

# PROCESSOS BIOSORTIVOS: UMA ALTERNATIVA PARA A REMOÇÃO DE Co(II) E Mn(II) PRESENTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS

A. M. R. Pimentel<sup>1</sup>, I. D. Santos<sup>1</sup>, M. L. Torem<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro/PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. E-mail: iranildes@esp.puc-rio.br.

## RESUMO

Dos vários poluentes que podem atingir e modificar a qualidade das águas destaca-se os metais pesados. Eles são bastante utilizados em processamentos industriais e, uma vez que são elementos tóxicos e poluentes não-biodegradáveis, quando liberados de forma inadequada no meio ambiente podem causar diversos tipos de problemas à saúde humana. Estudos têm demonstrado a viabilidade de processos biosortivos como métodos alternativos de tratamento de efluentes. Dentro deste contexto, diversos tipos de biomassas podem ser usados na remoção de íons metálicos de soluções aquosas através do mecanismo de biossorção, mas somente aquelas com capacidade de ligação e seletividade suficientemente altas são viáveis em processos biosortivos em grande escala. Neste trabalho foi avaliada a capacidade biossortiva da cepa bacteriana *Rhodococcus opacus* na remoção de Co(II) e Mn(II) de soluções aquosas. Foram determinadas variáveis relevantes ao processo para elucidar as condições ótimas para a biossorção, tais como: pH, concentração de biomassa e concentração inicial do metal. A concentração residual do metal na solução foi determinada por espectrometria de absorção atômica. O percentual de remoção do processo foi calculado através da diferença da concentração do íon metálico de interesse avaliada ao final do tempo de contato estabelecido. Maior remoção de Co(II) e Mn(II) foi obtido em pH 7 e 5, respectivamente. Nas condições estudadas, foram considerados mais eficientes a utilização de 4 g.L<sup>-1</sup> e 3 g.L<sup>-1</sup> de biomassa para a remoção de Co(II) e Mn(II) da solução, respectivamente. Em concentrações iniciais inferiores a 50 mg.L<sup>-1</sup> de Co(II), a taxa de remoção foi superior a 80%, enquanto que para o Mn(II) a remoção foi superior a 50% para uma concentração inicial inferior a 30 mg.L<sup>-1</sup>. Estes resultados indicam que os processos biosortivos podem ser uma alternativa para o tratamento de efluentes usando reagentes ambientalmente “amigáveis”.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção; biomassas; metais pesados.

## 1. INTRODUÇÃO

A liberação de metais por atividades antrópicas representa um grande risco a todas as formas de vida, pois os metais quando em meio aquoso adquirem grande mobilidade e podem atingir áreas a quilômetros de distância do foco da contaminação (Braile e Cavalcanti, 1979).

Nos ecossistemas aquáticos os íons metálicos podem reagir de diversas maneiras, seja através de: interações iônicas simples, associação com partículas, precipitação, oxidações e reduções químicas e biológicas, complexação, adsorção e absorção por organismos vivos. O efeito que os metais exerce sobre a fauna e a flora depende do metal, da sua concentração e biodisponibilidade, podendo ser altamente prejudicial ao ser humano devido à possibilidade de causar intoxicações agudas, câncer e mutações genéticas (Barros, 2001).

Os processos biossorbitivos são recentes que, de acordo com vários trabalhos publicados na literatura (Ahluwalia *et al.*, 2007; Boniolo, 2008; Chen e Wang, 2007; Dostalek *et al.*, 2004; Ferraz, 2007; Volesky, 2001; Pino, 2005; Pagnanelli, 2003; Mack *et al.*, 2007) têm apresentado resultados promissores para a remoção de metais pesados presentes em meio aquoso. A tecnologia biossorbitiva é bastante atrativa para tratamento de efluentes nos dias atuais. Isto se deve ao seu baixo custo operacional, a alta eficiência dos materiais biológicos para adsorção de íons metálicos de soluções aquosas em baixas concentrações e, principalmente, devido ao baixo impacto ambiental quando comparado com alguns métodos convencionais de tratamento de efluentes.

O *Rhodococcus opacus* é classificado como bactéria unicelular Gram Positiva, aeróbica, heterotrófica, filamentosa e não esporulados, podendo ser isolada de solos desérticos e das usinas de tratamento de águas (Ivshina *et al.*, 1994; Stratton *et al.*, 2002). De acordo com a literatura, esta espécie apresenta resistência à variação das condições hídricas, amplo espectro metabólico, parede celular composta predominantemente por cargas negativas, apresentam hidrofobicidade, ausência de patogenicidade, além de ser de fácil aquisição em coleções de culturas; características que justifica a grande aplicabilidade deste micro-organismo em estudos de biorremediação.

