



REMOÇÃO DE Mn(II) CONTIDO EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR BIOSSORÇÃO UTILIZANDO UMA CEPA HIDROFÓBICA¹

Mauricio Leonardo Torem²

Mariana Soares Knust³

Victor Costa⁴

Iranildes D. Santos⁵

Resumo

Metais pesados contidos em efluentes industriais são fontes de grande potencial de degradação ambiental, uma vez que eles produzem alterações físico-químicas na qualidade da água. Estas alterações têm um impacto direto na mortalidade da flora e fauna afetando indiretamente a saúde dos seres humanos. Este trabalho refere-se ao estudo da remoção de manganês (II) por bioissorção. Para este estudo, foram realizados ensaios para determinar a capacidade de remoção de Mn(II) em função do pH, concentração do metal, concentração de biomassa, da temperatura e do tempo de contato. Os ensaios de bioissorção mostraram que, após 4 h de contato do metal com 5 g.L⁻¹ de *R. Opacus* foram removidos 58% do Mn(II) da solução.

Palavras-chave: Manganês; Efluentes líquidos; Bioissorção.

REMOVAL OF Mn(II) CONTAINED IN AQUEOUS SOLUTIONS BY USING A HIDROFOBIC STRAIN

Abstract

Heavy metals contained in industrial effluents are sources of great potential environmental degradation, since their presence produce physicochemical alterations harming in the quality of the water. These alterations have a direct impact in the mortality of the flora and fauna affecting indirectly the human health. This work refers to the study of manganese (II) removal by biosorption. For this study, trials were conducted to determine the ability to remove as influenced by pH, metal concentration, biomass concentration, temperature and contact time. Regarding the results of the biosorption of manganese (II) were obtained removals of approximately 58%.

Key words: Manganese; Effluents; Biosorption.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PUC-Rio.

³ Graduando em Engenharia Ambiental, PUC-Rio.

⁴ Graduando em Engenharia Ambiental, PUC-Rio.

⁵ Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PUC-Rio.



1 INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados em efluentes originados de diversas atividades industriais causa sérios problemas ambientais devido à sua facilidade em se acumular na fauna e flora atingindo a saúde humana.^(1,2) Os efeitos nocivos dos metais pesados no ecossistema variam muito. Conseqüentemente, a preocupação ambiental tem aumentado nos últimos anos através do estabelecimento de normas cada vez mais rígidas com relação à concentração de íons metálicos lançada no meio ambiente.⁽³⁾ Neste contexto, surge a necessidade de estudos visando o uso de tecnologias eficientes e de baixo custo operacional e ambiental para a remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais. Tradicionalmente, este tipo de tratamento é realizado por meio de processos físico-químicos, tais como adsorção, precipitação, coagulação, redução, ultrafiltração, eletrodialise, osmose reversa etc.^(4,5) Contudo, alguns destes processos apresentam alto custo operacional, tais como a ultrafiltração e a osmose reversa.⁽⁶⁾ Dentre os métodos citados, a adsorção é o método mais utilizado para remoção de íons metálicos contidos em efluentes devido à sua facilidade operacional. Neste processo, o carvão ativado é um dos adsorventes mais usados devido à sua grande área superficial e capacidade em adsorver metais. Entretanto, ele apresenta como desvantagem, o elevado custo e a necessidade de regeneração contínua.⁽⁵⁾

Diante da busca por tecnologias “limpas” e de baixo custo operacional para o tratamento de efluentes, nas últimas duas décadas, têm sido testados diversos tipos de materiais biossorventes. Dentre eles, células microbianas mortas, tecidos vegetais como cascas de coco, nozes (atualmente sendo testadas pelas indústrias petrolíferas para o tratamento de águas) e sementes, materiais facilmente encontrados em rejeitos da agricultura.^(5,7-10)

O processo de biossorção ocorre através de reações físico-químicas, entre o metal e os diversos grupamentos químicos presentes na superfície celular da biomassa.⁽¹¹⁾ A presença destes grupamentos livres, apresentando cargas negativas confere um caráter aniônico à superfície celular, resultando assim na atração eletrostáticas de cátions metálicos. Em alguns casos ocorrem ainda, formação de complexos entre os cátions metálicos e os diferentes grupos funcionais (OH^- , HPO_4^{2-} , R-COO^- , C=O , R-S^- , $-\text{SH}$, NH_2^-) presentes na biomassa.^(12,13)

