

O USO DE BIOSSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE ÍONS Mn (II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

A. P. Cardoso¹, G. A. H. Pino¹, D.M. Veneu², N. A. Vieira Junior², M. L. Torem¹

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Rua Marquês de São Vicente, 225, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900. e-mail: abiatarcardoso@yahoo.com.br

²Laboratório de Química de Superfície, Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Mineraiis, Centro de
Tecnologia Mineral

Avenida Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ, 21941-908. e-mail: dveneu@cetem.gov.br

RESUMO

As novas pesquisas tecnológicas envolvendo a remoção de metais tóxicos mostram um grande interesse no processo de biossorção, o qual é baseado na capacidade de captura de metais por alguns materiais biológicos. A biossorção pode ser definida como uma operação unitária que utiliza biomassas de origem vegetal ou animal para a captação de metais contidos em soluções aquosas. O processo se baseia na interação das espécies metálicas com os grupos funcionais disponíveis nos sítios ativos da biomassa para que ocorra a sorção. No presente estudo, a biomassa *cocos nucifera* (pó da casca de coco) é responsável pela capacidade de biossorção do metal manganês. Os ensaios de biossorção foram realizados em processo de batelada onde vários parâmetros sobre a capacidade de adsorção do biossorvente foram analisados, tais como: efeito do pH, concentração inicial do íon metálico, concentração da biomassa e tamanho de partícula. Os modelos matemáticos utilizados para quantificar a adsorção no equilíbrio foram: Langmuir, Freundlich, Temkim e Dubinin-Radustevic.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, manganês, isotermas de adsorção, *Cocos nucifera*.

1. INTRODUÇÃO

Os íons metálicos estão hoje entre os poluentes mais importantes em águas de superfície e subterrâneas. São descarregados frequentemente por uma série de indústrias, tais como: metalúrgicas, operações de mineração, etc. Os íons metálicos são extremamente tóxicos e prejudiciais, mesmo em baixas concentrações, o que pode afetar seriamente as plantas e os animais (Baysal, 2009). Os efeitos nocivos dos poluentes orgânicos e inorgânicos nos ecossistemas e na saúde humana são bem conhecidos e é necessário muito investimento para tratamento dos resíduos industriais, prevenindo ou limitando as descargas desses metais tóxicos (Gadd, 2009).

Diversos métodos são empregados para remover os íons metálicos de águas contaminadas. Além de métodos de tratamentos físicos e químicos, a bioissorção de metais pesados utiliza resíduo agrícola e seus subprodutos industriais. Esses estudos vêm sendo maciçamente investigado devido à abundância na natureza de materiais relacionados à agricultura e seu baixo custo. Por exemplo, Kurniawan et al. (2006) discutiram sobre o desempenho da remoção e a rentabilidade dos vários adsorventes baratos derivados de resíduos agrícolas (Febrianto et al. 2009).

Métodos biológicos têm sido estudados há muitos anos. Esses métodos se baseiam na utilização de células microbianas para a bioissorção de metais pesados contidos em soluções aquosas (Febrianto et al. 2009 e Gadd, 2009). O presente trabalho utiliza a biomassa *Cocos nucifera* na bioissorção de íons de Mn(II) em soluções aquosas avaliando a capacidade de remoção desse bioissorvente natural. Esta aplicação é uma inovação biotecnológica e uma excelente ferramenta para ser utilizada nas formas prováveis de disposição final das águas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo da Biomassa

O material bioissorvente (pó da casca de coco) utilizado no processo de bioissorção de metais foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE). O processo inicial para obtenção da fibra do pó de coco é obtido através de dilaceração (em triturador com facas de corte e martelos desintegradores), em seguida, foram prensadas em prensa “PRH” (prensa de rolos horizontais) e classificadas de forma a se obter duas frações: pó e fibra (Rosa et al., 2001). Após a biomassa ter passado por todas as etapas de preparo, o material foi submetido a um processo de separação granulométrica para obtenção de diferentes frações. As frações foram separadas em faixas granulométricas (0,84 – 0,062 mm), utilizando-se as peneiras adequadas padrão ABNT (abertura 20 - 230). Essas frações foram lavadas com água destilada e deionizada por duas horas e, em seguida, levadas para estufa á temperatura de 50°C, até a sua secagem durante 36 horas em média.

