

III-175 – ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE NÍQUEL EM TRÊS BIOSSORVENTES

Aldre Jorge Moraes Barros⁽¹⁾

Doutor em Química pelo DQ/CCEN/UFPB. Mestre em Engenharia Sanitária pelo DEC/CCT/UFPB. Bacharel em Química Industrial pelo DQ/CCT/UEPB. Professor Adjunto da UATEC/CDSA/UFCG.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela DEC/CCT/UFPB UFPB. Engenheiro Químico pela DEQ/CCT/UFPB. Professor Adjunto do DESA/CCTE/UEPB.

Wilton Silva Lopes

Doutor em Química pelo DQ/CCEN/UFPB. Mestre em Saneamento Ambiental pelo PRODEMA/UEPB. Bacharel em Química Industrial pela DQ/CCT/UEPB. Professor Adjunto do DESA/CCT/UEPB.

José Tavares de Sousa

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP. Mestre em Engenharia Sanitária pela DEC/CCT/UFPB UFPB. Engenheiro Químico pela DEQ/CCT/UFPB. Professor Adjunto do DESA/CCT/UEPB.

Leandro Fabricio Sena

Aluno de iniciação científica PIBIC/UFCG. Graduando no curso de Engenharia em Biossistemas da UATEC/CDSA/UFCG.

Endereço⁽¹⁾: Rua João Agripino dos Santos, 252 – Três Irmãs – Campina Grande - Paraíba - CEP: 58423-445 - Brasil - Tel: (83) 3339-7520 - Fax: (83) 3353-1873 - e-mail: aldrejmb@ufcg.edu.br

RESUMO

A poluição de uma bacia hidrográfica pode causar alterações das propriedades físicas, químicas e biológicas da massa de água, comprometendo o seu uso para o consumo humano e para outros tipos de atividades, dependendo do grau de poluição ou contaminação. Os métodos de tratamentos convencionais de efluentes contendo metais pesados produzem quantidades significativas de subprodutos com características recalcitrantes, além de serem técnicas onerosas e de reproduzibilidade baixa. A busca por soluções mais baratas e definitivas levou ao desenvolvimento de tecnologias limpas, dentre estas tecnologias destaca-se o processo de bioassorção que se baseia na utilização de substâncias absorventes desses elementos químicos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de reação do processo de bioassorção de metais pesados pelos utilizando-se de dados espectroscópicos, termogravimétricos e das propriedades físico-químicas. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento cinético das reações que ocorrem entre íon níquel (Ni^{2+}) e três diferentes bioassorventes (carvão ativado, lodo de esgoto sanitário, resíduos sólidos orgânicos).

PALAVRAS-CHAVE: Cinética de bioassorção, bioassorvente, metal pesado.

INTRODUÇÃO

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. O primeiro é a adsorção, onde as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um substrato, fixando-se nestes locais em virtude da ação de forças físicas ou de ligações químicas (Valdman e Leite, 2000; Sawyer et al., 1994). A adsorção física (fissorção) é relativamente não específica, haja vista ocorrer devido à ação de pequenas forças intermoleculares (por exemplo, interação de dispersão, interação dipolo-dipolo) entre as moléculas, logo, a molécula do adsorvato não está preso à superfície do absorvente podendo se mover pelo material fixador, sendo, geralmente, reversível (Atkins, 1999).

O desenvolvimento do fenômeno da bioassorção vem proporcionando uma nova base tecnológica direcionada para a remoção de espécies metálicas presentes no meio ambiente na forma de soluções aquosas, sólidas e algumas no estado gasoso, podendo ser esta metodologia utilizada também na recuperação desses metais.



XII SIBESA

XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental
2014



A utilização da tecnologia de bioassorção é idêntica à técnica da troca iônica e a adsorção do carbono ativado. Uma das principais vantagens da bioassorção está em ser um processo de baixo custo, e de ter uma capacidade reter metal, que em alguns casos pode ser altamente específico para um determinado metal que se quer recuperar de um efluente, por exemplo, o uso da alga marinha *Sargassum natans* pode atuar como bioassorvente seletivo do ouro. Esta descoberta realça o potencial absorvente que algumas matérias naturais podem ser usado na eliminação e/ou na recuperação metálica no meio ambiente. Dentre estes biomateriais oriundos de alguns subprodutos dos processos tecnológicos podem ser usados como ótimos bioassorventes, constituindo assim matérias-primas baratas que servem obviamente como uma base para uma nova família de bioassorventes.

