



DCMM - DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS E METALURGIA

USO DE BIORREAGENTES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO METAIS PESADOS

*Bruno Abreu Calfa¹,
Mauricio Leonardo Torem².*



¹ Aluno de Graduação do curso de Engenharia Química da PUC-Rio.

² Eng. Metalúrgico, DSc., Professor Associado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. METODOLOGIA / RESULTADOS	3
3. ESTUDO DE CASOS	5
4. CONCLUSÕES / TRABALHOS FUTUROS	8
AGRADECIMENTOS	8
REFERÊNCIAS	9

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de atividades industriais é acompanhado pela liberação de efluentes – líquidos, sólidos e gasosos – no meio ambiente. Uma das fontes de contaminação de efluentes líquidos é a ocorrência de metais pesados que são tóxicos à fauna e à flora pertencentes à região de descarga.

Devido à rigidez de normas ambientais que visam o controle da concentração mínima de substâncias tóxicas em efluentes, novas tecnologias de tratamento de efluentes têm sido pesquisadas, destacando-se a emergente tecnologia baseada no uso de biomassa aplicada à remoção de metais pesados de efluentes líquidos. A capacidade das biomassas de sorverem metais pesados em meio líquido (biossorção) é unida a processos de separação sólido-líquido, tais como flotação e floculação, nos quais se retira a biomassa carregada do metal de interesse do meio em que se encontram.

Os parâmetros mais comumente estudados na tecnologia combinada biossorção/flotação são: influência do pH, cinética de sorção, obtenção de isotermas de captação, medidas de potencial zeta, análises de espectro infravermelho e de microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão.

2. METODOLOGIA / RESULTADOS

Com o intuito de apresentar uma revisão da literatura com respeito à biossorção e à bioflotação, diversos artigos recentes foram consultados e alguns exemplos estão explicitados no presente trabalho.

Por biorreagentes, entendem-se biomassas vegetais (plantas), microrganismos, cascas e restos de material biológico em geral, de preferência não patogênicos a fim de evitar a transmissão de doenças no seu manuseio. Estes biorreagentes podem ser empregados vivos ou mortos. Define-se biossorção como a remoção de espécies, compostos ou particulados metálicos em solução por biomassa sem atuação do seu metabolismo. Caso a remoção depender do metabolismo, denomina-se bioacumulação, que somente ocorre se o biorreagente estiver vivo.

O estudo da influência do pH do meio na remoção de metais tem o objetivo de determinar a faixa de pH na qual ocorreu maior remoção. Paralelamente, realizam-se medições do potencial zeta da biomassa na presença e na ausência dos metais estudados. Ambos os ensaios podem fornecer dados sobre a carga geral da parede celular do biorreagente, em solução aquosa, em diferentes valores de pH. A composição da camada externa da biomassa, onde ocorrerá a biossorção, varia dentre os diversos biorreagentes estudados. Tsezos et al. (1996) destacam três classes de biopolímeros microbianos que servem de sítios para captação de metais: proteínas, ácidos nucléicos e polissacarídeos. Tais componentes possuem, em sua estrutura, as espécies químicas amina, carboxila, hidroxila, fosfato, sulfato e outros que podem se ligar aos íons metálicos.

A obtenção de isotermas de captação é útil para se modelar a biossorção, ou seja, determinar como a capacidade de biossorção do biorreagente varia de acordo com a concentração de metal no equilíbrio (Zouboulis et al., 1999). Os modelos de isotermas de captação mais utilizados são o de Langmuir e o de Freundlich (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 Modelos de Isotermas de Captação	
<p>Modelo de Langmuir</p> $q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ <p>Linearização:</p> $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$ <p>q_e - captura de metal no equilíbrio (mg.g⁻¹) C_e - concentração da espécie metálica em solução no equilíbrio (mg.l⁻¹) Q_m - constante: captação máxima de metal pela biomassa (mg.g⁻¹) K_L - constante: afinidade entre o biossorvente e o metal (g.mg⁻¹)</p>	<p>Modelo de Freundlich</p> $q_e = K C_e^{1/n}$ <p>Linearização:</p> $\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e$ <p>q_e - captura de metal no equilíbrio (mg.g⁻¹) C_e - concentração da espécie metálica em solução no equilíbrio (mg.l⁻¹) K - constante: capacidade do adsorvente (-) $1/n$ - intensidade da adsorção (-)</p>

