

# 1 Introdução

Atualmente, a intensa atividade tecnológica do homem pode gerar condições desfavoráveis ao meio ambiente com efeitos desastrosos à vida animal, vegetal e humana. Os rios e os oceanos recebem constantemente efluentes contendo altas concentrações de metais pesados tóxicos, pesticidas e outras substâncias como nitrogênio, fósforo e compostos orgânicos (Gomes et al, 1998). A poluição por elementos metálicos pode ocorrer naturalmente (i.e. erosão de depósitos superficiais de minerais metálicos), ou de atividades humanas (i.e. mineração, ustulação, combustão de combustíveis fósseis, aplicação industrial de metais, agricultura).

Os usos industriais e comerciais dos metais pesados estão aumentando. A indústria química moderna esta baseada amplamente em catalisadores, muitos dos quais são metais pesados ou compostos de metais pesados. A produção de plásticos, tais como cloreto de polivinila, também envolve compostos de metais pesados, particularmente como estabilizadores de calor. As manufaturas de lubrificantes e platinados são alguns exemplos de usos industriais de metais pesados. Todas estas atividades incrementam a descarga de metais pesados no meio ambiente, e causam contaminações mais e mais serias.

O estabelecimento de normas rígidas assim como a consciência ambiental estão apontando para a necessidade de pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de metais pesados do ambiente com o objetivo de atingir os limites de toxicidade permitidos.

Os processos convencionais para remover metais tóxicos de efluentes industriais incluem precipitação com cal ou outros químicos, oxidação e redução química, troca iônica, tratamentos eletroquímicos, osmose reversa, recuperação por evaporação e extração por solventes. No entanto, estes processos têm problemas tais como, incompleta remoção de metais pesados, alto consumo de energia e reagentes, geração de lodo tóxico ou outros resíduos. Eles são geralmente mais caros se a concentração de metais pesados no efluente é baixa

e muitas vezes não permitem atingir os padrões exigidos pela legislação; incentivando assim o desenvolvimento de novas tecnologias que promovam uma alta eficiência de remoção a um menor custo.

Dentre essas novas tecnologias os processos biossorbitivos apresentam um grande potencial sendo caracterizados pelo uso de materiais adsorvedores baratos, não tóxicos e biodegradáveis.

A biossorção tem sido amplamente estudada durante as duas últimas décadas, para diferentes combinações de metal/biomassa e diversas condições experimentais. A utilização desta técnica apresenta elevadas capacidades, rapidez do processo, seletividade e a possibilidade de recuperação do metal e/ou reutilização do biosorvente. Não é requerido fornecimento de nutrientes no processo de biossorção (Kratochvil e Volesky, 1998). Todas estas vantagens têm servido de incentivo para o desenvolvimento do processo de biossorção a grande escala para tratar efluentes contendo metais pesados.

As biomassas utilizadas nos processos de biossorção são: microorganismos (bactérias, fungos e microalgas), vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais (cascas, bagacos, sementes) encontrados em resíduos da agricultura e nas indústrias farmacêuticas e de alimentos (Wase e Forster, 1997).

Há vários grupos químicos que poderiam sorver metais na biomassa: grupos acetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato em ácidos nucleicos, grupos amino, amido, sulfidril e carboxila em proteínas, grupos hidroxila em polissacarídeos, e principalmente carboxila e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a sorção (Volesky e Holan, 1995).

O fenômeno de biossorção pela superfície da célula é relatado em vários grupos, gêneros e espécies de microorganismos. A predominância de grupamentos livres apresentando cargas negativas em diversos biopolímeros de parede celular, confere um caráter aniônico à superfície da parede, resultando assim na atração passiva de vários cátions de metais. Deste modo, a cadeia de íons de metais da superfície da célula é assumida, devido a interações

eletrostáticas, em alguns casos, as formações de complexos entre cátions de metais e diferentes cadeias de grupos funcionais ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{R-COO}^-$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{R-S}^-$ ,  $-\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ) que se encontram em carboidratos, lipídios, proteínas, e outros biopolímeros de células microbianas (Gomes et al., 1998).

