

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR PROCESSOS DE BIOFLOTAÇÃO E BIOSSORÇÃO

Aluno: Mariana Soares Knust

Orientador: Mauricio Leonardo Torem

Introdução

A contaminação dos efluentes líquidos com metais pesados é uma preocupação ambiental comum, já que estes íons metálicos tóxicos encontram-se dissolvidos, atingindo eventualmente o topo da cadeia alimentar e, conseqüentemente, a saúde humana.

Diversos métodos convencionais de tratamento de efluentes tais como: precipitação química, coagulação, floculação, flotação, troca iônica, filtração são empregados para remoção dos metais pesados. Estes processos possuem algumas desvantagens, pois não são suficientemente eficientes quando aplicados ao tratamento de efluentes muito diluídos, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente. Nesta segunda etapa, tecnologias de processos de biossorção e bioflotação apresentam um grande potencial na área, caracterizados pelo uso de materiais adsorvedores baratos, não tóxicos e biodegradáveis.

O uso de células microbianas mortas como biossorvente mostrou-se uma excelente alternativa pelos bons resultados experimentais que vem obtendo. Os microorganismos têm a capacidade para se adaptar a uma diversidade de poluentes, ambos orgânicos e inorgânicos. Não obstante eles poderiam influenciar a mobilidade dos metais no meio aquoso pela modificação das suas características químicas e/ou físicas.

O processo de remoção de metais pesados em biomateriais, alia o 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 biossorvente.

Foram selecionados os metais Ni(II) e Al(III) por apresentarem relevante impacto ambiental e por encontrem-se freqüentemente nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas.

Neste estudo, a biossorção de íons Ni(II) e Al(III) por *R. Opacus* foi investigada e as condições adequadas foram estudadas. Estes metais foram selecionados por apresentarem relevante impacto ambiental e por encontrem-se freqüentemente nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas.

A biossorção classifica-se em duas formas de trabalho, segundo como emprega-se a biomassa se é, imobilizadas ou não imobilizadas. O grande problema do emprego da biomassa livre (não imobilizada) em solução aquosa é a posterior separação sólido-líquido, a qual é solucionada pelo emprego da operação conhecida como flotação.

A flotação é um processo seletivo, empregado para atingir separações específicas; esta utiliza as propriedades físico-químicas das interfaces (Adamson et al, 1997), com a utilização de reagentes químicos da flotação, tipicamente: coletores, ativadores, depressores, espumantes e reguladores de pH, induzindo propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas.

Posteriormente, a fase gasosa é submetida ao contato com as espécies envolvidas, de tal forma que as hidrofóbicas (partículas, íons, colóides) sejam aderidas e coletadas na interface da bolha de gás e conduzidas para espuma, na parte superior da célula de flotação (Schulze, 1984; Laskowski, 1992; King, 1982; Leja, 1982).

O processo de biossorção de íons metálicos avaliado neste estudo é mostrado em função do pH, da concentração do biossorvente, da concentração inicial de íons metálicos, cinética de biossorção e tempo de equilíbrio, da temperatura e da força iônica.

Objetivos

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

Metodologia

A cepa de *Rhodococcus opacus*, empregada nos experimentos, como bioissorvente e eventual biosurfatante, foi fornecida pela Fundação André Toselo (São Paulo – Brasil). É uma bactéria referenciada como DSM 43250. A bactéria foi subcultivada no laboratório usando meio de cultura “YMA” mostrado na seguinte tabela 1.

Tabela 1. Meio de Cultura YMA para o *Rhodococcus opacus*.

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO (g.L ⁻¹)
Extrato de Malte	3
Extrato de Levedura	3
Peptona	5
Glicose	10

O crescimento do microorganismo *R. Opacus* foi realizado em frascos Erlenmeyer de 500ml, em meio de cultivo com valor de pH 7.2, permanecendo 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 e suspenso em solução água deionizada de NaCl 0,1 M sendo posteriormente esterilizado em autoclave a 1 atm de pressão durante 20 minutos. A quantificação celular foi determinada por peso seco.

Os sais de Níquel e Alumínio empregados para o preparo das soluções foram NiCl₂.5H₂O e AlCl₃.6H₂O, fornecidos pela VETEC.

As soluções metálicas foram preparadas através da dissolução desses sais em água deionizada, a fim de se obter as diversas concentrações iniciais, empregadas ao longo deste trabalho. 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 microorganismo foi apresentada como em função do pH, da concentração do bioissorvente, da concentração inicial de íons metálicos, cinética de bioissorção e tempo de equilíbrio, da temperatura e da força iônica.

