

REMOÇÃO DE MERCÚRIO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA SODA-CLORO UTILIZANDO A BIOMASSA *Sargassum sp.*

Renata de Barros Lima

Bolsista de Inic. Científica, Química, UNIGRANRIO

Ivan Ondino de Carvalho Masson

Orientador, Eng^o. Químico, D.Sc.

André Luiz Ventura Fernandes

Orientador, Eng^o. Químico, M.Sc.

RESUMO

Avaliou-se no presente estudo a influência de diferentes parâmetros físico-químicos na captação de mercúrio, tais como pH, concentração de biomassa e tempo de contato, durante o tratamento de um efluente carregado nesse metal. Os resultados obtidos têm indicado que a biomassa Sargassum sp in natura 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.

1. INTRODUÇÃO

Uma vez lançados no ambiente, os cátions de alguns metais pesados podem ser acumulados através da 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 atinge principalmente os sistemas nervoso, respiratório e digestivo.

Dentre os segmentos industriais que contribuem para a contaminação de rios e solos no Brasil e em outras nações por mercúrio, 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 metal 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+}) (1).

Na maioria dos casos as rotas tradicionalmente utilizadas no tratamento de efluentes industriais reduzem drasticamente o nível de substâncias tóxicas. No entanto, o custo associado ou mesmo a eficiência de remoção não atingem o nível desejado. Dentro dessa realidade, novas tecnologias para a remoção de contaminantes 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 (2).

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência da macroalga *Sargassum sp. in natura* na captação de mercúrio iônico encontrado em efluentes da indústria soda-cloro, através de experimentos em batelada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo da Biomassa

A macroalga *Sargassum sp.* foi coletada na costa nordeste do litoral brasileiro. Inicialmente a biomassa foi submetida a exaustivas lavagens com água deionizada para a remoção de resíduos sólidos e eliminação de odor característico. Este procedimento foi repetido quatro vezes. Posteriormente, a biomassa foi seca em estufa a 60°C por 24h, triturada e separada em fração granulométrica de 0,250 mm a 0,420 mm (35 a 60 mesh) por utilização de peneiras da série Tyler. A escolha de tal fração foi baseada em estudos previamente realizados (3), que mostraram ser esta a granulometria que

proporcionou melhor captação de Cu (II) e Zn (II) em experimentos de bioadsorção com *Sargassum* sp.

3.2 Experimentos de Bioadsorção

Para a realização dos testes foi separada 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 para a realização dos experimentos de bioadsorção foram escolhidas com base em estudos anteriores desenvolvidos (4).

O ajuste de pH do efluente foi feito por adição de soluções 1M de NaOH e 1M de HCl, antes do preparo da suspensão da biomassa no efluente sintético (solução). A medida do pH foi realizada com o equipamento da marca ANALION modelo PM 600. Durante os testes não houve ajuste do pH. Os testes foram realizados à temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}\text{C}$), tendo-se utilizado um agitador modelo HS501 DIGITAL da marca IKALABORTECHNIK. A velocidade de rotação foi de 300 rpm. A solução foi separada do bioadsorvente por meio de filtração com funil de Büchner, seguindo para a análise da concentração residual de mercúrio no efluente.

3.3 Experimentos de desadsorção

Com o objetivo de avaliar a cinética e a possibilidade de remover mercúrio adsorvido na biomassa *Sargassum* sp. foram realizados alguns experimentos de desadsorção desse metal.

O teste foi conduzido em batelada, em erlenmeyer de 250 mL, tendo sido pesados 0,10 g de biomassa carregada em mercúrio, a partir dos testes com solução com concentração inicial de espécie Hg (II) de 400 ppm, e esta foi adicionada a 50 mL da solução eluente de HCl (pH = 4,0). O experimento foi realizado à temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}\text{C}$), tendo-se utilizado um agitador modelo HS501 DIGITAL da marca IKALABORTECHNIK. A velocidade de rotação foi de 300 rpm, a mesma utilizada para os experimentos de bioadsorção com efluentes concentrados. O tempo de contato foi de três horas e foram retiradas alíquotas a cada 30 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da determinação das constantes dos modelos matemáticos citados e dos respectivos parâmetros estatísticos, tais como o coeficiente de correlação, o *p-level* e os desvios-padrão, é possível avaliar qual 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, bem como obter os parâmetros estatísticos mencionados, sem necessidade de linearização dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

