



III-182 – AVALIAÇÃO QUIMIOMÉTRICA DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DE COBRE (II) EM RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

Aldre Jorge Morais 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/CCT/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: 58106-000 - Brasil - Tel.: (83) 3339-7520 - Fax: (83) 3353-1873 - e-mail: aldrejmb@ufcg.edu.br

RESUMO

Em investigações científicas de cunho ambiental, existe a necessidade de se conhecer o comportamento biossorbitivo de metais por resíduos orgânicos. Por definição, metais pesados são elementos que tem peso específico maior que 5 g.cm^{-3} . A expressão metal pesado também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, plantas e alimentos. Vários estudos científicos indicam que o homem tornou-se o mais importante fator no ciclo dos metais pesados. Os estudos quimiométricos oferecem uma poderosa ferramenta na compreensão e entendimento desses processos, sendo essencialmente útil na projeção e otimização de sistemas de tratamento. No estudo da biossorção, pode-se prever o comportamento de um resíduo orgânico usado como biossorvente, podendo melhorar e obter uma otimização do tempo operacional dos sistemas de tratamento de efluentes que contenham metais pesados. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que existe uma efetiva contribuição das técnicas quimiométricas na análise dos dados e, consequentemente, na otimização do sistema em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção, metais pesados, métodos quimiométricos.

INTRODUÇÃO

A expressão “metal pesado” denota uma expressão de perigo ao meio ambiente e a biodiversidade que esteja exposta a esse tipo de contaminação, por definição, designa-se como todo aquele elemento químico que possua peso específico maior que 5 g.cm^{-3} . Entretanto, ao contrário do que se pensa, estes elementos tem sua ação benéfica para microrganismos, plantas e animais em concentrações assimiláveis pelos seres vivos segundo as necessidades metabólicas. Alguns, como o ferro, em pequenas quantidades, são elementos essenciais ao crescimento tanto de organismos procariotes quanto de eucariotes, mais devido ao alto poder poluidor e contaminante da sociedade moderna, estes elementos atingiram concentrações inadequadas, tornando-se danosos ao meio ambiente.

A necessidade da remoção metálica a limites permissíveis pela legislação ambiental constitui-se como um grave problema ambiental. Estes compostos geram sérios riscos à saúde dos seres humanos e dos animais em limite acima dos suportáveis por estes organismos. As metodologias de tratamento convencionais (floculação, precipitação, eletrolise, cristalização, etc.) desse tipo de efluente são muito dispendiosas e geradoras de novos resíduos contaminados. Isto levou ao surgimento e desenvolvimento de novas tecnologias simples, baratas e acessíveis a todos, que assume uma importância bastante destacada no mundo atual.



Dentre estas tecnologias destaca-se o processo de biossorção que tem a propriedade de acumular ou concentrar metais em materiais orgânicos vivos (cepas de bactérias, fungos, leveduras, etc.) ou mortos (resíduos sólidos orgânicos) por intermédio dos processos de sorção. A sorção pode ser classificada em dois grupos distintos: o primeiro é denominado de absorção, que consiste na remoção de contaminantes que esteja na fase gasosa, líquida ou sólida em outra fase; o segundo grupo, é conceituado como adsorção, ocorre pela condensação e/ou concentração dos íons ou moléculas de uma fase gasosa, líquida ou sólida para outra. Esta que por sua vez apresenta uma subdivisão quanto aos fenômenos físicos, que ocorrem pela ação das forças de intermoleculares entre os íons ou moléculas do biossorvente e do biossorvato (íons ou moléculas), e os fenômenos químicos que ocorrem pela existência de reações químicas entre o substrato e os íons, entretanto, estes dois fenômenos ocorrem de maneira simultânea, isto é, os dois fenômenos coexistem num mesmo sistema de sorção (Sawyer *et al.*, 1994; Volesky, 1989).