As análises da cinética da biossorção informam as expressões da taxa de variação de captação de metal pela biomassa no tempo. Os dados cinéticos auxiliam na identificação do mecanismo da biossorção e são indispensáveis para o projeto de reatores de uma planta de tratamento. Os modelos cinéticos mais usados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (Tabela 2.2) (Ho e McKay, 1998).

Tabela 2.2 Modelos Cinéticos

Modelo de Pseudo-primeira Ordem	Modelo de Pseudo-segunda Ordem
$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t)$ <p>Solução e Linearização:</p> $\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t$ <p>k_1 - constante de velocidade (min⁻¹) q_1 - quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg.g⁻¹) q_t - quantidade de metal sorvido no tempo t (mg.g⁻¹)</p>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2$ <p>Solução e Linearização:</p> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t$ <p>k_2 - constante de velocidade (g.mg⁻¹.min⁻¹) q_2 - quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg.g⁻¹) q_t - quantidade de metal sorvido no tempo t (mg.g⁻¹)</p>

O uso do MEV e do MET auxilia para a elucidação dos mecanismos envolvidos na bioadsorção, bem como as características químicas e elementares do biorreagente. Os espectros de IV fornecem dados sobre a natureza da interação célula-metal na bioadsorção (Akar e Tunali, 2005).

Gadd et al. (1995) analisaram exaustivamente os possíveis mecanismos da remoção de metais, metalóides e radionuclídeos por biorreagentes. Para biomassas mortas e seus derivados, alguns mecanismos apontados foram adsorção, troca iônica e seqüestro do sorbato em questão, ao passo que para biomassas vivas, outros mecanismos, dessa vez dependentes do metabolismo, são possíveis, tais como precipitação como sulfetos, complexação por sideróforos e outros metabólitos, seqüestro por proteínas e por peptídeos ligantes de metais e outros.

3. ESTUDO DE CASOS

Muitos trabalhos revelam, essencialmente, experimentos realizados em batelada, em escala laboratorial, para avaliar o potencial da biomassa na bioadsorção de metais. Porém, tem aumentado o número de pesquisas que indicam a aplicação dos biorreagentes em sistemas de separação sólido/líquido como flotação e também em colunas de leito fluidizado, empacotado ou fixo. Essa transição da escala de bancada para a industrial é importante e pode ser verificada em algumas patentes de sistemas de bioadsorção já existentes.

Velan et al. (2005) utilizaram a alga marinha *Ulva reticulata* para estudar sua bioadsorção de cobre, cobalto e níquel numa coluna de leito empacotado de fluxo ascendente. Os resultados mostraram que, na altura do leito de 25 cm, a capacidade de captura do metal foi de $56,3 \pm 0,24$, $46,1 \pm 0,07$ e $46,5 \pm 0,08$ mg.g⁻¹ de cobre, cobalto e níquel, respectivamente. A fim de reusar o bioadsorvente, estudos de regeneração da alga foram realizados utilizando-se CaCl₂ e três ciclos de sorção-dessorção. A Figura 3.1 mostra a curva de ruptura para a bioadsorção de cobre. O comportamento de um sistema composto por um sorvente e um poluente numa coluna é representado, graficamente, pela curva de ruptura e esta análise é fundamental para o projeto de uma coluna de bioadsorção.

