



BRIÓFITAS AQUÁTICAS NA BIOSSORÇÃO DE IÕES METÁLICOS NUMA COLUNA DE ENCHIMENTO

**RAMIRO JOSÉ ESPINHEIRA MARTINS
CARMINDA MARIA MENDES FARIA
LIBÂNIA GABRIELA DE OLIVEIRA ALVES**

**BRIÓFITAS AQUÁTICAS NA BIOSSORÇÃO DE IÕES
METÁLICOS NUMA COLUNA DE ENCHIMENTO**



Ramiro José Espinheira Martins

(Professor Adjunto no Departamento de Tecnologia Química e Biológica - ESTIG do
Instituto Politécnico de Bragança, PT)

Carminda Maria Mendes Faria

(licenciada em Engenharia Química, ESTIG, Instituto Politécnico de Bragança, PT)

Libânia Gabriela de Oliveira Alves

(licenciada em Engenharia Química, ESTIG, Instituto Politécnico de Bragança, PT)

**BRIÓFITAS AQUÁTICAS NA BIOSSORÇÃO DE IÕES
METÁLICOS NUMA COLUNA DE ENCHIMENTO**

1ª Edição

Quipá Editora
2021

Copyright © dos autores. Todos os direitos reservados.

O conteúdo desta obra, os dados apresentados, bem como sua revisão ortográfica e gramatical são de responsabilidade de seus autores, detentores de todos os Direitos Autorais.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M386 Martins, Ramiro José Espinheira
Briófitas aquáticas na biossorção de iões metálicos numa
coluna de enchimento / Ramiro José Espinheira Martins,
Carmina Maria Mendes Faria, Libânia Gabriela de
Oliveira Alves. — Iguatu, CE : Quipá Editora, 2021.

47 p. : il.

ISBN 978-65-89973-42-3

1. Briófitas. 2. Iões metálicos. 3. Engenharia Química. I.
Faria, Carmina Maria Mendes. II. Alves, Libânia
Gabriela de Oliveira. III. Título.

CDD 660

Obra publicada pela Quipá Editora em outubro de 2021.

www.quipaeditora.com.br
[@quipaeditora](https://www.instagram.com/quipaeditora)

APRESENTAÇÃO

O presente estudo foi desenvolvido com o objectivo de analisar a remoção de um metal tóxico (chumbo) por briófitas aquáticas.

A capacidade de remoção de chumbo e posterior libertação usando um musgo aquático - *Fontinalis antipyretica* – foi estudada experimentalmente em laboratório utilizando duas colunas de enchimento.

Foram realizadas experiências com soluções de metal simples a fim de estudar o efeito de parâmetros como a quantidade de bioissorvente, o caudal de alimentação à coluna, a concentração da solução de metal e o pH inicial da solução aquosa. Foram obtidos perfis de “breakthrough” no estudo dos diferentes parâmetros.

Para as experiências realizadas constatou-se que a capacidade de acumulação do bioissorvente diminui com o aumento da concentração da solução de chumbo e do caudal, enquanto que um aumento do pH e da altura do enchimento conduz a resultados contrários.

O material utilizado foi regenerado usando uma solução de ácido nítrico 0,1 M após saturação do mesmo em estudos de adsorção. É importante regenerar o bioissorvente para recuperar os iões metálicos, caso o seu valor comercial o justifique, assim como para a sua reutilização em processos de bioissorção consecutivos.

O modelo de *Thomas* linearizado e não linearizado, foi ajustado aos dados experimentais, com a finalidade de se obterem os parâmetros k (constante de velocidade de *Thomas*) e q_0 (capacidade máxima do soluto na fase sólida), tendo sido obtidos resultados satisfatórios.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

Introdução.....09

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos.....22

2.1. Biomassa.....22

2.2. Soluções.....23

2.3. Instalação experimental.....24

2.4. Procedimento experimental.....25

CAPÍTULO 3

Resultados e discussão.....28

3.1. Efeito da concentração no historial da adsorção à saída das colunas 1 e 2.....28

3.2. Efeito do caudal no historial da adsorção à saída das colunas 1 e 2.....30

3.3. Efeito do pH no historial da adsorção à saída da coluna 2.....32

3.4. Efeito da altura do enchimento no historial da adsorção à saída da coluna 1.....34

3.5. Comparação entre as duas colunas utilizadas.....37

3.6. Efeito da concentração e do caudal de HNO_3 na regeneração do biossorvente.....38

3.7. Efeito da concentração no historial da adsorção pelo carvão activado à saída da coluna 1.....	40
--	----

CAPÍTULO 4

Conclusão.....	42
-----------------------	-----------

Referências bibliográficas.....	44
--	-----------

NOMENCLATURA

Abs – Absorvância

C – Concentração de soluto na fase líquida (mg.L^{-1})

C_0 – Concentração inicial de soluto na fase líquida (mg.L^{-1})

k – constante de velocidade de Thomas ($\text{mL.min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Q – Caudal volumétrico (mL.min^{-1})

q_0 – capacidade máxima do soluto na fase sólida (mg.g^{-1})

t – tempo (min)

V – volume tratado (mL)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A principal fonte de contaminação e a ameaça da poluição por metais pesados para as formas de vida é invariavelmente o resultado de actividades antropogénicas, tais como a exploração e processamento de minérios, indústrias de galvanização, produção de tintas e têxteis e deposição de esgotos e entulhos de dragagens.

A contaminação por metais pesados é então uma das mais preocupantes, uma vez que os metais pesados não se degradam. Uma vez lançados nos cursos de água permanecem no ambiente durante centenas de anos afectando a flora, as correntes de água e os animais.

Nos últimos anos tem-se registado um aumento do uso de substâncias químicas contendo metais na indústria, o que se traduziu em quantidades consideráveis de efluentes com elevados teores de metais pesados, o que causa diversos problemas ambientais [Sanchez A. *et al.*, 1999]. Por exemplo, o chumbo, metal estudado neste trabalho, apresenta uma grande aplicabilidade num diversificado universo de indústrias, tais como a produção de baterias, pigmentos, vidros, combustíveis, tintas, fundição, materiais fotográficos, fósforos, explosivos e materiais de revestimento. A indústria de baterias é a maior consumidora de chumbo, sendo que há poucos anos a indústria de petróleo tinha também um grande peso com a produção de aditivos para gasolina. Haas e Miller (1972) num estudo realizado em oito indústrias de produção de baterias concluíram

que a perda de chumbo por bateria produzida era de 4,54 a 6,81 mg, e que a água utilizada variava entre 11 a 0,35 m³/bateria. Na tabela 1 apresenta-se um resumo de algumas indústrias geradoras de efluentes com elevada contaminação por chumbo.