Dentre os resíduos sólidos orgânicos produzidos pela atividade humana, o lodo de esgoto sanitário tem se destacado por ser um subproduto do tratamento do esgoto, que depois de seco, constitui-se como uma matéria orgânica rica em substâncias poliatômicas de natureza catiônica e aniônica, que podem ser usados como um biossorvente potente de metais em colunas de biossorção. Já que os estudos científicos demonstraram que a melhor alternativa para eliminação da contaminação metálica reside no tratamento preventivo dos efluentes contaminados, ao invés de tratar as consequências danosas ocasionadas por estes efluentes ao meio ambiente. Devido ao alto custo dos experimentos e a pouca reprodutibilidade de alguns dados, a busca pelo planejamento de experimentos tem levado ao desenvolvimento de técnicas matemáticas e estatísticas interligadas aos softwares computacionais quanto à simulação e predição de resultados de experimentos científicos oferecendo assim uma melhor acuracidade e fidelidade dos dados de um sistema em estudo (Barros Neto *et al.*, 1996). A quimiometria pode ser definida como sendo a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos no planejamento ou otimização de procedimentos e na obtenção de informações químicas através da análise de resultados relevantes (Vogel *et al.*, 2000).

Este tipo de técnica oferece uma poderosa metodologia essencial para o estudo de um sistema experimental e na sua otimização. No estudo da biossorção, a quimiometria pode ser usada na predição e otimização do desempenho do biossorvente na sorção das espécies metálicas (Barros Jr *et al.*, 2002).

Este trabalho teve como objetivo a realização do planejamento experimental a cinética do processo de biossorção do cobre (II) pelos resíduos sólidos orgânicos (RSO) utilizando-se de técnicas quimiométricas para esta finalidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental para realização deste trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento Ambiental do DQ/CCT/UEPB, localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES) na cidade de Campina Grande, PB. O sistema experimental foi constituído de um biorreator de seção circular de fluxo ascendente com volume útil de 3,5 L, construído com tubos de PVC de 100 mm de diâmetro interno (Figura 1). O biorreator foi carregado com resíduos sólidos orgânicos. O biorreator foi operado durante 90 dias, e alimentados por gravidade com a vazão diária de 500 mL de soluções metálica de 50 mg Cu²⁺ L⁻¹.

As medidas do pH ao longo do período de monitoramento do sistema experimental foram obtidas pelo método potenciométrico segundo o APHA (2005) utilizando um pHmetro da marca Tecnal modelo TEC2, com frequência diária.

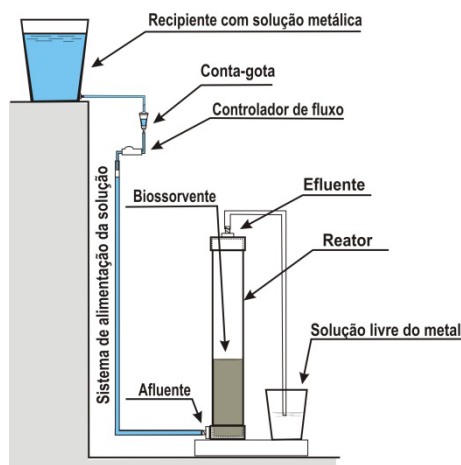


FIGURA 1 – Representação esquemática de um dos biorreator utilizados.

As concentrações afluentes e efluentes dos metais pesados foram determinadas a partir de um espectrofotômetro de UV-Visível Coleman modelo 395D. A concentração do íon cobre (II) em amostras afluentes e efluentes do biorreator utilizando-se da metodologia espectrofotométrica do dietilditiocarbamato com leitura da transmitância a 435 nm (Mendham et al, 2000). As concentrações foram calculados a partir de uma curva padrão (0,0 a 50,0 mg Cu²⁺ L⁻¹) feita com solução estoque de 1000 ppm.

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).

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

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

; 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 adsorbente na mistura reacional (g); V é o volume da mistura reacional (L).