O estudo do processo de bioassorção 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. Um dos principais desafios da bioassorção está na compreensão interdisciplinar que envolve todo o campo da ciência devido complexidade dos mecanismos, e à origem constituinte que envolve a presença de compostos orgânicos e inorgânicos, como também, na descoberta do comportamento das espécies metálicas que apresentem uma boa bioassorção com o substrato escolhido. Desde que estes novos bioassorventes possam ser regenerados, reutilizados, seletivos, eficientes, baratos e competitivos com produtos artificiais, e que apresentem a aplicação potencial no controle ambiental dos metais e nas operações de recuperação metálica (Volesky, 1990).

O desenvolvimento tecnológico, sobretudo na indústria de eletroeletrônico e espacial, tem levado a utilização de novos materiais que, geralmente, utiliza-se de metais que possuem um alto valor agregado e manufaturamente laborioso, dificilmente tornando a reciclagem desses metais, um atrativo que em muitos países desenvolvidos é uma realidade palpável.

As espécies metálicas apesar de ser parte integrante natural do meio ambiente, quando presentes em concentrações elevadas representam riscos à saúde. A sua toxicidade depende da quantidade da dose, incorporada por um organismo. A utilização dos metais para diversas finalidades influencia nos efeitos potenciais à saúde através do transporte ambiental ou da contribuição ao ar, solo, água e alimentos.

Nos últimos anos a preocupação com a eliminação dos metais pesados do meio ambiente tem levado aos estudos de técnicas baratas e seguras. Onde a bioassorção tem sido uma das melhores técnicas, mas a determinação dos mecanismos químicos que ocorrem nos biorreatores não está bem clara, devido à falta de estudos mais profundos a respeito da formação de compostos químicos na eliminação de íons metálicos da fase líquida.

Materiais de origem biológica como os bioassorventes 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) e partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente, etc.) também apresentam a capacidade de acumular íons metálicos.

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento cinético do processo de bioassorção do níquel em três tipos de bioassorventes (carvão ativado, lodo de esgoto sanitário e resíduo sólido orgânico).

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental está 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 promover a bioassorção entre o metal e bioassorvente serão utilizados 12 erlenmeyers em batelada acondicionados em uma mesa agitadora de modelo TECNAL TE-141 com movimento orbital. Em cada série de três erlenmeyers será adicionado de 75 mL de solução metálica cuja concentração inicial será 0,1; 0,05 e 0,01 mols $\text{Ni}^{2+} \text{ L}^{-1}$ de cada íon metálico usado nesta pesquisa, respectivamente. O quarto erlenmeyer será carregado com água deionizada como branco do sistema em estudo. Todos os reatores receberam uma massa de $0,4 \pm 0,01$ g de bioassorventes (carvão ativado, lodo de esgoto sanitário, resíduos sólidos orgânicos) todos

coletados no laboratório, colocado para secar ao ar e peneirado em uma peneira GRANUSTEST com abertura de 3 mm, depois quantitativamente pesado e diluído em água deionizada numa proporção de 1:200, segundo recomendações de Volesky (1990).

A cinética de equilíbrio da biossorção será avaliada pela interrupção dos processos de biossorção em diferentes intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. Serão quantificados os pH iniciais e finais dos recipientes. O experimento realizado em triplicata, procedido pela filtração do mistura sólido-líquido e secagem a 105° C em estufa por 24 h para eliminação do excesso de umidade. Nas amostras efluentes foram determinados o pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis e acidez pelos métodos preconizados no APHA (2005).

O processo de retenção é expresso pela capacidade de sorção (q) do lodo de esgoto em miligramas de íon de sorvido por grama de massa seca da biomassa (mg g^{-1}) e a eficiência de remoção (%E) de íon metálico foi calculado através de Equações (1) e (2), respectivamente (Kratochvil e Volesky, 1998).