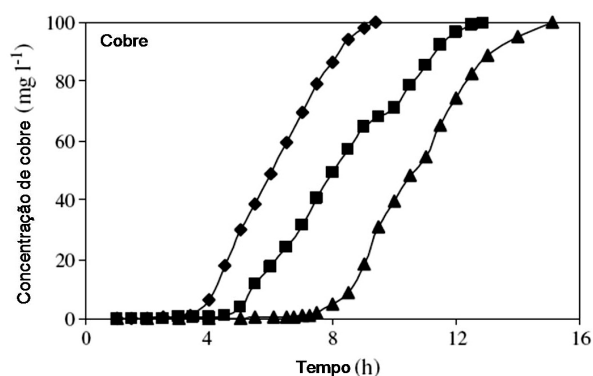


Figura 3.1 Curva de ruptura para bioadsorção de cobre por *U. reticulata* em diferentes alturas de leito: (◆) 15 cm, (■) 20 cm e (▲) 25 cm. Taxa de fluxo 5 ml.min⁻¹, concentração inicial de cobre de 100 mg.l⁻¹ e pH da solução de cobre de entrada 5,5.

Já a alga marrom *Sargassum sp.*, estudada por Silva et al. (2003), foi submetida a testes de sorção em batelada de íons Cr^{3+} e Cu^{2+} em pH fixo igual a 3,5. Isotermas de Langmuir (capacidade máxima de captação de 1,30 e 11,08 mmol.g^{-1} para cromo e cobre, respectivamente) e de Freundlich (capacidade do biossorbente de 1,11 e 0,86 mmol.g^{-1} para cromo e cobre, respectivamente) foram obtidas. Os autores também testaram a cinética da biossorção para os dois metais, concomitantemente, em diferentes concentrações iniciais (C_0) (Figura 3.2), verificando que o equilíbrio demorou 48h para ser atingido.

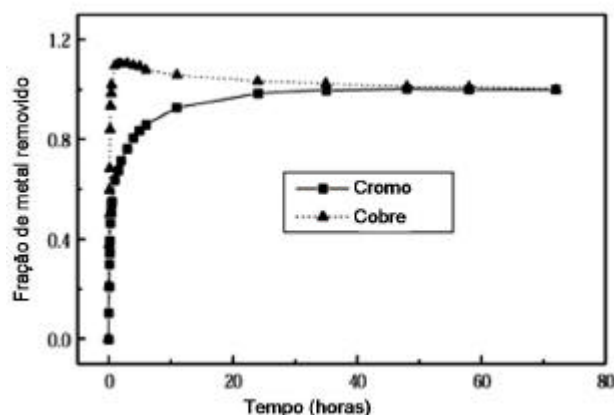


Figura 3.2 Cinética da biossorção de cromo e cobre por *Sargassum sp.* (C_0 Cr(III) = 1,10 mmol/l e C_0 Cu(II) = 0,93 mmol/l) (Silva et al., 2003)

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi estudada por Lin et al. (2005) na biossorção de íons Au^{3+} . Os autores verificaram que a captação máxima de metal pela biomassa alcançou 53 mg.g^{-1} de metal quando 2 g.l^{-1} da biomassa foram misturados com 1 mM de Au^{3+} por 1 hora a 30°C e pH igual a 3,0. O objetivo central do trabalho foi estudar a biossorção através de métodos espectroscópicos, tais como espectroscopia de IV, difração de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. A Figura 3.3 exibe o resultado da espectroscopia de IV. Os autores concluíram que as bandas de absorção representaram a presença de grupos amino e carboxílicos, típicos de sacarídeos e peptídeos, que revestem a parede celular da levedura.

