

BIOSSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS (Cd^{2+} , Pb^{2+} E Cr^{3+}) EM BIOMASSA SECA DE *PYCNOPORUS SANGUINEUS*

NASCIMENTO, J. M¹.; OLIVEIRA, J. D².

¹Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030 CEP: 21941-909 - Rio de Janeiro-RJ-Brasil. – E-mail: jessicanascimento14@hotmail.com

²Departamento 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.

Resumo: O avanço industrial promoveu uma maior contaminação do ecossistema, devido ao descarte inadequado de efluentes contendo metais, como os íons cádmio, chumbo e cromo. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de bioissorção dos metais potencialmente tóxicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} utilizando biomassa do fungo orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) segundo os estudos de dosagem do bioissorvente, tempo de contato e isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir. Os resultados apontaram que a biomassa fúngica apresentou comportamento favorável à bioissorção dos íons em estudo e que a adequação à isoterma de Langmuir sugeriu que o processo ocorre em monocamada.

Palavras-chave: metais tóxicos; fungos; adsorção.

Abstract: The industrial advance promoted greater contamination of the ecosystem due to the improper disposal of wastewater containing metals such as cadmium, lead and chromium ions. This study aims to evaluate the potential for bioremediation of the potentially toxic metals Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} using the biomass of the fungus – orelha-de-pau (*Pycnoporus sanguineus*) according to biosorbent the dosing studies, contact time and adsorption isotherms according to the Langmuir model. The results showed that the fungal biomass presented good performance to biosorption of the ions studied and adequacy for Langmuir isotherm suggested that the process occurs in monolayer.

Keywords: toxic metals; fungus; adsorption.

INTRODUÇÃO

O aumento crescente do consumo e exploração dos recursos naturais como fósseis e minerais em virtude do crescimento populacional e industrial, acarretou inúmeros problemas ambientais, em função da geração de efluentes contendo metais potencialmente tóxicos [1].

Quando lançados em sistemas aquáticos, sem nenhum tratamento adequado essas espécies metálicas podem contaminar o solo, subsolo, e os lençóis freáticos [2]. Contudo, a poluição industrial ameaça a saúde dos seres vivos devido seu impacto na qualidade da água, alimentos e ecossistemas. Dentre estes metais tóxicos, destacam-se os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Os métodos tradicionais de tratamento físico-químico como a coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização correspondem uma alternativa bastante utilizada na remoção de metais de águas residuais provenientes de processos industriais como galvanoplásticos e metalúrgicos. Porém, estes métodos são 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 custo deste material é um sério problema [5] e a procura por 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 bioadsorvente [8].

A bioadsorção é o mecanismo de adsorção que está relacionada à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal e ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada em biomassa natural, produzida e residual.

A bioadsorção 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 varias espécies de compostos poluentes, sistemas multicomponentes necessitam de estudos detalhados.

O processo de bioadsorção envolve uma fase sólida (bioadsorvente) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (por ex. íons metálicos). Geralmente os tratamentos dos dados de equilíbrio são feitos na forma de isotermas de adsorção.

A vantagem do processo de separação por bioadsorção, para o tratamento de resíduos líquidos sobre os métodos convencionais está relacionada à fácil regeneração do bioadsorvente, 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. Estes microrganismos 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 biossortivo da biomassa seca de *Pycnoporus sanguineus*, como biossorvente usando soluções sintéticas aquosas contendo íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , bem como verificar o processo de biossorção com relação à dose de biossorvente, tempo de contato e isoterma de adsorção segundo Langmuir.

Materiais e métodos

Material

Todos os reagentes usados foram 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, modelo – Varian foram utilizados.

Métodos

Preparação da biomassa seca de *Pycnoporus sanguineus*

A amostra fúngica 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 biossorção foi determinada segundo a Equação 1 [10]. A eficiência de remoção do biossorvente 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 biossorção;

q = Capacidade biossorção;

m = Massa do biossorvente;

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 em estudo foi verificado para as concentrações de 5 a 60 g.L⁻¹ do material em solução multielementar de 25 mg.L⁻¹ e pH 5. Foram adicionados 50 mL de solução metálica e mantidos sob agitação a 20 rpm por 24 h. Decorrido o tempo de contato foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm. Em seguida, foram analisadas e determinadas a 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 0,50 g da biomassa foi colocada em contato com 10 mL de solução multielementar (Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺) com concentração de 25 mg.L⁻¹, em pH 5, 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 a 50 mg.L⁻¹ 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 a isoterma 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:

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

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 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. A Figura 1a referente ao estudo de capacidade de bioadsorção demonstra uma capacidade de remoção mais efetiva para o íon 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 Pb^{2+} 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 ao Cr^{3+} nesta dosagem, apresentando um decréscimo a partir da concentração de $100 g.L^{-1}$ de biomassa assim como o Cd^{2+} e o Cr^{3+} .

