

REMOÇÃO DE Zn(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS PELO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO

D. M. Veneu¹, G. A. H. Pino², A. P. Cardoso², L. V. Gonzales², M. L. Torem²

¹Laboratório 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

²Departamento de Engenharia de Materiais, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Rua Marquês de São Vicente, 225, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900. e-mail: gabriela@esp.puc-rio.br

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o potencial do microrganismo *Streptomyces lunalinharesii* como bioissorvente para a remoção de Zn(II) de soluções aquosas pelo processo de bioissorção, através de ensaios experimentais em batelada. Os parâmetros operacionais investigados foram: pH da solução, concentração inicial de biomassa, concentração inicial do metal e tempo de contato. Os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados empregando os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich. Em pH 6,0 foi obtido os melhores resultados de sorção dos íons Zn(II) pelo bioissorvente. Utilizando uma concentração inicial de bioissorvente de 3,0 g.L⁻¹ foi possível atingir remoções de 57% de íons Zn(II) da solução. Os dados experimentais obtidos se ajustaram bem ao modelo de isoterma de Langmuir apresentando uma capacidade máxima de captação de 13,6 mg de Zn(II)/g de bioissorvente.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de efluentes; biotecnologia; bioissorção; zinco; *Streptomyces lunalinharesii*

1. INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de ecossistemas, com o acúmulo de poluentes tais como: metais pesados, compostos sintéticos, resíduos nucleares, etc. Em consequência, crescente atenção está sendo dada aos perigos contra a saúde e danos ocasionados por metais pesados no ambiente (Silva, 2006).

O tratamento convencional de efluentes contendo metais envolve processos químicos e físicos, incluindo precipitação química, adsorção, processos com membranas, troca iônica, flotação, dentre outros (Selatnia et al., 2007). A aplicação de alguns destes processos resulta em custos elevados, como por exemplo os processos de membrana e troca iônica, ou podem produzir resíduos de difícil tratamento, como a oxidação e precipitação química (Zoboulis et al., 2004). Face a essa problemática ambiental, é crescente a necessidade de utilização de novos métodos mais amigáveis, que sejam econômicos e eficientes para a remoção de metais. A biossorção tem sido amplamente estudada durante as últimas décadas para diferentes combinações metal-biomassa sob diversas condições experimentais. A utilização dessa técnica apresenta como vantagens baixos custos de investimento e operação, rapidez do processo, alta seletividade e possibilidade de recuperação do metal (Gomes, 1999). Diversos materiais biológicos têm sido empregados nos estudos de biossorção, dentre os biossorventes mais comuns se encontram as algas marinhas, bactérias, leveduras, e fungos filamentosos (Baik et al., 2002).

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo estudar o potencial do microrganismo *Streptomyces lunalinharesii* como um biossorvente capaz de remover íons Zn(II) de soluções aquosas, pretendendo com os resultados obtidos abrir as possibilidades de aplicação desta biomassa como um bioreagente à ser utilizado em tratamento de efluentes industriais contendo metais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção e caracterização do biossorvente

A espécie bacteriana empregada neste trabalho foi obtida do Laboratório de Microbiologia Geral do Instituto de Microbiologia Professor Paulo Góes (IMPPG). Trata-se de uma espécie não patogênica, isolada de solo. A bactéria *Streptomyces lunalinharesii* foi cultivada usando um meio nutricional contendo 10g.L^{-1} de glicose, 5g.L^{-1} de peptona, 3g.L^{-1} de extrato de malte e 3g.L^{-1} de extrato de levedura. Após o crescimento, a suspensão celular foi lavada duas vezes com água deionizada para retirada de qualquer resíduo de meio líquido e colocada em autoclave a 1atm de pressão por 20 min, obtendo-se o biossorvente para realização dos ensaios de biossorção.

