

REMOÇÃO DE CRÓMIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO GÉIS DE ALGINATO

J. A. TEIXEIRA¹ e M. MANUELA ARAÚJO²

RESUMO

A utilização de biopolímeros como materiais biossorbentes na remoção de metais pesados de efluentes industriais é uma alternativa atraente em relação aos dispendiosos métodos físico-químicos tradicionais, e com vantagens em relação ao uso de microorganismos vivos no que respeita à susceptibilidade às agressões do meio e à necessidade de nutrientes. Neste trabalho, é caracterizada a remoção de crómio trivalente de soluções aquosas utilizando um biopolímero disponível comercialmente, o alginato, sob a forma de esferas de alginato de cálcio. São traçadas as isotérmicas de equilíbrio e determinado o efeito da concentração inicial de crómio, da carga de bolas de alginato e do pH inicial na eficiência de remoção de crómio. Analisa-se também a possibilidade de remoção do crómio trivalente de soluções aquosas fazendo bolas de alginato de crómio por gotejamento directo de uma solução de alginato de sódio.

PALAVRAS-CHAVE : crómio, alginato, remoção

INTRODUÇÃO

Devido à toxicidade e ao valor comercial dos metais, cada vez mais se torna importante o desenvolvimento de tecnologias novas para a sua remoção e recuperação de soluções diluídas. Também uma crescente consciencialização sobre os efeitos dos metais pesados no ambiente e sobre a sua acumulação através das cadeias alimentares, levou a maiores exigências de purificação dos efluentes industriais antes da sua descarga. Os métodos convencionais utilizados para a remoção de metais de efluentes industriais, como precipitação química com hidróxidos ou sulfuretos, oxidação ou redução, electrólise, tecnologias de membrana e evaporação, podem ser ineficazes ou dispendiosos, especialmente quando se trata de grandes volumes e baixas concentrações. Também as resinas de permuta

¹ - Prof. Associado, Universidade do Minho, Dep. de Engenharia Biológica, Campus de Gualtar, 4709 Braga Codex. Tel: 053/604406; Fax: 053-604413; e-mail:jateixeira@ci.uminho.pt

² - Aluna de mestrado em Tecnologia do Ambiente, Universidade do Minho, Dep. de Engenharia Biológica, Campus de Gualtar, 4709 Braga Codex.

iónica podem ser inapropriadas devido ao elevado preço dos materiais, apesar de, por vezes, o valor do metal recuperado compensar [Volesky, 1987].

Tratamentos biológicos de efluentes, que utilizam microorganismos vivos ou mesmo plantas superiores para a remoção de certos metais pesados, são uma alternativa viável na purificação de águas residuais industriais com baixas concentrações destes poluentes. No entanto, são muito sensíveis ao pH e temperatura do efluente, bem como a uma possível elevação do teor do metal em causa. Não são, pois, adequados a efluentes com elevadas concentrações. A utilização de biomassa morta e materiais biossorbentes derivados na retenção dos iões metálicos, tem as vantagens de não ter a sensibilidade dos microorganismos vivos às características dos efluentes, de ser facilmente obtida como subproduto de indústrias biotecnológicas e de não necessitar da adição de nutrientes [Tobin et al., 1993]. Dois dos metais removidos com sucesso por este processo são o cádmio [Holan et al., 1992; Volesky et al., 1992] e o cobre [Brady e Tobin, 1994; Kratochvil et al., 1995]. O alginato, biopolímero disponível comercialmente, há muito usado na indústria para vários fins, e mais recentemente na imobilização de células, [Martinsen et al., 1991], tem sido estudado como biossorbente, nomeadamente para a remoção dos iões bivalentes Co^{2+} e Cu^{2+} [Jang et al., 1990], Cu^{2+} [Cheng et al., 1993; Jang et al., 1995; Lewandowsky et al., 1994], Ba^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} e Zn^{2+} [Apel e Torma, 1993]. Os alginatos (sais de copolímeros não ramificados de ligações 1→4 de ácido β-D-manurónico e ácido α-L-gulurónico, [Smidsrød e Sják-Bræk, 1990]), são polissacáridos de origem (principalmente) algal, constituindo até cerca de 40% do peso seco das algas marítimas castanhas [Winterburn]. Uma das suas características principais é a capacidade de formar géis termicamente irreversíveis com a maioria dos catiões bivalentes (excepto o magnésio).