Para o planejamento experimental da biossorção dos metais pesados adotou-se o procedimento de um planejamento fatorial fracionário, 2⁵⁻¹ com resolução IV, que correspondeu a 16 experimentos com repetição para reduzir a incidência de erros cumulativos sobre as variáveis dos experimentos. Estudou-se assim a interação e a influência das variáveis: Tempo de operação (TO), Concentração efluente (CEfl), Percentagem de remoção (%E), pH e capacidade de biossorção (q) em relação a variável resposta a metal biossorvido. A análise do planejamento experimental foi realizada através do pacote computacional MINITAB for Windows, podendo-se obter os modelos matemáticos do processo de biossorção do cobre pelo resíduo sólido orgânico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de TO, CEfl, %E, pH e q foram utilizados para investigar a eficiência da biossorção do íon cobre pela biomassa do RSO, utilizando-se da técnica de planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹. Na Tabela 1 estão apresentados os níveis superiores e inferiores do planejamento experimental aplicado das variáveis estudadas na biossorção do metal pelo substrato.

Tabela 1. Níveis dos fatores aplicados ao planejamento experimental.

Fatores	Nível Superior (+)	Nível Inferior (-)
TO (dias)	1,00	87,00
Cefl (mg Cu ²⁺ L ⁻¹)	6,35	50,00
%E	0,00	87,30
pH	5,40	8,73
q (mg g ⁻¹)	0,01	1,54

Tabela 2. Matriz dos dados experimentais.

Ensaio	TO (dias)	CEfl (mg Cu ²⁺ L ⁻¹)	%E (%)	pH	q (mg Cu ²⁺ g ⁻¹ RSO)
1	1	50,00	0,00	5,38	0,00
2	3	50,00	0,00	5,64	0,00
3	4	35,77	28,45	5,76	0,50
4	11	22,24	55,52	6,57	0,98
5	20	20,72	58,56	7,42	1,03
6	28	17,57	64,85	8,00	1,15
7	31	16,62	66,76	8,17	1,18
8	34	15,75	68,48	8,32	1,21
9	38	14,72	70,57	8,49	1,25
10	49	12,34	75,32	8,72	1,33
11	53	11,60	76,79	8,73	1,36
12	63	9,99	80,02	8,57	1,41
13	69	9,14	81,72	8,35	1,44
14	75	6,35	87,30	8,03	1,54
15	81	7,64	84,72	7,63	1,50
16	87	6,97	86,06	7,12	1,52

Na Tabela 2 está representada a matriz de planejamento dos dados (fatores) coletados durante os ensaios experimentais. Na Tabela 3 está sendo apresentado à análise ANOVA dos dados demonstrando uma similaridade entre os dados encontrados, já que o fator F calculado se apresentou mais de 10 vezes maior que o F crítico. Permitindo assim a utilização da metodologia de superfície de resposta (Figura 2), que segundo Barros Neto *et al.* (1995), uma melhor reprodutibilidade na obtenção do modelo quadrático. O modelo quadrático obtido pela aplicação da superfície de resposta que esta apresentada na Equação 3.

Tabela 3. Análise ANOVA dos dados experimentais.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	39689,27	4	9922,316	27,29188	5,44E-14	2,493696
Dentro dos grupos	27267,22	75	363,5629			
Total	66956,48	79				

$$q = 1,6143 + 0,0022 \cdot TO - 0,0281 \cdot CEfl - 1,0204E-5 \cdot (TO)^2 - 1,2931E-5 \cdot TO \cdot CEfl - 7,1589 \times 10^{-5} \cdot (CEfl)^2 \quad (3)$$

