

BIOSSORÇÃO APLICADA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Aluno: Flávio Fernandes Molina
Orientador: Mauricio Leonardo Torem

Introdução

Sérios problemas ambientais são causados pela presença de metais tóxicos em efluentes emitidos por diversas indústrias. O método mais empregado para a remoção de estas espécies é a precipitação química, só que este método não é adequado para o tratamento de efluentes com baixas concentrações de íons metálicos, pois não permite atingir os padrões exigidos pelas normas ambientais, fazendo necessário a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Na etapa de polimento final do efluente podem ser utilizados os processos de ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica e adsorção. Devido ao custo, os processos com membranas e adsorção com materiais tradicionais -carvão ativado e resina de troca iônica- não são empregados amplamente na indústria; incentivando-se o desenvolvimento de novas tecnologias que apresentem alta eficiência de remoção a um menor custo.

Durante as duas últimas décadas, o uso de células microbianas mortas como biosorvente mostrou ser uma excelente alternativa pelos bons resultados experimentais que vem obtendo. Trata-se de um processo de remoção de metais pesados em biomateriais, aliando um baixo custo com a boa eficiência de remoção, além de mostrar-se menos agressiva ao meio ambiente. O emprego desta técnica apresenta elevada capacidade, rapidez do processo, seletividade e possibilidade de recuperação do metal ou reutilização do biosorvente.

Neste estudo, a biosorção de íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. Opacus* foi investigada e as condições adequadas foram estudadas. Estes metais foram selecionados por apresentar grande toxicidade e por encontra-se frequentemente nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas. Os íons chumbo são encontrados em produtos solubilizados resultantes da decomposição de materiais electrodepositados e baterias eletrônicas presentes em aterros sanitários e lixões. O íon cobre é resultante da decomposição parcial de produtos químicos utilizados como pesticidas e fungicidas. O íon cromo é despejado pelas indústrias químicas, curtumes, aço, eletrorecobrimento e tintas antioxidantes.

O processo de biosorção de íons metálicos avaliado neste estudo é mostrado em função do pH, dose de biosorvente, concentração inicial de íons metálicos, e tempo de contacto. Para o estudo das isotermas de biosorção os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial do microorganismo *R. Opacus* como biosorvente para o tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos, por combinação dos processos de biosorção e a flotação por ar dissolvido como método de separação das fases sólido/líquido em escala de bancada.

Metodologia

A cepa do microorganismo empregada neste trabalho foi fornecida pela Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia ANDRÉ TOSELLO-São Paulo.

O crescimento do microorganismo *R. Opacus* foi realizado em frascos Erlenmeyer de 500ml, em meio de cultivo com valor de pH 7.2 baseado na seguinte composição: extrato de

levedura 3.0 g/L, extrato de malta 3.0 g/L, peptona bacteriológica 5.0 g/L, glicose 10.0 g/L; depois de 24 horas em uma incubadora com plataforma de agitação horizontal com uma velocidade de agitação de 150 rpm a temperatura de 28 °C.

Após o crescimento a cultura foi centrifugada e o material sólido obtido foi lavado com água deionizada e suspenso em solução de NaCl 0,1 mM sendo posteriormente esterilizado em autoclave a 1 atm de pressão durante 20 minutos. A quantificação celular foi determinada por peso seco.

Para os testes foram preparadas as soluções de chumbo(II), cobre(II) e cromo(III) diluindo 1000 mg.L⁻¹ de soluções estoque de chumbo(II), cobre(II) e cromo (III) para a concentração desejada. As soluções estoque de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) foram obtidos por desolação de quantidades determinadas de Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂.3H₂O, e Cl₃Cr.6(H₂O), em 1 litro de água deionizada, respectivamente. O pH das soluções foi ajustado ao valor desejado com 0.1N HCl e 0.1 N NaOH.

Resultados e Discussão

A capacidade de captação do microrganismo foi apresentada como função do pH, concentração de metal, concentração de biomassa e em função do tempo de contato.