Foram realizados ensaios para avaliar a influência do pH no processo de bioissorção e determinar em que pH ótimo o bioissorvente apresenta a maior capacidade de captação, já que o pH do meio não só afeta a solubilidade dos íons metálicos, mas também consegue ativar os grupos funcionais na parede celular do bioissorvente; o efeito desta variável será avaliada na faixa de 3 – 6 devido ao fato de que a pH menores que 3 encontram-se concentrações elevadas de prótons (H⁺) os quais minimizam a bioissorção do metal e não trabalha-se acima de um pH 6 já que a precipitação dos metais é favorecida.

Na tabela 2 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos ensaios.

Tabela 2. Condições de trabalho para determinar a influência do pH no processo.

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	40	40
Concentração do biossorvente (g.L ⁻¹)	2	2
Agitação (rpm)	175	175
Temperatura (°C)	25±2	25±2
pH	3; 4; 5; 5,5; 6; 6,5	3; 4; 4,5; 5; 5,5; 6,5
Tempo (horas)	8	8

O efeito da dosagem de biossorvente na biossorção do Ni²⁺ e Al³⁺ de solução aquosa foi avaliado empregando seis diferentes concentrações de biossorvente, já que é outra variável importante na captação dos metais. O grau de biossorção é proporcional para a área específica. A área específica será definida como a proporção de área total, parede celular, do biossorvente disponível para a biossorção. Ensaios foram realizados para avaliar a dosagem do *Rhodococcus opacus* na faixa de 1g.L⁻¹ até 5 g.L⁻¹. O efeito da concentração do biossorvente foi avaliada a um pH 5, onde apresenta-se a máxima captação, e uma concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ para ambos íons metálicos.

Na tabela 3 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos ensaios.

Tabela 3. Condições de trabalho para determinar a influência da concentração do biossorvente no processo.

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	40	40
pH	5	5
Agitação (rpm)	175	175
Temperatura (°C)	25±2	25±2
Concentração do biossorvente (g.L ⁻¹)	2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5	2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5
Tempo (horas)	8	8

A taxa de biossorção é uma função da concentração inicial dos íons metálicos o qual faz desta uma variável importante que deve ser considerada para realizar uma biossorção eficaz. Os ensaios de biossorção foram realizados a concentrações de níquel na faixa de 5 para 50 mg.L⁻¹, a valores de pH e concentração do biossorvente ótimos e mantida até o tempo de equilíbrio previamente estabelecido (8 horas). O efeito do alumínio foi avaliado na faixa de 15 para 80 mg.L⁻¹, a valores de pH e concentração do biossorvente ótima e mantida até o tempo de equilíbrio previamente estabelecido (8 horas). Ao final de cada ensaio a mistura foi centrifugada a 2000 rpm por 10 minutos para separar o biossorvente carregado com o íon metálico e a concentração remanescente do íon metálico na fase líquida será avaliada mediante a técnica de absorção atômica de chama.

Na tabela 4 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos ensaios.

Tabela 4. Condições de trabalho para determinar a influência da concentração inicial do íon metálico.

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração de biossorvente (g.L ⁻¹)	3	2
pH	5	5
Agitação (rpm)	175	175
Temperatura (°C)	25±2	25±2
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	5; 10; 15; 20; 30; 40; 50	15; 30; 40; 50; 60; 70; 80
Tempo (horas)	8	8

Um volume de 100mL de solução metálica com concentrações de 5 mg.L⁻¹ de níquel com uma concentração de biossorvente de 3g.L⁻¹ e 50mg.L⁻¹ de alumínio com uma concentração de biossorvente de 2g.L⁻¹, foi mantida a uma velocidade de rotação de 175rpm em uma plataforma de agitação horizontal (CIENTEC CT-712) e a uma temperatura de 25±2°C, para a obtenção do tempo de equilíbrio da remoção dos metais.

Para diferentes tempos de contato foram coletadas amostras, ao final de cada ensaio a mistura foi centrifugada a 2000 rpm por 10 minutos para separar o biossorvente carregado com o íon metálico e a concentração remanescente do íon metálico na fase líquida que será avaliada mediante a técnica de absorção atômica de chama, para verificar se foi atingido o equilíbrio.

Na tabela 5 estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 5. Condições de trabalho para determinar a influência do tempo de equilíbrio no processo.

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	5	50
Concentração de biossorvente (g.L ⁻¹)	3	2
Agitação (rpm)	175	175
pH	5	5
Tempo (min)	5; 10; 15; 20; 30; 60; 120; 180	5; 10; 20; 30; 60; 120; 180
Temperatura (°C)	25±2	25±2

A temperatura possui um efeito pronunciado na biossorção. Ao final de cada ensaio a mistura foi centrifugada a 2000 rpm por 10 minutos para separar o biossorvente carregado com o íon metálico e a concentração remanescente do íon metálico na fase líquida será avaliada mediante a técnica de absorção atômica de chama.