A contaminação de águas superficiais com crómio é quase sempre devida aos processos industriais. A indústria de curtumes é um dos principais utilizadores de sais de crómio^{III}, podendo os seus efluentes conter elevadas quantidades de crómio, entre 2 e 3 kg Cr^{3+} por tonelada de pele tratada [Degrémont, 1989]. Em Portugal, o Valor Máximo Admissível (Decreto-lei 74/90 de 7 de Março) para a concentração de crómio total na descarga de águas residuais é de 2.0 mg Cr/l . Quanto às águas para consumo humano, o Valor Máximo Admissível para crómio total é de 0.05 mg Cr/l , valor idêntico ao recomendado pela Organização Mundial de Saúde e adoptado pela Comissão das Comunidades Europeias.

Há, pois que tomar medidas para prevenir a descarga de crómio nas reservas naturais de água, bem como nos solos, pelo que é de primordial importância que se desenvolvam tecnologias de remoção e recuperação de crómio eficazes e de baixo custo.

Neste trabalho pretende-se estudar a possibilidade de utilização de alginato como material biossorbente para a remoção de crómio trivalente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação e caracterização das bolas de alginato

A solução de alginato de sódio a 3% (p/v) (preparada com sal sódico do ácido algínico Riedel-de Haën Ref. 63944) é bombeada a baixo caudal, através de uma bomba peristáltica, para uma solução de cloreto de cálcio a 2% (p/v) (preparada com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck Ref. 2382), onde cai gota a gota. Esta solução é agitada a uma velocidade moderada, por meio de um agitador magnético. Formam-se então as bolas de alginato de cálcio, que são mantidas 24 horas em agitação na solução de CaCl_2 . Depois são lavadas em três águas (destilada), e conservadas no frigorífico em solução nova de CaCl_2 a 2%. Determinou-se o peso médio (0.093 g/bola) com base em 50 amostras de 20 bolas. O diâmetro médio (2.58 mm) foi obtido por medição com o micrómetro de 50 bolas de alginato. Calculou-se a densidade real (1.04 g/cm³) e aparente (0.61 g/cm³) das bolas de alginato usando a técnica de deslocação do volume de líquido numa proveta e respectivas pesagens. O teor em sólidos das bolas (6.2 % p/p) foi determinado por secagem na estufa a 105°C até peso constante. Imediatamente antes de serem utilizadas, as bolas de alginato foram lavadas em três águas (destilada), escorridas com o auxílio de uma bomba de vácuo, kitasato e cadinho filtrante, e foi-lhes retirada a água em excesso com o auxílio de papel de filtro.

Ensaio de equilíbrio

Foram preparados 100 ml de soluções de várias concentrações de nitrato de crómio III ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Merck Ref. 2481), desde 0.0001 M (5.2 mg Cr/l) até 0.08 M (4160 mg Cr/l), em solução de nitrato de sódio (NaNO_3 May & Baker p.a.) 0.01 M. As bolas de alginato foram adicionadas às soluções de crómio (III), e colocadas no agitador orbital dentro de uma estufa refrigerada à velocidade de 200 rpm. Deixou-se atingir o equilíbrio entre a solução e as bolas de alginato, e parou-se o ensaio ao fim de 8 horas³. A concentração em crómio e cálcio no sobrenadante foram determinados, respectivamente, por espectrofotometria de absorção atómica e espectrofotometria de emissão de chama (VARIAN SPECTRAA 250).

³ Em ensaios preliminares verificou-se que se atinge uma fase de pseudo-equilíbrio 2 a 8 horas após o início da experiência, dependendo da gama de concentração. No entanto, constatou-se que a concentração de crómio solúvel tende a diminuir lentamente com a passagem do tempo (muitos dias), o que se deve à precipitação por envelhecimento [Rai et al., 1987] e não à sorção pelo alginato. Por este motivo, considerou-se como tempo para atingir o equilíbrio as 8 horas.