A remoção e recuperação de metais pesados tóxicos em águas residuais é então de grande importância do ponto de vista ambiental e industrial [Aksu Z. *et al.*, 1998]. Metais pesados como o zinco, cádmio, chumbo e cromo, muitas vezes presentes nos efluentes industriais, são perigosos para os ecossistemas aquáticos e põem em risco a saúde humana. Inúmeras pesquisas têm detectado uma frequência anormal de neoplasias em peixes nas regiões industrializadas. Estudos efectuados em plantas e animais selvagens de ambientes contaminados por despejos perigosos ou efluentes industriais proporcionam evidência adicional dos efeitos genotóxicos. Foi verificado também um aumento estatisticamente significativo de mutações cromossômicas em plantas colhidas ao longo de um rio contaminado, quando comparadas com plantas que cresceram em região não contaminada. Outros estudos realizados com peixes de águas doce e salgada têm mostrado alta incidência de neoplasias em espécies colhidas em efluentes poluídos por despejos industriais.

Tabela 1 Teor de chumbo em águas residuais de diferentes tipos de indústrias.

Tipo de indústria	Concentração Pb (mg.L ⁻¹)
Produção de baterias	40,4-319,4
Produção de vidro	0,43-100

Produção de pigmentos	1-200
Drenagem de minas	1,6-4,5
Tingimento têxtil	8,4
Produção de borracha banhada em chumbo	63
Produção de aço	0,47-1,39
Revestimentos	2-140
Produção de tetraetil de chumbo orgânico	126,7-144,8
Produção de tetraetil de chumbo inorgânico	66,1-84,9
Produção de revestimentos de anéis	94,6
Produção de tintas	1,1-10

Além dos efeitos tóxicos e nocivos aos organismos que vivem na água, os metais pesados também se acumulam ao longo da cadeia alimentar e em última instância podem afectar a existência humana. Por exemplo, o chumbo é prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso em geral; afecta o sangue, os rins e os sistemas digestivo e reprodutor; eleva a pressão arterial e é também um agente teratogênico (acarreta mutação genética). Quanto ao cádmio, este é um agente cancerígeno, teratogênico e pode causar danos no sistema reprodutivo. O crómio, por sua vez, é responsável por dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, cancro do pulmão e perfuração do septo nasal. O zinco provoca sensações de paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náuseas e vômitos.

Assim, face às inúmeras incidências negativas dos metais pesados sobre as plantas, os animais e o homem, e numa perspectiva de protecção ambiental existe legislação que regulamenta as descargas de águas residuais. Na Tabela 2 encontram-se referidos alguns valores limite de emissão (VLE) ,

impostos pela legislação, Dec. Lei 236/98 - Anexo XVII, na descarga de águas residuais.

Tabela 2 Limites impostos pela legislação na descarga de águas residuais.

Metal	VLE (mg.L ⁻¹)
Pb (II)	1,0
Cd (II)	0,2
Cr (VI)	0,1
Hg (II)	0,05
Cu (II)	1,0
Ni (II)	2,0

O Dec. Lei 236/98 fixa as características mínimas de qualidade a que deve obedecer uma água em função do seu tipo de utilização. Os valores definidos para os parâmetros de qualidade representam limites para além dos quais os riscos para a saúde ou para o ambiente são inaceitáveis. Na Tabela 3 encontram-se referidos alguns valores impostos pela legislação, Dec. Lei 236/98 - Anexo VI, em termos de qualidade da água de consumo.

Tabela 3 Valores impostos pela legislação para a concentração de metais pesados nas águas de consumo.

Metal	VMA* (µg.L ⁻¹)
Pb	50
Cd	5
Hg	1
Ni	50
Zn	5
Cu	100

(*) Valor Máximo Admissível

A remoção de metais pesados tóxicos em águas residuais é convencionalmente feita por precipitação química, electrólise, permuta iónica, adsorção, resinas de permuta iónica, osmose inversa e separação por processos de membrana. O método mais comum na remoção de metais pesados é a precipitação, onde os metais pesados precipitam sob a forma de hidróxidos pela adição de uma solução caústica ou cal hidratada até um nível de pH correspondente à solubilidade mínima. Para efectuar a remoção de metais pesados por precipitação, é necessário pré-tratar o efluente de modo a eliminar substâncias que podem interferir com a precipitação dos metais pesados, porque estes não são os únicos contaminantes das águas residuais a tratar. A permuta iónica consiste em fazer passar a água a tratar através de uma resina permutadora de iões, a qual removerá os aniões e catiões indesejáveis das águas residuais.

Estas técnicas convencionais podem apresentar dificuldades na remoção de metais pesados de águas residuais industriais. Da precipitação química, resulta a produção de lamas tóxicas, das quais é difícil a recuperação de metais. A aplicação da técnica de permuta iónica, adsorção em carvão activado e processos de separação por membrana podem conduzir a custos elevados especialmente quando as concentrações de metal nas águas residuais são baixas. Quanto às resinas de permuta iónica, estas não são sempre suficientemente selectivas para remover de uma forma eficaz metais pesados presentes nas águas residuais [Yan e Viraraghavan, 2001].

No entanto, estes processos clássicos 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 destes efluentes apresentarem baixas concentrações de substâncias nocivas à vida, estas poderão ser consideradas uma ameaça ambiental à escala local e cumulativa.

Um método alternativo às técnicas convencionais que podem ser caras e ineficazes é o uso de materiais biológicos para a remoção e recuperação de metais pesados em efluentes industriais contaminados [Valdman *et al.*, 2000].

O uso de microrganismos e plantas (biossorção) na remoção de metais pesados foi ganhando atenção ao longo dos últimos anos [Kapoor e Viraraghavan, 1997]. A biossorção está relacionada com uma variedade de mecanismos físicos, químicos e biológicos que podem envolver adsorção, precipitação, complexação e transporte. Esta desenvolve-se em quatro etapas:

- transporte do ião desde o seio da solução até à interface líquido-sólido;
- transporte do material da interface até à superfície da parede;
- transferência do metal para os locais activos;
- Biossorção (complexação, adsorção, precipitação no interior da parede, etc).

O processo de biossorção e o seu potencial para o tratamento de águas residuais contaminadas por íões de metais pesados tem sido estudado. Têm sido utilizados diversos materiais na sorção de metais, tais como bactérias, algas, fungos e resíduos biológicos (florestais e agrícolas). O uso de materiais sorventes alternativos na remoção de íões metálicos de soluções aquosas tem sido objecto de estudo nos últimos anos. A Tabela 4 apresenta alguns dos estudos publicados recentemente que utilizam materiais alternativos no tratamento de águas e efluentes industriais. Materiais de origem biológica como os biossorventes possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íões metálicos dissolvidos. Entre estes materiais estão os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas); partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente); materiais de origem mineral (zeólitos, bentonite, caulinite, diatomite, etc.) e subprodutos industriais de origem mineral (argilas, pirite, dolomite, etc.) . A Tabela 5 mostra-nos alguns valores da capacidade de adsorção de diferentes materiais usados na adsorção de metais pesados.