2.2. Preparo das soluções

Foi preparada uma solução estoque de 500 mg.L^{-1} de zinco a partir do reagente $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%), fornecido pela VETEC. As soluções para utilização nos ensaios de remoção foram preparadas por diluição da solução estoque em água destilada e deionizada no dia da sua utilização. Para o ajuste do pH foram preparadas soluções de HCl e NaOH a 0,1M.

2.3. Ensaios de biossorção em batelada

Os fatores que afetam a taxa de adsorção e a capacidade de captação do biossorvente foram examinados em escala de bancada. Todos os ensaios foram realizados em frascos erlenmeyer de 500 mL, empregando um volume de solução metálica de 100 mL, velocidade de rotação de 120 rpm

e temperatura de 25°C em uma plataforma de rotação horizontal (CIENITEC CT-712). Após cada ensaio realizado a biomassa carregada centrifugada, e o sobrenadante levado para a análise da concentração residual do metal pela técnica de espectrofotometria de emissão atômica (ICP-OES). A capacidade de captação é definida como a quantidade de íons Zn(II) retirado pelo bioissorvente por unidade de massa deste. A capacidade de adsorção é calculada mediante a Equação 1:

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

Onde: q é a capacidade de captação de metal (mg de metal/g de bioissorvente); C_i é a concentração inicial do metal (mg de metal/L de solvente); C_{eq} é a concentração do metal no equilíbrio (mg de metal/L de solvente); V é o volume da solução contendo o metal (L); M é a massa do bioissorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do pH

Dentre os fatores que influenciam o processo de bioissorção, o pH da solução desempenha um papel importante e afeta a química da solução de metais e da atividade dos grupos funcionais da biomassa. Foram realizados os ensaios de bioissorção em diferentes valores de pH na faixa de 2,0 a 8,0. Na Figura 1 podemos observar que a partir do pH 3,0 a eficiência de remoção é incrementada de 12% para 37% no valor do pH igual a 5,0. Na faixa de pH de 5,0 a 8,0 o efeito do pH na remoção, e captação de Zn(II) não apresentou diferenças significantes, mantendo-se na faixa de 45 a 48%. Entretanto, para valores de pH entre 2,0 e 3,0 os valores de remoção foram muito inferiores. Para baixos valores de pH, os prótons podem competir pelos sítios ativos de ligação com os íons metálicos, diminuindo assim a sorção do metal na biomassa.

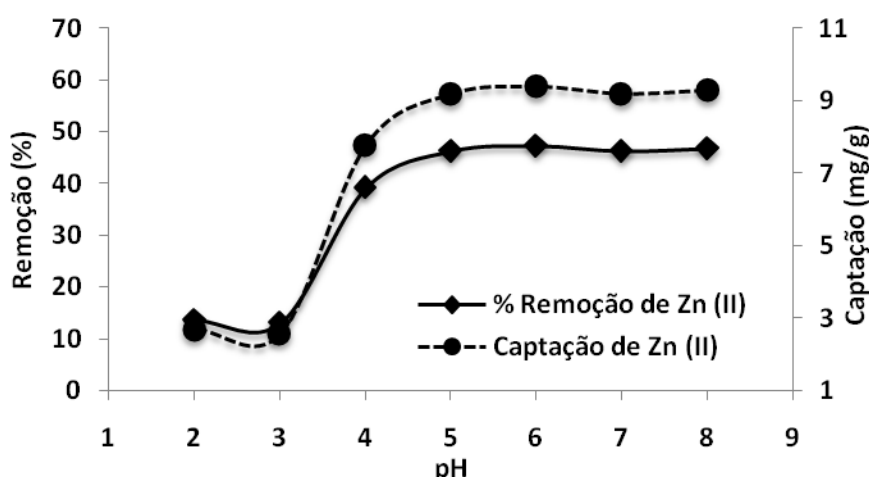


Figura 1. Efeito do pH na bioissorção de Zn(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25°C; e tempo de contato: 240 min).