Neste trabalho, foi utilizado o micro-organismo *Rhodococcus opacus* como biossorvente para remoção de cobalto e manganês presentes em soluções aquosas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Obtenção da biomassa

Para obtenção da biomassa utilizada nos experimentos foram realizados inóculos em 200 ml de meio de cultura líquido. Este meio líquido é constituído por 10 g.L<sup>-1</sup> de glicose, 5 g.L<sup>-1</sup> de peptona, 3 g.L<sup>-1</sup> de extrato de malte, 3 g.L<sup>-1</sup> de extrato de levedura e 20 g.L<sup>-1</sup> de agar-agar. Em seguida, o pH do meio líquido foi ajustado para 7,2 com NaOH a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, os frascos foram fechados com rodilhão de algodão e gases e esterilizados em autoclave.

Partes da cultura sólida foram transferidas para os meios de cultura líquidos. Em seguida, os frascos foram mantidos em incubadora com plataforma de rotação horizontal, sob agitação de 125 rpm, a 28°C por 48 horas. Após o crescimento, a suspensão celular foi centrifugada e o material precipitado foi submetido à lavagem com água deionizada. Assim, a biomassa obtida foi concentrada em um erlenmeyer e autoclavada para inativação dos micro-organismos.

## 2.2. Tratamento da biomassa com NaOH

Após inativação, a biomassa foi tratada com solução de NaOH. Para este procedimento, foram adicionados 30 ml de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para cada 100 mL de biomassa concentrada. Em seguida, a suspensão foi mantida sob agitação em plataforma de rotação horizontal a 125 rpm, 25°C por 3 horas. Após este tempo de contato, a biomassa foi lavada com água deionizada e o pH foi ajustado para 7 com HCl a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

## 2.3. Determinação da concentração da biomassa

A concentração da biomassa, em g.L<sup>-1</sup>, foi determinada utilizando o método de sólidos suspensos totais (SST) de acordo com Standard Methods. Neste procedimento, a concentração celular é determinada através do peso seco de uma alíquota do concentrado celular.

## 2.4. Preparo de soluções e ensaios de biossorção

Foram preparadas soluções estoques de 500 mg.L<sup>-1</sup> do íon metálico de interesse utilizando água deionizada. A solução estoque de íon Co(II) foi preparada a partir do CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, da Isifar com 98% de pureza. Para a solução estoque de Mn(II) foi utilizado o MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, da Vetec com, 98,01% de pureza. As soluções utilizadas nos ensaios de biossorção foram preparadas a partir da solução estoque para obtenção das concentrações desejadas.

Os ensaios de biossorção foram realizados em batelada. Em erlenmeyer de 250 ml foram adicionados 50 ml de solução do íon metálico em estudo e uma determinada concentração de biomassa. Em seguida, os frascos foram mantidos sob agitação constante em plataforma de rotação horizontal. Após um tempo de contato previamente estabelecido, a biomassa foi removida da solução por centrifugação e a concentração residual do metal na solução foi determinada.

As concentrações residuais de íons Co(II) e M(II) foram determinadas por espectrometria de absorção atômica por chama (EAA) realizadas no Laboratório de Análise Química do Departamento de Química da PUC-Rio utilizando um espectrômetro de absorção atômica modelo 1100B da Perkin Elmer. O percentual e a capacidade de remoção do íon metálico da solução por *R. opacus* foi calculado utilizando as equações 1 e 2.

$$\%_{rem} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{(C_i - C_f)V}{M} \quad (2)$$

onde C<sub>i</sub> é a concentração inicial do metal na fase aquosa em mg.L<sup>-1</sup>, e C<sub>f</sub> é a concentração final do metal na fase aquosa, em mg.L<sup>-1</sup>, após o contato com a biomassa. q é a quantidade de metal adsorvido em mg.g<sup>-1</sup>, V é o volume da solução em L e M é a massa da biomassa em g.