Diferentes mecanismos de ligação ao metal podem estar envolvidos no processo de bioissorção de metais pesados. Troca iônica, complexação, coordenação, quelação, adsorção física, microprecitação, e oxidação/redução são todos os processos possíveis que contribuem para a bioissorção de metais pesados. No entanto a troca iônica é reconhecida como o principal mecanismo de bioissorção de metais pesados (Fourest e Volesky, 1996; Schiewer e Volesky, 1996). Os grupos funcionais constituintes da parede celular, tais como carboxila, amino, fosforila e grupos sulfidril são os prováveis sítios de troca iônica. O bem desenvolvido e estruturado conhecimento da troca iônica pode ser aplicado à bioissorção. Isto dá ao investigador e ao engenheiro novas ferramentas para estudar, desenvolver e aplicar o processo de bioissorção.

### 1.1.

#### **Poluição por Metais Tóxicos – Influência nos Seres Humanos**

Metais pesados são aqueles cuja densidade relativa é maior que seis. Como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa, como metal pesado. A diferença da maioria dos produtos químicos orgânicos que podem ser metabolizados pelos tecidos por degradação metabólica, os metais pesados, uma vez absorvidos, persistem nos tecidos por um longo tempo.

No corpo humano os metais pesados estão presentes em diversas etapas do metabolismo celular, assim como em muitos outros seres vivos. Estes metais atuam em reações altamente específicas, enzimáticas em sua grande maioria, e qualquer alteração no sistema que envolve estas reações, alguns efeitos negativos podem ser observados. No caso das metaloenzimas, sua estrutura dimensional é alterada se um metal diferente do esperado se liga ao seu sítio ativo. Além de eliminar um sítio ativo, impossibilita que o metal esperado se ligue aos demais sítios, devido à alteração tridimensional da enzima. Isso pode acarretar a inibição parcial ou total da reação em questão.

Os metais pesados têm a tendência a acumular-se no ecossistema através de sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados como elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais é maior que os níveis determinados pela legislação ambiental, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (Hayashi, 2001).

Devido aos problemas que estes metais podem causar ao ser humano e ao ambiente pode-se estabelecer uma problemática para a utilização destes componentes na indústria. No entanto, não se podem eliminar estes metais dos processos industriais e por essa razão, verifica-se a necessidade de estudos em processos de remoção destes metais pesados dos efluentes de descarte e procedimentos para manuseio e utilização dos mesmos.

A Tabela 1 mostra o efeito tóxico de algumas espécies metálicas que foram selecionadas em relação a sua toxicidade.

Tabela 1 - Efeito dos metais na saúde humana.

<b>Metal</b>	<b>Efeito Tóxico</b>
Chumbo	Inibição enzimática, Depressão, Irritabilidade.
Mercúrio	Paralisação do cérebro, Redução da visão.
Cromo	Câncer
Cádmio	Fraturas múltiplas originadas da osteomalacia, proteinúria
Arsênio/Antimônio	Perda de peso e apetite, Distúrbio gastrointestinal, Câncer de pele.
Cobre	“Wilson’s disease”
Berílio	Problemas no coração
Níquel	Indução de aberrações cromossomais em células

Fonte: Volesky, 1990.

Os efeitos dos metais no ecossistema variam muito e são de grande importância na economia e na saúde pública. Conseqüentemente, o cuidado ambiental vem aumentando entre consumidores e industrialistas e os regulamentos legais estão se tornando cada vez mais restritos, o que leva à

necessidade de um controle econômico e efetivo da emissão desses poluentes (Gadd e White, 1993).

A seguir são apresentadas as principais características dos metais pesados de interesse que foram estudados no presente trabalho: chumbo, cobre e cromo.

### **Propriedade gerais do Chumbo**

O chumbo e seus compostos são mundialmente utilizados em muitos setores industriais devido às suas propriedades físicas e químicas. Entre a infinidade de aplicações destacam-se as seguintes: na proteção contra a corrosão; em tintas e pigmentos; ligas; fabricação de baterias elétricas; misturas antidetonantes; munição; material de embalagem; revestimento de cabos telefônicos e distribuição de energia elétrica; canos e chapas; instalações de energia atômica e isolamento acústico (Bresciani, 1974). Concentrações de chumbo em efluentes de manufatura de baterias, drenagem ácida de mina e plantas de produção de aço estão na faixa de 0.5 a 25 mg/L (Patterson, 1985).