Figura 1a - Capacidade de bioissorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

A Figura 1b mostra uma remoção mais efetiva para o Pb^{2+} , até uma concentração de 100 g.L^{-1} do bioissorvente e uma eficiência melhor para o Cd^{2+} em concentrações acima de 100 g.L^{-1} . Esse comportamento permite avaliar que a concentração do bioissorvente influencia no processo de bioissorção. O comportamento observado na Figura 1b indica que o aumento da biomassa fúngica de *Pycnoporus sanguineus* disponibilizou uma maior quantidade de sítios ativos na biomassa, com isso, promovendo melhor eficiência de bioissorção dos íons metálicos, em estudo.

Figura 1b - Eficiência de bioissorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

Estudo de cinética de adsorção

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

Figura 2a - Capacidade de bioissorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

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 bioissorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

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 o seu coeficiente de correlação ficou acima de 0,90.

As características fundamentais do modelo de Langmuir podem ser expressas pela constante R_L , constante relacionada ao fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio [12], no qual se 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

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

Na Figura 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 à 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 apontam que para o íon Cr^{3+} este modelo de isoterma não se ajustou à 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 também é favorável, assim como o evidenciado para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} .

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

Conclusões

Os resultados demonstraram que a biomassa da orelha de pau apresentou comportamento favorável à remoção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , e que o raio de hidratação e a eletronegatividade influenciaram no processo de remoção dos íons estudados.

Os parâmetros concentração do bioissorvente e cinética de bioissorvente influenciaram no processo bioissorvente das espécies metálicas em estudo. Com o aumento da concentração da biomassa do fungo orelha de pau, a capacidade de retenção decresce em virtude da saturação da solução sintética

metálica. Entretanto, a eficiência de biossorção aumentou com o acréscimo de biomassa em solução, devido ao aumento do número de sítios ativos disponíveis em solução.

O estudo do tempo de contato evidenciou que a variação do tempo interferiu na capacidade de biossorção, sendo esta abaixo de $0,50 \text{ kg.g}^{-1}$. A eficiência de biossorção ficou abaixo de 90% demonstrando que os tempos trabalhados não foram suficientes para atingir o equilíbrio de biossorção.

A aplicação dos dados obtidos ao modelo de adsorção de Langmuir mostrou que a isoterma obtida para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram favoráveis nas condições testadas. Isto sugere a ocorrência de biossorção em monocamada.

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.

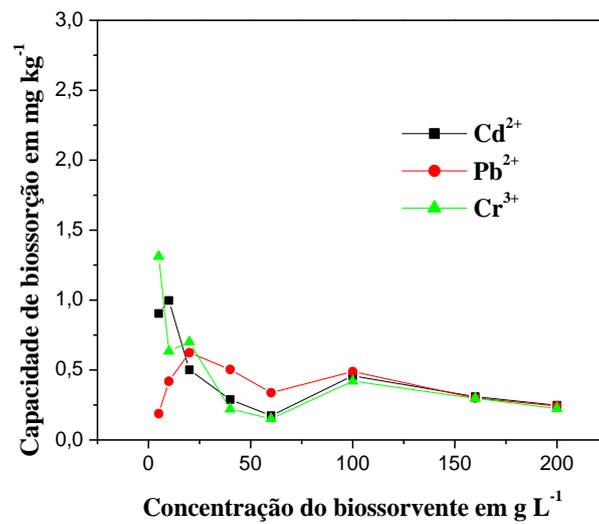


Figura 1a - Capacidade de biosorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

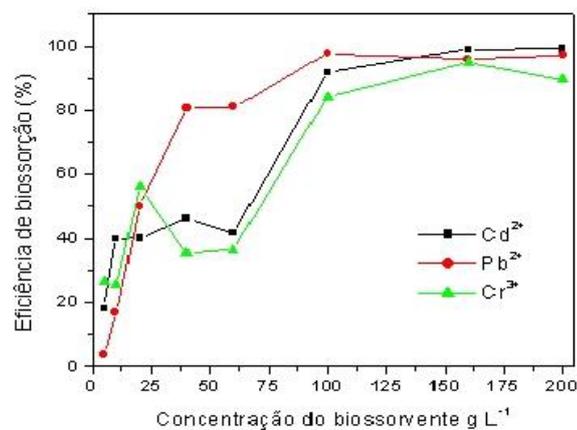


Figura 1b - Eficiência de biosorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