As variáveis estudadas, objetivando determinar as condições experimentais adequadas para máxima remoção de Co(II) e Mn(II) de soluções aquosas por *R. opacus*, foram: pH, concentração de biomassa e concentração inicial do metal.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

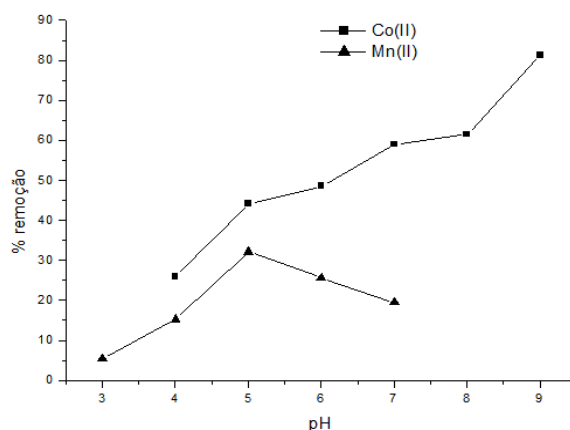
#### 3.1. Influência da variação do pH

O pH do meio pode ser considerado um dos parâmetros que mais afeta o processo de biossorção. Em diversos trabalhos tem-se verificado que a faixa ótima de pH para o processo biossortivo fica entre 4,0 e 8,0 para vários tipos de metais e adsorventes. Valores de pH na região de precipitação de íons metálicos devem ser evitados, uma vez que a distinção entre sorção e precipitação na remoção de íon metálico seria difícil (Schiewer e Volesky, 1995).

As Figuras 1 e 2 mostram a influência do pH na remoção e captação de Co(II) e Mn(II) pela biomassa *R. opacus*. Observa-se que a remoção aumentou significativamente com o aumento do pH da solução. Após 180 min de contato, biomassa/íon metálico, verifica-se que a remoção do Co(II) foi maior em pH 7,0. Nesta condição, foi removido 59% de Co(II) que corresponde a 29,5 mg.g<sup>-1</sup> de captação. Para valores de pH maiores que 7,0; o aumento da remoção do Co(II) se deve a precipitação do metal na forma de hidróxido sendo, por isso, desconsiderados para fins de estudos de biossorção.

Nas mesmas condições experimentais, observa-se que o Mn(II) apresenta baixa remoção em valores de pH baixos. Em pH 3 apenas 5,4% de Mn(II) foi removido, correspondendo a 2,4 mg.g<sup>-1</sup> de captação do metal pelo *R. opacus*. Em pH 5 a percentagem de remoção aumentou, atingindo 32,2% de remoção e 16,7 mg.g<sup>-1</sup> de captação de Mn(II) pelo *R. opacus*. Desta forma, o pH adequado para remoção de Mn(II) por *R. opacus* foi considerado 5.

Provavelmente, a baixa remoção de íons metálicos em baixos valores de pH se deve a grande concentração de prótons, uma vez que estes podem competir com o íon metálico para adsorção nos sítios ativos da parede celular da biomassa que apresenta cargas, predominantemente, negativas (Mamba *et al.*, 2009).



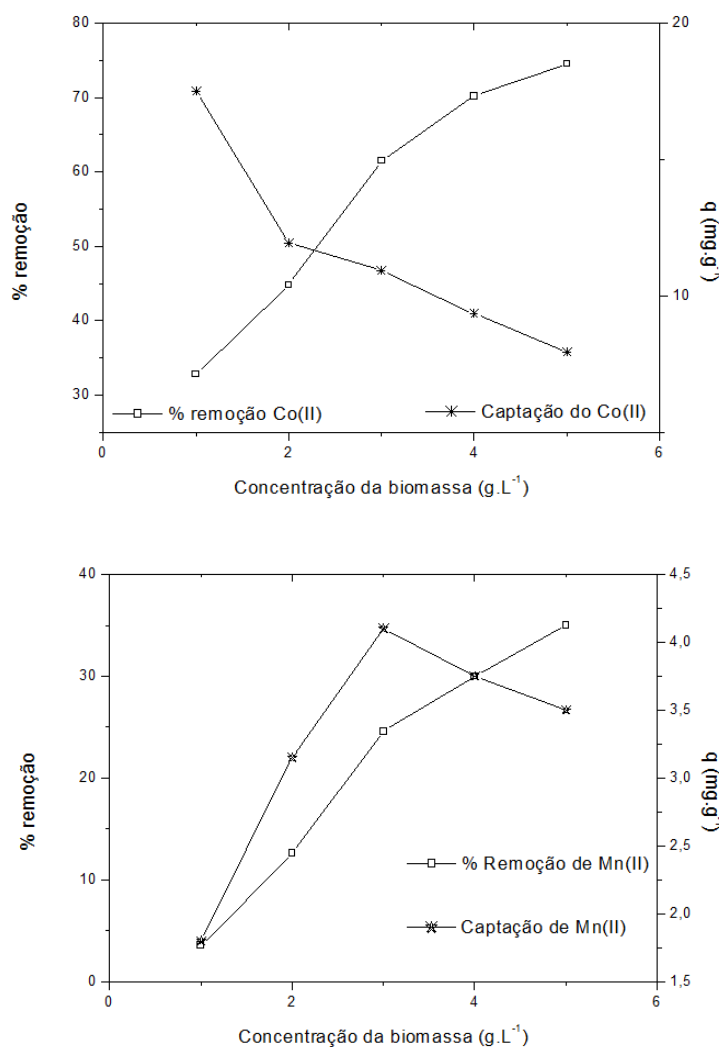
**Figura 1:** Influência do pH na percentagem de remoção de Co(II) e Mn(II) de solução aquosa por *R. opacus*. Concentração de biomassa: 1 g.L<sup>-1</sup>; concentração inicial de metal: 50 mg.L<sup>-1</sup>; agitação: 125 rpm; tempo de contato: 180 min. e T = 25°C.