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

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

; em que, C_i é a concentração inicial do íon de metal no afluente do reator (mg L^{-1}); C_f é a concentração final do íon metálico no efluente do reator (mg L^{-1}); m é a massa do adsorvente na mistura reacional (g); V é o volume da mistura reacional (L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

É bem conhecido que o pH tem significantes efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de biossorção dos metais pesados (Ho et al, 1996; Remenóvará et al, 2012). Na figura 1 observamos que aonde ocorre o exerço de metal nas amostras que tiveram a concentração de Níquel (II), quanto maior a concentração do metal mais baixo será o valor de pH isto ocorre por causa dos exerços do metal (Ni^{2+}) por terem uma grande concentração para se ligar com os íons H^+ tendo uma maior perca de energia. Já nas amostras como tida em branco só com o biossólido e água, o valor do pH é aproximadamente neutro para base isso por causa da pequena quantidade de Níquel (II) no biossólido, com seus metais ligam facilmente com íons, isso sem muita perca de energia.

Na Figura 1 podemos observar que nos gráficos a, b e c teve semelhanças na quantificação do pH de acordo com as suas concentrações de Níquel (II). Ocorrendo um decréscimo nos valores no período do tempo inicial ao final, isso ocorreu por causa da grande quantidade de níquel (II) saturando no decorrer do tempo. Na figura 1a observam-se pequenas variações ocorrentes, deixando assim as amostras ácidas. Na figura 1b obtivemos melhores resultados com relação ao pH isso para o lodo de esgoto sanitário (LES) sendo um bom absorvente do Ni^{2+} por manter as concentrações de 0,05 e 0,01 com os pH em torno do neutro, isso também ocorreu na figura 1c com o biossólido de resíduos sólidos orgânicos (RSO). Ocorrendo uma queda no valor de pH na concentração de 0,05 Mol L^{-1} isso pode ter ocorrido por uma queda na energia na hora da estabilização do pH ou por um algum erro do operador.

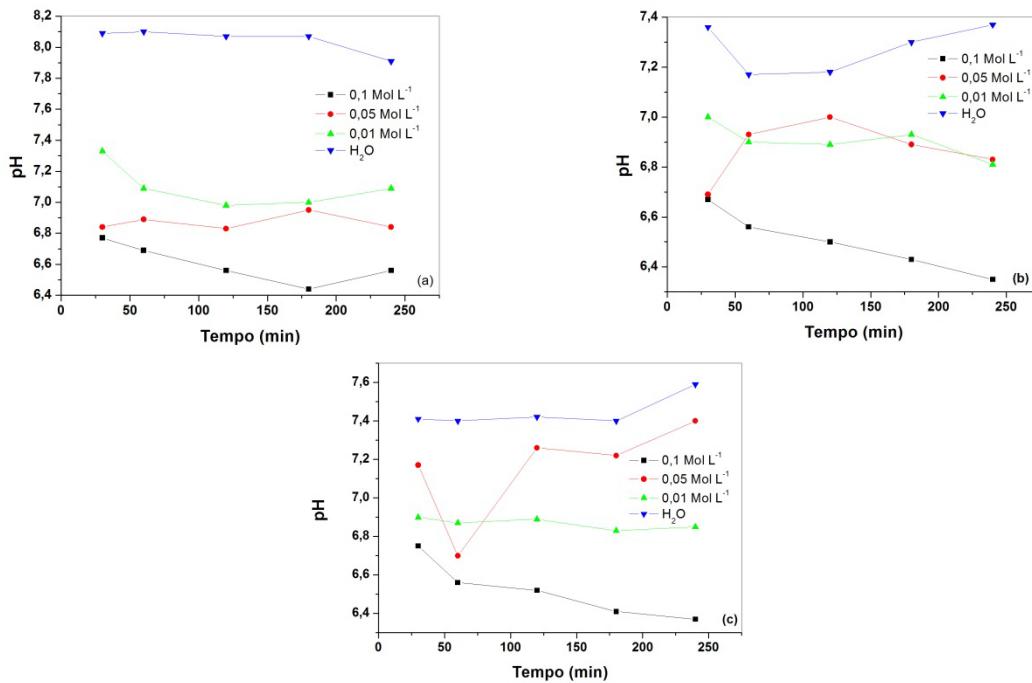


Figura 1: Efeito do pH na bioassorção em função do tempo no Níquel (II) no: (a) Carvão Ativado (CA), (b) Lodo de Esgoto Sanitário (LES) e (c) Resíduos Sólido Orgânico (RSO).