Execução de bolas de alginato de crómio

As bolas de alginato de crómio foram feitas pelo mesmo método e utilizando o mesmo equipamento com que se prepararam as bolas de alginato de cálcio, substituindo a solução de CaCl_2 a 2% por solução de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0.02 M (1040 mg Cr/l). Determinou-se a concentração de crómio em função do tempo de gotejamento de solução de alginato de sódio, recolhendo amostras a tempos diferentes, para análise por absorção atómica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados de equilíbrio

A relação entre a carga de bolas de alginato e a eficiência de remoção foi estudada para várias concentrações iniciais de crómio (0.02 M e 0.008 M), e para quatro quantidades de bolas de alginato, à temperatura de 10 °C (Fig.1), conseguindo-se eficiências de remoção bastante elevadas. Por exemplo, partindo de uma solução 0.02 M de crómio, em três etapas obtém-se uma remoção de 99.8%, usando de cada vez 230 mg bolas/l. Deste modo, obtém-se uma concentração residual do efluente líquido abaixo do Valor Máximo Admissível para descarga de águas residuais (VMA=2.0 mg Cr/l), e um resíduo sólido, após secagem do alginato, de 72 cm^3/l de solução.

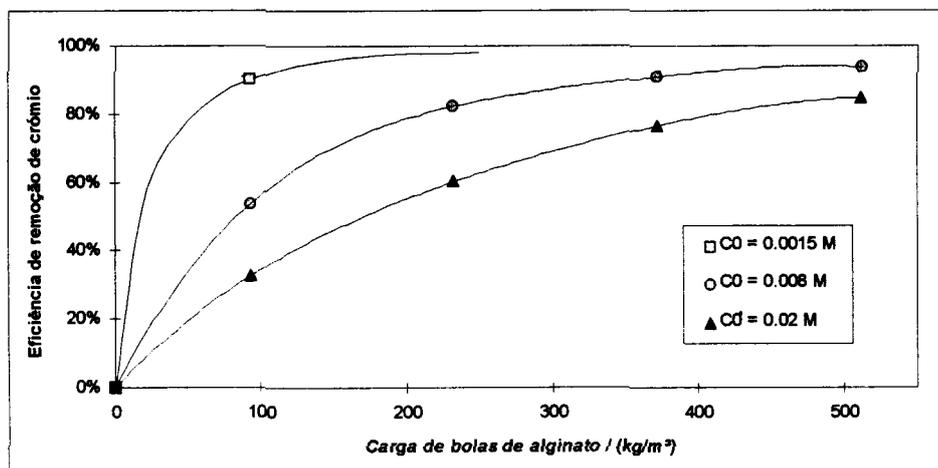


Fig. 1 - Variação da eficiência de remoção de crómio com a quantidade de bolas de alginato de cálcio.

Na figura 2 estão representados graficamente os resultados da sorção de

crómio (III) por bolas de alginato de cálcio a diferentes valores de pH, tendo sido utilizadas soluções 0.02 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Como se pode verificar nesta figura, valores de pH mais baixos (2.0) resultam numa menor eficiência de remoção, enquanto que valores mais altos (4.0) favorecem a sorção.

