

Efeito da utilização de solução tampão sobre a biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.

Camila Cara Stadella, José Rodrigo Oliveira Pocrifka e Eneida Sala Cossich*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Maringá, Paraná, Brazil. *Autor para correspondência. e-mail: eneida@deq.uem.br

Resumo. A indústria do couro gera uma grande quantidade de efluentes, sendo que o principal agente utilizado no curtimento é o cromo, metal altamente tóxico. Um método alternativo/adicional de tratamento para este efluente é a biossorção, ligação passiva de metais por biomassa viva ou morta. O objetivo do trabalho foi verificar a influência da utilização de solução tampão sobre a biossorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. A avaliação foi realizada por meio de um acompanhamento cinético da biossorção, e pela obtenção de isoterms utilizando sistemas de biossorção com e sem solução tampão. As soluções tampão utilizadas foram ácido acético/acetato de sódio e biftalato de potássio/ácido clorídrico. Os resultados revelaram que os sistemas contendo solução tampão necessitavam de um tempo maior para atingir o equilíbrio; as soluções tampão não foram capazes de manter o pH no valor desejado, e as isoterms indicaram uma redução da capacidade biossortiva da biomassa.

Palavras-chave: biossorção, *Sargassum*, cromo, solução tampão.

Abstract. Effect of buffer solution on chromium(III) biosorption by the seaweed *Sargassum* sp. biomass. Leather industries produce a great volume of effluents, and chromium is the principal agent used in the leather tanning. An alternative/additional method of treatment of this effluent is the biosorption, passive link of metals by alive or dead biomass. The purpose of this work was to verify the influence of buffer solution on chromium(III) biosorption by the seaweed *Sargassum* sp. biomass. The evaluation was performed by kinetic study and batch equilibrium experiments in systems with and without buffer solutions. The buffer solution used were acetic acid/sodium acetate and potassium bftalate/chloridric acid. The results showed that the systems with buffer solution needed a longer time to reach the equilibrium, the buffer solutions were not able to maintain the pH and the isotherms showed a reduction of the biomass biosorptive ability.

Key words: biosorption, *Sargassum*, chromium, buffer solution.

Introdução

O cromo, principal agente utilizado no curtimento do couro e presente em diversos resíduos industriais, quando liberado em corpos receptores é uma potencial fonte de degradação do ambiente.

Os tratamentos convencionais para o tratamento dos efluentes de curtumes podem envolver processos de purificação por métodos biológicos (para eliminação da matéria orgânica), por oxidação (para remoção de sulfitos) e por métodos físico-químicos (para redução simultânea de matéria orgânica e cromo trivalente). Qualquer que seja o tratamento, inevitavelmente ele é incompleto, e assim, no caso do cromo, é necessário submeter o efluente a um tratamento adicional, depois de ele ter sido submetido

à coagulação e precipitação, para que possa ser descartado de acordo com a legislação.

Certos tipos de biomassa microbiana podem reter grandes quantidades de íons metálicos por sorção passiva e/ou complexação, fenômeno conhecido por biossorção (Muraleedharan *et al.*, 1991).

Estudos realizados com a macroalga marinha do gênero *Sargassum* demonstraram o grande potencial biossorvente dessa biomassa na retenção de diversos metais, entre eles o cobalto, chumbo, zinco, cádmio, níquel, cobre, cromo, etc. (Çetinkaya e Dönmez, 1999; Cossich, 2000; Davis *et al.*, 2000; Valdmam *et al.*, 2001; Volesky *et al.*, 2003).

O desempenho de um biossorvente na sorção de um determinado metal depende de alguns fatores. Além da temperatura, pH e de características da

biomassa (se viva ou morta, tamanho, pré-tratamentos), a presença de outros íons (que poderiam competir pelos mesmos sítios de ligação), bem como de materiais orgânicos em solução (atuando como agentes complexantes) e de produtos metabólicos da célula em solução (que poderiam causar precipitação do metal, prejudicando a avaliação), podem afetar a capacidade de sorção de um bioissorvente.

A avaliação do desempenho de bioissorventes baseia-se em isotermas de sorção clássicas, obtidas de experimentos de equilíbrio em batelada, conduzidos sob condições ambientais controladas, uma vez que o pH, temperatura e força iônica podem influir na capacidade de sorção.

Normalmente, na obtenção das isotermas de sorção, o pH é mantido constante pela correção do mesmo durante todo o experimento. A utilização de solução tampão facilitaria a obtenção das isotermas, uma vez que sua incorporação ao processo de bioissorção manteria o pH constante durante todo o experimento.

