

CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO DO METAL NÍQUEL EM TRÊS BIOSSORVENTES ORGÂNICOS

LEANDRO FABRÍCIO SENA^{1*}, JAILTON GARCIA RAMOS²;
MARIA TERESA CRISTINA COELHO DO NASCIMENTO³; PAULO ROBERTO MEGNA FRANCISCO⁴;
ALDRE JORGE MORAIS BARROS⁵

- ¹ Engenheiro de Biossistemas, CDSA/UFCG, Sumé-PB. Fone: (83) 3065-1621, leandrofsena@hotmail.com
² Engenheiro de Biossistemas, CDSA/UFCG, Sumé-PB. Fone: (83) 99660 4418, jailtonbiossistemas@gmail.com
³ Engenheira de Biossistemas, UFCG, Sumé-PB. Fone: (83) 99910-6072, cristina.isapb@hotmail.com
⁴ Dr. em Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, paulomegna@gmail.com
⁵ Professor Adjunto, UATEC/CDSA/UFCG, Sumé-PB. Fone: (83) 3353-1850, ajmbarros@yahoo.com.br

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016
29 de agosto a 1 de setembro de 2016 – Foz do Iguaçu, Brasil

RESUMO: Os metais são originários da rocha e de outras fontes adicionadas ao solo. Para a retirada dos metais, temos a biossorção, que pode ser definida como um processo onde se utiliza biomassa vegetal ou microrganismos, na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido. O objetivo é analisar o comportamento cinético do processo de biossorção do metal Níquel (Ni^{2+}) em três tipos de biossorventes (lodo de esgoto sanitário, resíduo sólido orgânico e carvão ativado). Para promover a biossorção entre o metal e biossorventes foram utilizados 12 erlenmeyers, todos os reatores receberam uma massa de $0,4 \pm 0,01$ g. Foi realizado o experimento em valor de pH inicial 4,0. Os resultados obtidos foram que o pH tem influência na absorvidade do metal, que na primeira hora ocorreu maior redução da sua contração do metal e a na eficiência de remoção foi de 100% em dois biossorventes de concentração mais baixa.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, biossorventes, eficiência de remoção.

NICKEL METAL BIOSORPTION CAPACITY IN THREE BIOSORBENTS ORGANIC

ABSTRACT: Metals originate from rock and other sources added to the soil. For the removal of metals have biosorption, which can be defined as a process which uses biomass or microorganisms, retention, or removal or recovery of heavy metals from a liquid environment. The goal is to analyze the kinetic behavior of the nickel metal biosorption process (Ni^{2+}) in three types of biosorbents (sewage sludge, organic solid waste and activated carbon). To promote the biosorption of the metal and biosorbents 12 flasks were used, all of the reactors receive a mass of 0.4 ± 0.01 g. the experiment was carried out in the initial pH value of 4.0. The results obtained were that the pH has an influence on metal absorptivity, which at the first time greater reduction of its metal shrinkage and the removal efficiency was 100% in two biosorbents lower concentration.

KEYWORDS: biosorption, biosorbents, removal efficiency.

INTRODUÇÃO

Os metais são originários da rocha e de outras fontes adicionadas ao solo, como: precipitação atmosférica, cinzas, calcário, fertilizantes químicos e adubos orgânicos (esterco de animais, lixo domiciliar e biossólidos). Não apenas exercem efeitos negativos sobre o crescimento das plantas, mas também afetam os processos bioquímicos que ocorrem no meio ambiente, como: solo, corpo aquáticos, plantas, animais e todas as biodiversidades (Tsutiya, 1999).

A contaminação por metais pesados é resultado, geralmente, de atividades antropogênicas que podem aumentar as concentrações de metais, a níveis mais altos dos que os originalmente presentes na natureza, a partir de lançamentos de efluentes industriais e municipais, enxurradas urbanas e agrícolas, sedimentos finos provenientes da erosão de mananciais, deposição atmosférica, pinturas antiaderentes

de embarcações (especialmente estanho e cobre), metais dos tubos de estações de tratamento de esgotos, drenos de solos ácidos sulfatados e minas para extração de minérios (Anzecc e Armcanz, 2000).

Segundo Schneider (1995), os metais reagem com íons ligantes e macromoléculas orgânicas podendo conferir propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, ocorrendo a persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (Lenzi et al., 2009).