4.1 Isotermas de Adsorção

O modelo de Langmuir considera a ocorrência da adsorção em uma superfície contendo um número finito de sítios de captação, ficando limitada a uma monocamada (Kaçar et al, 2002). Esse modelo é descrito pela equação:

$$q = \frac{q_m b C_{eq}}{(1 + b C_{eq})} \quad [1]$$

O Modelo de Langmuir apresenta duas constantes de fácil interpretação. A constante q_m indica a completa saturação da superfície do sorvente (cobertura da monocamada), ou seja, retrata a captação máxima de mercúrio iônico pelo biossorvente (expressa em miligrama de Hg por grama de biomassa seca), enquanto a constante b retrata a afinidade que existe entre sorvente e sorbato (expressa em litro de solução/ miligrama de Hg). A Figura 1 mostra a isoterma de Langmuir, obtida pela utilização do modelo estatístico de Rosenbrock (*Rosenbrock pattern search*) para a estimação dos parâmetros.

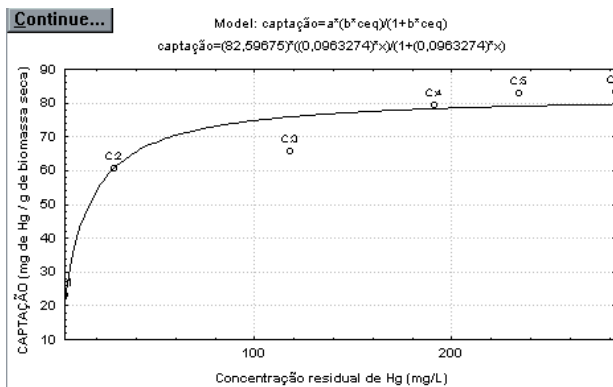


Figura 1 - Perfil da isoterma de Langmuir a partir de *Sargassum* sp. em efluente concentrado (Concentrações residuais de mercúrio: C₁ = 3,6 mg/L; C₂ = 28,6 mg/L; C₃ = 118,0 mg/L; C₄ = 191,0 mg/L; C₅ = 234,0 mg/L; C₆ = 283,0 mg/L; pH 6,0)

Analisando-se os resultados indicados na Tabela 1 observa-se que há uma reduzida probabilidade de as constantes b e q_m estar mal estimadas, visto que os respectivos valores do parâmetro estatístico p -level (representado por p), que retratam a probabilidade de ambos os parâmetros estar mal estimados, apresentam valores inferiores a 5% ($p = 0,002\%$ para q_m e $p = 3,8\%$ para b). O valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,97438$) indica uma boa correlação entre as variáveis consideradas.

A equação do modelo de Freundlich é expressa matematicamente por:

$$q = kC_{eq}^{1/n} \quad [2]$$

As constantes K e n indicam, respectivamente, a capacidade ou extensão de adsorção e a intensidade de adsorção. Ambas as constantes são adimensionais. No entanto, maiores valores de K indicam que o biossorbente utilizado apresenta maior potencial para a captura do adsorbato encontrado no efluente. A Figura 2 mostra a isoterma de Freundlich, obtida pela utilização do modelo estatístico de *Quasi Newton*, utilizado para a estimação dos parâmetros.

Continue...

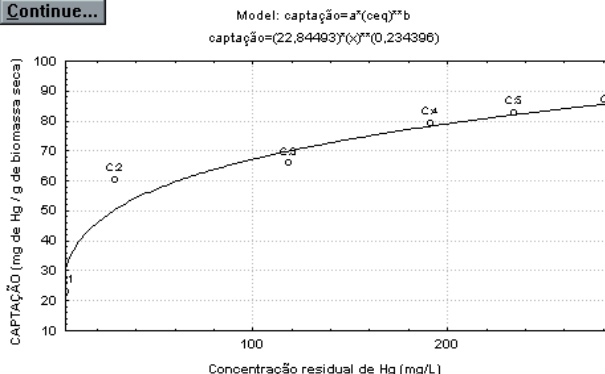


Figura 2 - Perfil da isoterma de Freundlich a partir de *Sargassum* sp. em efluente concentrado (Concentrações residuais de mercúrio: C₁ = 3,6 mg/L; C₂ = 28,6 mg/L; C₃ = 118,0 mg/L; C₄ = 191,0 mg/L; C₅ = 234,0 mg/L; C₆ = 283,0 mg/L; pH 6,0)

Na Tabela 1 observa-se que o coeficiente de correlação obtido ($R^2 = 0,96273$) é relativamente próximo a 1, mostrando boa correlação entre as variáveis. Comparando-se os parâmetros K e $1/n$ aos 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 para validação do modelo é o ínfimo valor de *p-level* para cada um dos parâmetros estimados ($p = 0,988\%$ para K e $p = 0,520\%$ para $1/n$).