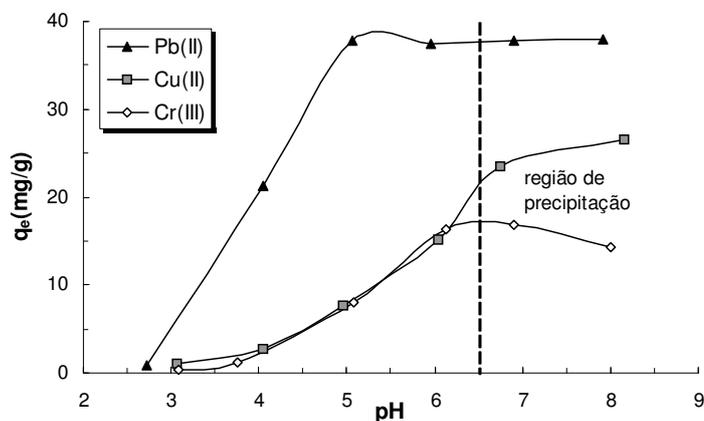


Figura 1. Efeito do pH na biosorção de Pb(II) , Cu(II) e Cr(III) por *R. Opacus* (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contacto: 10 h).

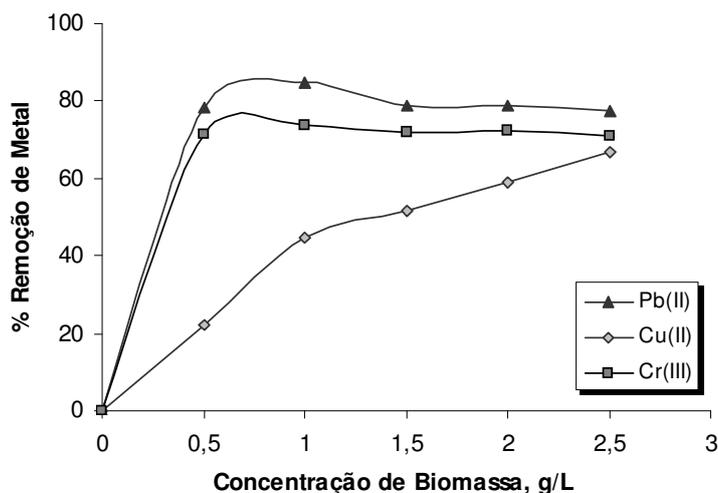


Figura 2 – Efeito da concentração de biomassa de *R. Opacus* na biosorção de íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; pH:5,0 para Pb(II) e pH:6,0 para Cu(II) e Cr(III); velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contacto: 4 h).

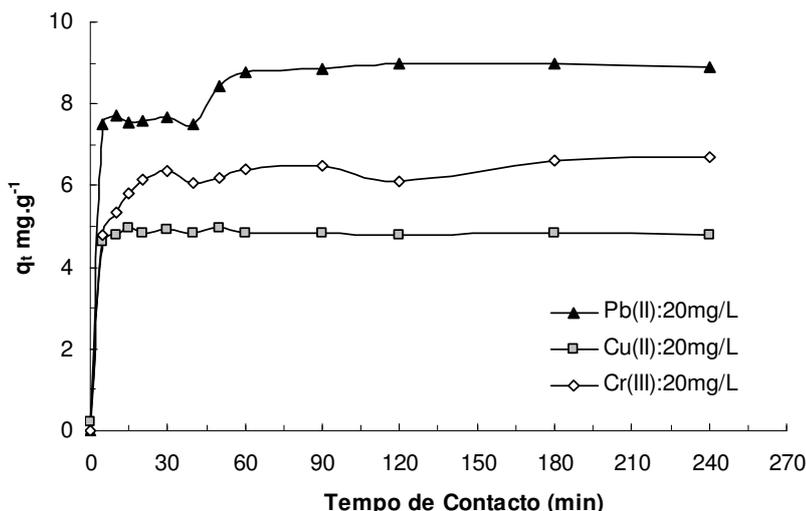


Figura 3 - Efeito do tempo de contacto na biosorção dos íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. Opacus* (concentração de biomassa: 2g.l^{-1} ; pH:5.0 para Pb(II) e pH:6.0 para Cu(II) e Cr(III); velocidade de agitação: 150 rpm).

Os subseqüentes experimentos de biosorção foram desenvolvidos empregando o pH ótimo (5,0 para o Pb(II) e 6,0 para o Cu(II) e Cr(III); e o tempo de contacto requerido para atingir o estado de equilíbrio de cada espécie metálica.