Existem cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde dos humanos incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico (Tavares e Carvalho, 1992).

O processo de sorção pode ser definido como sendo a concentração ou acumulação de íons ou moléculas sobre uma superfície absorvente, devido à ação de dois fenômenos simultâneos bastante distintos (Valdman e Leite, 2000; Sawyer et al., 1994). A biossorção pode ser definida como um processo onde se utiliza biomassa vegetal ou microrganismos, na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido (Volesky, 2001).

O estudo do processo de biossorção tem levado ao desenvolvimento de novas metodologias, na adaptação para as tarefas específicas, segundo esforços extensos de estudos científicos e de alguns estabelecimentos de pesquisa industrial (Barros et al., 2005).

Materiais de origem biológica como os biossorbentes possuem a capacidade de absorver íons metálicos dissolvidos. Entre estes materiais está o lodo de esgoto, constituído por microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente, etc).

O objetivo é analisar o comportamento cinético do processo de biossorção do metal Níquel (Ni^{2+}) em três tipos de biossorbentes (lodo de esgoto sanitário, resíduo sólido orgânico e carvão ativado) em relação às suas características físico-químicas e cinéticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sistema experimental

Este trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) localizado na estação experimental de tratamento biológico de esgoto sanitário, EXTRABES, localizado no bairro Tambor da cidade de Campina Grande, Paraíba ($7^{\circ}13'11''$ S, $35^{\circ}52'31''$ O, 550 m acima do nível do mar), nordeste do Brasil.

Para a realização do experimento, foram utilizados três biossorbentes (lodo de esgoto sanitário - LES, resíduos sólidos orgânicos - RSO e Carvão ativado - CA). Onde o lodo de esgoto sanitário (LES) utilizado foi coletado de um reator UASB e os resíduos sólidos orgânicos (RSO) utilizados no sistema experimental constaram de amostras pontuais de resíduos vegetais coletados, no mesmo laboratório, foi seco ao ar por 10 dias e triturado, posteriormente, foi peneirado numa peneira Granutest com o tyler de 48 e abertura ($\Phi = 0,3$ cm) e acondicionado em recipientes plásticos. Para o carvão ativado (CA) preparado industrialmente, peneirado para uniformizar a granulométrica com as mesmas dimensões citados na peneira acima.

Para promover a biossorção entre o metal e biossorbentes foram utilizados 12 erlenmeyers em batelada acondicionados em uma mesa agitadora (TECNAL modelo TE-141) com movimento orbital. Todos os reatores receberam uma massa de $0,4 \pm 0,01$ g de biossorbentes (CA, LES e RSO), quantitativamente pesado e diluído em água deionizada numa proporção de 1:200, segundo recomendações de (Volesky, 1989). Em cada série de três erlenmeyers foram adicionados de 75 mL de solução metálica cuja concentração inicial será $0,01$; $0,02$ e $0,05$ mols $\text{Ni}^{2+} \text{L}^{-1}$ de cada íon metálico, o quarto erlenmeyers foi carregado com água deionizada como testemunha do sistema em estudo, usado nesta pesquisa respectivamente. Foi realizado, com valor de pH inicial, de 4,0.

A cinética de equilíbrio da biossorção foi avaliada pela coleta de amostras de 5 ml em cada erlenmeyers em intervalo de tempo de 0, 60, 120, 240, 480 e 720 minutos. O experimento realizado em triplicata, procedido pela filtração das misturas sólido-líquido, foram filtradas em papéis filtro qualitativas, o filtrado foram armazenado em recipiente de polietileno de 100 ml, para posterior a análise da concentração efluente do metal. Os resíduos coletados foram enviados, para o laboratório de outra instituição. Após esse processo de filtração foi quantificados os pHs iniciais e finais dos recipientes, com o pHmetro TECHNAL modelo TEC-5.

O processo de retenção do metal é expresso pela capacidade de absorção (q) dos três bioissorventes, em miligramas de íon absorvido por grama de massa seca da biomassa (mg g^{-1}) e a eficiência de remoção é em porcentagem (%) de íon metálico. Foi calculado através de Equações (1) e (2), respectivamente (Kratochvil e Volesky, 1998).