Tabela 1 - Constantes dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação na biossorção de Hg (II) por *Sargassum* sp.

PH	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2
6,0	$82,60 \pm 3,73$	$0,096 \pm 0,032$	0,97438	$22,85 \pm 4,95$	$0,234 \pm 0,042$	0,96273

Pelos resultados apresentados fica fácil constatar que ambos os modelos de Freundlich e Langmuir são apropriados para descrever a captação de mercúrio, dentro das condições experimentais utilizadas. A captação máxima de mercúrio alcançada foi de 93%, em função da concentração inicial deste metal no efluente.

4.2 Caracterização do fenômeno biossortivo

Após a realização dos experimentos de biossorção, uma amostra do biossorvente carregado foi conduzida para a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura, com o objetivo de confirmar a ocorrência do fenômeno biossortivo. Portanto, a Figura 3 mostra uma superfície de *Sargassum* sp. supostamente carregada em mercúrio. Esta figura foi ampliada 5000 vezes, observando-se a interação entre o provável mercúrio iônico e a superfície da biomassa.

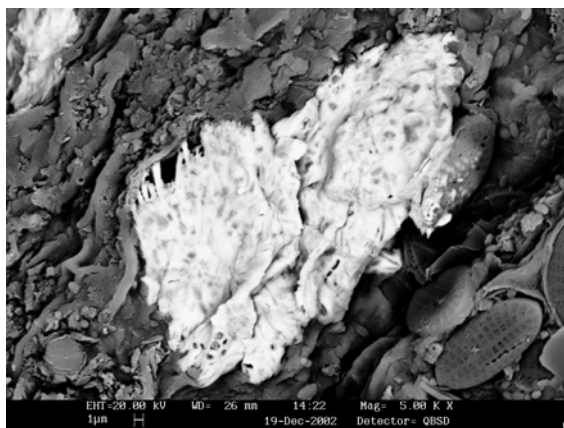


Figura 3 - Interação entre o provável mercúrio iônico e os grupos funcionais localizados na parede celular de *Sargassum* sp.

Para corroborar a hipótese de que os pontos brancos representam mercúrio iônico, realizou-se uma microanálise pontual por uso da técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (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. Desta forma, ficou caracterizada a captação de mercúrio por *Sargassum* sp., como mostra a Figura 4.

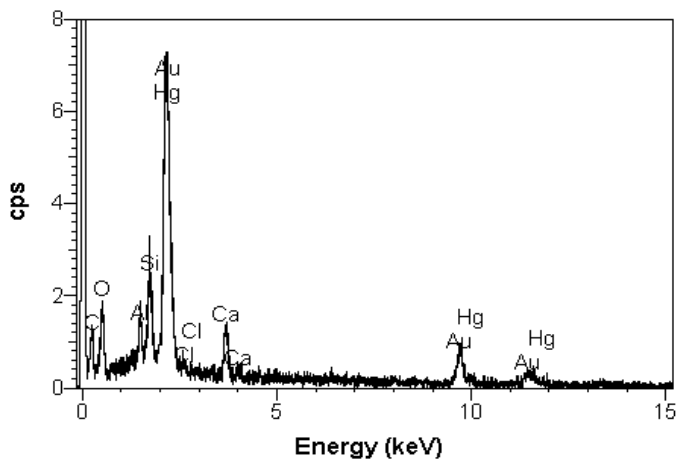


Figura 4 - Análise Pontual por EDS caracterizando a presença de mercúrio na superfície do biossorbente

4.3 Experimentos de dessorção de Hg (II)

A Figura 5 mostra a dessorção de mercúrio iônico com o tempo.