Na tabela 6 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos ensaios.

Tabela 6. Condições de trabalho para determinar a influência da temperatura no processo

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	5	50
Concentração de biossorvente (g.L ⁻¹)	3	2
Agitação (rpm)	175	175
pH	5	5
Tempo (min)	5; 10; 15; 20; 30; 60; 120; 180	5; 10; 20; 30; 60; 120; 180
Temperatura (°C)	25; 35; 45±2	25; 35; 45±2

A natureza química dos eletrólitos, algumas vezes afeta as propriedades da superfície do bioissorvente e a química da solução, fazendo com que se tenha uma mudança nas propriedades de captação do bioissorvente. A bioissorção do níquel e alumínio sobre o *Rhodococcus opacus* foi estudado na presença de eletrólitos como NaCl a diversas concentrações. O efeito da força iônica na capacidade do *Rhodococcus opacus* para remoção do níquel e alumínio de solução aquosa foi determinado por estabelecer isotermas de adsorção. O efeito da força iônica na capacidade do *Rhodococcus opacus* para remoção do níquel e alumínio de solução aquosa foi determinado por estabelecer isotermas de adsorção. Ao final de cada ensaio a mistura foi centrifugada a 2000 rpm por 10 minutos para separar o bioissorvente carregado com o íon metálico e a concentração remanescente do íon metálico na fase líquida será avaliada mediante a técnica de absorção atômica de chama.

Na tabela 7 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos ensaios.

Tabela 7. Condições de trabalho para determinar a influência da força iônica no processo

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração de bioissorvente (g.L ⁻¹)	3	2
pH	5	5
Agitação (rpm)	175	175
Temperatura (°C)	25; 35; 45 ± 2	25; 35; 45 ± 2
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	5; 10; 15; 20; 30; 40; 50	15; 30; 40; 50; 60; 70; 80
Força Iônica	0; 0,001; 0,01	0; 0,001; 0,01
Tempo (horas)	8	8

Os ensaios de flotação bioisortiva foram realizados em um tubo de Hallimond modificado. Antes de realizar os ensaios flotação o rotâmetro foi calibrado para garantir uma vazão de ar entre 25 e 100 mL.min⁻¹. O ar empregado para a flotação foi obtido mediante um compressor. Foram realizados ensaios para se determinar o tempo no qual se atinge a máxima porcentagem de remoção fixando as propriedades aquosas obtidas nos ensaios de bioissorção, as condições experimentais encontram-se na tabela 8.

Tabela 8. Condições de trabalho para determinar a influência do tempo e da vazão de ar no processo

Parâmetro	Ni ²⁺	Al ³⁺
Concentração de bioissorvente (g.L ⁻¹)	3	2
Concentração inicial do metal (mg.L ⁻¹)	5	50
pH	5	5
Temperatura (°C)	25±2	25±2
Tempo (min)	5; 10; 15; 20	5; 10; 15; 20
Vazão de ar (mL.min ⁻¹)	50; 100; 150	50; 100; 150
Vol. Solução do metal (mL)	70	70

Conclusões

Neste estudo, a cinética e as características do processo de bioissorção do Ni(II) e Al(III) empregando *R. Opacus* foram estudados em batelada. Foi mostrado que o processo de bioissorção é afetado pelo pH, pela concentração do bioissorvente, pela concentração inicial de

íons metálicos, pela cinética de bioissorção e tempo de equilíbrio, pela temperatura e pela força iônica.

Segundo o estudo cinético da bioissorção verificou-se que as interações entre as espécies metálicas e o *R. opacus* apresentam duas fases bem estabelecidas; uma fase inicial rápida, 5 minutos para o níquel e o alumínio e uma segunda fase mais lenta. A máxima remoção para o níquel foi atingida nos primeiros 60 minutos, onde 92% foi captado pelo bioissorvente. No caso do alumínio a máxima remoção foi atingida em 20 minutos, 98% foi captado pelo bioissorvente.

Na bioflotação, verificou-se que o *Rhodococcus opacus* apresenta resultados muito promissores como coletor e espumante, obtendo-se porcentagens de remoção de 90% para o níquel aos 10 minutos de flotação partindo de uma concentração de 5mg.L⁻¹. A porcentagem de remoção para o alumínio foi 93% aos minutos 15 de flotação partindo de uma concentração de 50mg.L⁻¹.

Os resultados apresentados mostram o grande potencial do *Rhodococcus opacus* no que tange a bioissorção e bioflotação para remoção de metais.

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.