No entanto, a adição desse tipo de solução implica também a adição de outros íons que poderiam competir com o íon de interesse pelos mesmos sítios de ligação. Logo, a comparação entre um experimento de bioissorção com solução tampão e outro sem solução tampão faz-se necessária.

Assim, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência da utilização de soluções tampão sobre a bioissorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.

Material e métodos

A metodologia utilizada para a verificação da influência da utilização de soluções tampão sobre a bioissorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp., consistiu no acompanhamento cinético e na construção de isotermas para dois sistemas de bioissorção:

Sistema I: solução de cromo/biomassa

Sistema II:

Sistema II.a solução de cromo/ácido acético-acetato de sódio/biomassa

Sistema II.b solução de cromo/ácido clorídrico-bifalato de potássio/biomassa

Estes dois sistemas foram avaliados a 30°C e pH 3,5 (condições estas previamente determinadas por Cossich (2000) para operação em coluna de leito fixo).

Biomassa

Antes de ser utilizada, a biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. (cedida pelo Sr. Daniel Weingart

Barreto, Acesa – RJ) foi lavada com água corrente (para eliminar os resíduos de areia e sal), enxaguada com água destilada e seca em estufa a 60°C por 24 horas.

A umidade da biomassa foi determinada em estufa a 105°C (uma vez que os resultados foram expressos em base seca).

Os ensaios foram realizados utilizando biomassa particulada. Para a obtenção da biomassa particulada, a biomassa seca teve seu tamanho reduzido através de um liquidificador, e foi separada em frações de diferentes tamanhos por peneiramento. Para isso, foram utilizados um vibrador de peneiras e uma série de peneiras Tyler (8, 9, 10 e 12). A fração utilizada tinha um diâmetro médio de 0,625mm.

Soluções de Cromo

As soluções de cromo com diferentes concentrações iniciais (25-450mg/L) foram preparadas dissolvendo-se sulfato de cromo e potássio ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada.

Solução Tampão (pH 3,5)

solução de ácido acético/acetato de sódio

A solução tampão foi preparada a partir de 93,6mL de ácido acético 2M e 6,4mL de acetato de sódio 2M, adicionando-se água deionizada até perfazer um litro de solução (pH= 3,5).

Solução de ácido clorídrico fumegante/bifalato de potássio

A solução tampão foi preparada a partir de 88 mL de ácido clorídrico 0,1M e 500mL de bifalato de potássio 0,1M, adicionando-se água deionizada até perfazer um litro de solução (pH=3,5).

Avaliação da concentração da solução tampão

A avaliação da concentração de tampão a ser utilizada nos ensaios do Sistema II foi feita por meio do acompanhamento do pH de soluções de cromo em três diferentes concentrações (50, 250 e 500mg/L), com concentrações crescentes de solução tampão, durante 24 horas. Esses ensaios foram realizados em duplicata.

Teste Cinético

A avaliação da cinética de bioissorção do cromo pela biomassa *Sargassum* sp. foi realizada em frascos erlenmeyer de 2 litros (em duplicata), contendo 1 litro de solução de cromo com concentração de 100mg/L (e solução tampão, para o Sistema II) e cerca de 1g de biomassa (massa seca), a 30°C, sob agitação constante (160 rpm), em agitador orbital, por 48 horas.

Amostras da solução de cromo (1mL), retiradas em diferentes intervalos de tempo, foram diluídas (água deionizada) e analisadas em relação à concentração de cromo em espectrofotômetro de absorção atômica.

A quantidade de cromo bio sorvida pela biomassa em cada cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação (1):

$$q = \frac{V(C^0 - C_t)}{m_s} \quad (1)$$

em que, C^0 é a concentração inicial da solução de cromo ($t = 0$), C_t é a concentração da solução de cromo no tempo t , V é o volume da solução de cromo no frasco, e m_s a massa do bio sorvente (base seca).

Ensaio de sorção

Os experimentos de sorção (em duplicata) foram realizados em frascos erlenmeyer de 125mL. Em cada frasco, cerca de 0,1g de biomassa foi colocada em contato com 75mL de soluções de cromo (e solução tampão, para o Sistema II) de diferentes concentrações. Os frascos foram mantidos a 30°C, sob agitação constante (140 rpm), em “Shaker”, durante 24 horas. Amostras das soluções de cromo (em duplicata) foram retiradas após o equilíbrio, filtradas à vácuo e analisadas em relação à concentração de cromo em espectrofotômetro de absorção atômica.

Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para ajustar inicialmente o pH no valor desejado (para ambos os Sistemas e para uma isoterma obtida sem correção de pH), e para correções a cada hora no Sistema I. A quantidade de cromo bio sorvida pela biomassa foi calculada utilizando-se a Equação (2):

$$q = \frac{V(C^0 - C_f)}{m_s} \quad (2)$$

em que C^0 é a concentração inicial da solução de cromo, C_f é a concentração da solução de cromo no equilíbrio, V é o volume da solução de cromo no frasco, e m_s a massa do bio sorvente (base seca).

Resultados e discussão

Efeito da concentração da solução tampão sobre o pH

O objetivo deste ensaio foi determinar a concentração mínima de solução tampão necessária para que o pH, durante a obtenção das isotermas, se mantivesse constante.

A Tabela 1 mostra o efeito da concentração da solução tampão (sistema II.a e sistema II.b) sobre o pH, na qual se verifica que para elevadas concentrações de cromo (250 e 500mg Cr/L), tanto o tampão ácido acético/acetato de sódio como o tampão ácido clorídrico/bifalato de potássio, não foram capazes de manter o pH constante das soluções, independentemente da concentração de tampão utilizada.

Para a solução menos concentrada (50mg Cr/L), a solução ácido clorídrico/bifalato de potássio foi capaz de manter o pH constante em todas as concentrações testadas. No entanto, para esta mesma solução, foi necessária uma concentração de 20% da solução ácido acético/acetato de sódio para manter pH próximo ao desejado. Assim, nos testes cinéticos e nos ensaios de sorção para o sistema II (a e b) foi utilizada uma concentração de tampão de 20% em volume.

Tabela 1. Efeito da concentração da solução tampão sobre o pH.

Concentração de cromo (mg/L)	Concentração de solução tampão (% v)	pH _(inicial) - pH _(final) (ácido acético / acetato de sódio – sistema IIa)	pH _(inicial) - pH _(final) (ácido clorídrico / bifalato de potássio – sistema IIb)
50	10	3,7 - 3,3	3,8 - 3,8
250	10	3,5 - 2,9	3,4 - 3,3
500	10	3,5 - 2,7	3,2 - 3,0
50	20	3,5 - 3,4	3,8 - 3,8
250	20	3,5 - 3,0	3,5 - 3,3
500	20	3,5 - 2,8	3,4 - 3,2
50	30	3,5 - 3,4	3,8 - 3,8
250	30	3,5 - 3,1	3,6 - 3,4
500	30	3,5 - 2,9	3,5 - 3,2
50	40	3,5 - 3,4	3,8 - 3,8
250	40	3,5 - 3,2	3,7 - 3,5
500	40	3,4 - 3,0	3,6 - 3,3
50	50	3,5 - 3,4	3,8 - 3,8
250	50	3,5 - 3,3	3,7 - 3,6
500	50	3,4 - 3,1	3,6 - 3,4

Teste Cinético

O principal objetivo deste ensaio foi determinar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio dos sistemas fosse atingido.

Num sistema de bio sorção, o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido é função de vários fatores, como o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na bio sorção), tamanho e forma da biomassa, estado da biomassa (ativa ou inativa, livre ou imobilizada), além do metal envolvido no sistema de bio sorção.

A Figura 1 apresenta os resultados referentes à variação da concentração de cromo com o tempo, na qual se pode verificar que em um tempo de cerca de 2 horas praticamente todo cromo já havia sido transferido para a fase sólida, tanto para o Sistema I como para o Sistema II. No entanto, para garantir o equilíbrio entre as fases, o tempo utilizado na

obtenção dos dados de equilíbrio para a construção das isotermas foi de 24 horas.

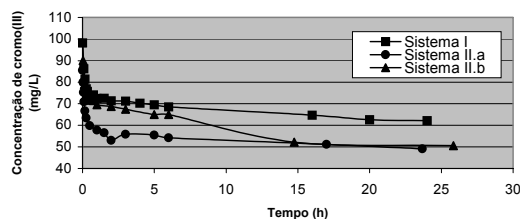


Figura 1. Variação da concentração de cromo com o tempo.

Ensaio de Sorção

O efeito do pH sobre a biossorção de metais tem sido avaliado por muitos autores, tanto com biomassa fúngica (Tsezos e Volesky, 1981; Guibal et al., 1992), como com biomassa de algas marinhas (Darnall et al., 1986; Kuyucak e Volesky, 1989; Aksu e Kutsal, 1991; Garnham et al., 1993; Holan et al., 1993; Holan e Volesky, 1994; Kratochvil et al. 1998, Cossich, 2000), e este tem se mostrado um parâmetro muito importante.

Para avaliar a importância desse parâmetro sobre a capacidade de biossorção pela biomassa, foram construídas isotermas, uma com ajustes periódicos do pH para mantê-lo constante em 3,5, e uma isoterma sem ajustes periódicos do pH.