Os coeficientes de correlação obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem foram maiores que 0,99 para todos os metais estudados. Os valores calculados de q_{eq} pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem foram mais próximos aos valores experimentais q_{exp} que os valores obtidos com o modelo de pseudo primeira ordem (Tabela I).

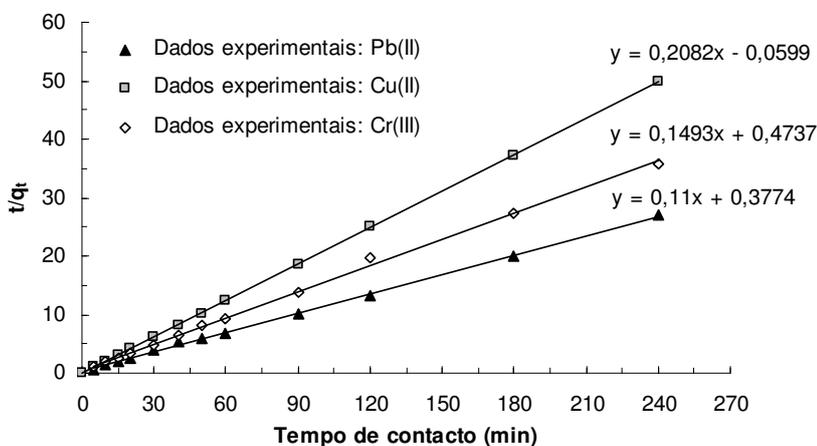


Figura 4 – Modelo Cinético de pseudo-segunda ordem para a captação de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) com *R. Opacus* (pH:5.0; concentração de biomassa: 2.0g.l^{-1} , tempo de contacto: 4 h).

Resultados similares foram também encontrados usando *Tectona grandis L.f* (Kumar e outros, 2006) para a biosorção de íons cobre. Os dados experimentais correlacionaram-se ao modelo de pseudo segunda ordem. Fiol e outros (2006) investigaram a biosorção de Pb(II), Ni(II) Cu(II) e Cd(II) usando resíduo de *Olive stone* gerado no processo de produção de azeite de oliva.

Tabela I - Parâmetros Cinéticos para a biosorção de Pb (II), Cu (II) e Cr (III) em *R. Opacus*

Adsorbato	Experimental	Cinética de pseudo-primeira ordem			Cinética de pseudo-segunda ordem		
	q_{exp} (mgg^{-1})	q_{eq} (mgg^{-1})	k ($gmg^{-1}min^{-1}$)	R^2	q_{eq} (mgg^{-1})	k ($gmg^{-1}min^{-1}$)	R^2
Pb (II)	8.98	4.53	5.04×10^{-2}	0.8751	9.09	3.2×10^{-2}	0.9992
Cu (II)	4.96	0.16	0.71×10^{-2}	0.0256	4.79	6.1×10^{-1}	0.9999
Cr (III)	6.50	1.24	3.06×10^{-2}	0.8502	6.69	4.7×10^{-2}	99.984

Em muitos casos a equação de Lagergreen do modelo cinético de primeira ordem, não se ajusta a toda a faixa de tempo de contacto e é geralmente aplicável na etapa inicial do processo de adsorção. Este modelo cinético de primeira ordem tem sido usado para reações reversíveis com o equilíbrio sendo estabelecido entre as fases líquida e sólida. De outro lado, o modelo cinético de pseudo segunda ordem assume que a etapa limitante pode ser a adsorção química. Vários autores que estudaram a sorção de espécies metálicas divalentes em sorbentes heterogêneos reportaram que a maioria dos metais captados seguem um mecanismo cinético de pseudo segunda ordem (Reddad e outros, 2002; Ho, 2004). É mais facilmente previsível que o comportamento da adsorção pode envolver forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre cátions metálicos e o adsorbente.

Na figura 5 observa-se que a captação no equilíbrio aumentou com o aumento da concentração inicial dos íons metálicos para a faixa da concentração experimental estudada. Isto é o resultado do aumento da gradiente de concentração, devido ao aumento da concentração inicial dos íons metálicos. Nas mesmas condições, se a concentração das espécies metálicas em solução é maior, os sítios ativos do *R. Opacus* serão rodeados por mais íons metálicos, efetuando-se o processo de adsorção mais eficientemente. Por conseguinte os valores de q_e aumentaram com o aumento da concentração inicial dos íons metálicos.

