

O modelo, cuja expressão para a taxa de adsorção foi baseada na resistência à transferência de massa no sólido, representou apropriadamente a dinâmica de sorção individual dos íons cromo(III) e cobre(II), independente da concentração de alimentação. Este modelo possui dois parâmetros ajustáveis, coeficiente de transferência de massa no sólido e de dispersão axial. Contudo, os resultados mostraram que a dispersão axial pode ser desprezada.

Este modelo também foi utilizado para simular a dinâmica de sorção da mistura binária, representado adequadamente o comportamento da coluna. Os parâmetros do modelo, coeficiente de transferência de massa do íon cromo e do íon cobre (coeficiente de dispersão axial foi desprezado), foram obtidos por meio dos resultados da sorção individual de cada íon. Portanto, para a mistura binária o modelo não teve nenhum parâmetro ajustável.

VII.4. Remoção de Crómio de Efluentes Industriais por Biossorção

Teresa Tavares e Cristina Quintelas, Centro de Engenharia Biológica-IBQF, Universidade do Minho, 4700, Braga-Portugal

Isabel Santos Silva, Departamento de Química, CQFB, Universidade Nova de Lisboa, 2825, Monte da Caparica-Portugal

VII.4.1. Resumo

Os processos físico-químicos clássicos, quando aplicados na remoção de metais pesados presentes em efluentes de baixa concentração e elevado caudal, revelam-se pouco eficientes e demasiado onerosos, sobretudo para as unidades industriais de pequena e média dimensão que proliferam no nosso país. Apesar de diluídos, esses efluentes tornam-se uma ameaça ambiental à escala local e cumulativa.

Dentro das novas tecnologias de remediação ambiental, de baixo custo e fácil implementação, aparece recentemente a biossorção que tem-se revelado bastante promissora na fixação de diferentes metais. Este trabalho dá especial atenção à remoção de crómio de águas residuais por recurso a um biofilme bacteriano, *Arthrobacter viscosus*, suportado em carvão activado granular.

VII.4.2. Introdução

Desde a década de 80 que a capacidade de alguns microrganismos concentrarem grandes quantidades de metais pesados, a partir de soluções aquosas, tem sido explorada no sentido de se desenvolver sistemas de tratamento de águas residuais (ROSS, 1989). Apresentam-se, então, os primeiros estudos de aplicação de sistemas de biossorção.

Segundo VOLESKY (1986), a biossorção pode ser definida como sendo a retenção selectiva de iões metálicos de soluções aquosas por materiais sólidos de origem natural. Este processo alternativo de remoção de metais é utilizado no tratamento de elevados caudais de efluentes líquidos contendo baixas concentrações de iões metálicos. MURALEEDHARAN et al. (1991), afirmam mesmo que este processo poderá substituir os convencionais processos de tratamento, tendo em conta o seu baixo custo e as suas elevadas eficiência e robustez.

VII.4.3. Remoção biológica

Uma vantagem dos tratamentos biológicos é a eliminação do poluente e não a sua simples mudança de fase (NOVAIS, 1992). Uma grande variedade de microrganismos aeróbios tem sido descrita como degradadora dos mais variados poluentes, em tempos classificados como não biodegradáveis (PELZCAR et al., 1981). Diversos microrganismos têm sido testados no sentido de se aprofundar os conhecimentos dos mecanismos que contribuem ou estão na origem do processo de biossorção.

De entre os microrganismos de possível utilização, verifica-se que as bactérias têm sido alvo de estudos direccionados à fixação de metais dado o facto destas excretarem grandes quantidade de polissacáridos (SCOTT et al., 1992). Estas biomoléculas formam uma camada protectora das células devido à sua composição polimérica característica. Um biofilme bacteriano suportado em GAC tem vantagens

acrescidas pois resulta num sistema combinado que explora a capacidade de retenção de metais por parte do biofilme e a capacidade de fixação de poluentes orgânicos por parte do carvão ACTIVADO (SCOTT & KARANJKAR, 1995). TAVARES et al. (1995) utilizaram três espécies de bactérias, *P. fluorescens*, *E. coli* e *A. viscosus*, na fixação de crómio hexavalente e de crómio trivalente, podendo assim comparar a eficiência de remoção por parte destes bioissorventes, de diferentes resiliências ao efeito xenobiótico do poluente.

VII.4.4. Aplicação da bioissorção à remoção de Cr

Com o intuito de se avaliar a eficiência do processo e as reais possibilidades de aplicação ao tratamento de soluções de crómio, assim como de se desenvolver um sistema de bioissorção de baixo custo e de fácil implementação e manutenção, foram realizados estudos de bioissorção de soluções metálicas diluídas, < 100 mg/l, a um N_{Re} de 3.25, em mini-colunas de leito expandido de carvão activado granular usado como suporte de um biofilme bacteriano.