Estudando a sorção de zinco pela biomassa *Streptovercillium cinnamoneum*, Paknikar e Puranik (1997) concluíram que os resultados obtidos indicaram que o intervalo de pH ótimo para a biossorção estava entre 5,0 e 6,0. Mameri et al. (1999), a fim de elucidar o mecanismo de biossorção de Zn(II) em *Streptomyces rimosus*, verificou que a captação dos íons Zn(II) pela biomassa atinge um valor limite em baixos valores de pH (pH 3,2), este resultado sugere que a adsorção de zinco pelo biomaterial era mínima em valores baixos de pH, e em valores mais elevados, a capacidade de captação de Zn(II) aumentava até atingir um valor de pH de 7,5.

3.2. Efeito da concentração inicial de biossorvente

A concentração inicial de biomassa foi avaliada de 1,0 a 5,0 g.L⁻¹ para determinar o efeito desta no processo de biossorção. Na Figura 2 observa-se que ao aumentar a concentração inicial de biossorvente, a remoção foi incrementada até a concentração de 4,0 g.L⁻¹, atingindo o valor de 70,6% de remoção. Após a concentração de 4,0 g.L⁻¹ houve um decréscimo na remoção de Zn(II) correspondendo ao valor de 64,5% a uma concentração de 5,0 g.L⁻¹.

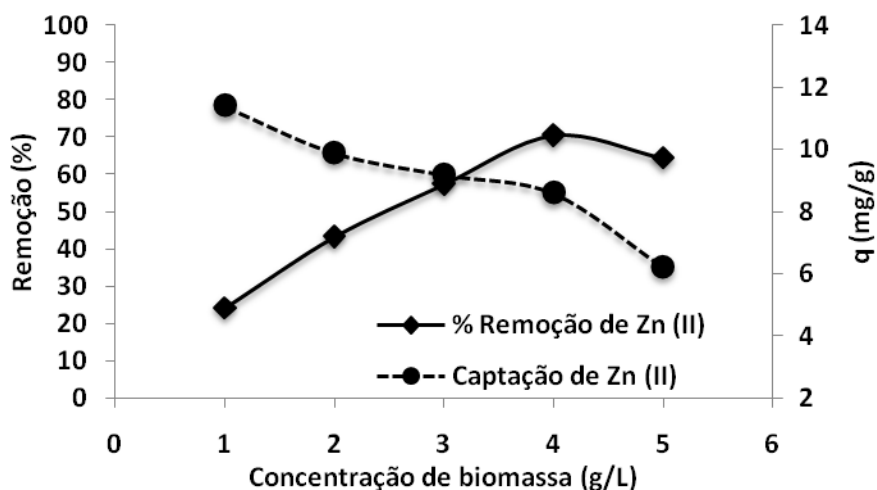


Figura 2. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Zn(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 6,0; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25°C; e tempo de contato: 240 min).

De acordo com Beveridge (1989), as bactérias são biossorventes excelentes devido a alta área superficial para o volume e um alto conteúdo de sítios de sorção potencialmente ativos em suas paredes celulares, justificando este comportamento.

Selatnia et al. (2004), estudando a biossorção de Cd(II) por *S. rimosus* obteve resultados semelhantes. Com um aumento na concentração inicial de biossorvente, a remoção de íons Cd(II) aumentava. Porém, uma diminuição aparente inicia-se com uma concentração de biossorvente de 3,0 g.L⁻¹. Este fenômeno foi atribuído a uma agregação parcial de células que ocorre em altas concentrações de biossorvente, provocando assim uma redução na exposição dos sítios ativos da biomassa aos íons metálicos disponíveis em solução. A concentração de biossorvente em solução parece influenciar a captação específica. Para baixos valores de concentração de biossorvente, há um aumento na captação específica (Fourest e Roux, 1992; Gadd et al., 1988).