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (1)$$

$$\% E = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100 \quad (2)$$

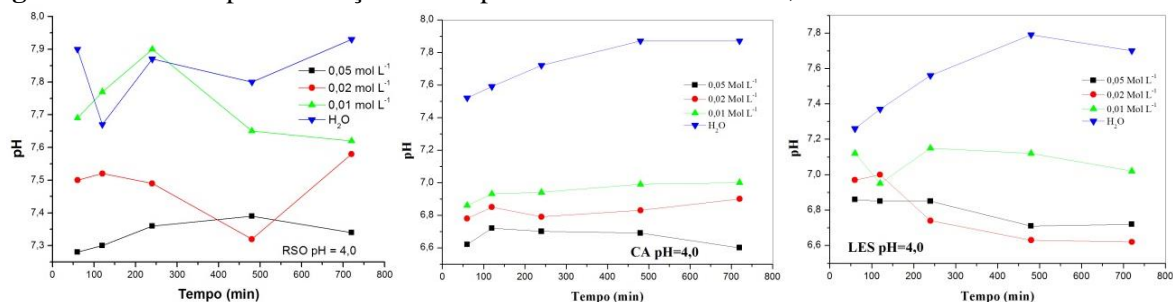
Sendo utilizada a teoria de Langmuir para estabelecer a igualdade nas velocidades de adsorção, que está representado pela equação (3).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está sendo apresentando os resultados referentes aos pHs em função do tempo, em três bioissorventes e em valores de pH iniciais de 4,0. É bem conhecido que o pH tem significantes efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de bioissorção dos metais pesados (Sheng, 2004). Observando os gráficos a baixo as amostra contendo água a pós 60 min o valor do pH foi a cima de 7,2 para todos os bioissorventes. Com o Carvão Ativado ocorreu uma sequencia da quantidade de pH, inversamente a concentração estudada, já no Resíduo Sólido Orgânico ocorreu alteração do pH durante o processo, mais todos os resultados obtiveram calores de pH maior que 7,0.

Barros et al. (2006) obtiveram valores de pH iniciais menores que obtido nesse trabalho, aumentando progressivamente ao longo do tempo, que segundo estes pesquisadores o comportamento observado durante o experimento de bioissorção dos íons metálicos, no qual o fenômeno de bioissorção ocorre devido ao aumento das cargas negativas da superfície do bioissorvente, proporcionado pelo mecanismo de desprotonação dos sítios ligantes do lodo devido à ação hidrolítica da solução aquosa dos íons metálicos, este processo que tem como resultado final pela ocupação deste sítios na superfície bioissorvente pelo íon metálico.

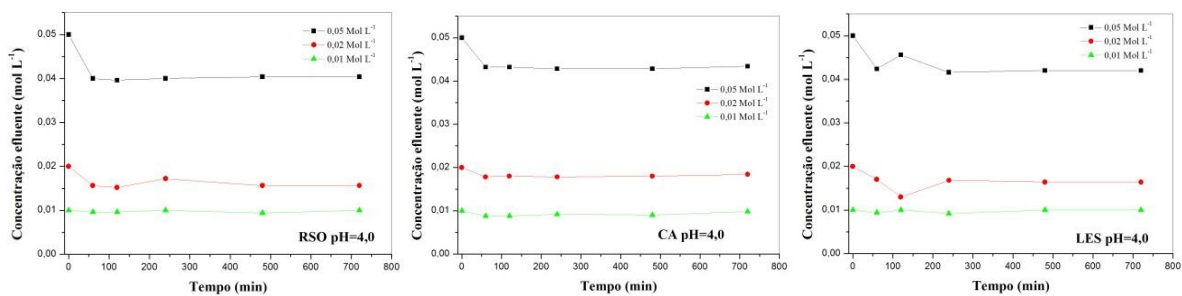
Figura 1 - Perfil do pH em função do tempo dos bioissorventes RSO, CA e LES.



Saralegui et al. (2004) pesquisaram a bioissorção de alguns bioissorventes. Dentre outros parâmetros estudados, avaliou-se a influência do pH na bioissorção dos metais. “Concluiu-se que em condições extremamente ácidas dificulta o processo de bioissorção, na medida em que os valores de pH forem aumentando, o processo de bioissorção dos metais também aumenta, porém estabilizou após atingir condições próximas da neutralidade que é o pH 7,0”. Ocorrendo em nosso experimento os valores de pH foram aproximados do neutro, com variações de 1,0 para mais e para menos, em todas as amostras analisadas, com a contração de Ni^{2+} em função do tempo.