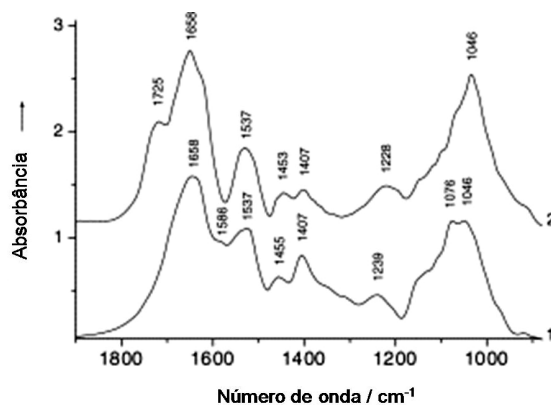


Figura 3.3 Espectro de IV de (1) *S. cerevisiae* na ausência e (2) na presença de Au^{3+} por 48h (Lin et al. (2005))

Uma técnica que tem despertado o interesse de vários cientistas no campo da biossorção é a flotação, que combinada com a biossorção recebe o nome de bioflotação. Alguns microrganismos possuem alto grau de hidrofobicidade devido à composição de sua parede celular, tornando desnecessária a adição de um surfatante no sistema de flotação. Alguns tipos de flotação, tais como flotação por ar disperso e por ar dissolvido, têm sido empregados nos estudos. Zouboulis et al. (1999) estudaram a biossorção em batelada de íons cádmio por duas linhagens de actinomicetos (AK61 e JL322) seguida pela flotação por ar disperso das bactérias carregadas do metal numa coluna. O surfatante catiônico utilizado foi brometo de cetil-trietil-amônio (CTMA-Br), a fim de aumentar a hidrofobicidade do biorreagente. Na bioflotação, dentre outros parâmetros, avaliou-se a influência do tempo de flotação das biomassas em contato com o metal (Figura 3.4) e foi concluído que a bioflotação resultou num processo bastante rápido, atingindo quase 100% de remoção das biomassas carregadas de metal em 1 minuto.

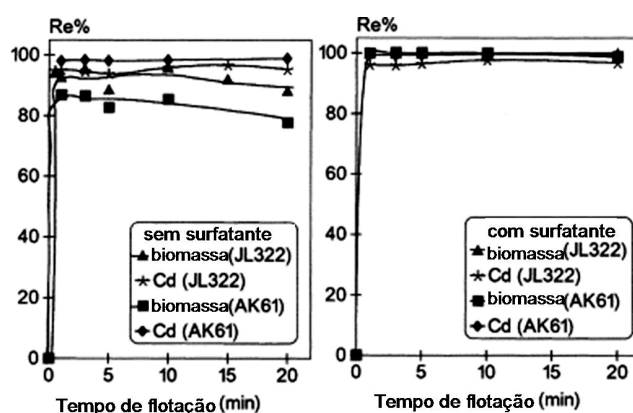


Figura 3.4 Influência do tempo de flotação das biomassas carregadas de metal sem e com o surfatante CTMA-Br (Zouboulis et al. (1999))

Sar et al. (2004) pesquisaram a biossorção de radionuclídeos (U e Th) por uma linhagem da bactéria *Pseudomonas*. Dentre outros parâmetros estudados, avaliou-se a influência do pH na biossorção dos radionuclídeos pela biomassa liofilizada. O resultado está exibido na Figura 3.5. Concluiu-se que condições extremamente ácidas desfavoreceram a biossorção e, à medida que os valores de pH fossem aumentando, a biossorção das duas espécies também aumentou, porém estabilizou após atingir condições próximas da neutralidade.

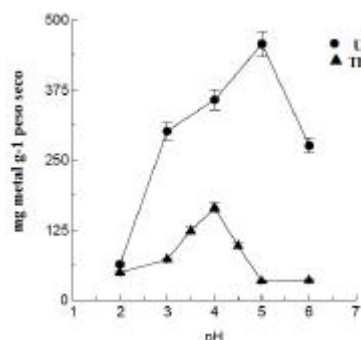


Figura 3.5 Efeito do pH na biossorção de U e Th (Sar et al., (2004))