2.2. Preparo das soluções

Preparou-se uma solução padrão de $MnSO_4 \cdot H_2O$ com concentração de $1000 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ para os ensaios em batelada. Para o ajuste do pH foram preparadas soluções de HCl a 0,1 M e NaOH a 0,1M. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

2.3. Experimentos de bioissorção em processo de batelada

A bioissorção em processo de batelada foi estudada com as seguintes variações: pH, tamanho da partícula, concentração da biomassa, concentração inicial do íon metálico.

Os testes foram preparados em erlenmeyers de 500 mL, e adicionados 100 mL de solução contendo íons de Mn(II). O material bioissorvente foi adicionado nas soluções e mantido sob agitação por

2 horas a uma velocidade de 175 rpm, com temperatura de 27°C, seguido depois por filtração. Após a filtração, as amostras da solução seguiram para o espectrofotômetro de absorção atômica modelo CONTRAA 700 (Analytkjena).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do pH

Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa (Volesky, 2004). Entretanto, o pH pode influenciar na biossorção dos íons metálicos pela competição entre as espécies metálicas e os íons H^+ presentes nos sítios ativos (Cavalho et al, 2004; Volesky, 2007).

O efeito do pH observado na Figura 1 mostra testes realizados entre a faixa de pH 2 a 9. Do pH 3,0 até pH 6,0 é notado um aumento na remoção da espécie Mn(II) de 39% até 65%, com valor de $q = 6,9\text{mg.g}^{-1}$. Acima desse valor em pH 7,0 observa-se uma pequena queda na remoção em torno de 58%, em seguida ocorre uma diminuição da espécie Mn(II) na solução, possivelmente devido a sua precipitação.

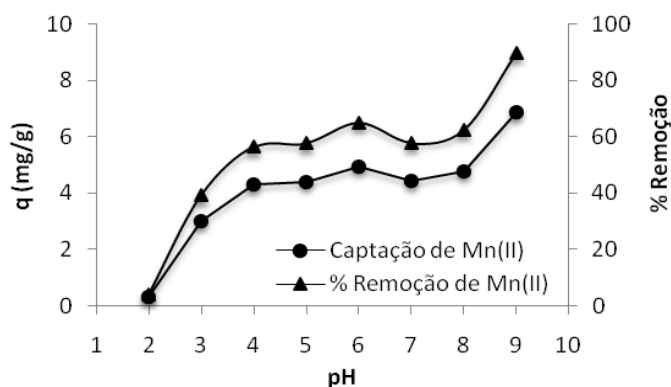


Figura 1-Efeito do pH em função da capacidade de captação (mg de metal /g de adsorvente) e o percentual de remoção, utilizando a biomassa *Cocos nucifera*. Condições: Concentração da biomassa 5g.L^{-1} ; tamanho de partícula: 0,297 a 0,350mm; concentração inicial do metal: 50ppm; temperatura: 27°C e tempo de contato 2 horas a 175 rpm.

Lima et al, (2009) estudaram o processo de biossorção utilizando casca de nozes (Pecan nutshell – PNS) como biomassa para a remoção de Mn(II). O pH foi avaliado dentro de uma faixa de 2,0 - 8,0 e foi utilizado uma concentração da biomassa de $5,0\text{g.L}^{-1}$, com concentração da solução metálica de 100mg.L^{-1} , tempo de contato de 5 horas a uma temperatura de 25°C. O resultado obtido mostra que o valor máximo da captação metálica foi $q = 81\text{mg.g}^{-1}$ (mg de metal/g de biossorvente). Nestes ensaios o pH foi mantido entre 5,0 e 6,0 concordando com a pesquisa atual.