Kapoor e Viraraghavan (1997) estabeleceram que a remoção de íões metálicos por microrganismos mortos, especialmente fungos, tem recebido mais atenção do que usando células vivas . Isto porque, manter a biomassa viva durante a adsorção de metais é difícil, uma vez que requer uma provisão contínua de nutrientes e é necessário evitar a toxicidade do metal para os microrganismos. Assim, o uso de biomassa morta pode evitar este tipo de problemas, além de que pode ser

regenerada e reutilizada durante muitos ciclos. Porém, o uso de biomassa morta em pó (ou triturada) tem alguns problemas, tais como: a dificuldade na separação de biomassa depois da adsorção, a perda de massa depois da regeneração e o pequeno tamanho das partículas que faz com que seja difícil o uso em aplicações de coluna.

Tabela 4 Biossorventes utilizados na remoção de íões metálicos em solução aquosa.

Classificação	Materiais	Metais removidos	Autores
Origem Biológica	Bactérias	Zn, Cu, Ni, Cd, Pb	Cotoras et al., 1993 Mattuska e Straube., 1993
	Algas	Ag, Pb, Zn, Cd, Hg	Brierley, 1990 Costa e Leite, 1990 Greene e Darnall, 1990
	Macrófitos aquáticos	Cr, Cu, Pb, Co, Zn, Ni, Cd	Carvalho, 1992 Hafez et al., 1992 Schneider, 1995
	Subprodutos industriais	Cu, Pb, Zn, Hg	Ferrarezi et al., 1993 Goy e Gaballah, 1994 Gaballah e Kilbertus, 1995 Schneider, 1995

Origem Mineral	Minerais naturais	Cu, Fe, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni	Zamzow e Murphy,1992 Kesraoui-Ouki et al.,1994 Lin e Spevakova,1994 Rubio e Tessele,1997 Costa, 1998
	Subprodutos industriais	Fe, Cu, Zn, Ni, Cr	Zouboulis et al., 1992 Kydos et al., 1993 Costa, 1998; Féris, 1999

Tabela 5 Capacidade de adsorção (mg.g^{-1}) por biomassa morta.

Material	Pb (mg.g^{-1})	Referência
Resíduos biológicos		
Casca de arroz	11,40	Roy <i>et al.</i> , 1993
Bactérias Penicillium		
Chrysogenum	116	Niu <i>et al.</i> , 1993
Algas Chlorella minutissima	9,74	Roy <i>et al.</i> , 1993
Musgos Turfa modificada	230	Kertman <i>et al.</i> , 1993
Turfa Rastunsuo	20,04	Tummauori e Aho, 1980
Turfa Sphagnum	40	McLelland e Rock, 1988

Para resolver estes problemas, a biomassa morta pode ser imobilizada numa matriz granular ou polimérica por forma a melhorar a força mecânica do biossorvente. A biomassa imobilizada é ideal para uso numa coluna convencional de permuta iónica ou de adsorção [Yan e Viraraghavan, 2001].

Em suma, o uso de biomassa morta apresenta as seguintes vantagens:

- O sistema de remoção de metal não é sujeito a limitações de toxicidade;
- Não requer o fornecimento de nutrientes;
- Os íons de metal adsorvidos podem ser facilmente dessorvidos e a biomassa pode ser reutilizada;

Os sistemas de adsorção baseados em biomassa morta podem ser sujeitos a teorias convencionais e modelos matemáticos já em uso para sistemas de adsorção tradicionais [Kapoor e Viraraghavan, 1997].

Em aplicações em curso, uma coluna de leito fluidizado é um processo eficiente de sorção / dessorção cíclico, porque faz o melhor uso da diferença de concentração conhecida como sendo uma força motriz para a adsorção de metais pesados e permite uma utilização mais eficiente da capacidade do sorvente resultando numa melhor qualidade do efluente [Kapoor e Viraraghavan, 1997].

Um processo de adsorção em coluna com sucesso requer uma previsão do perfil concentração-tempo ou da curva “breakthrough” para o efluente. O conhecimento da capacidade máxima de adsorção do material usado é também necessária para o sucesso do processo. Por ajuste de dados experimentais em batch à isotérmica de Langmuir foi obtida uma capacidade máxima de adsorção do chumbo por *Fontinalis antipyretica* de 80 mg/g.

Neste trabalho, foi estudada a biossorção de metais pesados através de briófitas aquáticas usando uma coluna de

enchimento. O metal estudado foi o chumbo, e a biomassa utilizada foi um musgo aquático – *Fontinalis antipyretica*.

As briófitas são vegetais, na maioria terrestres, apresentando características que as separam das algas e plantas vasculares. São plantas pequenas, que crescem geralmente em locais húmidos, sobre o solo, troncos de árvores e rochas. As briófitas são plantas verdes, de pequeno porte que se dividem em três classes: Hepáticas, Musgos e Antocerotáceas.

A contaminação por metais pesados de aquíferos superficiais e rios pode ser avaliada através da utilização de musgos como biomonitores, dadas as capacidades de acumulação e perda de metais revelada por estes organismos em resposta a variações na concentração dos mesmos elementos em cursos de água. Como na superfície dos musgos existem grupos funcionais carregados (carboxilos, hidroxilos, aminas, amidas, sulfatos, etc.) que desempenham um papel importante na retenção dos íons metálicos, os musgos têm uma sensibilidade específica aos poluentes, tendo sido inicialmente utilizados para monitorizar a contaminação por metais pesados em rios, surgindo posteriormente a sua aplicação na remoção de metais pesados [Cenci, 2000].

As briófitas são conhecidas por exibirem sensibilidade e tolerância para uma gama alargada de metais pesados. As principais razões para estas respostas podem ser relacionadas com as suas características biológicas. Não possuem raízes verdadeiras e obtêm nutrientes dissolvidos na água por absorção directa por todo o corpo da planta. Estes factores contribuem

para que as briófitas possam ser um bom suporte para a remoção de metais pesados de águas poluídas.

O principal objectivo deste trabalho é o estudo da capacidade de remoção e libertação do chumbo por uma briófitas aquática – *Fontinalis antipyretica* – tendo presente uma futura aplicação dos musgos aquáticos na descontaminação de efluentes industriais.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram usados para calcular a concentração máxima de metal na fase sólida e a constante de velocidade de adsorção. Para tal, foi utilizado o modelo cinético desenvolvido por *Thomas* (1948). A equação do modelo de *Thomas* para uma coluna de adsorção é a seguinte:

$$\frac{C_e}{C_0} \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k}{Q}(q_0 M - C_0 V)\right)} \quad (1)$$

com,

C_e - concentração de metal no efluente num instante t (mg.L^{-1});

C_0 - concentração inicial de metal no efluente (mg.L^{-1});

k - constante de velocidade de Thomas ($\text{mL.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$);

q_0 - concentração máxima de metal na fase sólida (mg.g^{-1});

M - massa de adsorvente (g);

V - volume tratado (mL);

Q - caudal volumétrico (mL.min^{-1}).

