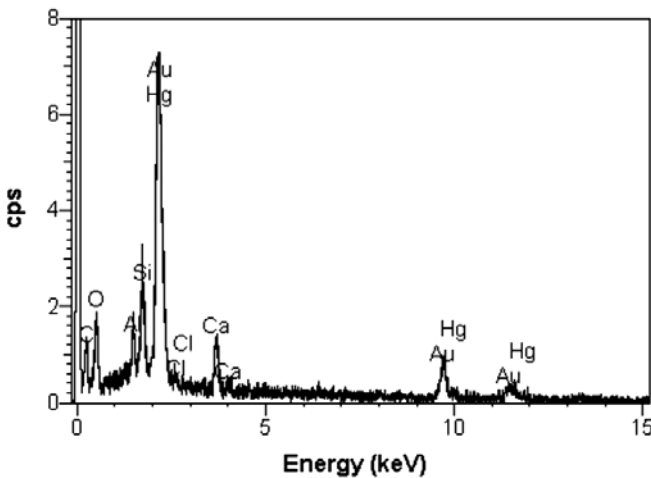


FIGURA 12 – Análise pontual por EDS caracterizando a presença de mercúrio na superfície do biosorvente.

A realização de microanálise pontual por EDS antes dos experimentos de bioissorção não caracteriza a presença de mercúrio, conforme mostrado na Figura 13.

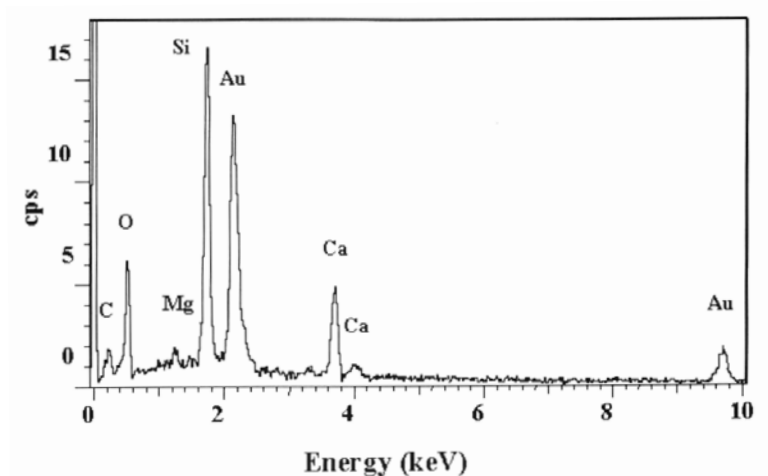
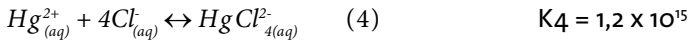
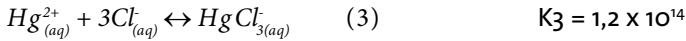
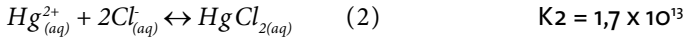
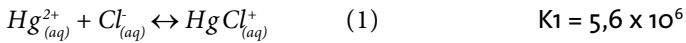


FIGURA 13 – Análise pontual por EDS na superfície do bioissorvente *Sargassum sp. in natura* antes dos experimentos de bioissorção.

Por se tratar de uma macroalga marinha, caracteriza-se pela presença de elementos como Mg, Si e Ca, naturalmente encontrados em ambientes marinhos.

### 5.3 | Modelagem Molecular

Efluentes líquidos gerados pela indústria soda-cloro apresentam em sua composição: íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), devido ao uso de cloreto de sódio, matéria-prima para a realização do processo eletrolítico; e íons mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ), visto que o mercúrio elementar é utilizado como catodo do 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  $\text{Hg}^{2+}$ . 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  $\text{Cl}^-$ , maior será o deslocamento do equilíbrio no sentido de formar complexos aniônicos ( $\text{HgCl}_3^-$  e  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ). Como a parede celular da biomassa *Sargassum* sp. apresenta grupos funcionais negativamente carregados ( $\text{ROSO}_3^-$  e  $\text{COO}^-$ ), presume-se que, quanto maior for a concentração molar de íons  $\text{Cl}^-$ , 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  $\text{HgCl}^+$ , de natureza catiônica, ou a espécie  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , aniônica. Nas Figuras 14 e 15 mostra-se a interação entre o ácido alginico e as espécies supracitadas.

Na estrutura do ácido alginico, os átomos de carbono estão com cor azul claro; os átomos de oxigênio estão em vermelho e os átomos de hidrogênio, em branco. Nas espécies complexas, os átomos de mercúrio estão em azul escuro e os de cloro, em verde.

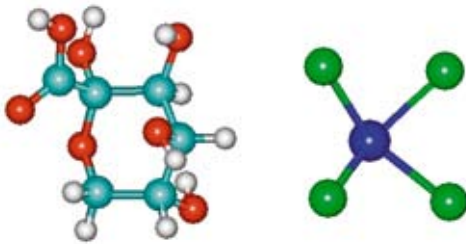


FIGURA 14 – Representação da interação entre o ácido alginico (à esquerda) e a espécie  $\text{HgCl}_4^{2-}$  (à direita).