Chen *et al.*⁽⁵⁾ utilizaram *Cinnamomum camphora* como biossorvente para remoção de Cu (II) de soluções aquosas. Após 1 h de adsorção em pH 4 a 333,20 K; a capacidade máxima de adsorção foi de 17,870 mg.g^{-1} . Os autores mostraram ainda que, o biossorvente foi reutilizado por cinco ciclos de adsorção/dessorção sem perda de eficiência através da dessorção do Cu(II) com 0,1 mol.L^{-1} de HCl.

Seguindo o contexto apresentado, o presente trabalho teve como objetivo investigar a remoção de Mn(II) por biossorção usando *Rhodococcus Opacus* (*R. Opacus*) visando futura aplicação para o tratamento de efluentes industriais, principalmente da indústria mineral. Para tal, foi investigada a influência de fatores (pH, concentração de biomassa e de Mn(II), temperatura e tempo de contato) considerados de grande importância em processos de adsorção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizada cepa hidrofóbica de *R. Opacus* fornecida pela Fundação Tropical André Tosello (Campinas/SP). A bactéria foi subcultivada em meio sólido usando YMA como meio de cultura. A solução de YMA foi preparada a partir de

3,0 g.L⁻¹ de extrato de levedura, 3,0 g.L⁻¹ de extrato de malta, 5,0 g.L⁻¹ de peptona bacteriológica, 10 g.L⁻¹ de glicose, 2 g.L⁻¹ de CaCO₃ e 20 g.L⁻¹ de agar-agar. O pH do meio foi ajustado em 7,2 e, em seguida foi esterilizado em autoclave com 1 atm por 20 min. O subcultivo da bactéria em meio sólido foi realizado durante 48 h.

O crescimento do *R. opacus* em meio líquido (meio sólido sem adição de agar-agar) para obtenção da biomassa, utilizada nos experimentos, foi obtido em erlenmeyer com capacidade para 500 ml. Os frascos foram mantidos em incubadora a uma velocidade de 150 rpm a 28°C por 24 horas. Ao final do crescimento, cultura foi centrifugada a uma velocidade de 2000 rpm por 12 minutos e o material sólido obtido (conforme apresenta a Figura 1) foi lavado com água deionizada e suspenso em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Em seguida, o material foi esterilizado em autoclave a 1 atm por 20 min e mantido sob refrigeração. A quantificação celular foi determinada por peso seco.

As soluções de Mn(II) foram preparadas a partir da solução estoque de 1000 mg.L⁻¹ de MnO₂. A concentração de Mn(II) e de biomassa (*R. Opacus*), utilizadas nos experimentos variou entre 0 e 300 mg.L⁻¹ e 0,5 a 5 g.L⁻¹, respectivamente. Água deionizada foi utilizada no preparo de todas as soluções e o ajuste do pH das soluções foi realizado através da adição de 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH ou 0,1 mol.L⁻¹ de HCl.

A análise química foi realizada por espectrometria de absorção atômica, modelo 1100B da Perkin Elmer, do Laboratório de Análise Química do Departamento de Química da PUC-Rio e a percentagem de Mn(II) removida da solução foi calculada usando a equação 1

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

C_i e C_e (mg.L⁻¹) são a concentração inicial e de equilíbrio, respectivamente.

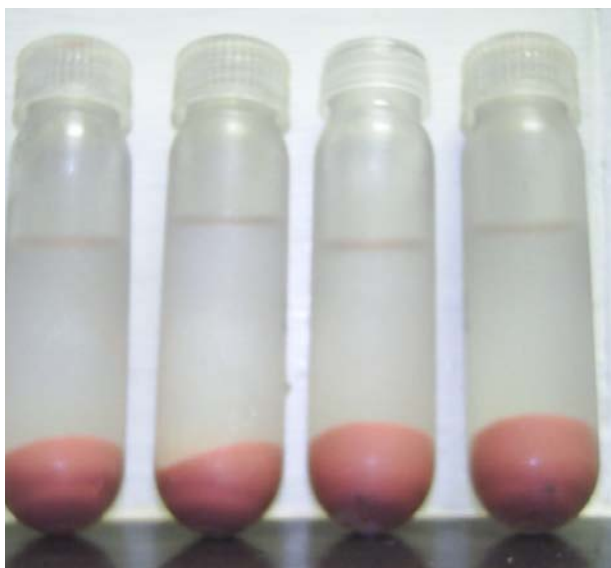


Figura 1. *R. Opacus* em meio aquoso após centrifugação a 2000 rpm por 12 min.