No presente estudo, a concentração de biossorvente de 3,0 g.L⁻¹ foi mantida para os demais ensaios por obter uma boa relação entre remoção e captação, uma vez que a medida que a

concentração inicial de biossorvente é incrementada, o “ q ” de captação dos íons decresce drasticamente.

3.3. Efeito da concentração inicial de Zn(II)

Foram realizados ensaios para diferentes concentrações iniciais dos íons metálicos na faixa de 5 a 200 mg.L⁻¹. A Tabela 1 mostra os valores de remoção e captação dos íons Zn(II) em função das diferentes concentrações iniciais empregadas no processo de biossorção, utilizando *S. lunalinharesii* como biomassa, com um valor de pH 6,0; concentração de biossorvente de 3,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação de 120 rpm; tempo de contato de 240 min; e temperatura de 25 °C. Como podemos observar na Tabela 1, a medida que a concentração inicial de Zn(II) é incrementada, a porcentagem de remoção diminui drasticamente e a captação aumenta. A máxima porcentagem de remoção dos íons Zn(II) foi obtida na menor concentração inicial (5 mg.L⁻¹), obtendo o valor de 87%. Já a melhor captação foi observada na concentração inicial de 200 mg.L⁻¹, correspondendo a 12,5 mg.g⁻¹. Isto pode ser explicado porque possivelmente, em baixas concentrações das espécies metálicas se tem maior disponibilidade de sítios ativos na superfície da biomassa para remover o metal, então a probabilidade de captação dos íons é elevada e a remoção é alta pois a relação molar inicial de soluto para sítios ativos na superfície é baixa. Quando a concentração inicial metálica é elevada, os sítios ativos são esgotados rapidamente e a porcentagem de remoção decai.

Tabela 1. Efeito da concentração inicial de íons Zn(II) no processo de biossorção por *S. lunalinharesii*

Concentração Inicial de Zn(II) (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	q (mg.g ⁻¹)
5	87,0	1,5
10	58,4	2,3
15	56,0	3,0
20	61,7	4,5
30	51,1	5,9
50	36,3	6,8
75	30,3	8,4
100	27,8	10,6
150	19,3	10,8
200	18,6	12,5

3.4. Isotermas de adsorção

Diversas isotermas de adsorção usadas originalmente para a adsorção de gases em sólidos, foram adotadas prontamente para correlacionar equilíbrios da adsorção no processo de biossorção de metais pesados. O modelo de Langmuir foi inicialmente descrito para a adsorção de gases em superfícies sólidas, a sorção é considerada como um fenômeno químico. Basicamente, a equação da isoterma de Langmuir tem uma forma hiperbólica dada pela Equação 2:

$$q = \frac{q_{\max} K_{\text{ads}} C_{\text{eq}}}{1 + K_{\text{ads}} C_{\text{eq}}} \quad (2)$$

Onde: q é a quantidade de íons Zn(II) retidos no biossorvente no equilíbrio (mg/g); q_{\max} é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g); K_{ads} é a constante de

Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg); C_{eq} é a concentração do íons Zn(II) na solução em equilíbrio (mg/L).

O modelo de Freundlich (Equação 3) considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, podendo assim ser aplicado a sistemas não ideais.

$$q = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

Onde: q é a quantidade de íons Zn(II) retido no biossorbente no equilíbrio (mg/g); C_{eq} é a concentração de íons Zn(II) no equilíbrio (mg/L); K_f é a constante que indica a capacidade de adsorção (L/g); n é a constante que indica a intensidade de adsorção.

Os dados experimentais apresentados na Tabela 1 foram aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich através das Equações 2 e 3 em suas formas linearizadas. As Figuras 3 e 4 apresentam as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente. A Tabela 2 mostra os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, assim como os seus respectivos coeficientes de correlação.

