

# REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR BIOFILMES SUPORTADOS EM CARVÃO ACTIVADO

[Teresa Tavares](#)<sup>\*</sup>, Isabel Santos Silva<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Centro de Engenharia Biológica - IBQF, Universidade do Minho, 4700 Braga, Portugal.

E-mail: ttavares@deb.uminho.pt

<sup>\*</sup> Departamento de Química, CQFB, Universidade Nova de Lisboa, 2825 Monte da Caparica, Portugal

Palavras-Chave: Metais Pesados, Carvão Activado, Bioissorção

## INTRODUÇÃO

A introdução de tecnologias limpas na produção industrial, tem provocado uma diminuição nas descargas de substâncias poluentes no meio ambiente. No entanto, tem-se verificado que este problema ainda se mantém nas pequenas e médias indústrias que produzem águas residuais com baixas concentrações de produtos químicos tóxicos, entre os quais se encontram os metais pesados.

Os processos físico-químicos clássicos para remover aqueles elementos de soluções aquosas, tais como a precipitação, oxidação e redução, permuta iónica, filtração, evaporação ou tratamentos electroquímicos, tornam-se demasiado dispendiosos em termos energéticos e/ou em termos de consumo de produtos químicos quando aplicados a soluções metálicas diluídas. Este problema é maior para as pequenas unidades industriais que funcionam com orçamentos apertados, longe dos centros de inovação tecnológica onde são desenvolvidos os processos de redução das emissões poluentes. Apesar daqueles efluentes apresentarem baixas concentrações de substâncias nocivas à vida, poderão ser considerados uma ameaça ambiental à escala local e cumulativa.

Ultimamente, estão a ser desenvolvidas novas tecnologias de remoção de metais pesados, de baixo custo e de fácil implementação, tendo como potenciais utilizadores aqueles pequenos e médios industriais. Pretende-se ainda, que estes sistemas sejam capazes de eliminar outros poluentes, compostos orgânicos, para além dos metais pesados.

## ESTADO DA ARTE

É conhecida a capacidade de alguns microrganismos de concentrarem grandes quantidades de metais pesados de efluentes líquidos (Ross, 1989). Esta propriedade tem sido explorada com o intuito de se desenvolver sistemas para o tratamento de efluentes com metais pesados.

O termo bioissorção é utilizado para descrever a capacidade da biomassa, microrganismos vivos ou mortos e compostos derivados, de concentrar metais e outras substâncias em solução por mecanismos físico-químicos, como sejam a adsorção ou a permuta iónica. Foi, também, estabelecido que o metabolismo das células vivas pode influenciar a bioissorção. Foram descritos os mecanismos de sequestro de metais por parte de bactérias, algas e fungos (White *et al.*, 1995) e tem sido verificado que ainda são necessários mais estudos, sobretudo ao nível do desenvolvimento e teste de aplicações finais.

Como os metais têm um efeito letal sobre os microrganismos, estes devem ser capazes de pôr em prática algum mecanismo que desactive o efeito tóxico daqueles elementos (Novais, 1992). Esses mecanismos permitem diferentes tipos de acumulação metálica: um dentro das células e outro nas camadas superficiais das células. Também a este nível são necessários conhecimentos mais profundos para a avaliação do desempenho de um determinado bioissorvente. Esse desempenho inclui a acumulação do metal pelo sistema e a dessorção a partir do mesmo. Outras propriedades têm de ser consideradas nesta avaliação como sejam a qualidade da biomassa sob o efeito nocivo dos metais, a bioquímica das células em termos da sua interacção com os iões metálicos e a selecção natural dos microrganismos em contacto com a solução metálica. Por seu lado, e para além do sequestro, os metais podem

sofrer transformações em contacto com a biomassa tais como redução, oxidação, metilação ou alquilação. Todos estes aspectos devem ser considerados, em termos de aplicações práticas da bioissorção (White *et al.*, 1995).