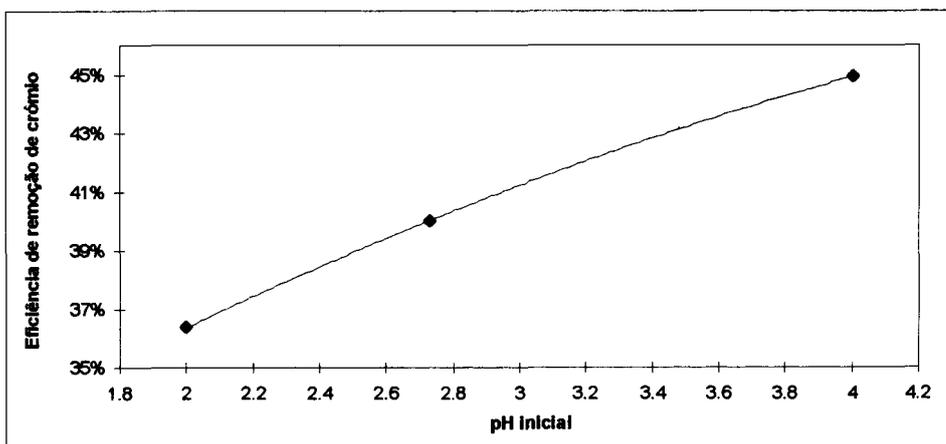


Fig. 2 - Efeito do pH inicial na eficiência de remoção de crómio (III) por bolas de alginato.

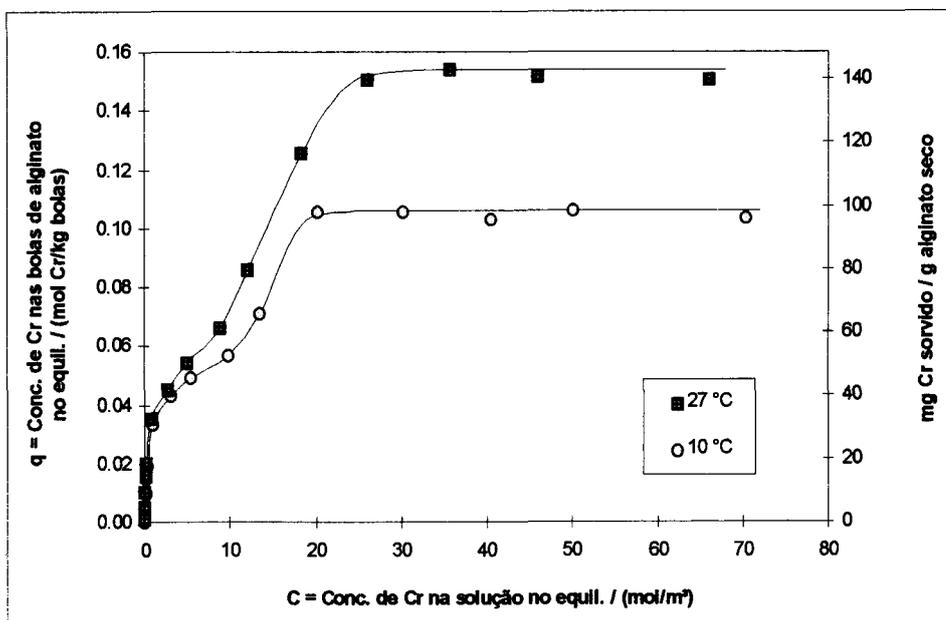


Fig. 3 - Isotérmicas de sorção de crómio (III) por bolas de alginato de cálcio (para 93 kg bolas/m³ de solução, ou 10 bolas/ml).

Através da análise das isotérmicas de sorção (Fig. 3), verifica-se que a 27°C a capacidade de remoção de crómio pelas bolas de alginato, na saturação, é cerca de 50% superior à mesma capacidade a 10 °C.

Pode-se observar um ponto de inflexão nas isotérmicas para a concentração de crómio na solução de aproximadamente 10 mol/m³, ao que correspondem as concentrações de crómio nas esferas de alginato de cerca de 0.065 mol/kg a 27 °C e de cerca de 0.055 mol/kg a 10 °C. Este ponto de inflexão indica que existem dois mecanismos de sorção diferentes. Esta hipótese é confirmada pelos valores da concentração de cálcio na solução. Estes resultados são apresentados na Fig. 4 sob a forma de número de moles de cálcio libertado pelas bolas de alginato em função do número de moles de crómio sorvido.