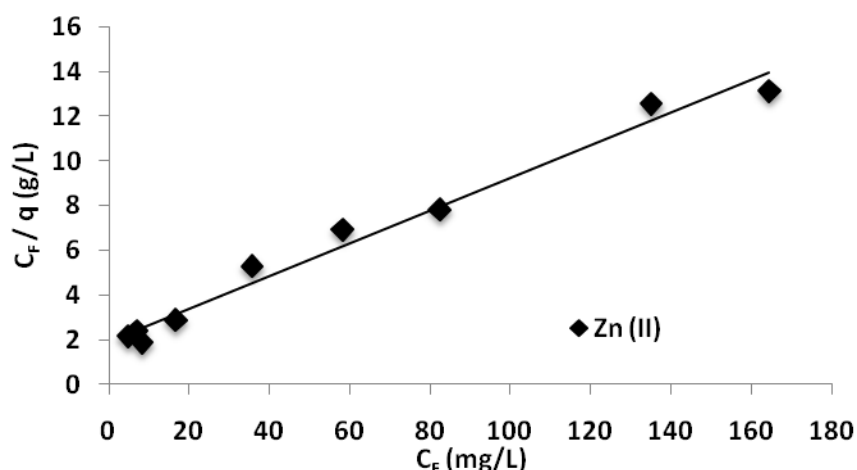


Figura 3. Isoterma de Langmuir linearizada para Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25°C; e tempo de contato: 240 min).

Os valores de q_{max} representam a capacidade máxima de adsorção quando a superfície é totalmente coberta com os íons metálicos. Um valor elevado de K_{ads} indica uma alta capacidade de ligação de íons metálicos a biomassa. Os valores apresentados na Tabela 2 mostram um valor de q_{max} para os íons Zn(II) de 13,642 mg.g⁻¹ e K_{ads} de 0,038 L.mg⁻¹.

Pasavant et al. (2006), utilizando a microalga *Caulerpa lentillifera* para biossorção de Zn(II) mostrou que o coeficiente de correlação R^2 foi extremamente elevados para isoterma de Langmuir, obtendo um valores de q_{max} de 2,66 mg.g⁻¹, e K_{ads} de 0,0671 L.mg⁻¹.

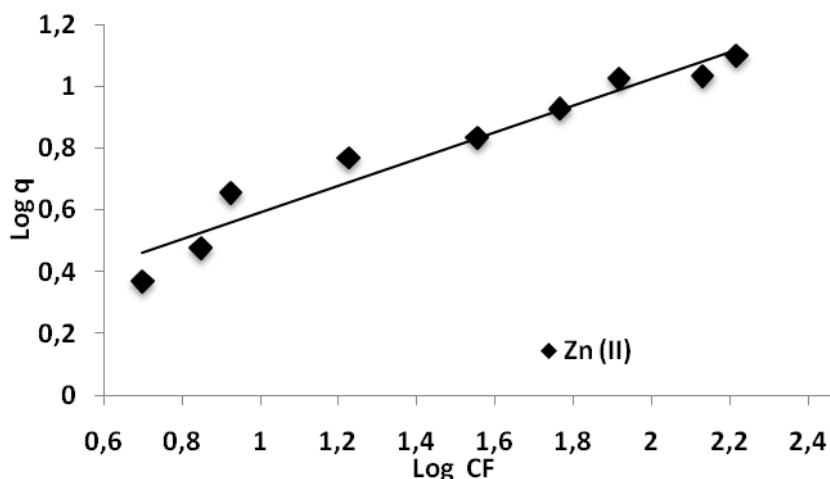


Figura 4. Isoterma de Freundlich linearizada para Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25°C; e tempo de contato: 240 min).

