DESENVOLVIMENTO DE BIOSSORVENTES PARA REMOÇÃO DE CRÓMIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Teresa Tavares*, Isabel Santos Silva[+], Jacinta Gonçalves*

*Centro de Engenharia Biológica-IBQF, Universidade do Minho, 4700 Braga Portugal

[+]Departamento de Química, CQFB, Universidade Nova de Lisboa, 2825 Monte da Caparica Portugal

Summary

The removal of Cr (III) and Cr (VI) from water solutions by biosorption on an *Arthrobacter viscosus* biofilm supported on a granular activated carbon was studied and is presented. The following parameters were considered: concentration of hexavalent Cr, concentration of trivalent Cr, competition with other metal, Cd, and cellular viability. The biofilm was kept active in different growth media and afterwards suffered a thermic treatment for reduction of metabolism and reutilization as biossorbent. High values of Cr (VI) uptake were reached, with a maximum at 80 ppm in the original solution. Cr (III) removal was less efficient but operational conditions were not yet optimised. The presence of another ion interfered with the overall Cr removal and the uptake was slightly reduced. There seems to be some advantage in the maintenance of the metabolic activity in terms of the metallic solution remediation.

Introdução

Até ao final da década de 60 e na maioria dos países industrializados o desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias estavam orientados para um aproveitamento mais eficiente dos recursos naturais em termos exclusivamente económicos. As primeiras preocupações ambientais centravam-se, quase exclusivamente, no problema da contaminação do ambiente. Gradualmente o conceito restrito de poluição foi dando lugar a uma preocupação de âmbito mais vasto, por efeito da consciência ambiental adquirida.

Novas tecnologias impõem novas soluções ambientais. Estando o progresso associado à produção de grandes quantidades de poluentes, estão-se a desenvolver esforços para a

implementação de tecnologias de tratamento dos poluentes que visam a redução, a reutilização e a reciclagem dos mesmos.

O presente trabalho insere-se neste tipo de abordagem e tem como objectivo final a solução de um problema de controlo de poluição de metais pesados. Algumas indústrias ligadas aos curtumes, refinarias e galvanoplastia utilizam como métodos de tratamento dos seus efluentes a precipitação química com hidróxidos ou sulfuretos, a oxidação ou redução, a electrólise, as tecnologias de membranas e a evaporação. No entanto, esses métodos podem ser ineficazes ou dispendiosos, especialmente quando se tratam grandes volumes e baixas concentrações [5]. Um dos mais recentes desenvolvimentos em biotecnologia ambiental é o uso de microrganismos no controlo de poluição de metais pesados. Muraleedharan *et al*. [4] afirmam mesmo que este processo poderá substituir os convencionais processos de tratamento.

Biossorção

Segundo Volesky [10], 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. A presença de bactérias aderidas em carvão activado provoca a fixação de metais à superfície do carvão [7].

As bactérias têm sido alvo de estudos direccionados à fixação de metais dado o facto destas excretarem grandes quantidade de polissacáridos. Estas biomoléculas formam uma camada protectora devido à sua composição polimérica característica. Um biofilme bacteriano suportado GAC constitui um 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 [8].

Microrganismos degradadores

Uma vantagem dos tratamentos biológicos é a eliminação do poluente e não a sua simples mudança de fase [5]. Uma grande variedade de microrganismos aeróbios tem sido descrita como degradadores dos mais variados poluentes, em tempos classificados como não biodegradáveis [6]. Diversos microrganismos têm sido testados no sentido de se aprofundar os conhecimentos dos mecanismos que contribuem ou estão na origem do processo de

biossorção. Tavares *et al.* [9] utilizaram três espécies de bactérias, *P. fluorescens*, *E. coli* e *A. viscosus*, podendo assim comparar a eficiência de remoção por parte destes biossorventes.

No que diz respeito à capacidade de adesão os microrganismos apresentam comportamentos muito díspares. Os microrganismos em geral e a maioria das bactérias em particular têm superfície com carga negativa, implicando esse facto grandes dificuldades para a adesão, devido à teoria da estabilidade coloidal. Apesar de ser irrefutável a presença de exopolissacáridos, EPS, não estão muito esclarecidos os processos e as razões da síntese daquelas substâncias extracelulares.

Mecanismo da Biossorção

Os mecanismos subjacentes à biossorção dependem de diversos factores como a composição química da célula, mais especificamente da parede celular do material biossorvente, as condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do metal. Segundo Volesky [10] a biossorção pode envolver uma combinação de vários processos como complexação, permuta iónica, adsorção e microprecipitação. A acrescentar à capacidade de remover metais, Mattuschka *et al.* [3] referiram a adsorção selectiva como sendo uma importante qualidade detectada na diversidade biológica.

