

Biossorção de metais potencialmente tóxicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) em biomassa seca de *Pycnoporus sanguineus*

NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D.

Departamento de Química e Biologia – Universidade Estadual do Maranhão; Centro de Estudos Superiores de Imperatriz, Rua: Godofredo Viana s/n Centro CEP: 65901-480 – Imperatriz – MA – Brasil Telefone: (99) 3525-2761 – E-mail: jessicanascimento14@hotmail.com

Resumo:

A contaminação das águas por metais potencialmente tóxicos tem se tornado algo evidente devido ao crescimento industrial e populacional acarretando com isso um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade destas espécies metálicas, mesmo em baixas concentrações. Dentre estes metais potencialmente tóxicos, destacam-se os íons Cádmio, Chumbo e Cromo. Este trabalho tem como objetivo verificar o potencial de biossorção dos metais potencialmente tóxicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} utilizando a biomassa do fungo orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) de acordo com os estudos de dosagem do biossorvente, tempo de contato e isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir.

Palavras – chave: Adsorção. Metais potencialmente tóxicos. Orelha de pau.

Abstract:

Water contamination by potentially toxic metals has become something obvious due to the industrial and population growth, thus bringing about a growing problem to the environment and human health due to the high toxicity of these metal species, even at low concentrations. Among these potentially toxic metals, highlight the cadmium, lead and chromium ions. This study aims to determine the potential for bioremediation of potentially toxic metals Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} using the biomass of fungus ear stick (*Pycnoporus sanguineus*) according to the studies of dosage of biosorbent, contact time and adsorption isotherms according to the Langmuir model.

Keywords: Adsorption. Potentially toxic metals. Ear stick.

Introdução

O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, como fósseis e minerais associados ao crescimento da população nas últimas décadas têm causado uma série de graves problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo metais potencialmente tóxicos [1].

Quando lançados em sistemas aquáticos, sem nenhum tratamento adequado essas espécies podem contaminar o solo, subsolo, e os lençóis freáticos [2]. Contudo, as poluições industriais ameaçam a saúde dos seres vivos devido a seu impacto na qualidade das águas, alimentos e ecossistemas. Dentre estes metais potencialmente tóxicos, destacam-se os íons de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Uma alternativa bastante utilizada na remoção de metais potencialmente tóxicos de águas residuais de processos industriais (galvanoplásticos, metalúrgicos, etc.) são os métodos convencionais de tratamento físico-químico: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização. Entretanto, estes métodos são bastante onerosos e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação [3]. Um método bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais potencialmente tóxicos em solução aquosa é a adsorção [4].

O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo. Porém, o alto custo deste material é um sério problema [5]. Entretanto, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada para este objetivo [6].

O estudo de biomassa para remoção de metais potencialmente tóxicos teve seu início aproximadamente na década de 80. Vários estudos confirmaram a habilidade deste material para remoção de diferentes espécies metálicas e de componentes orgânicos [7] do meio aquoso, de modo que, logo em seguida veio o reconhecimento como biossorvente [8].

A biossorção é o processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada em biomassa natural: produzida na natureza, sem intervenção humana; biomassa produzida: cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável; biomassa residual: gerada como subproduto de atividades antropogênicas, como processos de agroindústrias, por exemplo.

A biossorção tem sido aplicada principalmente para tratar soluções sintéticas contendo um único íon metálico. A redução de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais, pois, os resíduos industriais aquosos contêm várias espécies de compostos poluentes, sistemas multicomponentes necessitam de estudos detalhados.

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (biossorvente) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (por ex. íons metálicos). À afinidade eletrostática existente entre o biossorvente e as espécies metálicas que compõem o adsorvato, atraem o sólido pelos mecanismos acima citados. Apesar de a troca iônica ser considerado o principal mecanismo de remoção de íons metálicos pelos biossorventes algáceos, geralmente o tratamento dos dados de equilíbrio é feito na forma de isoterma de adsorção.

A vantagem do processo de separação por biossorção, para o tratamento de resíduos líquidos sobre os métodos convencionais está relacionada à fácil regeneração do biossorvente que aumenta a economia do processo tornando possível a sua reutilização em ciclos de sorção múltipla. A otimização do ciclo sorção/dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de alta concentração de metal em soluções dessorvidas, facilitando uma recuperação do metal por processos convencionais. Cabe ressaltar que, o biossorvente usado e carregado com metais pode ser incinerado em temperaturas moderadas e depositado em aterros reduzindo o volume de resíduos líquidos.