Tabela 2. Constantes de adsorção de íons Zn(II) no biosorvente *S. lunalinharesii*

Metal	Isoterma					
	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_{ads} (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2
Zn(II)	13,642	0,038	0,9812	1,439	2,306	0,9418

O valor obtido de K_F representa uma medida relativa da capacidade de adsorção, correspondendo a 1,439 L.g⁻¹, o valor da constante n de Freundlich de 2,306 demonstra uma boa distribuição de íons adsorvidos nos sítios ativos da biomassa *S. lunalinharesii*, indicando que os íons são favoravelmente adsorvidos. Luo et al. (2006), utilizando a biomassa lodo ativado para remoção de Cu(II), Zn(II) e Cd(II) mostrou que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos íons Cu(II) e Cd(II), com K_F de 3,71 mg.g⁻¹ e 2,67 mg.g⁻¹, e valores de n igual a 2,37 e 2,51, respectivamente. Pavasant et al. (2006), utilizando a microalga *Caulerpa lentillifera* para biossorção de Zn(II) obteve o valor de K_F de 3,13 mg.g⁻¹, e valor de n igual a 1,54.

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados obtidos experimentalmente para íons Zn(II), apresentando um R^2 de 0,9812, muito embora o modelo de Freundlich tenha mostrado um R^2 satisfatório de 0,9418.

4. CONCLUSÃO

A remoção de íons zinco em solução aquosa pelo biosorvente *S. lunalinharesii* é influenciada pelo pH do meio, obtendo a maior eficiência no valor de pH igual a 6,0. Os melhores resultados de concentração inicial de biomassa foram obtidos com 4,0 g.L⁻¹, porém, optou-se pela concentração de 3,0 g.L⁻¹. Diante dos resultados obtidos empregando as concentrações iniciais de 5 a 200 mg.L⁻¹, podemos sugerir que os dados obtidos para os íons Zn(II) se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir com R^2 de 0,9812 e q_{\max} de 13,642 mg.g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baik, W.Y.; Bae, J.H.; Cho, K.M.; Hartmeier, W. Biosorption of heavy metals using whole mold mycelia and parts thereof. *Bioresource Technology*, 81: p. 167-170, 2002.
- Beveridge, T.J. The role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization, *Annual Review Microbiology*, 43: p. 147–171, 1989.
- Fourest, E.; Roux, J.C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37: p. 399-403, 1999.
- Gadd, G.M.; White, C.; De Rome, L. Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts, In: P.R. Norris and D.P. Kelly (Editors), *Biohydrometallurgy*, 1988.
- Gomes, N.C.M. Imobilização de Metais por Fungos. Tese de Doutorado, Instituto Paulo de Góes - UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 102p., 1999.
- Luo, S.; Yuan, L.; Chai, L.; Min, X.; Wang, Y.; Fang, Y.; Wang, P. Biosorption behaviors of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and mixture by waste activated sludge, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16: p. 1431–1435, 2006.
- Mameri, N.; Boudries, N.; Addour, I.; Belhocine, D.; Lounici, H.; Grib, H.; Pauss, A. Batch Zinc Biosorption by a Bacterial Nonliving *Streptomyces rimosus* Biomass. *Water Resource*, 33:6, p. 1347-1354, 1999.
- Paknikar, K.M.; Puranik, P.R. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptoverticillium cinnamoneum* waste biomass. *Journal of Biotechnology*, 55: p. 113–124, 1997.
- Pasavant, P.; Apiratikul, R.; Sungkhum, V.; Suthiparinyanont, P.; Wattanachira, S.; Marhaba, T.F. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, 97: p. 2321–2329, 2006.
- Selatnia, A.; Bakhti, M. Z.; Madani, A.; Kertous, L.; Mansouri, Y. Biosorption de Cd^{2+} from aqueous solution by a NAOH treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy*, 75: p. 11-24, 2004.
- Selatnia, A.; Cherguia, A.; Bakhtia, M.Z.; Chahbouba, A.; Haddouma, S.; Junter, G.A. Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass. *Desalination*, 206: p. 179–184, 2007.
- Silva, J.F. Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum sp.* Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química – UNICAMP, Campinas, Brasil, 2006.
- 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*, 39: p. 909–916, 2004.