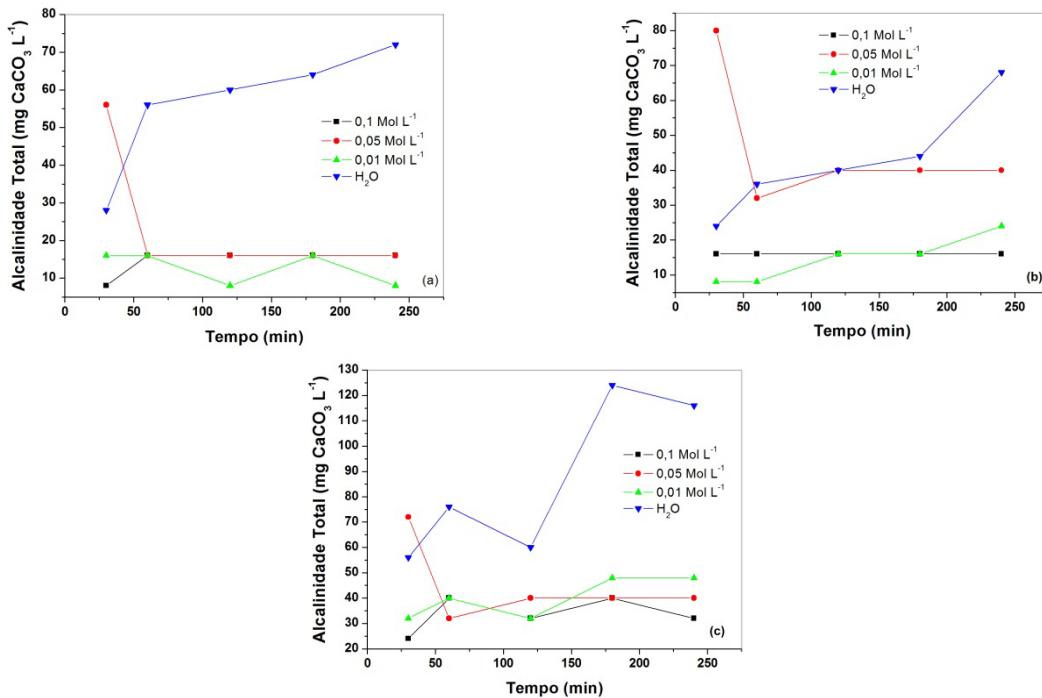


Figura 2: Quantificação da Alcalinidade Total referentes a variadas concentração de Níquel (II) em função do tempo, no: (a) Carvão Ativado (CA), (b) Lodo de Esgoto Sanitário (LES) e (c) Resíduos Sólido Orgânico (RSO).

Observando os resultados ilustrados na Figura 2, a diferentes variações nos resultados. A alcalinidade na concentração de 0,05 Mols L⁻¹ observou uma diminuição no seu valor nos primeiros 30 minutos e depois

permanecendo praticamente constante. Já nas amostras tido como Branco com H_2O os valores foram crescentes em todo o período do experimento. Nas concentrações de Níquel (II) de 0,1 e 0,01 Mol L^{-1} tiveram semelhanças em seus valores quantificados, com a alcalinidade baixa. No RSO na figura 1c tendo um aumento mais não ultrapassando de 50 Mol $\text{H}^+ \text{ g}^{-1}$.

Na Figura 3 ilustra a capacidade de bioabsorção do Níquel (II), observando o comportamento das linhas de bioabsorção para as três concentrações diferentes do mesmo metal. Analisando cada concentração separadamente, mesmo com os solutos diferentes, observa-se a igualdade na capacidade de absorção do metal o Ni^{2+} . Isso analisando no período de 30 a 240 minutos.