A relação de equilíbrio entre o sorbente e o sorbato são descritas pelas isotermas de sorção; tem sido propostos vários modelos para avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida. O modelo de Langmuir é provavelmente o mais popular devido a sua simplicidade e seu bom ajuste aos dados experimentais.

O modelo de Langmuir representa um dos tratamentos teóricos de sorção não linear e sugere que a captação ocorre em uma superfície homogênea por sorção em monocamada sem interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo assume também uniforme energia de adsorção sobre a superfície e não transmigração do adsorbato. O modelo da Isoterma de Langmuir é representado pela seguinte equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

A isoterma de Freundlich é um modelo de sorção não linear. Este modelo propôs uma sorção em monocamada com heterogênea distribuição energética nos sítios ativos, acompanhada de interações entre as moléculas adsorvidas. A forma geral de este modelo é:

$$q_e = K_F \cdot C_f^{1/n} \quad (3)$$

Onde K_F ($mg \cdot g^{-1}$) é a capacidade de adsorção e n esta relacionada à intensidade de adsorção do adsorbente. A forma logarítmica da equação (3) é:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

A monocomponente constante de Langmuir, q_{\max} , representa a saturação da monocamada para o equilíbrio ou a capacidade total de captação dos íons chumbo e cobre por *R. Opacus*.

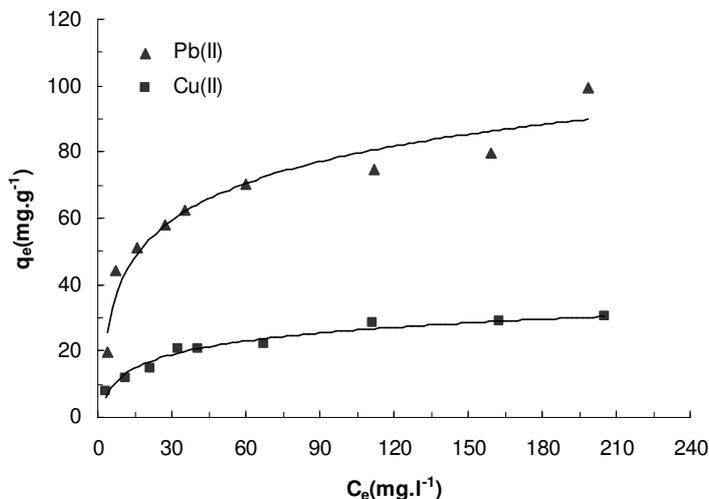


Figura 5 – Efeito da concentração do metal na biosorção dos íons Pb(II) e Cu(II) por *R. Opacus* (concentração de biomassa: 1 g.l⁻¹; pH:5.0; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contacto : 4 h).

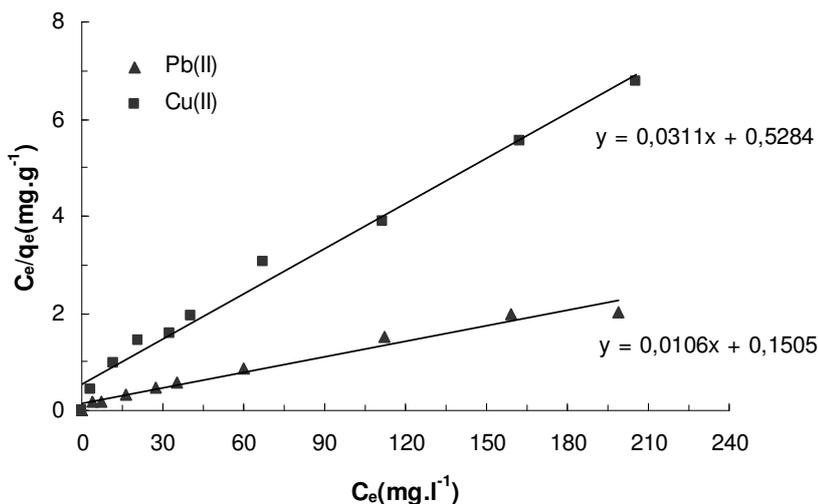


Figura 6 - Aplicação da equação de Langmuir para a biosorção de Pb(II) e Cu(II) por *R. Opacus*.