As atividades anteriormente descritas são fontes de contaminação por chumbo. Estas podem ocorrer por via direta, durante a fabricação e utilização de produtos a base de chumbo, ou indireta, pelo contato com água, ar ou alimentos contaminados através do lançamento de poluentes no meio ambiente.

Em certas atividades profissionais, existe também a possibilidade de absorção do chumbo através da pele (Batalha, 1977). São diversas as conseqüências decorrentes do envenenamento por chumbo nos seres vivos, dentre elas, podemos citar: complicações hematológicas; decréscimo na produção de hemoglobina; irritabilidade; mudanças comportamentais e retardamento mental.

Embora as características cumulativas do chumbo e seus efeitos tóxicos no organismo sejam conhecidas, ainda não foi exatamente determinada a quantidade diária do metal que uma pessoa pode tolerar sem apresentar qualquer modificação em seu estado de saúde. Devido a pouca informação respeito da remoção de chumbo nos processos de tratamento de água convencionais, recomenda-se que os níveis do metal não devam exceder a 0,05 mg/L nos mananciais para abastecimento público (CONAMA, classe 3). Este

valor também é recomendado tanto pela Environmental Protection Agency (EPA), quanto pelo United States Public Health Service (USPHS) (Batalha, 1977). Contudo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) elevou o nível permitido para 0,1 mg/L, afirmando que, em muitos países, a água consumida ao longo de vários anos com este valor, não provocou nenhum efeito adverso na população. No Brasil, o limite estabelecido para descartes contendo chumbo é de 0,5 mg/L (CONAMA 357, classe 8).

### **Propriedade gerais do Cobre**

O cobre ocorre nas formas cuprosa ( $\text{Cu}^+$ ) e cúprica ( $\text{Cu}^{2+}$ ), mas pode também ocorrer na forma metálica em alguns minerais. O cobre está largamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfeto, arsenito, cloreto e carbonatos. Dos estados de oxidação que o cobre se encontra na natureza a forma mais abundante é o metal com o estado de oxidação (II), formando um grande número de sais de vários ânions, a maioria dos quais são hidrossolúveis; além de uma variedade de complexos (Seiler et al, 1988).

Dentre os micronutrientes, o cobre é o menos móvel devido a sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica o cobre é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis. Portanto, os complexos orgânicos de Cu exercem um papel importante tanto na mobilidade como na disponibilidade deste para as plantas.

O cobre é utilizado como algicida na forma de sulfato de cobre e em encanamento de água residencial. Por ser um micronutriente, sua deficiência causa perdas de produção em várias culturas e seu excesso é altamente tóxico para as plantas e para os microorganismos do solo, afetando a mineralização de resíduos vegetais e a fixação de nitrogênio em legumes. As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram uma maior quantidade de efluentes contendo cobre.

O uso industrial de cobre está associado a vários processos. Dentre eles podemos destacar a indústria têxtil, eletro-eletrônica, na galvanoplastia e como catalisador em vários processos químicos, dentre outros. Na agricultura é utilizado, ainda que em escala decrescente, como fungicida (Tzalev e Zaprianov, 1985).

O cobre, dependendo da concentração, é um contaminante que deve receber atenção quanto a seus aspectos tóxicos. Em seres humanos as necessidades diárias para um homem adulto são de aproximadamente 2 mg (Sandstead, 1991). Administrações acima de 15 mg causam náuseas, vômitos, diarreia e cólicas intestinais. Em casos severos de intoxicação pode causar anemia e até levar à morte. A sua acumulação em mamíferos é dada em órgãos internos, principalmente rins e fígado, causando cirrose e icterícia (Seiler et al, 1988).

Em sistemas aquáticos o metal também pode apresentar-se tóxico. Em peixes é absorvido principalmente pela mucosa das brânquias, nas algas é absorvido pelas suas células superficiais, podendo inibir mecanismos enzimáticos. Estas interações entre metal e os seres vivos são principalmente do tipo metal-proteína (Florence et al, 1992).

O limite permitido de concentração de cobre para descarte de efluentes é de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (CONAMA 357, classe 8). As principais fontes de contaminação antropogênica de cobre são as águas residuárias municipais, os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre e a da descarga de linhas de vapor e de esgoto.