Os ensaios foram realizados em colunas de vidro de 30 cm de altura e 0.9 cm de diâmetro, com camisa de isotermicidade, parcialmente preenchidas com carvão activado granular, com 1.5 mm de diâmetro médio das partículas. O leito foi mantido expandido durante os ensaios para evitar aderência excessiva do biofilme inter-partículas.

Após um elaborado processo de selecção, optou-se por um biofilme de *Arthrobacter viscosus*, ATCC 1788, pois tinha maior produção de exopolissacáridos permitindo maior retenção dos iões metálicos e, por outro lado, uma melhor fixação ao suporte. Utilizaram-se dois meios de crescimento distintos e comparativos, um diluído e outro "rico" em peptona e glucose.

Avaliou-se o efeito de distintos parâmetros na eficiência do processo como sejam a especiação do metal, o pH original da solução, a presença de compostos como sejam a lactose, o ácido acético ou EDTA, a competição com outro metal, o Cd, e a granulometria do suporte. Verificou-se, que o crómio hexavalente pode acumular no bioissorvente até valores da ordem dos 58.8 mg/g CARVÃO, acumulação máxima atingida a um pH de 2.6 e um diâmetro médio dos grânulos do suporte de 1.5 mm. Verificou-se ainda, que a presença de outros compostos não afectava a eficiência do processo, mas que a presença de outro sorbato poderia afectar a bioissorção do crómio.

O recurso a um biofilme metabolicamente inactivo, eventualmente de manutenção mais fácil e menos dispendiosa, promovido após aquecimento do biofilme a 80°C durante 48 horas e verificação da inactividade por sementeiras sucessivas em placas de Petri com nutriente agar, permitiu verificar que embora a acumulação atingida seja menor, da ordem dos 20 mg Cr/g carvão, permite, no entanto, um maior número de ciclos de formação do biofilme/ remoção do metal/ tratamento térmico para fixação da matrix.

VII.4.5. Discussão e Conclusões

Estudos preliminares indicam que este sistema bioissorvente tem um bom desempenho para uma dada gama de concentrações de crómio (VI). *Arthrobacter viscosus* ATCC 1788 é um microrganismo com boas características quer no que diz respeito à produção de EPS quer em termos de adesão ao carvão activado. O biofilme desenvolvido, mesmo metabolicamente inactivo, remove Cr (VI), apresentando um óptimo de remoção para uma concentração no afluente de 80 ppm.

O tratamento de soluções de crómio trivalente também foi considerado sendo a eficácia do sistema de bioissorção muito reduzida em comparação com o crómio hexavalente. No entanto, refira-se que nestes ensaios, preliminares, não foi controlado, somente medido, o pH da solução inicial, pelo que é possível que este ião difunda, precipite e deposite na superfície do bioissorvente, indisponibilizando os sítios activos da matrix.

Durante o estudo do efeito da presença de outro metal competitivo com o Cr pela fixação nos mesmos sítios activos do bioissorvente verificou-se que o crómio tem maior apetência pela superfície que o cádmio, mas este consegue afectar a quantidade de crómio acumulada o bioissorvente. Possivelmente o cádmio introduz interacções electrostáticas no sistema original, alterando a distribuição de iões na superfície ou complexando os constituintes do sistema.

Refira-se, ainda, que nas condições deste trabalho, a utilização de um biofilme metabolicamente activo é mais eficaz, do ponto de vista da remoção metálica que um biofilme inactivo. Segundo GADD (1990), as células só induzem a produção de alguns exopolissacáridos na presença de determinadas concentrações de metais. Assim, só as células vivas teriam a possibilidade, durante o processo de biossorção, de desencadear ou de continuar a produção de EPS ou de desenvolver outros mecanismos de defesa contra o efeito xenobiótico do poluente. Por outro lado, é de referir que o processo de morte por efeito térmico pode ter desnaturado a parede e a membrana celular reduzindo a capacidade de biossorção das mesmas. Em qualquer das situações se poderá concluir que as células são capazes de acumular o ião de crómio.