A biossorção por fungos é uma opção para o tratamento de efluentes carregados com íons metálicos potencialmente tóxicos. Estes micro-organismos podem acumular metais metabólicos e não metabólicos por precipitação ou pela ligação dos componentes presentes na parede celular ou na membrana celular, como carboxila, hidroxila, fosfatos e outros ligantes negativos presentes na parede celular.

Este trabalho tem por objetivo principal avaliar o potencial do processo de biossorção usando biomassa seca de *Pycnoporus sanguineus*, como biossorvente em soluções sintéticas aquosas contendo íons metálicos Cd (II), Pb (II) e Cr (III), bem como avaliar o processo de biossorção com relação à dose de biossorvente, tempo de contato e isoterma de adsorção.

Materiais e métodos

Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico. As soluções dos íons metálicos foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q [9]. Mesa agitadora, liquidificador industrial e espectrofotômetro de absorção atômica FAAS – Varian foram utilizados.

Métodos

Preparação da biomassa seca de *Pycnoporus sanguineus*

A amostra de orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) foi adquirida nas árvores localizadas no pátio do Centro de Estudos Superiores de Imperatriz CESI-UEMA e residências no município de Imperatriz-MA. Após a coleta o material foi submetido à identificação no Laboratório de Botânica do Centro de Estudos Superiores de Imperatriz CESI/UEMA.

O material após a identificação foi submetido à secagem ao ar em temperatura ambiente aproximadamente 28 °C, decorrido o tempo de secagem a amostra foi triturada em liquidificador para obtenção do pó.

A capacidade de bioissorção foi determinada segundo a Equação 1 [10]. A eficiência de remoção do bioissorvente foi determinada utilizando a percentagem de remoção do adsorvato de acordo com a Equação 2 [11].

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} * V \quad \text{Equação (1)}$$

$$E = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

C_i = concentração inicial da solução

C_e = concentração de equilíbrio

E = eficiência de bioissorção

q = Capacidade bioissorção

m = massa do bioissorvente

V = Volume da solução aquosa sintética com as espécies metálicas em estudo

Estudo do efeito de dosagem

O efeito da concentração do biossorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para as concentrações 5, 10, 15, 20, 25, 35, 40, 45, 50 55 e 60 g L⁻¹ do material por 3 horas, em solução multielementar de 25 mg L⁻¹ em pH 5. Foram adicionados 50 mL de uma solução de 25 mg L⁻¹ e mantidos sob agitação de 20 rpm durante 24 h. Decorrido o tempo foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm. Em seguida, foram analisadas e determinadas à capacidade e a eficiência de biossorção de acordo com as equações 1 e 2.

Estudo de cinética de adsorção

O estudo de cinética foi conduzido em sistema de batelada. Uma série de frascos (erlenmeyer de 250 mL) contendo 0,5 g do adsorvente in natura foi colocado em contato com 10 mL de solução iônica multielementar (Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺) com concentração de 25 mg L⁻¹, em pH 5,0, sob agitação de 20 rpm. Em intervalos pré-determinados entre 10 e 120 min. Após o período de agitação, cada mistura foi filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm, a capacidade e a eficiência de biossorção foram determinadas de acordo com as equações 1 e 2.

Isoterma de Langmuir

Neste estudo foram preparadas soluções com concentrações de 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 mg L⁻¹ multielementar de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ respectivamente. Para cada g de amostra foram adicionados 20 mL de cada solução. As misturas foram mantidas sob agitação de 20 rpm durante 24 horas. Decorrido o tempo de agitação foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm e analisadas segundo as isotermas de Langmuir

A teoria de Langmuir admite que a adsorção ocorra em sítios específicos e sendo estes homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula. Para este estudo utilizou-se a seguinte equação:

$$m^{ads} = \frac{m_{\max}^{ads} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A linearização da (equação 3), através da regressão linear do gráfico de $(1 / m_{ads})$ em função de $(1 / C_e)$, (equação 4) fornece os coeficientes linear $(1 / m_{máx}^{ads})$ e o angular $(1 / m_{máx})$.

$$1 / m_{ads} = 1 / m_{máx}^{ads} K_L C_e + 1 / m_{máx}^{ads} \quad (4)$$

Onde:

m_{ads} = Massa do adsorvato remanescente na solução de equilíbrio, $mg\ g^{-1}$

$m_{máx}^{ads}$ = Capacidade de adsorção máxima correspondendo a cobertura completa da monocamada, $mg\ g^{-1}$