### **Propriedade gerais do Cromo**

O cromo é um metal pesado com aplicações em uma grande diversidade de indústrias. Ele é utilizado em curtumes, transformando a pele em couro; em galvanica, devido a sua inoxidabilidade é empregado no recobrimento de superfícies metálicas, permitindo uma cobertura duradoura, maior resistência à corrosão; em metalurgia na produção de aços especiais e aços inoxidáveis, na indústria de refratários como matéria prima na confecção de tijolos resistentes à temperatura. Além disso, seus sais são largamente aplicados na indústria química, na fabricação de pigmentos para tintas e corantes, na fabricação de vidros, de explosivos, na preservação da madeira, etc. (Moore e Ramamoorthy, 1984; Lee, 1999).

Entretanto na natureza é encontrado geralmente na forma do minério cromita. Os estados mais comuns são o tri e o hexavalente, raramente encontrados em águas naturais, mas presentes no solo no ar em alguns

sedimentos e sistemas biológicos, sendo um elemento traço essencial para o homem (Moore e Ramamoorthy, 1984).

A toxicidade do cromo nos animais varia com a espécie, o estado de oxidação e o pH. Acima de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de cromo total ele é tóxico aos peixes de água doce. No homem, ele pode causar a diminuição da expectativa de vida da população, quando sua concentração nos tecidos se eleva. Não é facilmente absorvido pelo sistema digestivo. Combina-se com as camadas superiores da pele, formando complexos estáveis presentes nas dermatites e ulcerações. O cromo hexavalente é irritante e corrosivo para as mucosas, podendo ser absorvido por ingestão, pela pele e por inalação. Os cromatos e dicromatos são tóxicos. O ácido crômico, como espécies  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^-$  alcalinas provocam ulcerações nasais, cutâneas e dermatites eczematiformes crônicas. O ácido crômico é um potente sensibilizador da pele, podendo causar perfuração do septo nasal, câncer do pulmão e complicações respiratórias.

Muitos metais pesados são fisiologicamente essenciais para plantas e animais, e, deste modo, contribuem na saúde humana e na produtividade agrícola, porém, muitos destes metais são altamente tóxicos sendo capazes de provocar severos prejuízos nos organismos vivos. Uma das principais propriedades dos metais tóxicos é que não são biodegradáveis e permanecem durante muito tempo no entorno, circulando e acumulando-se no meio e nos seres vivos, sendo por isso necessário evitar sua incorporação através de efluentes contaminados.

Os metais tóxicos de maior ocorrência em despejos industriais encontram-se listados no anexo (Braile e Cavalcanti, 1993).

No presente trabalho será estudada a remoção dos íons Pb (II), Cu(II), e Cr(III) dos meios aquosos. Estes metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade e por serem freqüentemente encontrados nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas e encontrados em produtos solubilizados resultantes da decomposição parcial de materiais eletro depositados e de pilhas eletrônicas presentes em aterros e lixões assim como da decomposição parcial de produtos químicos utilizados como pesticidas e fungicidas, sendo freqüentemente encontrado no solo, e em menores concentrações em águas e nos corpos receptores de áreas agrícolas.

## 1.2.

### Remoção de Metais Tóxicos de Efluentes Industriais

O tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados é principalmente baseado na precipitação, troca iônica e adsorção em carvão ativado. A precipitação está baseada na baixa solubilidade dos hidróxidos e sulfetos de metais pesados. Hidróxidos e sulfetos metálicos são formados pela adição de soda caustica ou cal e ácido sulfídrico gasoso ( $H_2S$ ) respectivamente aos efluentes contendo metais pesados. Os hidróxidos ou sulfetos resultantes têm solubilidade muito baixa (Ku, 1987). O hidróxido sólido ou sulfeto precipitado pode ser separado por várias técnicas de separação sólido-líquido, tais como sedimentação ou filtração. Muitos efluentes da mineração são comumente tratados por precipitação. No entanto, o método de precipitação apresenta certas limitações. Quando a concentração do contaminante é baixa, a reação de precipitação é muito lenta. Resultando um incremento no consumo de cal ou soda cáustica e podem ser requeridos maiores tanques de mistura e decantação. Por tanto, a remoção de metais de diluídos efluentes por precipitação não é econômica. Além disso, o processo de precipitação gerará lodo tóxico, o qual tem que ser disposto.