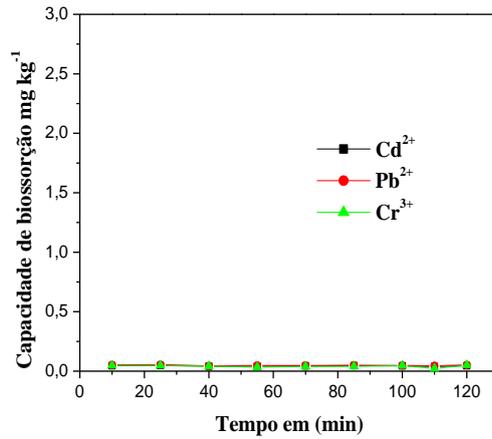


Figura 2a - Capacidade de biossorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

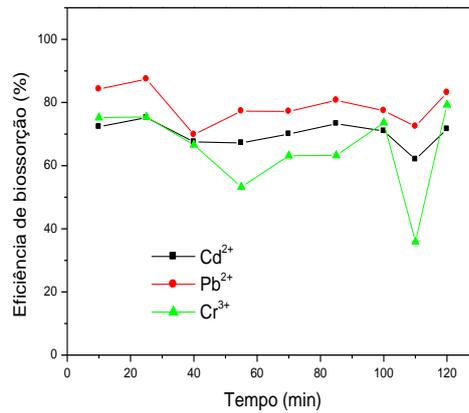


Figura 2b - Eficiência de biossorção da biomassa orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*).

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

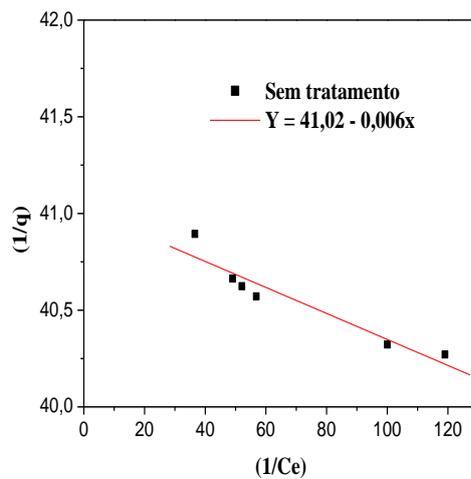


Figura 3a - Isoterma de adsorção do Cd^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir

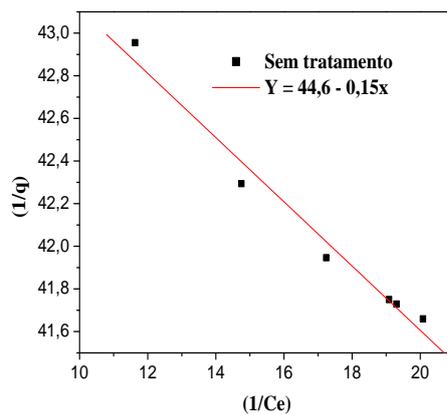


Figura 3b - Isoterma de adsorção do Pb^{2+} ajustada pelo modelo de Langmuir

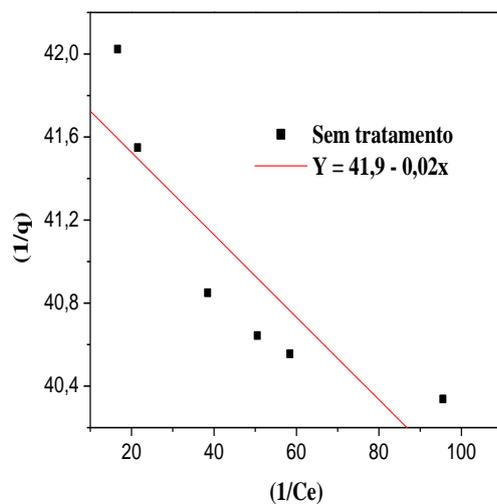


Figura 3c - Isoterma de adsorção do Cr^{3+} ajustada pelo modelo de Langmuir

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