O projecto de reactores deverá permitir um contacto óptimo entre a água contaminada e a biomassa. A utilização de biomassa em suspensão tem algumas desvantagens, uma das quais é a separação final do efluente e da biomassa. Tem-se estudado a imobilização em diferentes suportes. O carvão activado granular (GAC) permite fixar outros poluentes, como sejam compostos orgânicos presentes em muitas águas residuais industriais, enquanto o biofilme suportado retém a carga metálica (Scott e O'Reilly, 1991).

Existe já um estudo bastante vasto sobre a remoção de metais pesados usando carvão activado sem biofilme. Tem sido dada particular atenção à adsorção de crómio, devido ao seu efeito xenobiótico, aos seus múltiplos estados de oxidação e, ainda, aos elevados níveis de emissão por indústrias distintas. De facto, a adsorção pode ser considerada um processo de separação eficiente para a remoção de crómio hexavalente (Leyva Ramos *et al.*, 1994), dependendo do pH e da temperatura da solução a tratar. Atingem-se remoções da ordem dos 99%, quando 1 l de uma solução aquosa com 10 mg Cr(VI)/l entra em contacto com 2 g de carvão activado, a pH = 6 e a 25 °C. Foram ainda realizados estudos semelhantes com Cr (III) atingindo-se uma acumulação de 23 mg Cr (III) / g CARVÃO a pH = 5 e a 25°C (Leyva Ramos *et al.*, 1995).

Por outro lado, a remoção e recuperação de metais pesados por bioissorção tem sido mencionada num número bastante extenso de publicações, usando diferentes combinações de metais e bioissorventes. As vantagens concretas da bioissorção em relação aos processos de remoção clássicos foram estabelecidas há alguns anos (Muraleedharan *et al.*, 1991). As mais evidentes são: i) os bioissorventes podem ser produzidos a baixo custo e são reutilizáveis, ii) podem-se atingir elevados valores de acumulação metálica e a libertação dos iões é eficaz e rápida, iii) os bioissorventes demonstram elevada selectividade em relação a metais específicos e iv) quando imobilizados, a separação da solução é eficiente e rápida. Por exemplo, um bioissorvente desenvolvido a partir de biomassa residual, *Streptomyces noursey*, foi avaliado (Mattuschka e Straube, 1993) e foram atingidos valores de acumulação da ordem dos 38.6 mg Ag/g<sub>massa seca</sub> e dos 36.5 mg Pb /g<sub>massa seca</sub>. A optimização da capacidade de retenção pode passar pelo tratamento químico do bioissorvente (XIE *et al.*, 1996) promovendo o encapsulamento em resina polisulfona das culturas de microrganismos excretoras de polissacáridos. Foram obtidos incrementos na capacidade de retenção metálica entre 33 e 155%, recorrendo a tratamentos químicos específicos dos bioissorventes, de fácil implementação.

Foram ainda realizados estudos de bioissorção de metais pesados visando a modelação matemática quer da cinética, quer do equilíbrio termodinâmico do processo. Foi desenvolvido um modelo tipo Langmuir que permite a previsão do equilíbrio atingido durante a bioissorção simultânea de dois metais (Chong e Volesky, 1995). No desenvolvimento destes modelos usaram-se soluções bi-metálicas, concretamente (Cu + Zn), (Cu + Cd) e (Zn + Cd). O modelo de sorção bi-metálica permite a previsão da inibição da bioissorção mono-metálica em consequência da presença do segundo metal. De igual forma, foi desenvolvido um modelo matemático da cinética da bioissorção em biomassa imobilizada (Tsezos e Deutschmann, 1992) de forma a possibilitar a previsão da resposta do sistema a variações nas condições experimentais, nos parâmetros processuais e nas propriedades do bioissorvente. Concluiu-se que o modelo depende essencialmente da dimensão característica da partícula, da concentração inicial de soluto, da capacidade máxima de acumulação e dos coeficientes de transporte de massa.