VII.5. Referências Bibliográficas

- BOHART, G. S., ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, v.42, p.523-544, 1920.
- COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 147 p. Tese (Doutorado)
- FOUREST, E., VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, n.1, p.277-282, 1996.
- GADD, G. M. Biosorption. *Chemistry & industry*, v.2, p.421-426, 1990.
- GADD, G.M. (1990), "Fungi and Yeast for Metal Accumulation in Microbial Mineral Recovery" in *Environmental Biotechnology* (H.L. Lehrlich, C.L. Bierley, Eds.), McGraw Hill, pp. 249-275.
- GARNHAM, G. W., GREEN, M. Chromate (VI) uptake by and interactions with cyanobacteria. *Journal of Industrial Microbiology*, v.14, p.247-251, 1995.
- GUAN, L., PETERSEN, J. N., JOHNSTONE, D. L., YONGE, D. R., BROUNS, T. M. Equilibrium sorption of Cr⁶⁺ by a consortia of denitrifying bacteria. *Biotechnology Letters*, v.15, n.7, p.727-732, 1993.
- KLEIN, G., TONDEUR, D., VERMEULEN, T. Multicomponent ion exchange in fixed beds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.6, n.3, p.339-351, 1967.
- KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P., VOLESKY, B. Removal of trivalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.2693-2698, 1998.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, v.16, p.291-300, 1998.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Wat. Res.*, v.31, n.9, p.2327-2339, 1997.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, v.33, p.809-814, 1989.
- LAMPERT, S., QUIZINI, J. R., PISSO, A., SCHEIBE, E. Reutilização de águas de curtume. *Revista do Couro*, n.109, p.25-29, novembro 1995.
- LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, Edgard Blucher, 1997. 452 p.
- MATOS, M. G. N., KNOECHELMANN, A., ABREU, C. A. M., PASSAVANTE, J. Z., SILVA, V. L. Bioadsorção/Troca iônica de soluções de cromo com algas arribadas. *Anais II Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, Florianópolis –SC, junho, 1998.
- MATTUSCHKA, B., STRAUBE, G. Biosorption of metals by a waste biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.58, p.57-63, 1993.
- MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. *Current Science*, n.61, n.6, p.379-385, 1991.
- NAKAJIMA, A., SAKAGUCHI, T. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.24, p.59-64, 1986.
- NOURBAKHS, M., SAG, Y., ÖZER, D., AKSU, Z., ÇAGLAR, A. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial wastewaters. *Process Biochemistry*, v.29, p.1-5, 1994.
- NOVAIS, J. (1992), "Biological Removal of Metals from Industrial Effluents" in *Profiles on Biotechnology* (T. Villa, J. Abalde, Eds.), Universidade de Santiago de Compostela, pp. 367-375.
- PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.34A, p.367-374, 1984.
- PELZCAR, M., REID, R., CHAN, E.C.S., (1981) in *Microbiologia*, McGraw Hill do Brasil, Rio de Janeiro.
- RAPOPORT, A. I., MUTER, O. A. Biosorption of hexavalent chromium by yeasts. *Process Biochemistry*, v.30, n.2, p.145-149, 1995.

- ROSS, I. S. (1989). The Use of Micro-Organisms for the Removal and Recovery of Heavy Metals from Aqueous Effluents. In: *Resources and Applications in Biotechnology: The New Wave*, ed. Rod Greenshields. Stockton Press, pp. 100-109.
- SAG, Y., KUTSAL, T. Application of adsorption isotherms to chromium adsorption on *Z. ramigera*. *Biotechnology Letters*, v.11, n.2, p.141-144, 1989.
- SAG, Y., KUTSAL, T. Fully competitive biosorption of chromium(VI) and iron(III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: use of the competitive Langmuir model. *Process Biochemistry*, v.31, n.6, p.573-585, 1996a.
- SAG, Y., KUTSAL, T. The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. *Process Biochemistry*, v.31, n.6, p.561-572, 1996b.
- SARAVIA, R. A., TAVARES, C. R. G. Utilização de macroalgas como bioadsorventes no tratamento de efluentes de curtumes. In ANAIS ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1997, Fortaleza. p.232-238.
- SCOTT, A., KARANJKAR, A., (1995), *Biotechnology Letters*, 17, 1267.
- SCOTT, A., O'REILLY, A., KARANJKAR, A. (1992), "Heavy Metal Ion Accumulation over Activated Carbon Surfaces through Biosorption", *Actas da 31st Annual Conference of Metallurgists*, Edmonton, Canada, 1992.
- SHARMA, D. C., FORSTER, C. F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, v.27, n.7, p.1201-1208, 1993.
- SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons Cromo(III) e Cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 163 p. Tese (Doutorado).
- TAVARES, M.T., MARTINS, C., NETO, P. (1995), "Biotreatment of Cr(VI) Effluents" in *Hazardous and Industrial Wastes* (Sengupta, Ed.), Technomic Publishing Co., pp. 223-232.
- TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M. Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, v.13, p.126-130, 1994.
- TRUJILLO, E. M., JEFFERS, T. H., FERGUSON, C., STEVENSON, H. Q. Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass. *Env. Science Technol.*, V. 25, 1991, 1559-1565.
- VOLESKY, B. (1986), *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 16, 121.
- VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p.235-251, 1995.
- VOLESKY, B., PRASETYO, I. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1010-1015, 1994.
- WALES, D. S., SAGAR, B. Recovery of metal ions by microfungus filters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.49, p.345-355, 1990.
- WILHELMI, B. S., DUNCAN, J. R. Metal recovery from *Saccharomyces cerevisiae* biosorption columns. *Biotechnology Letters*, v.17, n.9, p.1007-1012, 1995.