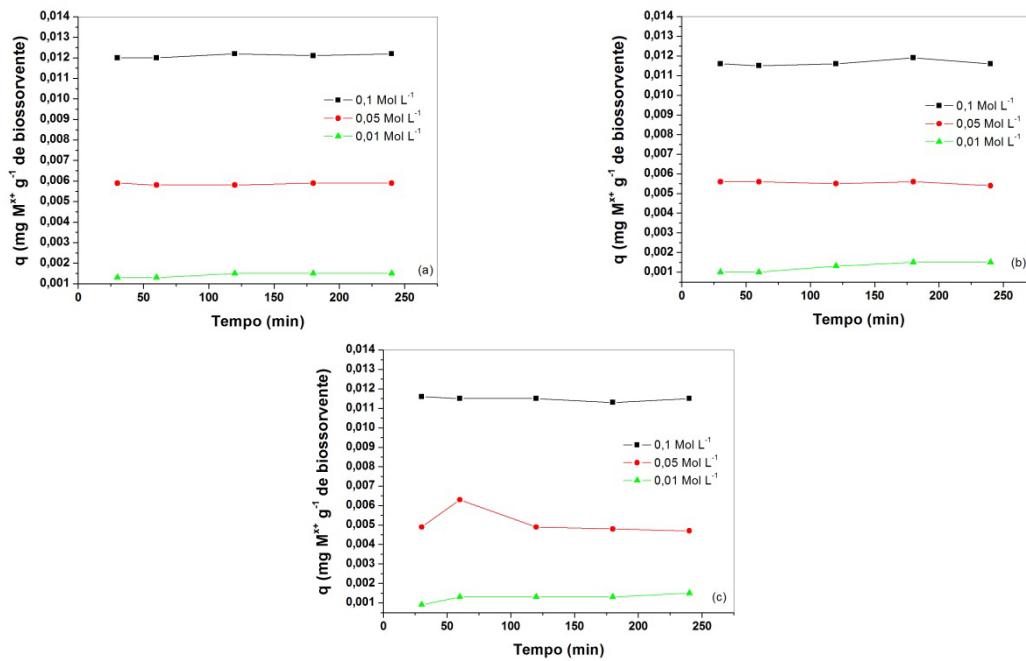


Figura 3: Capacidade de bioabsorção no Níquel (II) em função do tempo, no: (a) Carvão Ativado (CA), (b) Lodo de Esgoto Sanitário (LES) e (c) Resíduos Sólido Orgânico (RSO).

Analizando pelas concentrações de Níquel tanto para o Carvão Ativado, Lodo de Esgoto Sanitário e Resíduo Sólido Orgânico, para a concentração de 0,01 Mol L^{-1} obtivemos pequena variações de 0,001 a 0,002 mg g^{-1} , na concentração 0,05 Mol L^{-1} para o CA e LES 0,005 e 0,006 mg g^{-1} , ocorrendo uma variação maior 0,002 mg g^{-1} no RSO em apenas um ponto no tempo de uma hora, voltando a mesma quantificação do anterior. Já o de maior concentração de metal com 0,1 Mol L^{-1} a capacidade de bioabsorção é maior ocorrendo variação 0,011 a 0,0125 mg g^{-1} .

O processo de adsorção 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 (Wang et al, 2006). Ocorrido na figura acima, não apresentando grandes variações do inicio ao fim.

A eficiência de remoção do absorvente no decorrer do tempo, ilustrada na Figura 4 tem por finalidade de mostrar uma rápida capacidade de absorver o metal. Analisando a capacitação dos íons no de 0,01 Mol L^{-1} obteve sua capacitação máxima, em todos os resultados. Mas o Carvão Ativado chegando a sua captação máxima ha 120 minutos tendo maior eficiência.

Para as concentrações de Níquel (II) com 0,1 e 0,05 Mol L^{-1} foram semelhantes para CA e LES, tendo sua eficiência em torno de 80%, ocorrendo uma variação na figura 4c na concentração de 0,05 chegando a 85% de sua eficiência e na hora seguinte tendo uma queda para aproximadamente de 65%. A eficiência de remoção após o período de operação foi de 97,22%, para Ni^{2+} respectivamente, em relação ao LES e no RSO de 78,00% para Ni^{2+} respectivamente BARROS et al. (2006). Tendo uma aproximação dos valores obtidos nesse trabalho.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- pHs obtidos estavam todos próximos de neutro, tendo uma variação de um pra mais ou pra menos;
- A alcalinidade baixa, exceto para a concentração de $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ no tempo de 30 minutos, e para a de H_2O ;
- Baixa capacidade de biossorção, não ultrapassando $0,013 \text{ mg g}^{-1}$;
- E alta eficiência na absorção do Metal, chegando em até 100% de absorção para concentração de $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ e as demais variando em torno de 60 a 80%.