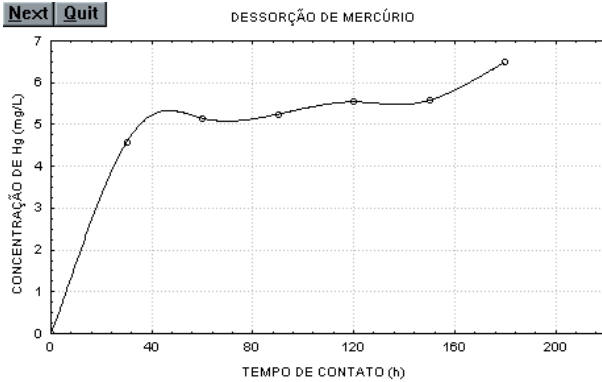


Figura 5 - Dessorção de mercúrio iônico da *Sargassum sp.* em função do tempo

Observa-se que de 60 minutos a 150 minutos não houve variação significativa na dessorção de mercúrio, parecendo que teria sido atingido o equilíbrio entre as fases sólida (biossorvente) e líquida (solução). Observa-se, no entanto, um ligeiro acréscimo na dessorção de mercúrio de 150 a 180 minutos. A porcentagem de dessorção de mercúrio nas três horas (180 minutos) de dessorção foi de 39,57%. Comparando-se os resultados obtidos nesse estudo com outros onde foi usada a biomassa fúngica *Phanerochaete chrysosporium* na biossorção de Hg (II) (4, 5), verifica-se que a dessorção porcentual de mercúrio no presente estudo está muito abaixo dos valores obtidos nos estudos anteriores, conforme pode ser verificado no Quadro 1.

Quadro 1 - Comparação entre porcentagens de dessorção de espécies Hg (II) por uso de diferentes biossorventes

Biossorvente	Fonte	Dessorção
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> imobilizado em alginato de cálcio	KAÇAR <i>et al.</i> (2002)	Superior a 97%
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> imobilizado em carboximetilcelulose	SAGLAM <i>et al.</i> (2002)	Superior a 95%

A porcentagem de mercúrio dessorvido da parede celular de *Sargassum* sp. *in natura* pode ser incrementada caso alguns fatores (tais como pH e tempo de contato) tenham seus valores modificados. Observando-se a Figura 5, fica muito claro que o aumento do tempo de contato pode tornar mais eficiente a dessorção de mercúrio sorvido no biossorvente utilizado neste estudo.

Os resultados mostram que é viável dessorver mercúrio iônico através do uso de um eluente apropriado. No entanto, uma avaliação do número de ciclos de sorção/dessorção deverá ser conduzida de modo a complementar as informações necessárias à potencial aplicação desse biossorvente em situações reais, o que pode ser comprovado em estudos futuros.

5. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a macroalga *Sargassum* sp. *in natura* mostrou-se um eficiente biossorvente na captação de mercúrio iônico em efluentes da indústria soda-cloro, tendo-se alcançado 93% de remoção de mercúrio iônico (concentração inicial de 50 ppm). Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich descrevem de forma eficiente a captação de mercúrio iônico dentro das condições experimentais escolhidas, o que pôde ser comprovado pelos valores das constantes de ambos os modelos e pelos parâmetros estatísticos avaliados.

Devido ao fato de o valor de pH estar muito próximo ao pH do efluente real da indústria soda-cloro (pH = 7,64), conclui-se que, uma vez desenvolvido o processo biossorbitivo em escala industrial para o tratamento/polimento deste tipo de efluente, o gasto com reagentes para efetuar o ajuste de pH pode ser bastante minimizado.

Os resultados obtidos no estudo de dessorção de mercúrio mostraram que o mercúrio pode ser eluído por uso da solução de HCl, sendo viável incrementar a eficiência na dessorção de mercúrio sorvido em *Sargassum* sp. *in natura* através do aumento do tempo de contato entre biossorvente e solução.

BIBLIOGRAFIA

1. SOBRAL, L. G. S.; FERNANDES, A. L. V. (1997). "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.
2. FERNANDES, A. L. V. (2003). "Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum* sp.", Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química / UFRJ, 123p.
3. VALDMAN, E. (2000) "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.

4. KAÇAR, Y., ET AL. (2002). "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, vol. 37, p. 601-610.
5. SAĞLAM, A.; YALÇINAKAYA, Y.; DENİZLİ, A.; ARICA, M. Y.; GENÇ, Ö.; BEKTAS, S. (2002). "Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*", Microchemical Journal, vol. 71, p.73-81.