A equação de *Thomas* linearizada (2) foi ajustada aos dados experimentais. Da representação gráfica de $\log\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right)$ versus volume (ou tempo no caso do estudo do efeito do caudal) obtiveram-se os valores de k e q_0 .

$$\log\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{kq_0 M}{Q} - \frac{kC_0 V}{Q} \quad (2)$$

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Biomassa

A biomassa utilizada foi um musgo aquático (*Fontinalis antipyretica*), colhido no seu habitat natural, rio Selho em Guimarães. Este foi lavado várias vezes com água destilada, seco em estufa a 60 °C e moído, tendo-se utilizado a fracção granulométrica de 150 - 300 μm . Este material registou uma área superficial de 688 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, valor com alguma expressão quando comparado com o do carvão activado convencional ($\cong 1200 \text{ m}^2/\text{g}$) [Duong, 1998].



Figura 1a. Musgo aquático *Fontinalis antipyretica*

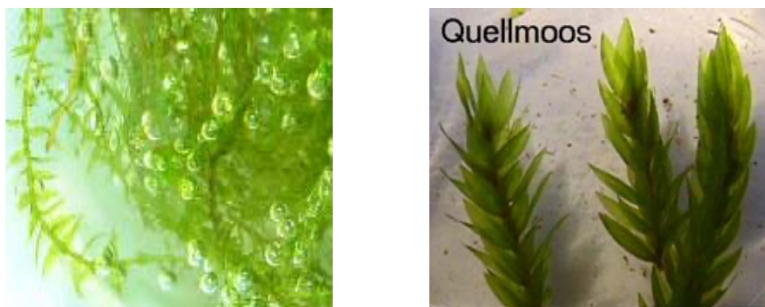


Figura 1b. Musgo aquático *Fontinalis antipyretica*



Figura 2. Amostra de musgo moído (*Fontinalis antipyretica*)

2.2. Soluções

O reagente utilizado para o estudo da adsorção foi o nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), a partir do qual se preparou uma solução padrão de $1000 \text{ mg Pb.L}^{-1}$. Usando esta solução padrão prepararam-se soluções de 10 , 40 e 60 mg Pb.L^{-1} . A partir da

solução de chumbo foram também efectuadas diluições para preparar padrões de 1, 5, 10, 20 e 30 mg.L⁻¹ Pb, tendo sido estes utilizados para obter a curva de calibração para o chumbo por espectrofotometria de absorção atómica.

Para a regeneração do biossorvente foi utilizado o ácido nítrico (HNO₃) a 0,1 M.

Para o ajuste do pH inicial da solução aquosa de chumbo foram utilizadas soluções de NaOH 0,1 N e HCl 0,1 N.

2.3. Instalação experimental

O processo de sorção foi realizado em duas colunas de enchimento, coluna 1 e coluna 2. A coluna 1 (Figura 4a) é uma coluna cromatográfica analítica de 10 mm de diâmetro interno, com um 1 mm de espessura e 23,5 cm de comprimento. A coluna 2 (Figura 4b) é uma coluna com camisa de diâmetro interno de 2 cm e externo de 3 cm, e um comprimento de 19 cm.

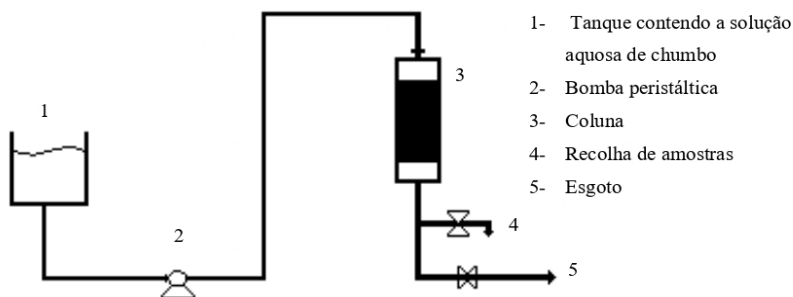


Figura 3. Esquema da instalação experimental

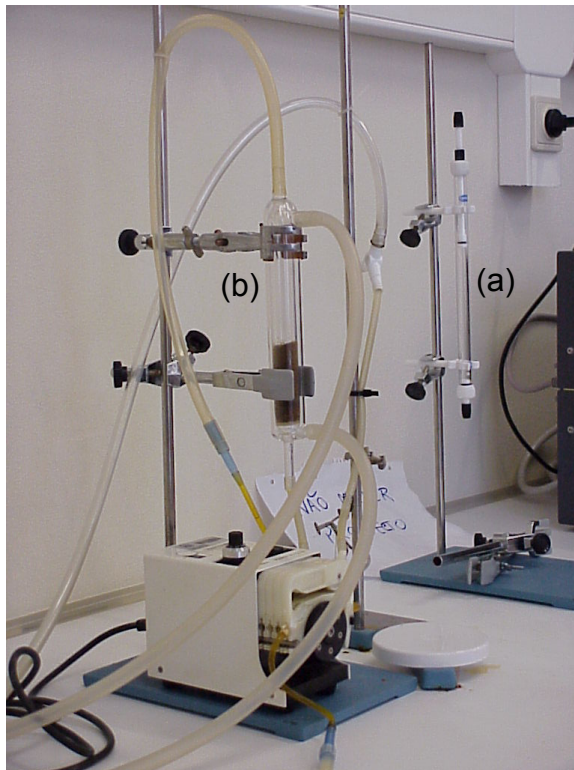


Figura 4. Colunas de enchimento

2.4. *Procedimento experimental*

Com as experiências realizadas pretendeu-se estudar na biossorção de chumbo, por biomassa morta de musgos, o efeito das variáveis:

- quantidade de biomassa (1 e 2 g);
- caudal do efluente a tratar (15, 30 e 45 ml.min⁻¹);

- concentração da solução aquosa de metal (10, 40 e 60 mg Pb.L⁻¹).
- pH (4 e 5)

As experiências foram conduzidas com uma solução aquosa de chumbo de concentração conhecida a ser bombeada a um dado caudal através da coluna, tendo esta sido previamente enchida com uma quantidade de biomassa conhecida.

Foram retiradas amostras da solução de chumbo depois de atravessar o enchimento a diferentes intervalos de tempo até se atingir a saturação da biomassa na coluna. Estas amostras foram centrifugadas, sendo posteriormente determinado o teor em chumbo, utilizando um espectrofotómetro de absorção atómica (AAS) modelo Varian AA-220, como apresentado na Figura 5.

Após se atingir a saturação da coluna, procedeu-se à regeneração da biomassa com HNO₃ 0,1 M.



Figura 5. Espectrofotómetro de Absorção Atómica

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção de chumbo por *Fontinalis antipyretica* é apresentada na forma de curvas “breakthrough”, representando a razão C/C_0 em função do volume de efluente tratado. Nestas curvas encontram-se representados os dados experimentais e os teóricos, tendo sido estes últimos obtidos pelo modelo desenvolvido por *Thomas*.

Por outro lado, a curva de desorção é representada segundo a concentração do soluto na fase líquida em função do tempo.