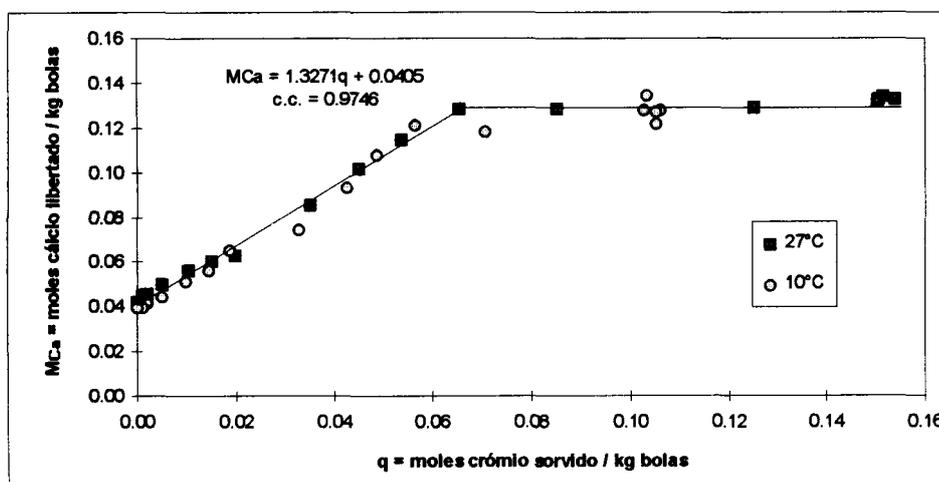


Fig. 4 - Relação entre a quantidade de cálcio libertado pelas bolas de alginato até ao equilíbrio e a quantidade de crómio sorvido.

Como se pode verificar neste gráfico, a quantidade de cálcio libertado é proporcional à quantidade de crómio sorvido, até cerca de 0.06 mol Cr/ kg bolas, passando a ser constante para concentrações de crómio nas esferas superiores a este valor. A recta que relaciona o número de moles de cálcio libertado com o número de moles de crómio sorvido tem um declive de 1.33 mol Ca/mol Cr, e uma ordenada na origem (quantidade de cálcio libertado até ao equilíbrio nos ensaios em branco, isto é, sem crómio), de 0.04 mol Ca/ kg bolas.

A partir da concentração de crómio nas bolas correspondente ao ponto de inflexão das isotérmicas, deixa de haver libertação de cálcio, continuando, no entanto, a ocorrer sorção de crómio.

Pode-se concluir que o processo de sorção se dá predominantemente devido à permuta iónica até determinado valor de concentração de crómio

nas bolas. A partir deste valor da concentração de crómio nas esferas de alginato, a sorção continua a dar-se, mas desta vez por fenómenos de adsorção física ou química ao gel de alginato.

A tabela I apresenta os valores dos parâmetros da equação de Langmuir (Eq. 1) obtidos considerando todos os pontos experimentais ou considerando apenas os pontos de concentrações mais elevadas ($1/C < 0.15 \text{ m}^3/\text{mol}$).

$$q = \frac{Q^0 b C}{1 + b C} \quad (\text{Eq. 1})$$

Tabela I - Parâmetros da equação de Langmuir

		T = 10 °C	T = 27 °C	$\Delta H / (\text{kJ/mol})$
Incluindo todos pontos experimentais	$Q^0 / (\text{mol/kg})$	0.0466	0.0487	17.8
	$b / (\text{m}^3/\text{mol})$	3.47	5.33	
	c.c.	0.9996	0.998	
Apenas com pontos de elevadas	$Q^0 / (\text{mol/kg})$	0.109	0.161	-16.7
	$b / (\text{m}^3/\text{mol})$	0.183	0.122	
	c.c.	0.87	0.90	

Ao incluir todos os pontos experimentais, os de altas concentrações têm pouco peso na determinação dos parâmetros de ajuste, sendo estes parâmetros aplicáveis para a zona de baixas concentrações. Assim, obteve-se baixos valores de Q^0 (cerca de 0.05 mol/kg). O valor do calor de adsorção encontrado, ΔH , é positivo e relativamente baixo, sugerindo uma sorção endotérmica na gama de baixas concentrações. Este facto pode ser explicado tendo em conta que nesta gama de concentrações em que ocorre permuta iónica, é importante a energia de dessorção do cálcio, que provavelmente possui maior mobilidade do que os iões de crómio, levando a um aumento de entropia do sistema.