3 RESULTADOS

A influência da concentração de biomassa no percentual de Mn(II) removido da solução é apresentada na Figura 2. Observa-se que a remoção de Mn(II) aumentou

com o aumento da concentração de biomassa. Após 4 h de adsorção a 150 rpm, foi removido 58% de Mn(II) da solução usando 5 g.L⁻¹ de *R. Opacus*.

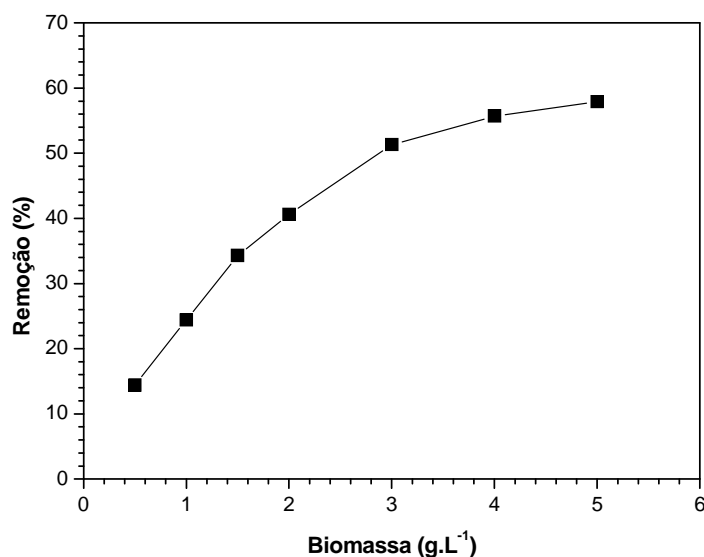


Figura 2. Influência da concentração de biomassa na porcentagem de Mn(II) removida da solução. Concentração inicial de Mn(II): 9 mg.L⁻¹, velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 4 h, temperatura: 25°C.

A Figura 3 mostra o efeito da temperatura na remoção de Mn(II) usando *R. Opacus* como adsorvente. Verifica-se que, a remoção de Mn(II) aumentou significativamente quando a temperatura foi aumentada de 25 para 35°C. Ainda na Figura 3, nota-se que, o aumento da temperatura de 35 para 45°C não alterou significativamente o aumento da porcentagem de Mn(II) removida da solução.

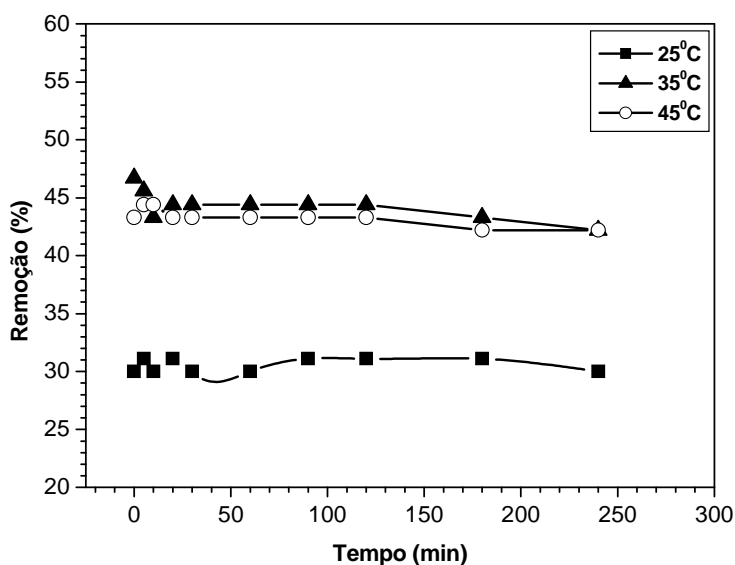


Figura 3. Efeito da temperatura na biossorção de Mn(II) por *R. Opacus*. Concentração inicial de Mn(II): 9 mg.L⁻¹; concentração de *R. Opacus*: 2,0 g.L⁻¹, velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contacto: 4 h, pH_{inicial}: 5,90.