Tabela II – Constantes de adsorção estimadas com os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich na biosorção de Pb(II) e Cu(II) usando *R. Opacus*.

Adsorbent <i>e</i>	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	<i>b</i> (l.mg ⁻¹)	R ²	K _F (l.g ⁻¹)	<i>n</i>	R ²
Pb (II)	94.34	0.0704	0.9706	18.44	3.15	0.8562
Cu (II)	32.15	0.0589	0.9857	5.33	2.91	0.9699

Os efluentes industriais geralmente contem mais de uma espécie metálica. É esperado que a presença de mais de um metal no efluente cause efeitos adversos por varias razões, tal

como o número de metais competindo para ligar-se aos sítios ativos; a concentração dos metais; a natureza e dose do biosorbente.

Os resultados da biosorção para o sistema binário Pb(II) + Cu(II), e para o sistema ternário Pb(II) + Cu(II) + Cr(III) por a biomassa *R. Opacus* é mostrada na figura 7. Esta figura mostra que a presença dos íons cobre suprimiram a captação dos íons chumbo, sendo esta supressão mais significativa que a obtida na presença dos íons cromo e cobre ao mesmo tempo.

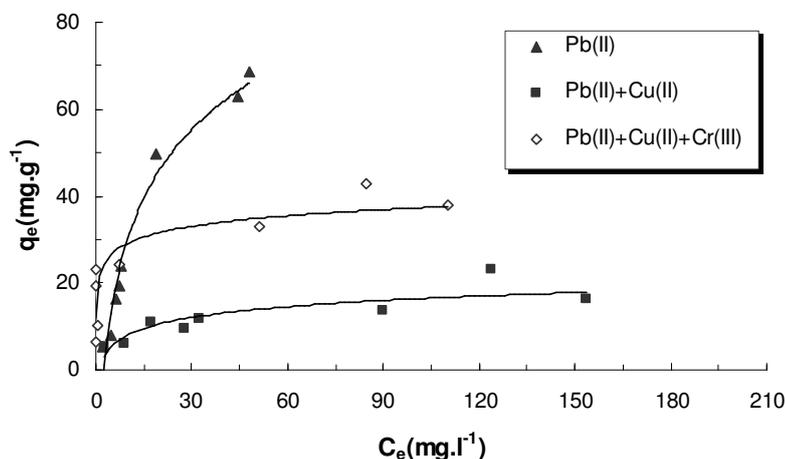


Figura 7 – Efeito da presença de outros íons na biosorção de Pb(II) por *R. Opacus* (pH 5.0; concentração de biomassa: 2 g.l⁻¹, velocidade de agitação: 150 rpm, tempo de contacto: 4 h, a 25°C).

Conclusões

Neste estudo, a cinética e as características do processo de biosorção do Pb(II), Cu(II) e Cr(III) empregando *R. Opacus* foram estudados em batelada. Foi mostrado que o processo de biosorção é afetado pelo pH, concentração inicial dos íons metálicos, e tempo de contacto. A cinética da captação do Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. Opacus* ajustou-se ao modelo de pseudo segunda ordem. A equação da Isoterma de Langmuir ajusto os dados experimentais obtidos na captação de Pb(II) e Cu(II). Os resultados indicaram que o *R. Opacus* pode ser empregado como um biosorbente barato, efetivo e facilmente obtido para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas e este pode ser uma alternativa aos métodos como adsorção em carvão ativado, extração por solventes e oxidação química que apresentam um custo maior.

A capacidade de captação dos íons Pb(II) pela biomassa foi reduzida pela presença de outras espécies no sistema, pois estas disputavam com este pelos sítios de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- 1 - WASE, J; FORSTER, C. **Biosorption for Metals Íons**. Taylor&Francis. Ltd 1997.
- 2 – STUMM, W; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. 3^a ed., John Wiley and Sons, New York, 1996
- 3 – TIPPING, E. **Cation Binding by Humic Substances**. Cambridge environmental chemistry series. 2002.