Recentemente verificou-se que em alguns processos o uso de biomassa inactiva ou mesmo morta é preferido em detrimento do uso de biomassa viável. A elevada retenção de cobre, zinco, cádmio e urânio por parte de biomassa morta, utilizando *Rhizopus arrhizus*, foi verificada por Volesky [10] e por Leusch *et al.* [2]. Por outro lado, Gadd [1] é de opinião que as células vivas têm uma maior capacidade de acumular metais intracelularmente do que as células mortas e que podem também precipitar metais na parede celular ou no meio exterior devido a vários produtos do metabolismo. Os problemas relacionados com a toxicidade dos metais pesados são de certa forma ultrapassados quando se opta por células mortas. São também resolvidos os problemas relacionados com choques resultantes de condições exteriores adversas. Os biofilmes inactivos não necessitam de substrato e por isso tornam-se mais económicos.

O tratamento de morte e subsequentes alterações da parede celular podem afectar positiva ou negativamente a eficiência da biossorção. Estudos com *Pseudomonas sp.* activas e inactivas por tratamento químico foram desenvolvidos por Scott *et al*. [7]. Os resultados obtidos indicam cerca de 76% de remoção metálica com as células vivas e, em circunstâncias semelhantes, 42% de remoção com as células mortas, o que demonstra que este microrganismo para além de adsorver metais à sua superfície também os acumula

metabolicamente. Presume-se que a remoção de metais por parte de células vivas envolva duas fases, a primeira que será passiva e a subsequente, provavelmente activa, lenta e envolvendo actividade matabólica [5].

Procedimento Experimental

Os ensaios de biossorção foram realizados em colunas de vidro de 30 cm de altura e 0.9 cm de diâmetro, com camisa de isotermicidade (28^{o}C), 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. O microrganismo utilizado foi a bactéria *Arthrobacter viscosus* ATCC 1788 e utilizaram-se dois meios de crescimento distintos, um diluído e outro "rico" em peptona e glucose.

Os ensaios com biomassa morta foram promovidos após aquecimento do biofilme a 80^{o}C durante 48 horas e verificação da inactividade por sementeiras sucessivas em placas de Petri com nutriente agar.

Os ensaios de biossorção foram realizados fazendo passar soluções metálicas através do leito de GAC com biofilme, a um Reynolds de 3.25. As concentrações dos iões metálicos variaram entre 10 e 100 ppm. O seu doseamento à entrada e à saída da coluna foi feito por Espectrometria de Absorção Atómica.

Resultados e Discussão

Os ensaios de biossorção são descritos nas figuras seguintes em termos de "uptake", isto é, massa de metal acumulada por massa de carvão granular, em função do tempo. Na Fig.1 está descrita a dependência dessa acumulação ao longo do tempo na concentração inicial de Cr hexavalente. Tal como se previa, a quantidade de crómio acumulada ao longo do tempo aumenta, se bem que o incremento do valor do uptake vá reduzindo ao longo do tempo, tendendo a estabilizar durante o processo. De acordo com a Lei de Fick esta ocorrência pode dever-se ao facto de um menor gradiente de concentrações proporcionar um fluxo mais lento do metal para o interior do biofilme. O número de sítios activos disponíveis para fixação do metal é finito, daí que o biossorvente apresente uma capacidade de retenção cada vêz menor. Verifica-se um óptimo de acumulação no tratamento de uma solução de 80 ppm.

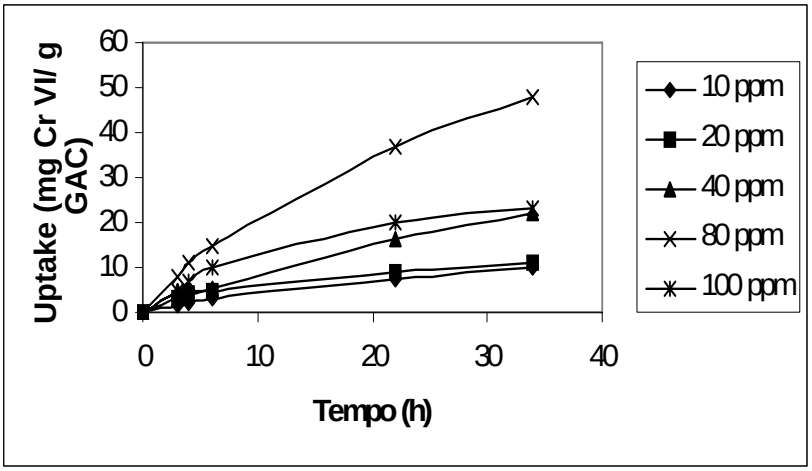


Fig.1- Valores de uptake, mg Cr (VI)/ gGAC, em função do tempo para as diferentes concentrações iniciais.

O tratamento de soluções de crómio trivalente também foi considerado sendo a eficácia do sistema de biossorção muito reduzida em comparação com o crómio hexavalente, Fig. 2. 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 biossorvente, indisponibilizando os sítios activos da matriz.