A Tabela 2 apresenta os valores de pH, inicial e final, das soluções de cromo utilizadas para a construção da isoterma sem correção (ajustes periódicos) do pH, e a Figura 2 apresenta as isotermas de sorção de cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. para o sistema I (biossorvente/solução de cromo), com e sem ajustes periódicos do pH.

O comportamento do pH durante a obtenção dos dados para a construção da isoterma sem ajuste do pH, revelou que este é dependente da concentração da solução de cromo. Assim, enquanto que para uma solução com menor concentração de cromo (25mg/L) houve um aumento do pH, para concentrações maiores o pH diminuiu.

Tabela 2. Valores do pH da isoterma sem ajuste do pH.

C_0 (mg/L)	pH inicial	pH final
25,0	3,5	3,7
92,6	3,5	3,4
141,8	3,5	3,3
189,4	3,5	3,3
230,8	3,5	3,3
289,0	3,5	3,3
328,0	3,5	3,2
380,5	3,5	3,2
432,1	3,5	3,2

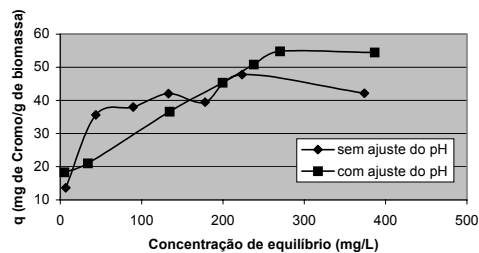
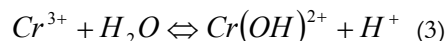


Figura 2. Isotermas de sorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. para o Sistema I, com e sem ajuste do pH.

Efeitos similares foram observados por Kuyucak e Volesky (1989) quando estudaram a biossorção do cobalto por vários tipos de algas marinhas, inclusive algas marrons, como o *Sargassum natans*. Segundo esses autores, o aumento do pH da solução pode ser decorrente da dissolução de componentes citoplasmáticos ou da liberação de alguns íons, como carbonatos.

Kuyucak e Volesky (1989) estudando o efeito de alguns íons na biossorção do cobalto, verificaram uma pequena diminuição do pH (de 4,4 para 3,7) quando utilizavam soluções contendo cromo, tanto na presença como na ausência de cobalto. Esse fato foi atribuído mais à reações do cromo em solução aquosa do que ao reflexo do mecanismo de sorção.

Cromo(III) em água pode sofrer reações de hidrólise e/ou complexação. A extensão dessas reações depende principalmente da concentração total de Cr(III), do pH e dos tipos de ânions presentes na solução. A hidrólise do Cr(III) pode ser escrita como:



Verifica-se ainda que o aumento de pH nas soluções de menor concentração de cromo provocou um aumento da quantidade de cromo retida na biomassa (q). O efeito do pH sobre a biossorção do cromo pela alga marinha *Sargassum* sp. foi avaliado por outros autores (Kratochvil et al., 1998; Cossich, 2000, 2002), que observaram um aumento da capacidade de biossorção dessa biomassa com o aumento do pH.

O comportamento da isoterma sem ajuste do pH foi significativamente diferente daquele obtido para a isoterma em que o pH foi ajustado periodicamente, em função das variações de pH observadas durante o ensaio, com uma redução na capacidade de biossorção, calculada em relação à maior concentração de equilíbrio, de cerca de 30%.

Para facilitar a obtenção de dados de equilíbrio para a construção de isotermas, mas ao mesmo tempo manter o pH constante, foram testadas duas

soluções tampão diferentes, com o objetivo de se ter o pH constante sem a necessidade de correções periódicas com soluções ácidas ou básicas.

A Tabela 3 apresenta os valores de pH, inicial e final das soluções utilizadas para a construção das isotermas dos sistemas II.a e II.b (na presença de solução tampão).

Tabela 3. Valores do pH das soluções de cromo dos sistemas II.a e II.b

C^0 (mg/L)	pH _{inicial} - pH _{final} (II.a)	pH _{inicial} - pH _{final} (II.b)
50	3,5 - 3,6	3,5 - 3,7
100	3,5 - 3,4	3,5 - 3,4
150	3,5 - 3,3	3,5 - 3,2
200	3,5 - 3,2	3,5 - 3,0
250	3,5 - 3,2	3,5 - 2,9
300	3,5 - 3,1	3,5 - 2,9
350	3,5 - 3,1	3,5 - 2,8
400	3,5 - 3,1	3,5 - 2,8
500	3,5 - 3,0	3,5 - 2,8

O efeito da variação de pH mostrado na Tabela 3 pode ser observado nas isotermas apresentadas na Figura 3, que além da isoterma sem ajustes periódicos do pH e das isotermas com solução tampão, apresenta também uma isoterma da forma clássica, ou seja, com ajuste manual do pH.