**Tabela I:** Influência do pH na taxa de captação de Mn(II) e Co(II) pela biomassa *R. opacus*. Concentração de biomassa: 1 g.L<sup>-1</sup>; concentração inicial de metal: 50 mg.L<sup>-1</sup>; agitação: 125 rpm; tempo de contato: 180 min e T = 25°C.

pH	Co(II)		Mn(II)	
	C <sub>f</sub>	q (mg.g <sup>-1</sup> )	C <sub>f</sub>	q (mg.g <sup>-1</sup> )
3	--	--	49,1	2,8
4	37,1	13,0	44,0	7,9
5	27,9	22,1	35,2	16,7
6	25,8	24,3	38,6	13,3
7	20,5	29,5	41,8	10,1
8	19,3	30,8	--	--
9	9,4	40,6	--	--

### 3.2. Efeito da concentração da biomassa

A Figura 2 mostra o efeito da concentração de biomassa na bio sorção dos metais Co(II) e Mn(II) utilizando concentrações de 1 a 5 g.L<sup>-1</sup> de *R. opacus* nos valores de pH pré- estabelecidos para cada metal nos experimentos anteriores.



**Figura 2:** Efeito da variação da concentração de biomassa na remoção de Co (II) e Mn (II) de soluções aquosas por *R. opacus*. pH<sub>Co(II)</sub>: 7, pH<sub>Mn(II)</sub>: 5, concentração inicial de metal: 50 mg.L<sup>-1</sup>; agitação: 125 rpm; tempo de contato: 180 min e T = 25°C.

Pela Figura 2 observa-se que uma maior remoção de íons metálicos ocorre com o aumento da concentração de bioissorvente (*R. opacus*). No entanto, à medida que a concentração de biomassa aumenta ocorre diminuição na captação de Co(II) por unidade de massa do bioissorvente, enquanto que para o Mn(II) observa-se um efeito contrário na captação do metal. Inicialmente, a captação de Mn(II) por grama de biomassa aumentou de 1,8 para 4,1 mg de Mn(II) bioissorvido quando a concentração de biomassa aumentou de 1 para 3 g.L<sup>-1</sup> apresentando redução da captação, apenas para concentração de biomassa superior a 3 g.L<sup>-1</sup>.

De acordo com Itoh *et al.* (1975), este efeito pode ser resultado das forças eletrostáticas existentes entre as células que pode causar efeito significativo durante a bioissorção. Os resultados obtidos por outros autores (Torem *et al.* 2010; Bueno

*et al.* 2008) apontam que o efeito da concentração de biomassa está relacionado com a espécie de metal, sua concentração, assim como com o tempo de contato durante a captação.

### 3.3. Efeito da concentração inicial do metal

A qualidade do sorvente é avaliada pela quantidade de sorbato que é capaz de atrair e reter na forma imobilizada (Kratochvil e Volesky, 1998). A partir dos parâmetros otimizados nos experimentos anteriores, a Tabela 2 apresenta a influência da concentração inicial de Mn(II) e Co(II) na remoção e captação dos metais pelo *R. opacus*.

Observa-se, na referida tabela, que os resultados obtidos para o Co(II) e Mn(II) apresentaram comportamento semelhante. Para ambos os metais a percentagem de remoção foi maior na presença 5 mg.L<sup>-1</sup> de íon metálico. Para o Co(II) foi obtida uma remoção de 99,8%, enquanto que para o Mn(II), nas mesmas condições, a remoção foi de 68,5% indicando que a percentagem de remoção vai depender do metal em questão.

Em altas concentrações, na faixa entre 70 e 120 mg.L<sup>-1</sup>, observa-se uma diminuição na porcentagem de remoção para ambos os metais. Este fato pode estar relacionado à saturação dos sítios de ligação da biomassa. Em contrapartida, a captação específica aumentou com o incremento da concentração.