Quando, por outro lado, analisamos apenas a parte da curva para altas concentrações, portanto para baixos valores de $1/C$, obtemos um fraco ajuste a uma recta, mas os valores de Q^0 obtidos são aproximadamente os valores de saturação efectiva do alginato com o crómio (0.109 a 10 °C e 0.160 a 27 °C), como se pode verificar na Fig. 3. No entanto, obtém-se um valor de ΔH negativo, ou seja o processo de adsorção nesta gama de concentrações é exotérmica.

Verifica-se que a entalpia de adsorção depende da quantidade adsorvida (q), sendo positiva para baixos valores de q e negativa para altos valores de q e que a temperatura mais elevada favorece a sorção de crómio pelo alginato, mostrando uma influência superior na zona de elevadas quantidades adsorvidas.

Execução de bolas de alginato de crómio

Foi ensaiada a recuperação de crómio de soluções concentradas de nitrato de crómio, gotejando directamente a solução de alginato de sódio na solução de crómio. Verificou-se que este método de remoção é aplicável para concentrações superiores a 400 mg Cr/l. Para concentrações inferiores não há formação de bolas, mas de partículas em forma de fiapos, e para concentrações ainda mais baixas o alginato não gelifica.

A Fig. 5 representa a concentração de crómio na solução como função da quantidade de solução de alginato adicionada. Por este processo, entre 1000 e 400 mg Cr/l, consegue-se uma remoção global de crómio de 77 mg Cr por g de alginato de sódio seco (2.3 mg Cr por ml de solução de alginato). Isto significa que, quando se trata de concentrações muito elevadas, é mais eficiente utilizar uma primeira etapa de remoção de crómio por gotejamento directo de solução de alginato, até se atingirem concentrações de crómio na solução de 400 mg/l. Para valores inferiores, a remoção de crómio deve ser efectuada utilizando bolas de alginato de cálcio previamente formadas.

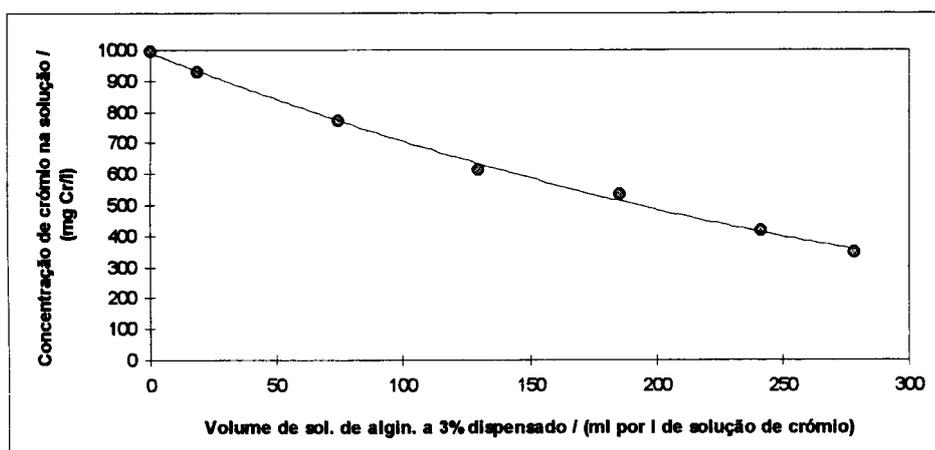


Fig. 5 - Diminuição na concentração de crómio na solução em função do volume de solução de alginato adicionado.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados deste trabalho, permitiu obter as seguintes conclusões acerca da remoção de crómio trivalente por alginato:

- A biossorção com alginato de sódio é um meio eficaz para remover crómio trivalente de soluções aquosas.
- A bioremoção é favorecida por temperatura (na gama 10-27°C) e pH (entre 2 e 4) mais elevados.
- A análise das isotérmicas de equilíbrio e da relação entre a quantidade de

cálcio libertado e a quantidade de crómio removido permite concluir que ocorre mais do que um mecanismo de sorção, sendo a permuta iónica do crómio (III) com o cálcio o mecanismo predominante na gama de concentrações de crómio mais baixas.