3.2. Efeito do tamanho de partícula

O tamanho da partícula do bioissorvente desempenha um papel vital na bioissorção. Partículas de menores dimensões têm uma maior área de superfície, que por sua vez favorece a bioissorção e resulta em um menor tempo de equilíbrio (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

A Figura 2 mostra o efeito do tamanho de partícula variando na faixa de 0.840 a 0.062mm. Os resultados obtidos demonstram que o percentual de remoção aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Os ensaios feitos com partículas entre a faixa de 0.297 a 0,105mm de abertura mostraram ser o mais eficiente com 86,5% de remoção.

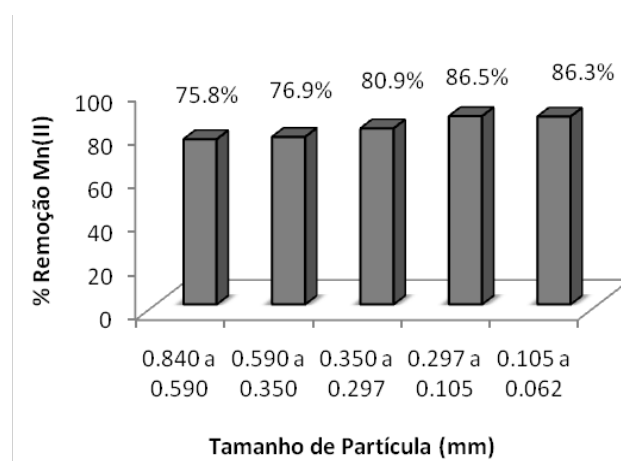


Figura 2- Efeito do tamanho de partícula em função do percentual de remoção, utilizando a biomassa *Cocos nucifera*. Condições: pH em 5,5; concentração metálica: 50 ppm; concentração da biomassa: 5g.L⁻¹, e tempo de contato de 2 horas a 175 rpm.

No processo em batelada as partículas de pó coco entre a faixa de 0,105 a 0,062mm apresentaram um efeito de flutuabilidade nos ensaios de bioissorção. O pó de coco em frações muito pequenas apresenta uma baixa densidade em contato com a solução metálica, ocorrendo assim uma perda de contato na área total da superfície da biomassa. Entretanto, as partículas do pó da casca de coco que obtiveram uma melhor remoção foram entre 0,297 a 0,105mm.

3.3. Efeito da quantidade de bioissorvente

A concentração da biomassa pode influenciar fortemente no aumento da bioissorção. Em geral um aumento na concentração de biomassa, aumenta a quantidade de soluto adsorvido, devido à maior área de superfície do bioissorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios ativos (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Na figura 3 estão apresentados os resultados da quantidade de biomassa a ser utilizada na remoção dos íons metálicos, o estudo de dosagem foi realizado com concentrações variando de 3 a 30 g.L⁻¹ de adsorvente. Os resultados mostram que a medida em que aumenta a quantidade de biomassa, aumenta também o número de sítios ativos obtendo uma melhor captação dos metais em solução. O efeito da quantidade de biomassa mostrou que com 8 g de biomassa /L de solução metálica a remoção chegou a 81.8%. A partir desse valor aumentou muito a quantidade de biomassa e o processo de remoção se manteve com quase a mesma eficiência.