3.1. Efeito da concentração no historial da adsorção à saída das Colunas 1 e 2

Para caudal, massa de adsorvente e pH constantes estudou-se o efeito da concentração de chumbo em solução na adsorção deste metal pelo musgo. Esse efeito está representado na Figura 6, verificando-se que o volume tratado diminui com o aumento da concentração.

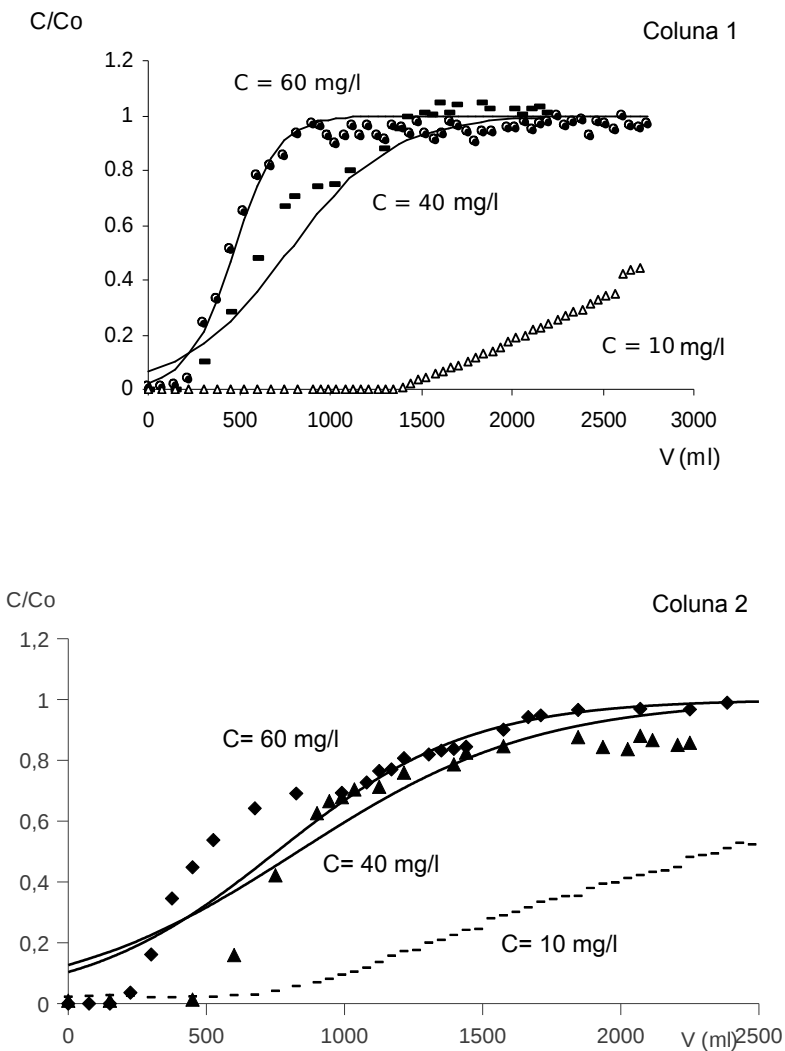


Figura 6. Efeito da concentração nos perfis de “breakthrough” para adsorção de chumbo nas colunas 1 e 2 ($m = 1$ g; $Q = 15$ mL.min⁻¹; pH = 5).

A Figura 6 mostra os perfis de “breakthrough” para a adsorção do chumbo a diferentes concentrações iniciais. Para a concentração de 10 mg.L^{-1} , em virtude de não se ter atingido o equilíbrio, não foi feito um ajuste dos dados experimentais ao modelo de *Thomas*. Da figura verifica-se que a capacidade de acumulação do biossorvente diminui com o aumento da concentração inicial da solução de chumbo. O biossorvente atinge a saturação mais rapidamente para concentrações elevadas (60 mg.L^{-1}), o que implica que o tempo de “breakthrough” diminuiu com o aumento da concentração inicial de chumbo. Pode-se concluir que o aumento do gradiente iónico reduz a razão metal/biossorvente e a acumulação de metal, ou seja, a adsorção de metal por massa de biossorvente é tão extensa quanto mais tarde ocorrer a saturação do biossorvente.

3.2. Efeito do caudal no historial da adsorção à saída das Colunas 1 e 2

Para concentração de chumbo em solução aquosa, massa de musgo e pH constantes estudou-se o efeito do caudal na adsorção do chumbo; esse efeito está representado na Figura 7.

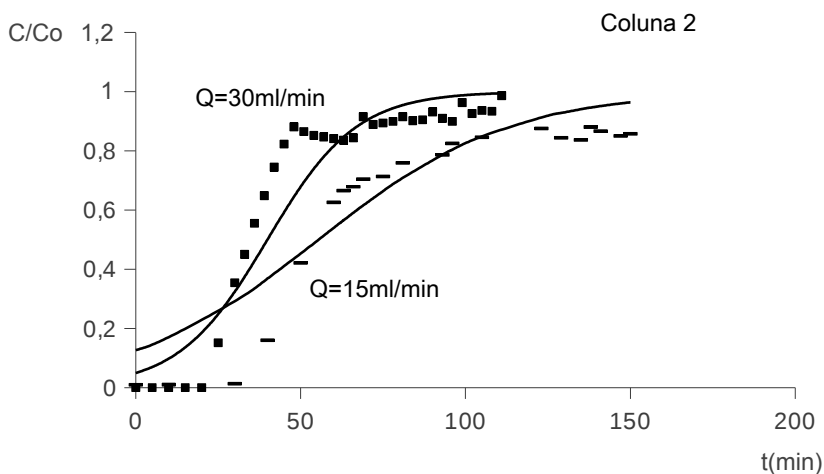
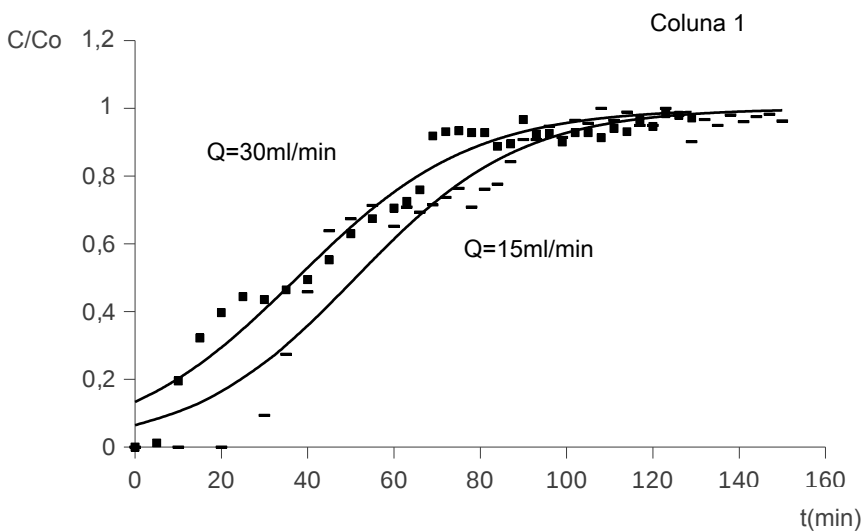


Figura 7. Efeito do caudal nos perfis de “breakthrough” para a adsorção de chumbo nas colunas 1 e 2 ($m = 1 \text{ g}$; $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$).