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostraram que ambas as soluções tampão utilizadas não foram capazes de manter o pH no valor desejado.

Esse comportamento do pH se refletiu nas isotermas desses sistemas (Figura 3), uma vez que as isotermas para o sistema II foram muito semelhantes àquela do sistema I (sem ajuste do pH).

Portanto, as soluções tampão testadas não foram eficientes para manter o pH no valor desejado de forma que não podem ser utilizadas na construção de isotermas de sorção para o sistema cromo / *Sargassum* sp.

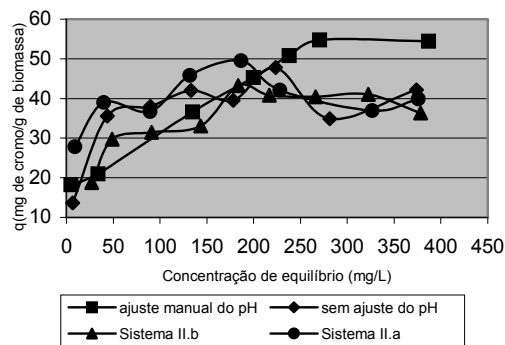


Figura 3. Isotermas de sorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp para os diferentes sistemas.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho foram:

- a presença das soluções tampão ácido acético/acetato de sódio e ácido clorídrico/bifalato de potássio, não afetou o tempo necessário para que o sistema de bio sorção de cromo pela biomassa de alga marinha atingisse o equilíbrio;
- o pH mostrou-se um fator de grande importância nos estudos de bio sorção, uma vez que o comportamento de uma isoterma sem ajuste do pH foi significativamente diferente daquela com ajuste de pH (redução de cerca de 30% na capacidade de bio sorção);
- as soluções tampão utilizadas, ácido acético/acetato de sódio e ácido clorídrico/bifalato de potássio, não conseguiram manter o pH da solução constante, fazendo com que as isotermas construídas a partir de dados de equilíbrio obtidos na presença destas soluções apresentassem um comportamento muito semelhante ao daquele apresentado pela isoterma sem controle de pH.

Referências

- AKSU, Z.; KUTSAL, T. A bio separation process for remove lead(II) ions from waste water by using *C. vulgaris*. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Chechester, v. 52, p. 109-118, 1991.
- ÇETINKAYA DÖNMEZ. G *et al.* A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochem.*, Ricismansworth, v. 34, p. 885-892, 1999.
- COSSICH, E.S. *Bio sorção de cromo(III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp.* 2000. Tese (Doutorado) – Universidade de Campinas, Campinas, 2000.
- COSSICH, E.S *et al.* Biosorption of chromium (III) by *Sargassum* sp. *Ejb Eletron. J. Biotechnol.*, Santiago, v. 5, n. 2, p. 133-140, 2002.
- DARNALL, D.W. *et al.* Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass. *Environ. Sci. Technol.*, Easton, v. 20, n. 2, p. 206-208, 1986.
- DAVIS, T.A. *et al.* *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.*, Kidlington, v. 37, n. 17, p. 4270-4278, 2000.
- GARNHAM, G.W. *et al.* Accumulation of zirconium by microalgae and cyanobacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Berlin, v. 39, p. 666-672, 1993.
- GUIBAL, E. *et al.* Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake. *Water Res.*, Kidlington, v. 26, n. 8, p. 1139-1145, 1992.
- HOLAN, Z.R.; VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, New York, v. 43, p. 1001-1009, 1994.

- HOLAN. Z.R. *et al.* Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, New York, v. 41, p. 819-825, 1993.
- KRATOCHVIL. D. *et al.* Removal of trivalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.*, Easton, v. 32, p. 2693-2698, 1998.
- KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.*, New York, v. 33, p. 809-814, 1989.
- MURALEEDHARAN. T.R. *et al.* Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. *Cur. Sci.*, Bangalore, v. 61, n. 6, p. 379-385, 1991.
- VALDMAN. E. *et al.* Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. *Process Biochem.*, Ricismansworth., v. 36, p. 869-873, 2001.
- VOLESKY. B. *et al.* Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Res.*, Kidlington, v. 37, p. 297-306, 2003.
- TSEZOS, M.; VOLESKY, B. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. Bioeng.*, New York, v. 23, p. 583-604, 1981.

Received on February 26, 2003.

Accepted on June 16, 2003.