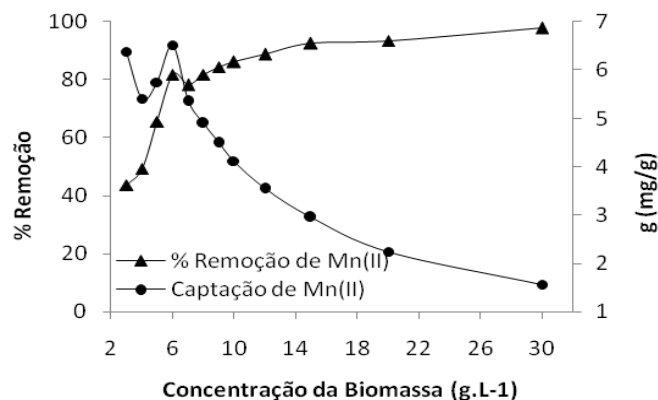


Figura 330- Efeito da quantidade de biossorvente (gramas de adsorvente/Litros de solução) em função da capacidade de captação (mg de metal/g de adsorvente) e o percentual de remoção, utilizando a biomassa *Cocos nucifera*. Condições: pH 5,5; tamanho de partícula: 0,297 a 0,105mm; concentração metálica: 50 ppm; tempo de contato: 2 horas a 175 rpm.

Moreira et al (2007), fizeram estudos de dosagem do material biossorvente com o bagaço de caju, onde as concentrações de 10, a 100g/L do material foram tratadas com 10 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ por 3h, com solução multielementar (Pb⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺²) de 100mg/L. A faixa granulométrica de 0,91–0,24 mm, e tempo de contato de 1 hora em pH 5,0. O autor considerou que com 50g/L de material é suficiente para um máximo de 95% de remoção dos íons metálicos.

3.4. Efeito da concentração íon metálico

Os testes de biossorção envolvendo a concentração inicial do metal realizados em batelada foram estudados em diferentes concentrações: 10 a 1800 mg.L⁻¹ de Mn(II). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4 e mostram que com 8 g.L⁻¹ de biomassa a uma concentração de 45 ppm foi possível alcançar 82% de remoção. Em seguida com 90 ppm obteve uma remoção de 66%, na medida que a concentração do soluto aumentou, os sítios livres foram preenchidos ocorrendo a saturação dos sítios de ligação disponíveis, diminuindo o percentual de remoção.

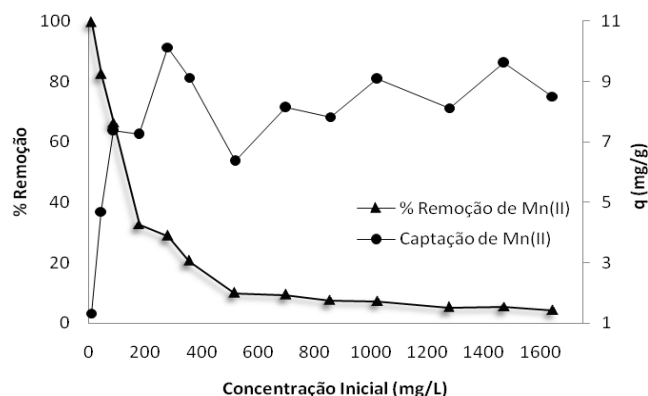


Figura 31- Efeito da concentração inicial do metal em função da capacidade de captação (mg de metal/g adsorvente) e o percentual de remoção, utilizando a biomassa *Cocos nucifera*. Condições:

concentração da biomassa 8g. L⁻¹; tamanho da partícula:0,297 a 0,105 mm; pH:5.5; tempo de contato:2 horas a 175 rpm.

3.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção indicam a relação entre a quantidade de sorbato no material de adsorção, neste caso o pó de coco, e a quantidade de sorbato em equilíbrio com a solução. A capacidade de captação do metal pode ser quantificada experimentalmente através das isotermas de captação, representada pela letra “q” sendo esta a principal variável obtida para construção das isotermas (Zouboulis et al. 2004; Martins,et al; 2004). Como pode ser calculada pela equação (1).

$$q = \frac{V * (C_i - C_{eq})}{M} \quad (1)$$

Onde: q: captação do metal (mg metal/g biossorvente); C_i: concentração inicial do metal (mg/L); C_{eq}: concentração do metal no equilíbrio (mg/L); V: solução metálica (L); M: biossorvente(g).