Da Figura 7 é possível constatar que a acumulação do chumbo diminuiu com o aumento do caudal. Também se verificou que o biossorvente fica saturado mais cedo para o caudal maior ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A representação gráfica mostra que a capacidade de “breakthrough” do biossorvente diminuiu com o caudal o que está em concordância com a literatura [Zulfadhly, 2000]. Este comportamento é devido à grande quantidade de íons de chumbo que passa através da coluna, e conseqüentemente à redução da eficiência da capacidade de retenção por *Fontinalis antipyretica*.

3.3. Efeito do pH no historial da adsorção à saída da Coluna 2

Para experiências efectuadas a concentração inicial da solução de chumbo, massa de biossorvente e caudal constantes estudou-se o efeito do pH na adsorção do chumbo pelo musgo. Esse efeito está representado na Figura 8, a partir da qual se observa uma diminuição da capacidade de acumulação com a diminuição do pH para os valores estudados.

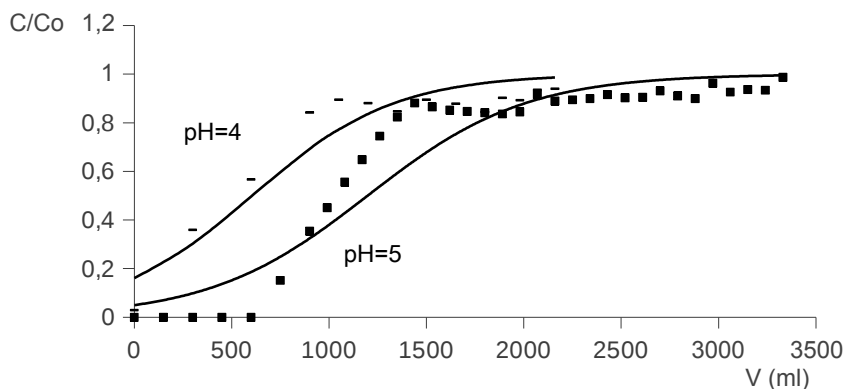


Figura 8. Efeito do pH nos perfis de “breakthrough” para a adsorção de chumbo ($m = 1 \text{ g}$; $Q = 30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Observando a Figura 8 verifica-se que para valores de pH menores o biossorvente satura mais rapidamente, o que implica que o tempo de “breakthrough” diminui com a diminuição do pH. Para a concentração utilizada ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) não foi possível a adsorção para um pH superior a 5, uma vez que ocorre a precipitação do chumbo.

Além da possível remoção de metal devido aos grupos funcionais que existem na superfície do material (musgo), verificou-se experimentalmente uma diminuição do pH durante a sorção, o que indica que ocorreu possivelmente uma permuta entre os H^+ na superfície do musgo e os catiões em solução.

3.4. Efeito da altura do enchimento no historial da adsorção à saída da coluna 1

Para experiências efectuadas a concentração inicial de chumbo, caudal e pH constantes foi estudada o efeito da massa de biossorvente (altura do enchimento) na adsorção do chumbo pelo musgo. Esse efeito está representado na Figura 9, que mostra um aumento da capacidade de acumulação com a altura do enchimento.

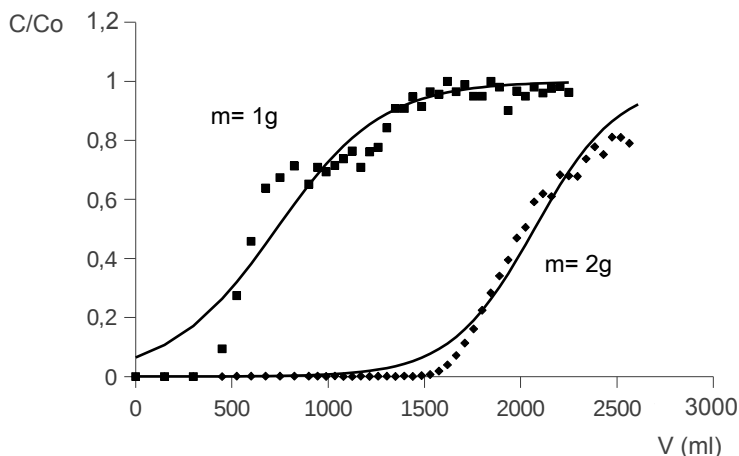


Figura 9. Efeito da quantidade de musgo nos perfis de “breakthrough” para a adsorção de chumbo ($C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 15 \text{ mL.min}^{-1}$; $\text{pH} = 5$).

A Figura 9 mostra os perfis de “breakthrough” na adsorção de chumbo por diferentes quantidades de biossorvente (alturas de enchimento). A acumulação de chumbo aumentou

com o aumento da quantidade de sorvente de 1 para 2 g. Este aumento na capacidade de acumulação de metal com o aumento da massa de material na coluna foi possivelmente devido ao aumento da área superficial que proporcionou um maior número de sítios para a adsorção. O tempo de “breakthrough” também aumentou com o aumento da altura do enchimento (Pradip e Sharma, 1991).

Para a determinação da concentração máxima na fase sólida (q_0), o modelo cinético de *Thomas* foi ajustado aos dados experimentais, por regressão linear e não linear, com o recurso ao software KaleidaGraph 3.0.

Os valores dos parâmetros k e q_0 obtidos dos ajustes e as respectivas equações são apresentados na Tabela 6. Pode ser observado que a regressão linear provém valores de R^2 mais baixos para o modelo ajustado em comparação com os valores de R^2 obtidos pela regressão não linear. Assim, pode afirmar-se que as equações obtidas a partir das regressões não lineares descrevem melhor os dados das curvas de “breakthrough” para a adsorção de chumbo pela biomassa de musgo.

Por ajuste dos dados experimentais em contínuo ao modelo de *Thomas* foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de chumbo pela *Fontinalis antipyretica* de 45 mg.g^{-1} , valor inferior ao obtido em experiências batch (80 mg.g^{-1}).

Tabela 6 Equações do modelo de *Thomas* para a adsorção do chumbo pela biomassa de musgo aquático.