A porcentagem de Mn(II) removida da solução em função da concentração de Mn(II) usando 2,0 g.L⁻¹ de *R. Opacus* em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 4. Observa-se que a remoção de Mn(II) diminuiu com o aumento da



concentração do metal, independentemente da temperatura utilizada. Maior remoção foi obtida a 25^oC e os melhores resultados foram obtidos na presença de concentrações de Mn(II) inferiores a 50 mg.L⁻¹.

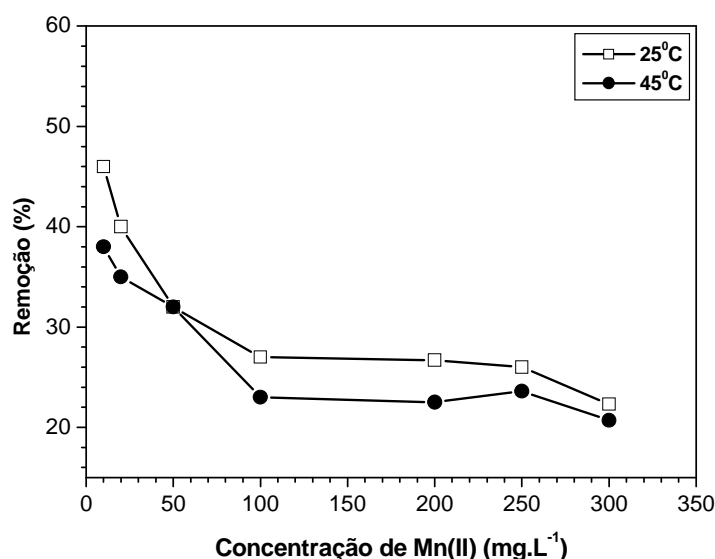


Figura 4. Efeito da concentração do metal na bioissorção de Mn (II) por *R. Opacus* em diferentes temperaturas. Concentração inicial de Mn(II): 9,40 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 2,0 g.L⁻¹, velocidade de agitação: 150 rpm, tempo de contato: 4 h, pH_{inicial}: 5,9.

A influência do pH na bioissorção de Mn(II) por *R. Opacus* é apresentada na Figura 5. Observa-se que a percentagem do metal removida da solução aumentou com o aumento do pH. Verifica-se ainda pela figura, que, para valores de pH superiores a 6, os resultados mostram uma tendência de redução da percentagem de Mn(II) removida da solução.

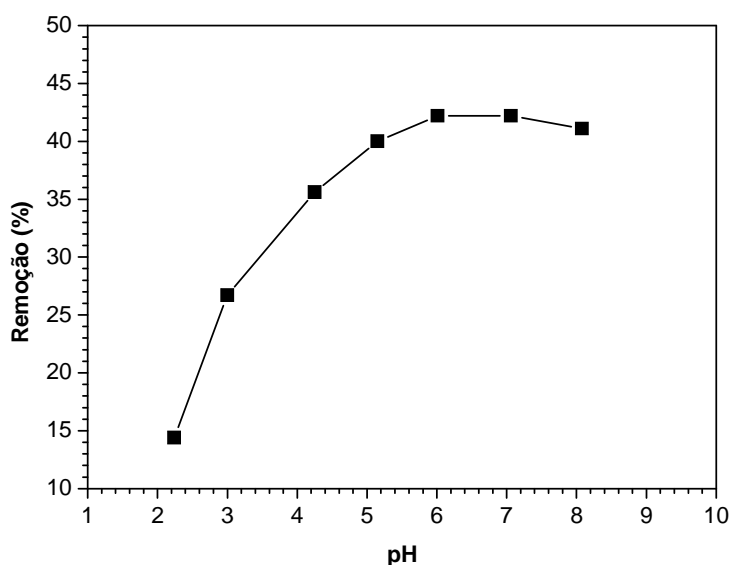


Figura 5. Efeito do pH na bioissorção de Mn (II) por *R. Opacus*. Concentração inicial de Mn(II): 9,40 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 2,0 g.L⁻¹, velocidade de agitação: 150 rpm, tempo de contato: 4 h, temperatura: 25^oC.