Os estudos para a sorção em condições de equilíbrio são apresentados na Figura 5, e foram modelados usando as isotermas de Langmuir, de Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

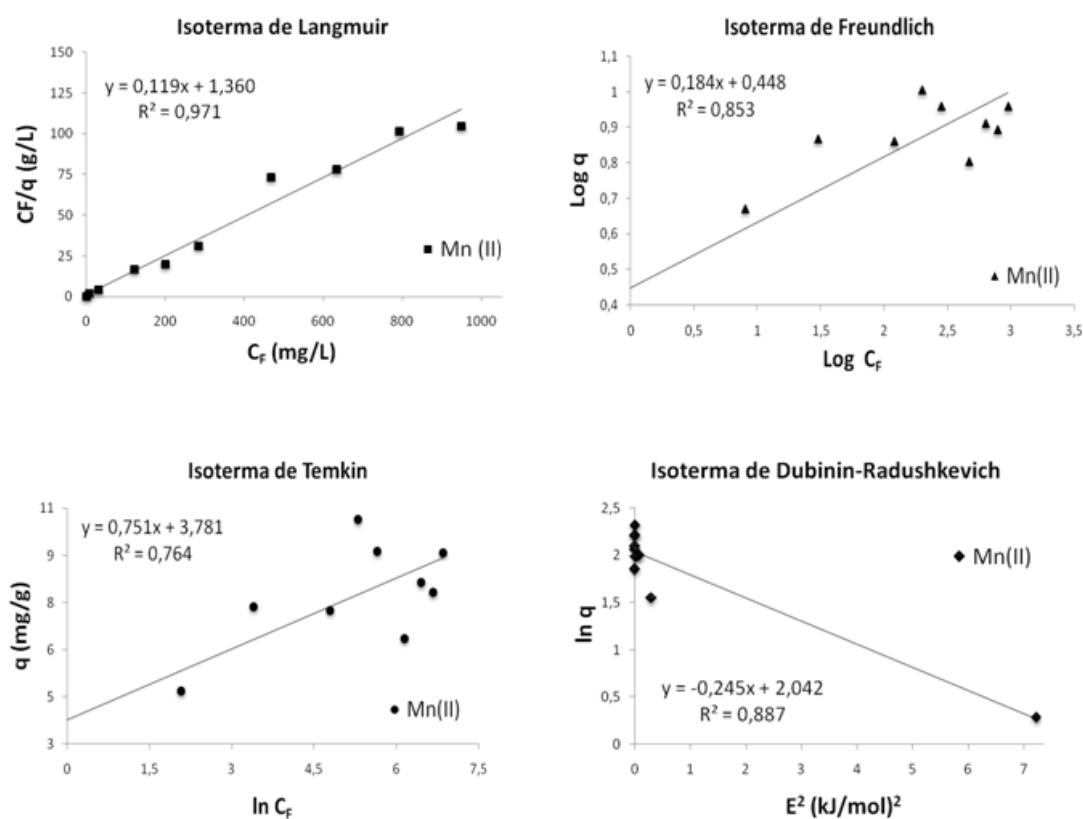


Figura 5- Linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para o Mn(II) com a biomassa *Cocos nucifera*. Condições: variação do metal de 10 a 1800 mg.L⁻¹. pH 5.5; concentração da biomassa: 8 g/L; tamanho de partícula: 0,297 a 0,105 mm;

Na Tabela (I) estão apresentadas os resultados das isotermas calculadas na forma linear a partir dos dados experimentais, utilizando os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para o Mn(II) com a biomassa *Cocos nucifera*.