Coluna	Condições	Modo de regressão	Equação da regressão	R ²	k (mL/min mg)	q ₀ (mg/g)	
Coluna 1	C = 60 mg/L Q = 15 mL/min m = 1 g pH = 5	Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 1,0685 - 0,0022x$	0,5655	0,60	27	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(2,16 - 26 \times 60 \times V)}$	0,9614	2,16	26	
	C = 40 mg/L Q = 15 mL/min m = 1 g pH = 5	Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 1,5484 - 0,0026x$	0,8589	0,90	26	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(1,2 - 33 \times 40 \times V)}$	0,9360	1,20	33	
	C = 40 mg/L Q = 30 mL/min m = 1 g pH = 5	Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 1,1088 - 0,0362x$	0,7889	0,96	38	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(1,95 - 44 \times 40 \times V)}$	0,9581	1,95	44	
	C = 40 mg/L Q = 15 mL/min m = 2 g pH = 5	Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 12,149 - 0,0055x$	0,8584	1,89	48	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(1,58 - 45 \times 40 \times V)}$	0,9856	1,58	45	
	Coluna 2	C = 60 mg/L; Q = 15 mL/min M = 1 g pH = 5	Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 0,9464 - 0,0018x$	0,8421	0,49	29
			Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(0,78 - 42 \times 60 \times V)}$	0,9348	0,78	42
C = 40 mg/L Q = 15 mL/min M = 1 g pH = 5		Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 2,8965 - 0,0027x$	0,6742	0,93	47	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(0,79 - 36 \times 40 \times V)}$	0,8027	0,79	36	
C = 40 mg/L Q = 30 mL/min M = 1 g pH = 5		Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 1,1088 - 0,0362x$	0,8053	0,96	35	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(1,95 - 45 \times 40 \times V)}$	0,9567	1,95	45	
C = 40 mg/L Q = 30 mL/min M = 1 g pH = 4		Linear	$\log\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right) = 0,5916 - 0,0009x$	0,7205	0,55	33	
		Não linear	$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(1,88 - 26 \times 40 \times V)}$	0,9039	1,88	26	

3.5. Comparação entre as duas colunas utilizadas

Para condições iniciais diferentes foi efectuado um estudo comparativo das duas colunas utilizadas neste trabalho, tendo como finalidade estudar a influência da altura do enchimento, uma vez que as colunas têm diâmetros diferentes. Para igual massa de biossorvente, a coluna 1 apresentou uma altura de enchimento de 7,8 cm, enquanto que na coluna 2 foi de 3,3 cm. Esta comparação está representada na Figura 10, e permite concluir que a coluna 1 é mais eficiente do que a coluna 2, uma vez que consegue tratar um maior volume de solução contaminada.

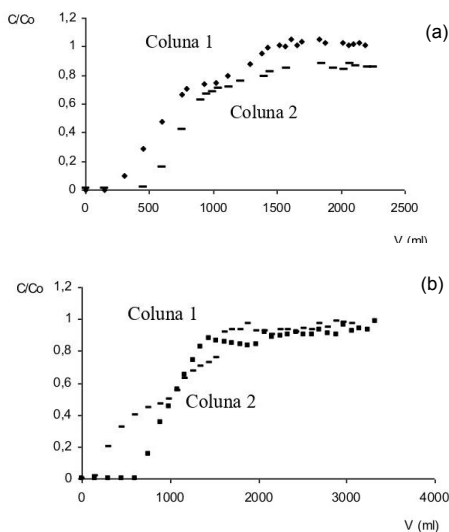


Figura 10. Estudo comparativo das duas colunas: (a) $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 15 \text{ mL.min}^{-1}$, $m = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 5$; (b) $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 30 \text{ mL.min}^{-1}$, $m = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 5$

A Figura 10 mostra que para uma maior altura de enchimento (coluna 1) e para as mesmas condições iniciais, o tempo de contacto entre a solução contaminada e o biossorvente é maior, o que se traduz numa ligeira melhoria da eficiência de remoção. A mesma conclusão pode ser tirada pelas capacidades máximas do soluto na fase sólida (ver Tabela 6), que são maiores para o caso da coluna 1, uma vez que esta tem uma maior altura de enchimento. Tal leva a concluir que das dimensões diâmetro e altura da coluna, devemos privilegiar diâmetros menores, a que corresponde maior altura de enchimento, o que permite capacidades de remoção mais elevadas.

3.6. Efeito da concentração e do caudal de HNO_3 na regeneração do biossorvente

Para experiências realizadas a diferentes condições iniciais de saturação estudou-se o efeito da utilização de HNO_3 na dessorção do chumbo da biomassa de musgo para as duas colunas.

As curvas 1 e 2 representam a regeneração da biomassa correspondente à experiência de adsorção com as condições: 1) $Q = 30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m = 1 \text{ g}$ e $\text{pH} = 5$; 2) $Q = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m = 1 \text{ g}$ e $\text{pH} = 5$.

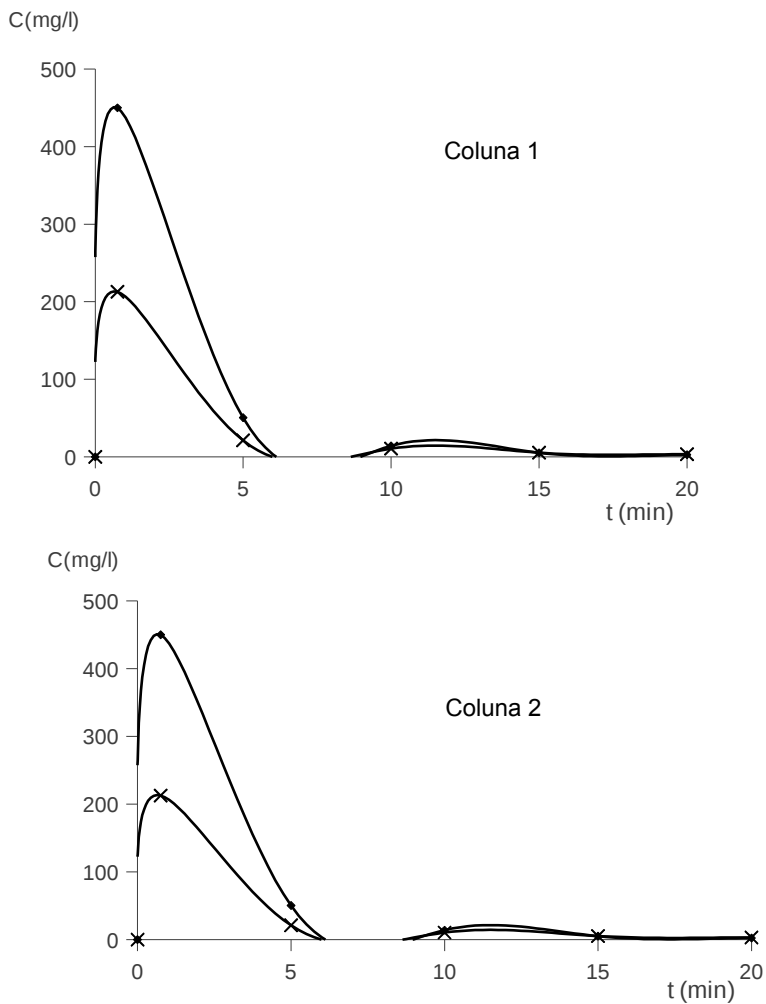


Figura 11. Efeito da utilização de HNO_3 na regeneração da biomassa de musgo saturada por chumbo.