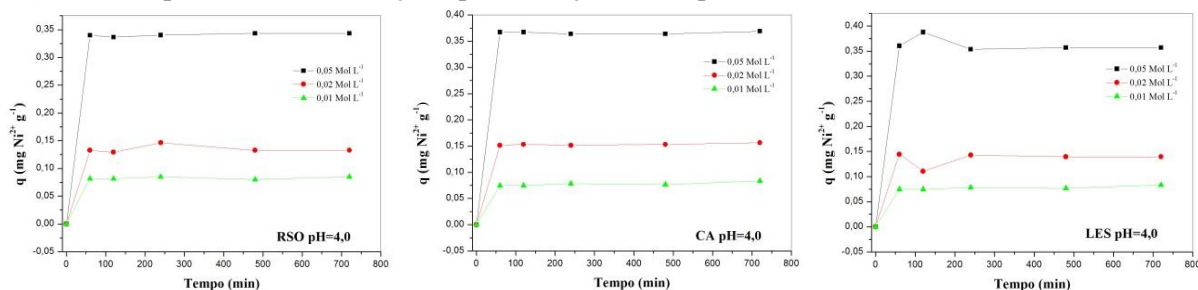
O comportamento das concentrações do Níquel (II) no decorrer do tempo está sendo representada na Figura 2. Observou-se quando maior a concentração do metal. Barros et al. (2006), observaram que o metal efluente apresentou uma diminuição da concentração ao longo do tempo de operação dos reatores, neste trabalho a diminuição da concentração ocorreu na primeira hora, e após sessenta minutos ocorreram pequenas variações durante o experimento.

Figura 2- Concentrações efluentes do íon Níquel (II) em função do tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.



Observando a capacidade de biossorção do Níquel (II) em função do que está sendo apresentado na Figura 3. Observou-se que o metal estabelece uma tendência no processo de biossorção, este processo pode estar ocorrendo devido à existência de sítios ligantes desocupados nas superfícies dos biossorventes. Observa-se que os valores mais altos nos três biossorventes foi o da concentração de $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ variando em seus valores de $0,30$ à $4,0 \text{ mg Ni}^{2+} \text{ g}^{-1}$. Para as concentrações de $0,02$ e $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ ocorreram valores a baixo de $0,15 \text{ mg Ni}^{2+} \text{ g}^{-1}$ permanecendo com pequenas variações em todo o período do experimento.

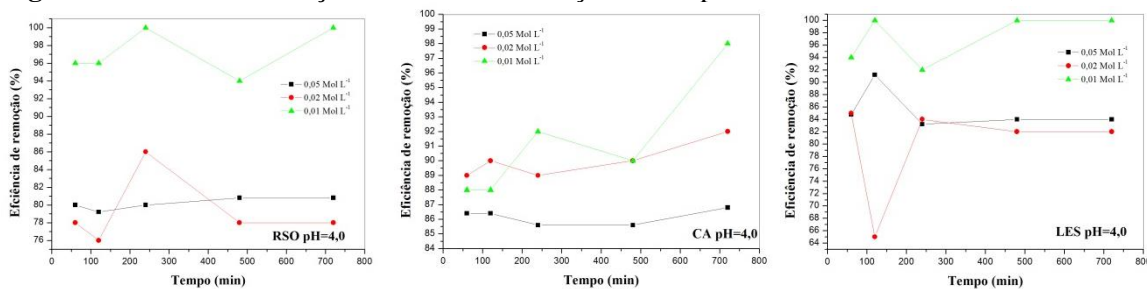
Figura 3- Capacidade de biossorção (q) em relação ao tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.



O processo de biossorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material absorvedor e a espécie química a ser adsorvida não apresente variação na concentração das espécies em solução (Brey, 1978). A biossorção é um processo realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa (Gadd, 1993; Gomes et al., 1998).