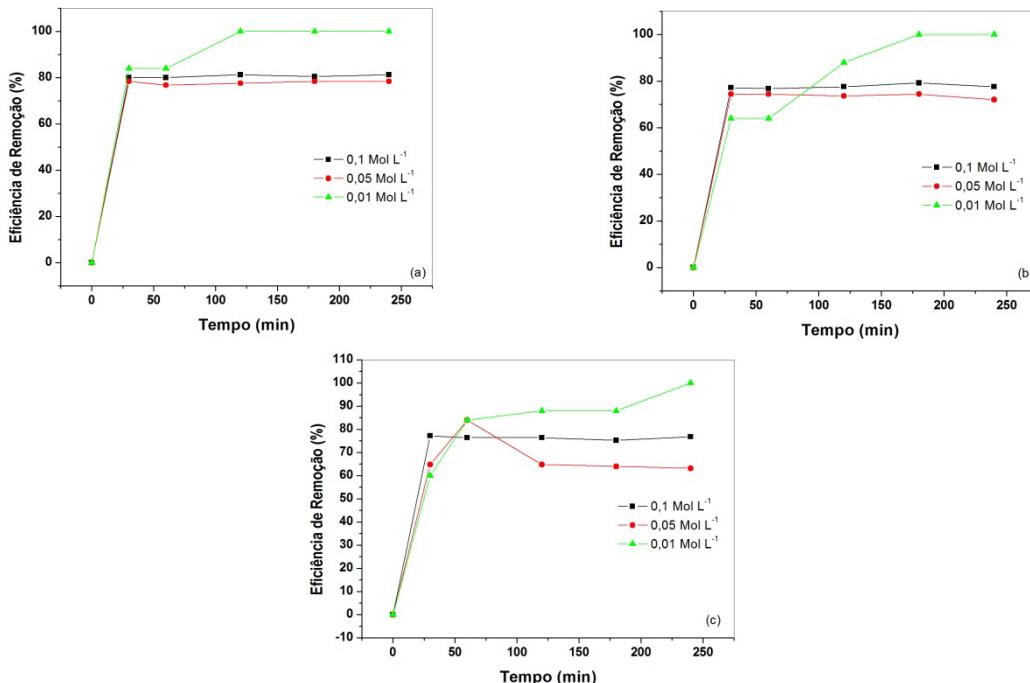


Figura 4: Eficiência de remoção do absorvente em função do tempo no: (a) Carvão Ativado (CA), (b) Lodo de Esgoto Sanitário (LES) e (c) Resíduos Sólido Orgânico (RSO).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. 21st edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington. 2005.
2. ATKINS, P. Físico-Química. 6^a ed., vol. 3, Rio de Janeiro: LTC, 1999.
3. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Biosorption process of the heavy metals in bioreactors loaded with sanitary sewage sludge. **Brazilian Journal of Chemistry Engineering**, v. 23, n. 2, p. 153-162, 2006.
4. HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, Environ. Technol. 17 (1996) 71–77.
5. KRATOCHVIL, D. E.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Reviews Tibtech**, v. 16, p. 291-300, 1998.
6. REMENÁROVÁ, L.; PIPÍSKA, M.; HORNÍK, M.; ROZLOZNÍK, M.; AUGUSTÍN, J.; LESNÝ, J. Bipsorption of cadmium and zinc by slugde from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study, **J. Taiwan Inst. Chemical Engineers**, v. 43, p. 433-443, 2012.
7. SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1994, 658p.
8. SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265-273, 2004.



XII SIBESA

XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental
2014



9. 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.
10. VOLESKY, B. *Biosorption of heavy metals*. Montreal: CRC press, 1989.
11. WANG, Y.; MU, Y.; ZHAO, Q.; YU, H. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation Purification Technology*, v. 50, p. 1-7, 2006.