Além de pesquisas em escala de bancada, há evidências de sistemas comerciais de bioissorção que estão disponíveis. Wase et al. (1997) citam alguns sistemas baseados em algas. A companhia Bio-recovery Systems Inc. produz o bioissorvente AlgaSORB™, que é baseado em *Chlorella* imobilizada em géis de sílica ou poliacrilamida. Este biorreagente é capaz de remover concentrações de metal de 100 mg.l⁻¹ até abaixo de 1 mg.l⁻¹ e pode ser utilizado em mais de 100 ciclos de sorção/dessorção. Outro exemplo de bioissorvente desenvolvido para sistemas industriais é chamado de Bio-fix, criado no antigo U.S. Bureau of Mines. Trata-se de um bioissorvente granulado composto por uma variedade de biomassas, incluindo algas imobilizadas em esferas de polipropileno. Este biorreagente pode ser empregado na remoção de metais alcalino-terrosos e tem sido usado no tratamento de drenagem ácida de minas. Os autores também destacam o processo AMT-Bioclaim™ desenvolvido pela Advanced Mineral Technologies Inc., o qual utiliza a bactéria *Bacillus subtilis* como subproduto de um processo de fermentação. Este bioissorvente mostrou ser eficiente na remoção de Ag, Cd, Cu, Pb e Zn. Outros exemplos de sistemas comerciais de bioissorção e patentes estão disponíveis.

4. CONCLUSÕES / TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho abordou alguns exemplos do uso de biorreagentes na remoção de metais de efluentes líquidos, tanto em escala de bancada como em sistemas comerciais. A importância dessa nova tecnologia é evidente devido ao baixo custo de sistemas à base de biomassas e à alta eficiência dos biorreagentes para capturarem metais em baixas concentrações de soluções aquosas.

Apesar do grande avanço realizado para uma melhor compreensão dos mecanismos da captação de metais por biomassas, ainda existem muitas investigações a serem feitas à cerca da bioissorção dos biorreagentes, tanto no nível molecular (mecanismo) quanto na sua implementação em plantas industriais a fim de tratar efluentes líquidos diretamente.

A continuação deste projeto de Iniciação Científica, que já se encontra em andamento, será baseada em estudos de bioissorção e bioflotação do cátion Cr³⁺ em solução aquosa pela bactéria *Rhodococcus opacus*. O sistema de bioflotação será constituído de um tubo modificado de Hallimond. Os parâmetros estudados serão: influência da concentração inicial do íon metálico, influência do pH da solução, cinética de bioissorção e bioflotação.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo seu apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions. **Minerals Engineering**. v. 18, n. 11, p. 1099-1109, 2005.
- AXTELL, N. R., STERNBERG, S. P. K., CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. **Bioresource Technology**. v. 89, n. 1, p. 41-48, 2003.
- CIRELLI, A. F., MIRETZKY, P., SARALEGUI, A. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. **Chemosphere**. v. 62, p. 247-254, 2005.
- FORSTER, C. F., KESKINKAN, O. et al. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). **Bioresource Technology**. v. 92, n. 2, p. 197-200, 2004.
- GADD, G. M., WHITE, C., WILKINSON, S.C. The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 35, n. 1-3, p. 17-40, 1995.
- GUIBAL, E., ROULPH, C., LECLOIREC, P. Infrared Spectroscopic Study of Uranyl Biosorption by Fungal Biomass and Materials of Biological Origin. **Environmental Science & Technology**. v. 29, n. 10, p. 2496-2503, 1995.
- HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v. 34, n. 5, p. 451-465., 1999.
- KIRAN, I., AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*. **Process Biochemistry**. v. 40, n. 11, p. 3550-3558, 2005.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends In Biotechnology**. v. 16, n. 7, p. 291-300, 1998.
- LIN, Z., WU, J., XUE, R., YANG, Y. Spectroscopic characterization of Au³⁺ biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **Spectrochimica Acta Part A - Molecular And Biomolecular Spectroscopy**. v. 61, n. 4, p. 761-765, 2005.
- LOVLEY, D. R., COATES, J.D. Bioremediation of metal contamination. **Current Opinion In Biotechnology**. v. 8, n. 3, p. 285-289, 1997.
- MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I. et al. Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects**. v. 242, n. 1-3, p. 93-104, 2004.