Tabela I - Equações das isotermas e resultados dos modelos de matemáticos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich

Isoterma	Modelo	Resultados	
Langmuir	$q_e = q_{max} \left(\frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \right)$	q_{max} (mg.g ⁻¹)	8,403
		K_L (L.mg ⁻¹)	0.086
		R^2	0.971
Freundlich	$q = K_F \cdot C_{eq}^{1/n}$	K_F (L.g ⁻¹)	2,81
		n	5,435
		R^2	0.853
Temkin	$q = \frac{RT}{b} \ln(AC_{eq})$	b (J.mol ⁻¹)	3,354
		A (L.mg ⁻¹)	153.55
		R^2	0.764
Dubinin-Radushkevich	$\ln q = \ln q_{max} - \beta F^2$	q_{max} (mg.g ⁻¹)	7,706
		β (mg/kJ) ²	-0.245
		R^2	0.887

Onde: q_{max} é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg.g⁻¹); K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L.mg⁻¹); R^2 representa o coeficiente de correlação linear; K_F é uma constante que indica a capacidade de adsorção (L.g⁻¹); 'n' é a constante que indica a intensidade de adsorção; 'b' é a Constante relacionada para o calor de biossorção (J.mol⁻¹); 'A' é a constante da isoterma de Temkin (L.mg⁻¹); β : Constante relacionado à energia de sorção (mg.KJ⁻¹)².

Pelos resultados obtidos da Tabela (I), o modelo matemático de Langmuir foi o que definiu o melhor ajuste para o coeficiente de correlação linear R^2 igual a 0.971 e para a capacidade de captação das espécies utilizando o pó da casca de coco com o valor de 8,403 mg.g⁻¹.

Após o processo de biossorção o material biossorvente pode ser regenerado e empregado novamente na adsorção dos íons metálicos, mantendo pelo menos 75% da capacidade de sorção inicial.

4. CONCLUSÃO

Nos testes de concentração metálica com 50ppm, o processo obteve uma remoção 82%. O valor de pH com melhor percentual de remoção foi em pH 5,5. O efeito do tamanho de partícula na biossorção mostrou uma remoção de 98.8% na faixa 0,297 a 0,105 mm. No estudo da concentração metálica os resultados mostram que o modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou aos dados experimentais. Justifica-se pelo elevado valor de R^2 e q_{max} .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baysal, Z.; Çinar, E.; Bulut, Yasemin; Alkan, H.; Dogru, M.; Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass. *Journal of Hazardous Materials* v.161, p.62–67, 2009.

Carvalho, W. A.; Jimenez, R. S.; Dal Bosco, S. M.; Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – Influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. - Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 734-738, 2004.

Febrianto, J; Kosasiha, A. N.; Sunarsob, J.; Ju, Y.; Indraswati, N.; Suryadi, S.; Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials. v.162, p.616–645, 2009.

Gadd, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal Chem Technol Biotechnol. v.84, p.13–28, 2009.

Kurniawan, T.A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W.; Babel, S.; Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, Science of The Total Environment. v.366, p.409–426, 2006.

Lima, E. C.; Vaghetti, J. C. P.; Royer, B.; Da Cunha, B. M.; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P.; Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials - v.162, p. 270–280, 2009.

Moreira, S. A; De Oliveira, A. G.; De Sousa, F. W.; Do Nascimento, R. F.; De Brito, E. S. Utilização de Bagaço de Caju como Bioadsorvente na Remoção de Metais Pesados de Efluente Industrial. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa - PB - 2007

Rosa, M. F.; Santos, F. Montenegro, A.; Abreu, F.; Correia, D.; Araújo, F.; Norões, E.; Caracterização do pó de casca de coco verde usado como substrato agrícola. N°54, p.1-6, 2001.

Tobin, J.M; Roux, J.C. Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent. Water Research. v.32, p.1407-1416, 1998.

Vijayaraghavan, K.; YUN, Y.; Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnology Advances, v.26, p.266–291, 2008.

Volesky, B. Sorption and Biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 pgs, 2004.

Volesky B. Biosorption and me, Water Research. v.41 p. 4017 – 4029, 2007.

Zouboulis, A. I; Loukidou, M. X; Matis, K. A; Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, Process Biochemistry, v.39. p.909-916, 2004.