Quando o software utilizado para realizar a modelagem molecular estava em operação, observou-se que as estruturas do ácido alginico e da espécie  $\text{HgCl}_4^{2-}$  se afastavam, indicando repulsão entre os grupos funcionais negativamente carregados na parede celular



da biomassa e o ânion complexo. Na Figura 15, observa-se o ácido algínico e a espécie  $HgCl^+$ .

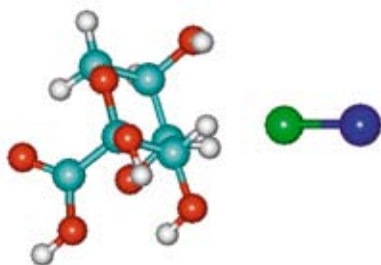


FIGURA 15 – Representação da interação entre o ácido algínico (à esquerda) e espécies  $HgCl^+$  (à direita).

Observou-se que as estruturas 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 a porcentagem de conversão de Hg iônico a íons  $HgCl_4^{2-}$ . Segundo dos Santos e Sobral (2001), a concentração de mercúrio total é expressa por:

$$C = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]$$

Relacionando a equação acima com as expressões das constantes de equilíbrio das equações 1, 2, 3 e 4, a relação entre a concentração de  $HgCl_4^{2-}$  e a concentração de mercúrio total pode ser obtida pela expressão:

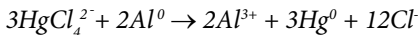
$$\frac{[HgCl_4^{2-}]}{C} = \frac{K_4[Cl^-]^4}{1 + K_1[Cl^-] + K_2[Cl^-]^2 + K_3[Cl^-]^3 + K_4[Cl^-]^4}$$

## 6 | CONCLUSÕES

- ▶ A macroalga *Sargassum* sp. in natura mostrou-se um eficiente biosorvente na captação de mercúrio iônico em efluentes da indústria soda-cloro, alcançando 93% de remoção de mercúrio iônico concentrado (concentração inicial de 50 ppm).
- ▶ O modelo mais adequado para retratar a captação de mercúrio foi o de Freundlich, tendo-se utilizado pH = 6,0 nesses experimentos. Como o valor de pH estava muito próximo ao valor do pH do efluente real da indústria soda-cloro (pH = 7,64), conclui-se que, uma vez desenvolvido o processo biosortivo em escala industrial para o tratamento/polimento deste tipo de efluente, o gasto com reagentes para efetuar o ajuste de pH seria mínimo.
- ▶ Os resultados obtidos mostraram que a macroalga *Sargassum* sp. in natura pode ser um biosorvente viável na captação de mercúrio iônico contido em efluentes mais concentrados. No presente estudo, o valor da constante K do modelo de Freundlich, quando comparado com o valor associado a outros biossorventes utilizados em estudos anteriores, mostrou-se bem superior (cerca de quatro vezes maior, no mínimo), revelando o potencial uso desse biossorvente na captação de mercúrio iônico.
- ▶ Pela aplicação das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), ficou caracterizada a presença de mercúrio na parede celular da *Sargassum* sp., comprovando-se a ocorrência do fenômeno biosortivo.

## 7 | SUGESTÕES

- ▶ Realizar novos experimentos de sorção, em batelada, com objetivo de avaliar o número de ciclos de sorção/dessorção que o biossorvente em estudo suporta, sem perda significativa da capacidade de sorver mercúrio.
- ▶ Devido ao fato de a indústria soda-cloro produzir grande volume de efluentes líquidos ricos em mercúrio, convém desenvolver experimentos de biossorção com sistemas contínuos, notadamente em colunas de leito fixo.
- ▶ Como a maioria dos efluentes industriais apresenta uma série de componentes, dentre os quais cátions monovalentes ( $\text{Na}^+$ ) e divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ), convém avaliar a interferência destas espécies na captação de metais pesados por *Sargassum* sp.
- ▶ Realizar experimentos visando à recuperação de mercúrio elementar, a partir do mercúrio iônico eluído, utilizando, por exemplo, o alumínio metálico, método esse conhecido como cementação:



## 8 | REFERÊNCIAS

- ANSCOMB, F. R. Surplus mercury scientific questions facing policymakers. In: *Mercury as a Global Pollutant*, Alemanha: 1995. p-221.
- APARICIO, S. Chromium biosorption by the algal biomass *Sargassum* sp. 2000. 45p. Master of Science Programme - Department of Kemi och metallurgi, Division of Kemisk teknologi, Luleå University of Technology, Sweden.
- BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 1995, p. 347-357.
- 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.
- da COSTA, A. C. A. An emerging biotechnology for metal containing waste water treatment. *Série Tecnologia Ambiental*, v. 17. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997, p. 3-8; 13.
- da COSTA, A. C. .A.; LEITE, S. G. F. Cadmium and zinc biosorption by *Chlorella homosphaera*. *Biotechnology Letters*, v. 12, n. 12, p.941-944, 1990.
- FERNANDES, A. L. V.; SOBRAL, L. G. Remoção de mercúrio elementar, de resíduos da Indústria Soda-Cloro, pelo processo de eletrolixiviação. In: *V Jornada Interna do CETEM*. Rio de Janeiro: 1997. p.91-101.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. Segunda edição. Rio de Janeiro: Livro Técnico Científico, 1982. p.357-358.
- GARNY, V. Update on mercury clean up challenge facing european chlorine industry. In: *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Japão: 2001. p.8.
- GADD, G. M.; WHITE, C. Microbial treatment of metal pollution - a working biotechnology?. *TIBTECH*, v.11, p.353-359, 1993.
- GOMES, N. C. M.; FIGUEIRA M. M.; CAMARGOS, E. R. S. et al. Cyano-metal complexes uptake by *Aspergillus niger*. *Biotechnology Letters*, v. 21, n. 6, 1999.
- 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.

- KAÇAR, Y.; ARPA, Ç.; TAN, S.; DENİZLİ, A.; GENÇ, Ö.; ARICA, M. Y. Biosorption of Hg (II) and Cd (II) from aqueous solutions comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*, v. 37, p.601-610, 2002
- KAEWSARN, P. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere*, v.47, p.1081-1085, 2002.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH*, v.16, p.291-300, 1998.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in biosorption column. *Water Research*, v. 31, p. 2327-2339, 1997.
- 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.
- MAHWAR, R. S.; JAIN, S.; VERMA, N. K. Mercury pollution control in Indian Chlor-alkali plants - practices and requirements. In: 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Japão: 2001. p.45.
- SAGLAM, A.; YALÇINAKAYA, Y.; DENİZLİ, A.; ARICA, M. Y.; GENÇ, Ö.; BEKTAS, S. Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Microchemical Journal*, v.71, p.73-81, 2002.
- SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. *Indústrias de processos químicos*. Quarta edição. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997. p-185-191.
- SOBRAL L. G. S. Electroleaching process for remediation of mercury contaminated soils. In: Conference on Contaminated soil, Holanda: 1995. p.1337-1339.
- 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.
- SUDHA, B. R.; ABRAHAM, T. E. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, v.79. p.73-81, 2001.

- TSEZOS, M. Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, v.59, p.241-243, 2001.
- VALDMAN, E.; LEITE, S. G. F. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, v.22, p. 171-173, 2000.
- VALDMAN, E. Uso de *Sargassum* sp. Residual como bioissorvente para cádmio, cobre e zinco. 2000. 146p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- VEGLIÓ, F.; BEOLCHINI, F.; GASBARRO, A. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochemistry*, v. 32, n.2, p.99-105, 1997.
- VOLESKY, B. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: *Biosorption of heavy metals*. Estados Unidos: CRC Press, 1990, Chapter 1.2, p.11-12; 23-30.
- VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, v.11, p.235-250, 1995.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2006, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em [www.cetem.gov.br/series](http://www.cetem.gov.br/series).

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

- STA-35 - Seleção de microrganismo para produção de xilanases em bagaço de cana-de-açúcar** Judith Liliana Solórzano Lemos, 2006.
- STA-34 - Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado.** José Fernandes de Oliveira Ugarte e Marisa Bezerra de Mello Monte, 2005
- STA-33 - O Transporte de Metais Pesados no Solo no Contexto da Disposição de Resíduos Sólidos.** Paulo Sergio Moreira Soares, Lidia Yokoyama e Denize Dias de Carvalho Freire, 2005.
- STA-32 - Produção de Sulfeto em Reator do Tipo UASB e sua Potencial Aplicação na Remoção de Metais Pesados de Efluentes.** Andréa Camardella de Lima Rizzo e Selma Gomes Ferreira Leite, 2004.
- STA-31 - Tratamento de areia de praia contaminada por óleo cru utilizando reagente de Fenton.** Valéria Souza Millioli, Denize Dias de Carvalho Freire e Magali Christe Cammarota, 2004.
- STA-30 - Tecnologia de Sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas.** Roberto de Barros Emery Trindade e Paulo Sérgio Moreira Soares, 2004.
- STA-29 - Avaliação do Potencial de Drenagem Ácida de Rejeitos da Indústria Mineral.** J. R. J. Zumarán Farfan, O. Barbosa e Vicente Paulo de Souza, 2004.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Geral: (21) 3867-7222 - Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233  
Telefax: (21) 2260-2837  
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOSSAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.





Esta publicação foi composta nas famílias tipográficas  
Frutiger e The Sans. Impressa na Imprinta Express Gráfica  
e Editora LTDA em papel Couchê Matte 90gr/m<sup>2</sup>