## TECNOLOGIAS ESTABELECIDAS

Diferentes esforços têm vindo a ser realizados no sentido de se investigar e desenvolver biorreactores onde possa ser realizada a bioissorção, visando a aplicação prática dos conhecimentos acumulados nesta área específica de processos de separação. Novamente,

o crómio é objecto de estudos específicos devido à sua importância na produção industrial. Desenvolveu-se um biorreactor para tratamento simultâneo de cromatos e compostos orgânicos altamente poluentes (Fujie *et al.*, 1994), por recurso a uma cultura bacteriana redutora do crómio sendo a taxa de redução do cromato atingida de 10-60 g cromato/m<sup>3</sup>.h.

Entre os possíveis bioissorventes, os fungos têm sido objecto de múltiplos trabalhos de investigação, já que a bioissorção em fungos é muito eficaz mesmo comparada com a sorção em resinas comerciais de permuta iónica, em carvão activado ou em óxidos metálicos (Kapoor e Viraraghavan, 1995). De facto, um exemplo bem sucedido é a bioissorção de urânio e tório em *Rhizopus arrhizus*, associado a partículas poliméricas. Estas bio-partículas mantêm a sua capacidade de acumulação metálica no máximo (50 mg U/g BIOISSORVENTE), após vários ciclos de bioissorção-dessorção, e conseguem a remoção completa do metal a partir de soluções diluídas, < 300 mg/l, (Tsezos e Deutschmann, 1990).

Outro sistema bastante eficiente de bioissorção é o BIO-FIX, cujo bioissorvente consiste em cianobactérias, algas, leveduras e plantas com gomas de guar e xantano, imobilizadas em polissulfona. Este sistema revela elevada selectividade, valores de acumulação metálica superiores aos conseguidos em permuta iónica e pode ser utilizado em mais de 120 ciclos de sorção-dessorção (Gadd e White, 1993).

Uma matrix de sílica, usada como suporte de biomassa constituída por algas, é o sistema de base de outro processo comercializado de bioissorção, o AlgaSorb<sup>TM</sup>, que tem demonstrado ser altamente eficiente durante mais de ano e meio de funcionamento regular. Outras tecnologias de uso corrente incluem reactores de discos rotativos, reactores de leito fluidizado, biorreactores de lamas ou mesmo pântanos artificiais (Gadd e White, 1993).

## ESTUDOS LABORATORIAIS

Com o intuito de se avaliar a eficiência do processo e as reais possibilidades de aplicação, assim como de se desenvolver um sistema de bioissorção de baixo custo e de fácil implementação e manutenção, foram realizados estudos de bioissorção de soluções metálicas diluídas, < 100 mg/l, em mini-colunas de leito expandido de carvão activado granular usado como suporte de um biofilme bacteriano.

Após um elaborado processo de selecção, optou-se por um biofilme de *Arthrobacter viscosus*, pois tinha maior produção de exopolissacáridos permitindo maior retenção dos iões metálicos e, por outro lado, uma melhor fixação ao suporte. Estudou-se a remoção de Cr e de Cd. Avaliou-se o efeito de distintos parâmetros na eficiência do processo como sejam a especiação do metal, o pH original da solução, a presença de compostos como sejam a lactose, o ácido acético ou EDTA e a granulometria do suporte. Verificou-se, que o crómio hexavalente pode acumular no bioissorvente até valores da ordem dos 58.8 mg/g CARVÃO, acumulação máxima atingida a um pH de 2.6 e um diâmetro médio dos grânulos do suporte de 1.5 mm. Verificou-se ainda, que a presença de outros compostos não afectava a eficiência do processo, mas que a presença de outro sorbato poderia afectar a bioissorção do crómio.

O recurso a um biofilme metabolicamente inactivo, eventualmente de manutenção mais fácil e menos dispendiosa, permitiu verificar que embora a acumulação atingida seja menor, da ordem dos 20 mg Cr/g CARVÃO, permite, no entanto, um maior número de ciclos de formação do biofilme/ remoção do metal/ tratamento térmico para fixação da matrix. Modelou-se a cinética do processo e ajustaram-se, com sucesso, as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich ao equilíbrio do sistema.