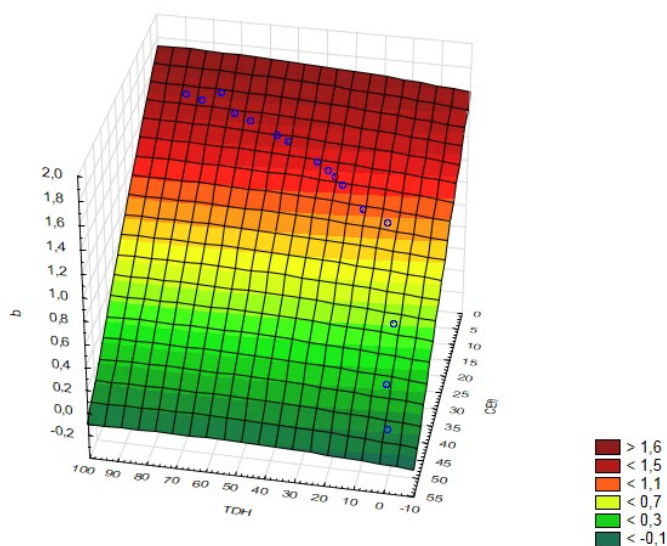


Figura 2 – Superfície de resposta da capacidade de biossorção de metal ($\text{mg Cu}^{2+} \text{g}^{-1} \text{RSO}$) em função do tempo de operação (dias) e do concentração efluente ($\text{mg Cu}^{2+} \text{L}^{-1}$).

Barros Jr *et al.* (2002) obteve os principais efeitos sobre as variáveis que influenciavam no processo de biossorção utilizando-se também de curvas de iso-respostas. Neste caso, o pH também teve influência no processo da assimilação do metal pela biomassa usada por estes autores. Os resultados finais do planejamento mostraram que o processo de biossorção do cádmio pelo *Aspergillus niger* pode ser desenvolvido em condições pré-estabelecidas pelo ajuste quadrático e pela análise das curvas de iso-resposta. Menezes *et al.* (2002), usaram esta mesma metodologia de planejamento, que pode ser usada para descobrir o melhor ajuste que represente o processo de biossorção do cobre por parte da levedura de panificação nas condições experimentais realizado por estes pesquisadores. No entanto, este comportamento não pode ser observado no presente trabalho, precisando observar quais os fatores que não estão propiciando este tipo de comportamento.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O presente estudo demonstrou que a remoção de cobre de soluções aquosas pode ser realizado satisfatoriamente utilizando-se resíduo sólido orgânico;

A cinética de biossorção do metal precisa ser melhor avaliada em trabalhos futuros. Já está influenciando na remoção dos íons metálicos;

A quimiometria pode ser usada na otimização e ajuste dos resultados experimentais da biossorção dos íons metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. 19th ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington, DC, 1134p, 1995.
2. BARROS JÚNIOR, L. M. Aplicação do Planejamento experimental no estudo da biossorção do cádmio por *Aspergillus niger*. In: XIV COBEQ / I CBTERMO, 2002, Natal.
3. BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas. Unicamp. 1995. 300p
4. MENEZES, L. B. C.; ASSIS, L. C. P.; FARIA, L. G. biossorção de cobre em um reator de leito fixo. In: XIV COBEQ / I CBTERMO, 2002, Natal.



5. PADMAVATHY, V.; VASUDEVAN, P.; DHINGRA S. C. Biosorption of nickel (II) ions on Baker's yeast. *Process Biochemistry* 38. 1389-1395p. 2003.
6. PINTO, G. A. S.; LEITE, S. G. F.; CUNHA, C. D.; MESQUITA, L. M. DE S. Aplicação de Microrganismos no Tratamento de Resíduos: A Remoção de Metais Pesados de Efluentes Líquidos. Disponível em: <www.estagio.br/methodus/5/capitulo09.html>. Acesso em 06 dez 2001.
7. SAWYER, C. N.; MCCARTY, P.L; PARKIN, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th ed. McGraw-Hill Book. 658p, 1994.
8. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Vogel Análise química quantitativa*. 6ª ed. LTC. Rio de Janeiro, 462p, 2000.
9. VOLESKY, B. *Biosorption of heavy metals*. McGill University. Montreal, 396p, 1989.