K_L = Constante de equilíbrio relacionada com a energia de adsorção $L\ mg^{-1}$

C_e = Concentração do soluto em equilíbrio que permanece em solução $mg\ L^{-1}$

Resultados e Discussão

Estudo do efeito de dosagem

Nas Figuras 1a e 1b estão representadas a capacidade e a eficiência de bioadsorção para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em relação às dosagens do bioadsorvente em biomassa in natura. A Figura 1a referente ao estudo de capacidade de bioadsorção demonstra uma capacidade de remoção mais efetiva para o Cr^{3+} em baixas concentrações do bioadsorvente. Conforme aumenta a dosagem do bioadsorvente percebe-se uma competição entre as espécies metálicas em estudo sendo que a partir de $100\ g\ L^{-1}$ a capacidade de bioadsorção decresce para todas as espécies metálicas.

Em concentrações abaixo de $25\ g\ L^{-1}$ observa-se uma competição entre os íons Cd^{2+} e Cr^{3+} porém o Cr^{3+} foi o que deteve a melhor capacidade de bioadsorção em relação às outras espécies metálicas. Acima de $25\ g\ L^{-1}$ evidencia-se um aumento na capacidade de remoção do Pb^{2+} sendo que este íon apresentou uma maior capacidade de bioadsorção em relação ao Cd^{2+} e o Cr^{3+} nesta dosagem apresentando um decréscimo a partir de $100\ g\ L^{-1}$ de biomassa assim como o Cd^{2+} e o Cr^{3+} .

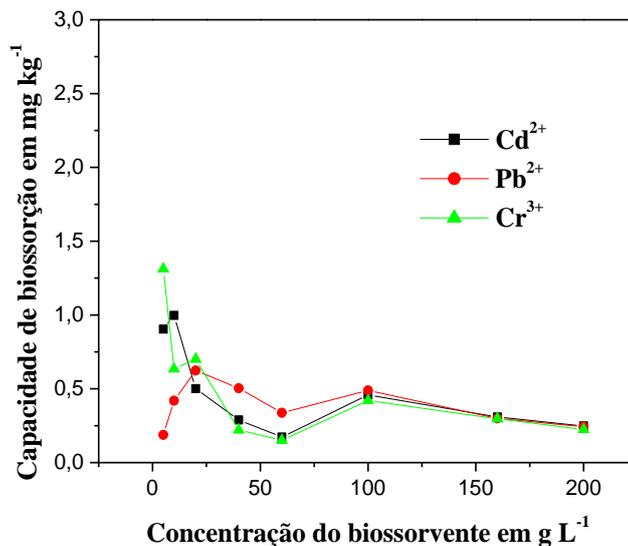


Figura 1a - Capacidade de biossorção sem tratamento

A Figura 1b mostra uma remoção mais efetiva para o Pb²⁺, até uma concentração de 100 g L⁻¹ do biossorvente e uma eficiência melhor para o Cd²⁺ em concentrações acima de 100 g L⁻¹, esse comportamento permite avaliar que a concentração do biossorvente influencia o processo de biossorção.

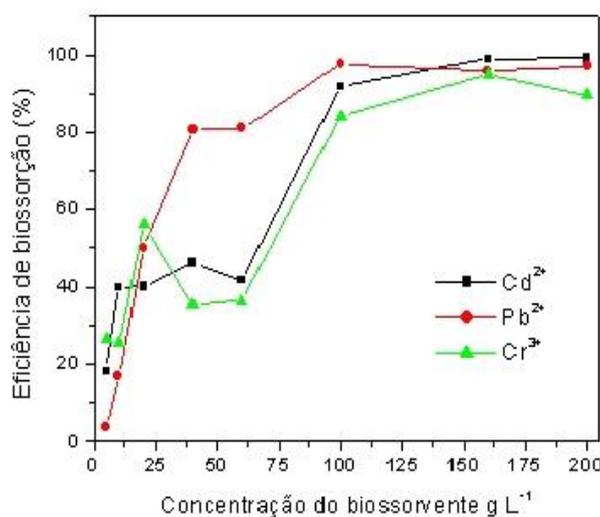


Figura 1b - Eficiência de biossorção sem tratamento

Estudo de cinética de adsorção

Nas Figuras 2a e 2b estão representadas a capacidade e a eficiência de biossorção para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em relação à cinética em biomassa in natura. A Figura 2a demonstra que as espécies metálicas em estudo possuem capacidades de biossorção semelhantes entre si evidenciando que o tempo de contato do metal interferiu na capacidade de biossorção dos íons estudados sendo encontrado em valores abaixo de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de metal biossorvido por biomassa.