- Para remover crómio trivalente de soluções muito concentradas (bastante superiores a 400 mg Cr/l), obtém-se melhores resultados em termos de diminuição do volume de efluente, com menos gastos de alginato de sódio, se numa primeira etapa se remover o crómio por gotejamento directo da solução de alginato de sódio na solução de crómio, formando bolas de alginato de crómio.

NOMENCLATURA

ΔH	Varição de entalpia, J mol ⁻¹
b	Parâmetro relacionado com a energia de adsorção na equação de Langmuir, mol m ⁻³
C	Concentração de soluto na fase líquida, no equilíbrio, mol m ⁻³ ,
c.c.	Coefficiente de correlação (r ²), adimensional
C ₀	Concentração inicial de soluto na solução, mol m ⁻³
M _{Ca}	Quantidade de cálcio libertado pelas bolas de alginato, mol kg ⁻¹
q	Quantidade de soluto adsorvido até ao equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, mol kg ⁻¹
Q ⁰	Número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente para formar monocamada completa, mol kg ⁻¹
T	Temperatura, °C

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Apel, M. L. e Torma, A. E. , 1993, Determination of Kinetics and Diffusion Coefficients of Metal Sorption on Ca-Alginate Beads, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 71, Pp. 652-656.
- Brady, J. M. e Tobin, J. M., 1994, Adsorption of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass : Characterization studies, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.16, Pp. 671-675.
- Cheng, D. , Lewandowski, Z., Roe, F. , e Surapaneni, P. , 1993, Diffusivity of Cu²⁺ in Calcium Alginate Gel Beads, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Pp. 755-760.
- Degrémont, 1989, *Memmento Technique de l'Eau*.
- Holan, Z. R., Volesky, B. e Prasetyo, I., 1993, Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Pp. 819-825.
- Jang, L. K., Lopez ,S.L., Eastman, S. L. e Pryogle, P., 1991, Recovery of Copper and Cobalt by Biopolymer Gels, *Biotechnology and*

- Bioengineering*, Vol. 37, Pp. 266-273.
- Jang, L. K., Nguyen, D. V., Kolostyak, K. e Geesey, G. G., 1995, Addition of Copper-Sequestering Agents to Alginate Gel to Enhance Copper Recovery from Aqueous Media, *Wat. res.*, Vol. 29, N°11, Pp. 2525-2529.
 - Kratochvil, D., Fourest, E., Volesky, B., 1995, Biosorption of Copper by *Sargassum fluitans* Biomass in Fixed-bed Column, *Biotechnology Letters*, Vol.17, N°7, Pp. 777-782.
 - Lewandowski, Z. e Roe F., 1994, Communication to the Editor: Diffusivity of Cu^{2+} in Calcium Alginate Gel Beads: Recalculation , *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 43, Pp. 186-187.
 - Martinsen, A. , Storrø, I. e Skjåk-Bræk, G., 1992, Alginate as Immobilization Material: III. Diffusional Properties, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 39, Pp.186-194.
 - Rai, D., Sass, B. M. e Moore, D. A., 1987, Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide, *Inorg. Chem.*, Vol.26, Pp. 345-349.
 - Smidsrød, O. e Skjåk-Bræk, G., 1990, Alginate as immobilization matrix for cells, *TIBTECH*, March ,Vol. 8, Pp. 71-78.
 - Tobin, J. M., L'homme, B. e Roux, J. C., 1993, Immobilization Protocol and Effects on Cadmium Uptake by *Rhizopus arrhizus* Biosorbents, *Biotechnology Techniques*, Vol.7, N°10, Pp. 739-744.
 - Volesky, B., 1987, Biosorbents for Metal Recovery, *TIBTECH*, Vol.5, Pp. 96-101.
 - Volesky, B., May, H. e Holan, Z. R., 1993, Communication to the Editor: Cadmium Biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Pp. 826-829.
 - Winterburn, P. J., *Poysaccharide Structure and Function*, Cap.9, Pp. 332-333.