A Figura 6 mostra o efeito do pH na percentagem de Mn(II) removida da solução aquosa após 4 h de contato usando diferentes concentrações de *R. Opacus*. Observa-se que maiores percentagens de remoção foram obtidas na faixa de pH

entre 5 e 8, independente da concentração de *R. Opacus* utilizadas. Verifica-se ainda que, a remoção de Mn(II) aumentou com o aumento da concentração de biomassa. Após 4h de contato em pH 6, o percentual de remoção aumentou de 42 para 49% quando a concentração de biomassa aumentou de 2 para 3 g.L⁻¹, respectivamente.

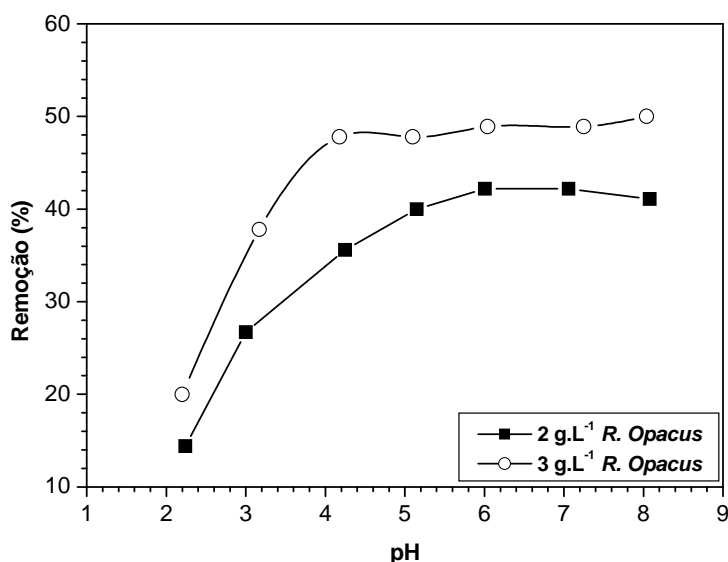


Figura 6. Efeito do pH na bioadsorção de Mn(II) por *R. Opacus* usando diferentes concentração de *R. Opacus*. Concentração inicial de Mn(II): 9 mg.L⁻¹, velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 4 h, temperatura: 25°C, pH_{inicial}: 5,90 e 6,09 para 2,0 e 3,0 g.L⁻¹ de *R. Opacus*, respectivamente.

4 DISCUSSÃO

O aumento da remoção de Mn(II) com o aumento da concentração de biomassa, observado na Figura 2 se deve ao aumento da área superficial e a disponibilidade de sítios ativos para adsorção de Mn(II).⁽¹⁴⁾

O comportamento observado na Figura 3 indica que existe uma faixa de temperatura adequada para remoção de Mn(II) por *R. Opacus*. No caso em estudo, foi observado que acima de 35°C ocorreu uma leve redução do percentual de remoção que pode estar relacionado à possibilidade de dessorção do Mn(II) a 45°C.

A Figura 4 mostrou que, a percentagem de remoção de Mn(II) diminuiu com o aumento da concentração do metal e da temperatura. A redução da remoção foi maior quando a temperatura foi aumentada de 25 para 45°C. Provavelmente, este comportamento pode estar associado aos mecanismos de dessorção e de saturação dos sítios ativos, presentes no *R. Opacus* com o aumento da concentração de Mn(II) em solução.