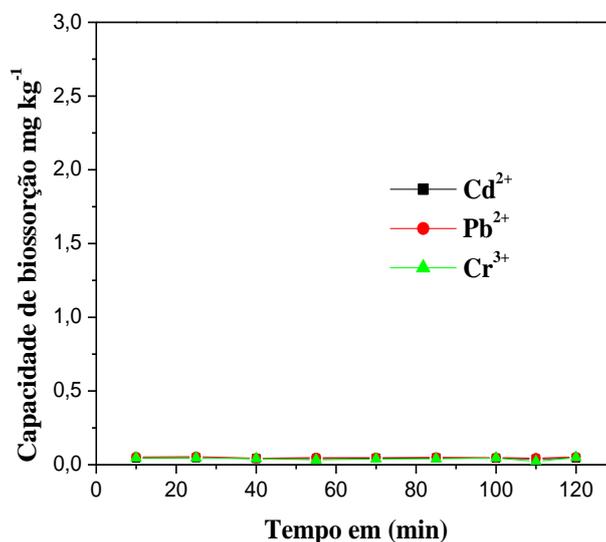


Figura 2a - Capacidade de biossorção sem tratamento

A Figura 2b mostra uma remoção mais efetiva para o Pb^{2+} , em todos os tempos trabalhados, consequentemente na biomassa fúngica o metal que possuiu melhor eficiência foi o Pb^{2+} seguido de Cd^{2+} e Cr^{3+} .

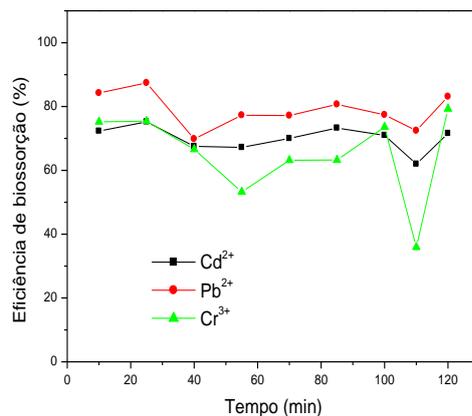


Figura 2b - Eficiência de bioadsorção sem tratamento

Isoterma de Langmuir

Na Figura 3a está representado para o íon Cd^{2+} o estudo de isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir. As análises dos parâmetros da isoterma de Langmuir apontam que para o íon Cd^{2+} este modelo de isoterma se ajustou a biomassa, pois para a biomassa in natura o seu coeficiente de correlação ficou acima de 0,90.

As características fundamentais do modelo de Langmuir podem ser expressas pela constante R_L esta relacionada ao fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio [12], onde este prevê se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável os valores de R_L podem ser observados na (Tabela 1), evidencia-se que para o modelo de Langmuir a biomassa obteve o parâmetro R_L na faixa de ($0 < R_L < 1$) sendo, portanto uma adsorção favorável.

Tabela 1 - Fator de Separação (R_L) e tipo de isoterma

R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

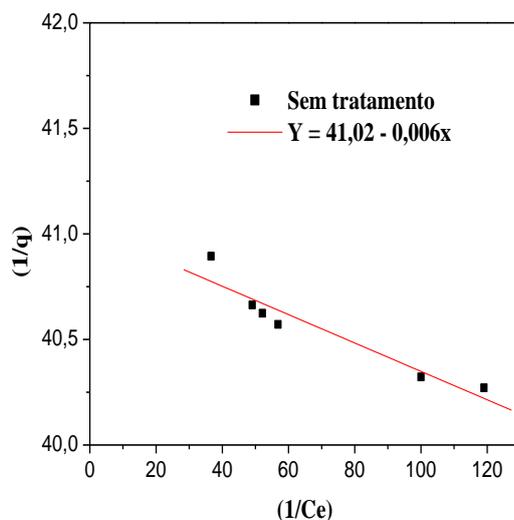


Figura 3a - Isoterma de adsorção do Cd^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir

Nas Figuras 3b está representado para o íon Pb^{2+} o estudo de isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir. As análises dos parâmetros da isoterma de Langmuir apontam que para o íon Pb^{2+} este modelo de isoterma também se ajustou a biomassa. Para o íon Pb^{2+} o fator R_L esteve na faixa de $0 < R_L < 1$ indicando neste caso que o processo de adsorção é favorável.