**Tabela II:** Efeito da concentração inicial de Co (II) e Mn (II) na taxa de remoção e captação de Mn(II) e Co(II) pela biomassa *R. opacus*. Concentração de biomassa: 3 g.L<sup>-1</sup>; pH<sub>Co(II)</sub>: 7, pH<sub>Mn(II)</sub>: 5, agitação: 125 rpm, tempo de contato:180 min e T = 25°C.

Concentração Inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Co (II)		Mn (II)	
	% Remoção	q (mg.g <sup>-1</sup> )	% Remoção	q (mg.g <sup>-1</sup> )
5	99,8	1,2	68,5	1,1
10	99	2,5	54,5	1,8
20	98	4,9	52,49	3,5
35	89,7	7,9	44,6	5,2
50	80,8	10,1	35,6	5,9
70	66,3	11,6	24,3	5,7
90	60,4	13,6	20,6	6,2
120	50,2	15,05	15,8	6,3

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o *R. opacus* pode ser usado para a remoção de Co (II) e Mn(II) de soluções aquosas. Após 180 minutos de contacto, de 3 g.L<sup>-1</sup> de biomassa com uma solução contendo 5 mg.L<sup>-1</sup> de Co (II) em pH 7,0 foi obtida uma remoção de 99,8% do metal da solução aquosa. Nas mesmas condições, foi removido 68,5 de Mn(II) indicando que a eficiência dos processos biossorbitivos dependem do tipo de metal e, principalmente, de sua concentração em solução. Este trabalho indica que este processo apresenta boa aplicabilidade para o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de metal, o que torna viável à sua aplicação em tratamento secundário.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo suporte financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahluwalia S.S.; Goyal, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98, 2243-2257, 2007.

Boniolo, M. R. Biossorção de urânio nas cascas de banana. Dissertação de Mestrado. Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais. Universidade de São Paulo. 2008.

Bueno, B.Y.M.; Torem, M.L.; Molina, F.; Mesquita, L.M.S. Biosorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by *R. opacus*: equilibrium and kinetic studies. *Minerals Engineering* 21, 65-75, 2008.

Braile, P.M.; Cavalcanti, J.E.W.A. Manual de tratamentos de águas Residuárias Industriais. 18ª Edição, São Paulo, CETESB, 1979.

Chen, C. e Wang, J. Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74, 4, 911-917, 2007.

Dostalek, P., Patzak, M. e Matejka, P. Influence of specific growth limitation on biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54, 2-3, 203-207, 2004.

Ferraz, A. Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crómio trivalente de soluções aquosa. Tese de doutorado. Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2007.

Itoh, M., Yuasa, M. e Kobayashi, T. Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations. *Plant Cell Physiology* 16, 1167-1169, 1975.

Ivshina, I. B.; Kamenskikh, T.N.; Liapunov, Y. E. Iegm. Catalogue of Strains of Regional Specialised Collection of Alkanotrophic Microorganisms. Moscow: Russian Academy of Science, 1994.

Kratochvil, D.; Volesk, B. Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, v.16, p 291-300, 1998.

Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J. R. e Burgess, J. E. Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*, 25, 3, 264-271, 2007.

Mamba, B. B., Dlamini, N. P., Mulaba–Bafubiandi A.F. Biosorptive removal of copper and cobalt from aqueous solutions: *Shewanella* spp. put to the test. *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 34, pp. 841–849, 2009.

PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., TORO, L. E VEGLIO, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research*, 37, 3, 627-633, 2003.

PINO, G. A. H. *Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)*. Dissertação de Mestrado, DEMa - PUC-Rio, 2005.

SAG, Y.; KUTSAL, T. The Selective Biosorption of Chromium (VI) and Copper (II) Ions from Binary Metal Mixtures by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Process Biochemistry*, 31(6):561-572, 1996.

SCHIEWER, S. E VOLESKY, B. Modeling of the Proton-Metal Ion-Exchange in Biosorption. *Environmental Science & Technology*, 29, 12, 3049-3058, 1995.

STRATTON, H.; BROOKS, P.; GRIFFITHS, P.; SEVIOUR, R. Cell surface hydrophobicity and mycolic acid composition of *Rhodococcus* strains isolated from activated sludge foam. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 28, p. 264 – 267, 2002.

TOREM M.L.; CAYLLAHUA, J.E.B. Biosorption of aluminum ions onto *Rhodococcus opacus* from wastewaters. *Chemical Engineering Journal* 161: 1–8, 2010.