A Figura 5 mostrou que a remoção de Mn(II) aumentou com o aumento do pH da solução. Isto se deve ao fato de que em pH ácido, a adsorção do Mn(II) com o *R. Opacus* ocorre através da interação eletrostática entre a carga positiva do metal e as cargas negativas do *R. Opacus*, que possui grupamentos -COO⁻ em sua estrutura. Por outro lado, a adsorção do Mn(II) pelo *R. Opacus* em valores de pH levemente alcalino se deve ao comportamento do metal nesse meio, que se comporta como ácido fraco (Me(OH)⁺) favorecendo a adsorção e, conseqüentemente, a remoção do metal da solução.^(14,15) A dependência do pH na adsorção de Mn(II) pela biomassa pode ser, também, justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas.^(16,17) O comportamento observado na

Figura 6, com relação à concentração de biomassa é devido ao aumento da área superficial e da disponibilidade de sítios ativos para adsorção do Mn(II), conforme discutido na Figura 2.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o microrganismo *R. Opacus* pode ser empregado como bioissorvente para remoção de Mn(II), assim como para outros íons metálicos. Ficou evidenciado que é necessário controlar as variáveis para garantir a eficiência do processo. Após 4 h de bioissorção a 150 rpm e a 25^oC usando 5 g.L⁻¹ de *R. Opacus*, 58% de Mn(II) foi removido da solução, indicando que é possível tratar soluções diluídas de Mn(II) e enquadrá-las dentro das normas ambientais para descarte.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 HAYASHI, A. M., “Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioissorção em algas marinhas”, Tese de D.Sc., Unicamp, Campinas/São Paulo, Brasil, 2001.
- 2 BHATNAGAR, A., MINOCHA, A., SILLANPÄÄ, M., “Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 48, pp. 181-186, 2010.
- 3 GADD, G. M. e WHITE, C. Microbial treatment of metal pollution – a working biotechnology. *Tibtech*, v.11, p. 353-359, 1993.
- 4 KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewater: a review. *Biores. Technol.*, v. 53, p. 195-206, 1995.
- 5 CHEN, H., DAI, G., ZHAO, J., ZHONG, A., WU, J., YAN, H., Removal of copper(II) ions by a biosorbent *Cinnamomum camphora* leaves powder, *Journal of Hazardous Materials*, article in press, 2009.
- 6 SEKHAR, K. C. *et al.*, Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Mineral Processing*, 53, p. 107-120, 1998.
- 7 WASE, J., Forster, C. *Biosorbents for Metal Ions*. Taylor & Francis Ltd., 1997.
- 8 HOCKERTZ, S., SCHMID, J., AULING, G., A specific transport system for manganese in the filamentous fungus *aspergillus niger.*, *Journal of general microbiology*, v. 133, pp.3513-3519, 1987.
- 9 BLACKWELL, K.J., TOBIN, J.M., AVERY, S.V., Manganese toxicity towards *saccharomyces cerevisiae*: dependence on intracellular and extracellular magnesium concentrations, *Applied microbiology and biotechnology*, v. 49, pp. 751-757, 1998.
- 10 SOUZA, J.I., SCHOENLEIN-CRUSIUS, I.H., PIRES-ZOTTARELLI, C.L.A., SCHOENLEIN, N.C., Bioissorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes), *Acta botanica brasílica*, v. 22, n. 1, 2008.
- 11 VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p. 235-251, 1995. WASE, J., Forster, C., *Biosorbents for Metal Ions*. Taylor & Francis Ltd., 1997.
- 12 GOMES, N.C.M., MENDONÇA-HAGLER, L.C.S.; SAVAJDIS, I. Metal biorremediation by Microorganisms, *Revista de Microbiologia*, v. 29, p. 359-371, 1998.
- 13 VOLESKY, B., Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. In: Volesky, B. (Ed.) *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Inc: Boca Raton, FL, pp. 7-44, 1990.

- 14 BUENO, B.Y.M., TOREM, M.L., MOLINA, F., DE MESQUITA, L.M.S., Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies, *Minerals Engineering*, v. 21, pp. 65-75, 2008.
- 15 VÁSQUEZ, T.G.P., BOTERO, A.E.C., DE MESQUITA, L.M.S., TOREM, M.L., Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain, *Minerals Engineering*, v. 20, pp. 939-944, 2007.
- 16 YALÇINKAYA, Y., SOYSAL, I., DENIZLI, A., ARICA, M.Y., BEKTA, S., GENÇ, O. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *trametes versicolor*., *Hydrometallurgy*, v.63, pp. 31-40, 2002.
- 17 EVANS, J.R. DAVIDS, W.G., MACRAE, J.D., AMIRBAHMAN, A. Kinetics of cadmium uptake by *chitosan*-based crab shells., *Water research*, v. 36, pp. 3219-3226, 2002.