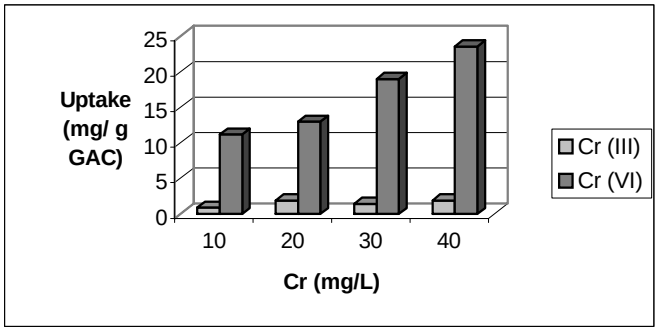


Fig.2- Comparação dos valores de uptake para o Cr^{6+} e para o Cr^{3+} em função das concentrações iniciais.

O efeito da presença de outro metal competitivo com o Cr pela fixação nos mesmos sítios activos do biossorvente está descrito na Fig. 3. Verifica-se que o crómio tem maior apetência pela superfície que o cádmio, mas este consegue afectar a quantidade de crómio acumulada o biossorvente. Possivelmente o cádmio introduz interacções electrostáticas no sistema original, alterando a distribuição de iões na superfície ou complexando os constituintes do sistema.

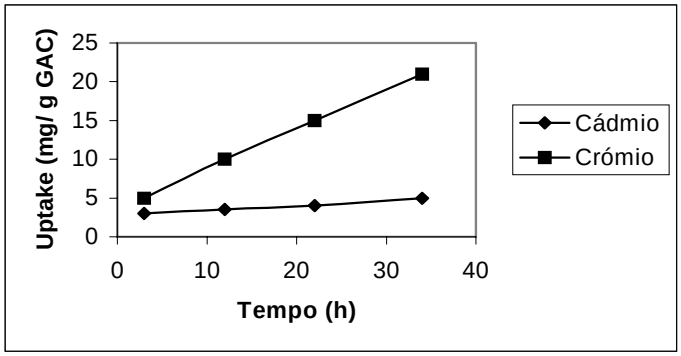


Fig.3- Uptake de crómio e de cádmio, em solução conjunta, em função do tempo e para uma concentração inicial de 20 ppm para cada ião.

Refira-se finalmente 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, Fig. 4.

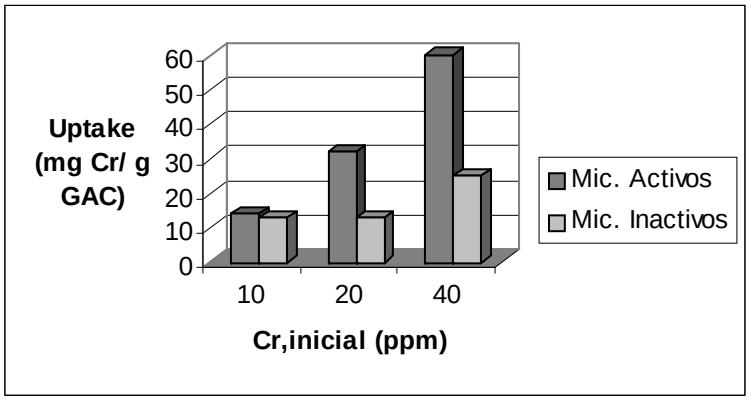


Fig. 4- Valores de uptake de crómio hexavalente para o biofilme metabolicamente activo e inactivo.

Segundo Gadd [1] 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.

Conclusões

Ficou demonstrado que este sistema biossorvente 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. Também se comprovou que o desempenho do material biossorvente depende da concentração do metal na solução a tratar. O Cr (III) não apresenta o mesmo comportamento que o Cr (VI), suspeitando-se que precipite e que deposite sobre o biossorvente; no entanto este sistema não foi devidamente explorado havendo aqui espaço para investigação. O cádmio em solução afecta a remoção de crómio hexavalente sendo o "uptake" de crómio superior ao de cádmio. Finalmente verificou-se que a bactéria suportada remove maiores quantidades de crómio hexavalente quando metabolicamente activa.

Referências

[1] 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.

[2] Leusch, A., Holan, Z., Volesky, B. (1995), J. Chem. Tech. Biotechnology, **62**, 279.

[3] Mattuschka, B., Straube, B. (1993), J. Chem. Tech. Biotechnology, **58**, 57.

[4] Muraleedharan, T., Iyengar, L., Venkobachar, C. (1991), Current Science, **61**, 6, 379.

[5] Novais, J. (1992), "Biological Removal of Metals from Industrial Efluents" in *Profiles on Biotechnology* (T. Villa, J. Abalde, Eds.), Universidade de Santiago de Compostela, pp. 367-375.

[6] Pelzcar, M., Reid, R., Chan, E.C.S., (1981) in *Microbiologia*, McGraw Hill do Brasil, Rio de Janeiro.

[7] 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.

[8] Scott, A., Karanjkar, A., (1995), Biotechnology Letters, **17**, 1267.

[9] 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.

[10] Volesky, B. (1986), Biotechnology and Bioengineering Symp., **16**, 121.