Similar à sorção com carvão, o processo de troca iônica é usualmente implementado em uma coluna empacotada de fluxo contínuo com resinas catiônicas e/ou aniônicas. O reator de leito empacotado é efetivo para processar altos volumes de efluentes com baixas concentrações de metal. Os metais podem ser sorbidos nas resinas e trocados por outros cátions ou prótons originalmente presentes nos sítios de ions trocáveis sendo estes liberados na solução. Dado que a captação de metais pesados para baixos pH é muito baixa, os cátions metálicos podem ser eluídos das resinas usando lavagens com baixos pH (Greene et al., 1987; Guibal et al; 1992; Treen-Sears, et al., 1984; Tsezos e Volesky, 1981). Isto faz factível a recuperação de metais na forma de concentrados líquidos.

A vantagem de usar a troca iônica é que os metais podem ser captados seletivamente do efluente escolhendo a resina apropriada. Muitas resinas de troca iônica são comercialmente disponíveis para remoção de vários metais (Harland, 1994). Esta seletividade é especialmente útil para recuperar valiosos metais pesados tais como ouro e prata. Contudo, maior a seletividade, mais

fortemente são ligados os metais à resina, e mais difícil é sua desorção. Isto pode incrementar o custo de operação ao serem empregados mais regenerantes. Outra limitação da aplicação de resinas de troca iônica é que pode ocorrer degradação química com quebra da rede polimérica ou modificação dos grupos funcionais pelas espécies da solução. Além disso o material orgânico geralmente causa *fouling* nas resinas particularmente nas resinas tipo gel (Harland, 1994). A mais seria limitação das resinas de troca iônica é que as resinas de troca iônica são caras em projetos a grande escala. Os preços das resinas estão de \$30-60 USD por quilograma de resina (em base a peso seco). Contudo, para manter o custo de operação do processo de troca iônica baixo, isto é aplicado somente para efluentes com medianos ou baixos níveis de metais pesados.

É estabelecido pela literatura que o carvão ativado é um efetivo adsorvente e é capaz de remover compostos orgânicos e uma ampla variedade de metais pesados (Tan et al., 1988). No entanto o alto custo do carvão ativado tem resultado em limitação de seu uso como um adsorvente e assim a necessidade de explorar outros adsorventes mais baratos. O uso de adsorventes baratos tem sido demonstrado como sendo efetivos na remoção de metais pesados de efluentes e tais materiais incluem: casca de arroz (Khalid et al, 1998), casca de caranguejo (Evans et al., 2002), cinza (Gupta et al., 1998), zeólitas (Matheickal e Yu, 1997), algas (Kaplan et al., 1987; Kaewsarn, 2002; Crist et al., 1993), turfa (Ho e McKay, 1999; Ma e Tobin, 2004) entre outros.

### **1.3. Tecnologia da Biossorção**

A biossorção é uma propriedade de certos tipos de biomassas microbianas para concentrar metais pesados de soluções aquosas. O termo “biossorção” é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de soluções aquosas (Muraleedharan et al., 1991)

O potencial da biossorção tem sido estabelecido na década dos oitenta. O trabalho pioneiro de Lowitz em 1785 no campo de troca iônica levou ao campo da biossorção (Montgomery, 1985). Os biossorventes podem ser biomassas residuais das indústrias, como subprodutos dos processos de fermentação, ou

substâncias de origem biológica tais como algas, as quais se encontram em grande quantidade no oceano (Volesky e Holan, 1995). Particularmente a estrutura da parede celular é a principal responsável por este fenômeno.

Nos anos recentes a biossorção tem sido proposta como um processo seguro e de custo efetivo para a remoção de metais tóxicos de soluções diluídas de metais. Comparativamente aos métodos convencionais para remoção de metais tóxicos de efluentes industriais, o processo de biossorção oferece várias vantagens tais como: alta eficiência na remoção de metais tóxicos, aquisição de boa qualidade dos efluentes de metais residuais (Volesky, 1999), baixo custo do biossorvente, dado que este pode ser derivado de vários materiais baratos. Além disso, a possibilidade de regeneração do biossorvente carregado é importante para manter o custo baixo do processo e para abrir a possibilidade de recuperação do metal extraído da fase líquida, minimizando assim o volume de lodo químico a ser disposto. A biossorção pode ser implementada para uma ampla faixa de pH, pressão e temperatura de operação. Estas vantagens são os principais incentivos para investigar e desenvolver o processo de biossorção a grande escala para tratar efluentes contendo metais tóxicos.