A eficiência do metal absorvido em função do tempo, representado pela Figura 4. Mostra que em menores concentrações no Níquel (II), tem uma melhor eficiência de absorção chegando, em alguns casos a 100 %, com mostrado no Lodo de Esgoto Sanitário, na concentração de $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ do metal, em 720 minutos, apresentarão absorção máxima, com exceto CA que chegou a 98%. Para o LES ocorreu uma baixa em 120 min mais depois retornando e estabilizando a eficiência em torno de 84%.

Figura 4- Eficiência absorção do metal com relação ao tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.



Barros et al. (2006), obtiveram valores em sistemas carregados com material inerte apresentaram remoções menores que em sistemas carregados com biossorvente, apresentando uma linearidade do processo quanto à remoção metálica ao longo do tempo, como neste tipo de reator não existe a presença da atividade biológica devido à ausência de material orgânico, existe a ação apenas do processo de adsorção, com a tendência de redução da eficiência devido à formação de uma monocamada de metal ao torno do sólido inerte usado na adsorção dos metais, e pela ausência de sítios vacantes que se formam na superfície do adsorvente para remoção de metais.

CONCLUSÃO

Conclui-se que o pH tem influência na absorvidade do metal, que no período de 60 minutos o pH chegou próximo do neutro, ocorrendo variações de 6,6 a 7,9, melhorando assim a eficiência de biossorção do metal Níquel II.

Nas amostras de concentração do Níquel II de 0,05 Mol L⁻¹ ocorreu na primeira hora maior redução na sua concentração do metal, permanecendo constante durante todo o experimento, nas outras concentrações estudadas, a variação foi mínima no início, mantendo os mesmos valores durante as 720 minutos estudados. A quantidade de biossorção ficou em equilíbrio, por não ocorrer grandes variações na concentração.

Na eficiência de remoção do metal nas concentrações de 0,05 e 0,02 Mol L⁻¹, ocorreu uma variação de 65 a 91% na remoção do metal estudado, mais o de menor concentração a remoção foi de 100%, o Resíduo Sólido orgânico e Lodo de Carvão ativado foram os melhores biossorventes para o Níquel II.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Anzecc; Armcanz. Australian Guidelines for Water Quality Monitoring and Reporting. October, 2000. Disponível em: <http://www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/#monitor>. Acesso em: 20/02/2005.
- Barros, A. J. M. Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção. 153f. Tese. UFPB, 2006.
- Barros, A. J. M.; Prasad, S.; Leite, V. D.; Sousa, A. G. Avaliação do Processo de Biossorção de Níquel em Colunas Verticais Carregadas com Biossólidos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005. Anais...Campo Grande, 2005.
- Brey, G. Origins of Olivine Melilitites – Chemical and Experimental Constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v.3, p.61-23, 1978.
- Castro, S. V. Efeitos de Metais Pesados Presentes na Água Sobre a Estrutura das Comunidades Bentônicas do Alto Rio das Velhas-MG. 110f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. UFMG. Belo Horizonte, 2006.
- Gadd, G. M.; *New Phytologist*, v.124, p.25, 1993.
- Gomes, N. C. M.; Mendonça-Hagler, L. C. S.; Savvaidis, I. Metal bioremediation by microorganisms. *Revista Microbiology*, v.29, n.2, p.85-92, 1998.
- Kratochvil, D. E.; Volesky, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Reviews Tibtech*, v.16, p.291-300, 1998.
- Lenzi, E.; Favero, L. O. B.; Luchese, E. B. *Introdução a Química da Água*, 1ª Ed. LTC, 2009.
- Saralegui, A.; Cirelli, A. F.; Miretzky, P. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, v.62, p.247-254, 2004.
- Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. *Chemistry for environmental engineering*. Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1994.
- Sheng, P. X.; Ting, Y. P.; Chen, J. P.; Homg, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.275, p.131-141, 2004.
- Tavares, T. M.; Carvalho, F. M. Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados nos Ambientes: Ex. do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.15, n.2, p.147-155, 1992.
- Tsutiya, M. T.; *Metal Pesados: O principal Fator Limitante Para o Uso Agrícola de Biossólidos das Estações de Tratamento de Esgotos*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitário e Ambiental, 20, 1999. Anais...Rio de Janeiro, 1999.
- Valdman, E.; Leite, S. G. F. Biosorption de Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, v.22, p.171-173, 2000.

Volesky, B. Biosorption of heavy metals. CRC Press. Montreal, 1989.

Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, Hydrometallurgy, v.59, p.203-216, 2001.