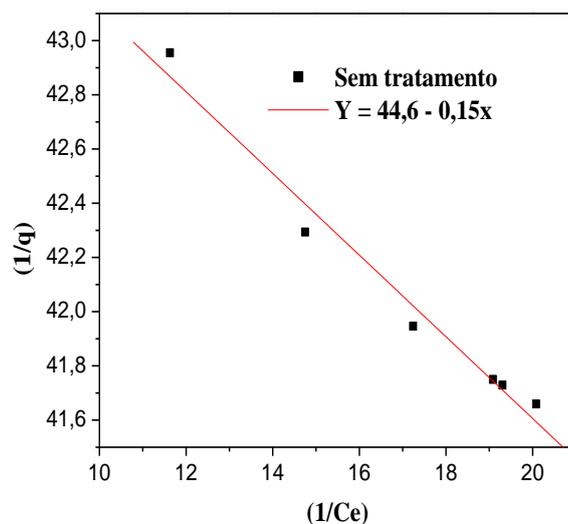


Figura 3b - Isoterma de adsorção do Pb^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir

Na Figura 3c está representado para o íon Cr^{3+} o estudo de isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir. As análises dos parâmetros da isoterma de Langmuir (Tabela 2) apontam que para o íon Cr^{3+} este modelo de isoterma não se ajustou a biomassa, pois para a biomassa em estudo o seu coeficiente de correlação ficou abaixo de 0,90. Para o íon Cr^{3+} o fator R_L esteve na faixa de $0 < R_L < 1$ indicando neste caso que o processo de adsorção é favorável.

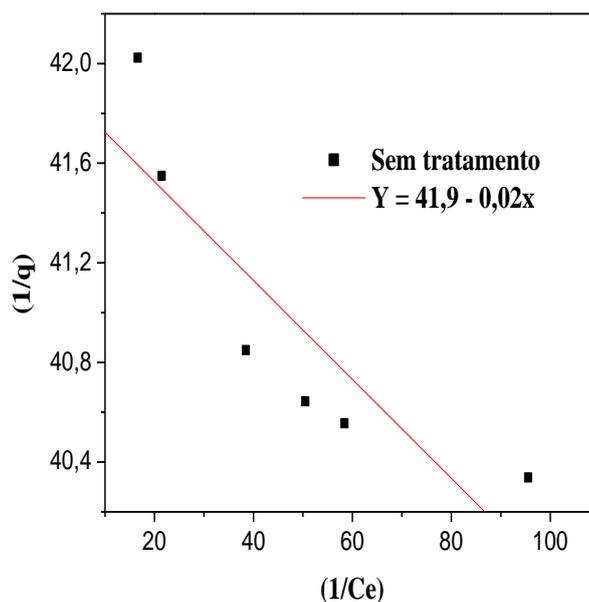


Figura 3c - Isoterma de adsorção do Cr^{3+} ajustada pelo modelo de Langmuir

Tabela 2 - Parâmetros da isoterma de Langmuir para as três espécies metálicas estudadas

	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
K_L	-0,00015	-0,004	-0,0005
R_L	0,99	0,99	0,99
q_m	0,024	0,023	0,024
R_2	0,95	0,99	0,87

Conclusão

Os resultados mostram que a orelha de pau apresentou comportamento mais favorável quanto à remoção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , e que os parâmetros raio de hidratação e energia de hidratação influenciaram no processo de remoção dos íons estudados.

O estudo de isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir demonstrou que a biomassa fúngica demonstrou ser favorável para o processo de biossorção das espécies metálicas em estudo.

Referências

- [1] MOREIRA, S. A. et al. Remoção em soluções aquosas usando bagaço de caju. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.
- [2] KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- [3] RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G.; Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and flyash. **Waste management**, v. 22, p. 821-830, 2002.
- [4] SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais potencialmente tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.
- [5] GUPTA, V. K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research**, v. 37, p. 4038-4044, 2003.
- [6] AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindusindica seeds. **Bioresource technology**, v. 97, p. 949-956, 2006.
- [7] AKSU, Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v.40, p. 997-1026, 2005.

- [8] PAVAN, F.A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p. 703-712, 2008.
- [9] BASÍLIO, M. S. et al. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 822-828, 2005.
- [10] MENDHAM, D.S.; O'CONNELL, A.M. & GROVE, T.S. Organic matter characteristics under native forest, long-term pasture, and recent conversion to eucalyptus plantations in Western Australia: Microbial biomass, soil respiration, and permanganate oxidation. **Aust. Journal of Soil Science**, 40:859-872, 2002.
- [11] PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus***. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- [12] CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.