## CONCLUSÕES

Os estudos preliminares já realizados apontam para a forte potencialidade de utilização industrial do sistema de bioissorção aqui descrito, composto por um biofilme bacteriano, metabolicamente activo ou não, suportado em carvão activado. O seu nicho de utilização corresponde ao tratamento de soluções metálicas diluídas, na presença de compostos orgânicos. Estes poderão ser fixados pelo carvão, enquanto o biofilme remove os metais pesados. Um tratamento térmico aplicado ao sorvente, após a sua utilização, permite a

reutilização do mesmo em biossorção ou em remoção de compostos orgânicos da fase gasosa por acção catalítica do metal retido pela biomassa. Trata-se de um sistema de baixo custo, robusto, selectivo e, segundo os resultados preliminares promissores, será bastante atractivo para os industriais emissores de efluentes líquidos com metais pesados diluídos.

## REFERÊNCIAS

- Chong, K. H., Volesky, B. (1995). Description of Two-Metal Biosorption Equilibria by Langmuir-Type Models. *Biotechnology and Bioengineering*, **47**, 451-460.
- Fujie, K., Tsuchida, T., Urano, K. e Ohtake H. (1994). Development of a Bioreactor System for the Treatment of Chromate Wastewater Using *Enterobacter Cloacae* HO1. *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 3, 235-243.
- Gadd, G. M., White, C. (1993). Microbial Treatment of Metal Pollution - A Working Biotechnology? *Trends Biotechnol.*, **11**, 353-359.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. (1995). Fungal Biosorption - An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review. *Bioresource Technology*, **53**, 195-206.
- Leyva Ramos, R., Juarez Martinez, A. e Guerrero Coronado, R. M. (1994). Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on Activated Carbon. *Wat. Sci. Tech.*, **9**, 191-197.
- Leyva Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero Coronado, R. M., Mendoza-Barron, J. (1995). Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **62**, 64-67.
- Mattuschka, B. e Straube, G. (1993). Biosorption of Metals by a Waste Biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **58**, 57-63.
- Muraleedharan, T. R., Ivengar, L. e Venkobachar, C. (1991). Biosorption: An Attractive Alternative for Metal Removal and Recovery. *Current Science*, **61**, 6, 379-385.
- Novais, J. M. (1992). Biological Removal of Metals from Industrial Effluents. In: Profiles on Biotechnology, eds. T. G. Villa and J. Abalde, Servicio de Publicacions Universidade de Santiago, pp. 367-375.
- Ross, I. S. (1989). The Use of Micro-Organisms for the Removal and Recovery of Heavy Metals from Aqueous Effluents. In: *Resources and Applications in Biotechnology: The New Wave*, ed. Rod Greenshields. Stockton Press, pp. 100-109.
- Scott, A., O'Reilly, A. (1991). Catalytic Metal Ion Fixation onto Activated Carbon Surface Through Microbial Biosorption. In: *Mineral Bioprocessing*, eds R. W. Smith and Manoranjan Misra, The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 263-273.
- Tsezos, M. e Deutschmann, A.A. (1990). An Investigation of Engineering Parameters for the use of Immobilized Biomass Particles in Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **48**, 29-39.
- Tsezos, M. e Deutschmann, A. A. (1992). The Use of a Mathematical Model for the Study of the Important Parameters in Immobilized Biomass Biosorption. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **53**, 1-12.
- White, C., Wilkinson, S. C., Gadd, G. M. (1995). The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 17-40.
- Xie, J. Z., Chang, H. L., Kilbane II, J. J. (1996). Removal and Recovery of Metal Ions from Wastewater Using Biosorbents and Chemically Modified Biosorbents. *Bioresource Technology*, **57**, 127-136.

## AGRADECIMENTOS

Teresa Tavares agradece o apoio financeiro dispensado pelo Instituto de Biotecnologia e Química Fina (IBQF).