Uma vez saturada a biomassa de *Fontinalis antipyretica* por íons metálicos de Pb na coluna é importante a sua regeneração, para recuperar os íons metálicos, assim como para possibilitar a utilização do biossorvente em ensaios consecutivos. A regeneração foi conduzida experimentalmente fazendo passar uma solução de HNO₃ 0,1 M através do material na coluna por forma a obter uma biomassa isenta de metal.

A Figura 11 mostra o efeito da utilização de ácido nítrico na regeneração do material usado nas experiências de adsorção. A maioria dos íons de chumbo adsorvidos na biomassa foram recuperados aproximadamente em 7 minutos, o que mostra que mais de 99% do metal adsorvido pode ser facilmente recuperado do musgo. Seriam necessários testes posteriores para estudar o potencial da reutilização do biossorvente regenerado em ciclos de adsorção/dessorção consecutivos. Outro estudo que poderia ter sido realizado seria a utilização de diferentes tipos de agentes de dessorção e com diferentes concentrações, de modo a verificar qual a combinação mais eficiente para a dessorção do metal estudado.

3.7. Estudo do efeito da concentração no historial da adsorção pelo carvão activado à saída da coluna 1

Foram também realizadas experiências com outro tipo de material (carvão activado) para uma posterior comparação com o musgo utilizado. Este estudo está representado na figura 12, onde as condições iniciais utilizadas foram as seguintes: C = 60 mg.L⁻¹, Q = 30 mL.min⁻¹, m = 1 g e pH 5.

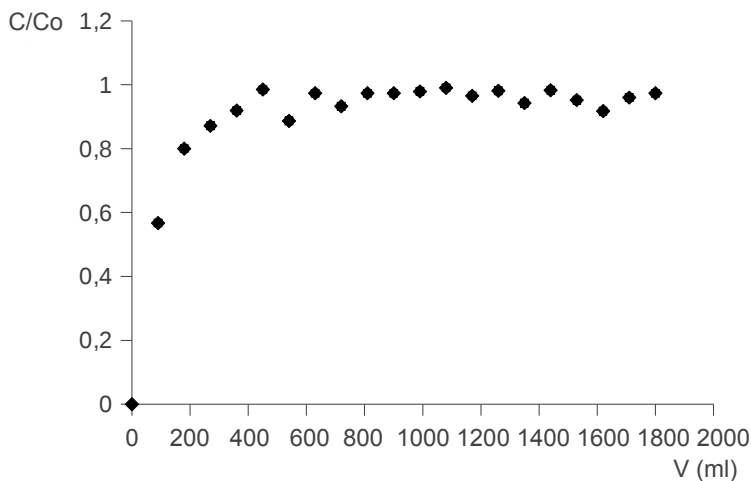


Figura 12. Perfil de “breakthrough” para a adsorção do ião metálico chumbo por carvão activado

A figura 12 mostra que experimentalmente não é relevante a adsorção do ião chumbo pelo carvão activado utilizado, uma vez que este material saturou rapidamente.

CAPÍTULO 4 CONCLUSÃO

O estudo efectuado mostra que o musgo aquático *Fontinalis antipyretica* é um bom adsorvente para a remoção de íons metálicos de chumbo em solução aquosa, podendo ser uma alternativa aos adsorventes convencionais.

A biomassa de musgo quando exposta a concentrações crescentes de chumbo torna-se menos eficiente em termos da capacidade de acumulação, o que sugere um efeito tóxico no material estudado e uma subsequente deterioração das suas propriedades físicas.

A acumulação de chumbo aumentou com o aumento da altura do enchimento, o que se deve ao aumento da área superficial que proporcionou um maior número de sítios para a adsorção. No caso do pH, verificou-se que para os valores estudados o musgo satura tanto mais cedo quanto menor for o pH.

Os íons metálicos adsorvidos podem ser facilmente recuperados fazendo passar uma solução ácida através da biomassa saturada. Após a eluição do ácido, o biossorvente fica regenerado podendo ser reutilizado em experiências consecutivas de adsorção de íons metálicos, embora não tenha sido testada a sua capacidade de remoção nesta situação e qual o número de ciclos consecutivos viáveis.

O modelo de *Thomas* demonstrou ser um modelo matemático adequado para ajustar os dados experimentais

relativos à adsorção de chumbo pelo musgo aquático. Verificou-se que as equações obtidas a partir das regressões não lineares descreveram melhor os dados das curvas de “ breakthrough “ o que é confirmado pelos coeficientes de correlação obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aksu Z., Egretli G. e Kutsal T. A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column Process Biochemistry 1998;33(4):393–400.

Aksu Z. e Kutsal T. Determination of kinetic parameters in the biosorption of copper(II) on *Cladophora sp.*, in a packed bed column reactor Process Biochemistry 1997;33(1):7–13.

Bailey S., Olin T., Brick R. e Adrian D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals Water Research 1999;33:2469-2479.

Boaventura R. e Gonçalves E. Uptake and release kinetics of copper by the aquatic moss *Fontinalis Antipyretica* Water Research 1998;32:1305-1313.

Cenci R. M. The use of aquatic moss (*Fontinalis Antipyretica*) as monitor of contamination in standing and running waters: limits and advantages J. R. C. Environment Sustainability 2000;60:53–61.

Decreto-Lei nº 236/98. Diário da República I Série – A 176 (01-08-1998).

Duong D. Adsorption Analysis: equilibria and Kinetics Imperial College Press 1998;2:1-10.

Kapoor A. e Viraraghavan T. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode Water Resource 1997;32(6):1968–1977.

Kutsal T., Ataçoğlu I., Sag Y. Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr (VI) and Fe (III) ions on *R. arrhizus* in a packed column Hydrometallurgy 2000;55:165-179.

Ling Z., Yin P., Yu Q., Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater Water Resource 1999;33:1960-1963.

Low K. S. , Lee C. K. e Ng A. Y. Column study on the sorption of Cr (VI) using quaternized rice hulls Bioresource Technology 1999;68:205–208.

Pradip P. K., Sharma M. M. Recovery of heterocyclic amines from dilute aqueous solution waste streams Ind. Eng. Chem. Res. 1991;30:1880-1886.

Patterson James w. Industrial wastewater treatment technology (second edition) Butterworths Publishers 1985.

Prakasham R. S. , Merrie J., Sheela R., Saswathi N. e Ramakrishna S. V. Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus* Environmental Pollution 1999;104:421–427.

Sag Y., Ataçoğlu I. e Kutsal T. Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr (VI) and Fe(III) ions on *R. arrhizus* in a packed column Hydrometallurgy 2000;55:165–179.

Sanchez A., Ballester A., Blázquez M., Gonzalez F., Muñoz J. e Hammaini A. Biosorption of Koper and zinc by *Cymodocea nodosa* FEMS Microbiology 1999;23:527–536.

Valdman E., Erijman L., Pessoa F. L. P. e Leite S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* Process Biochemistry 2000;36:869-873.

Volesky B. e Kratochvil D. Multicomponent biosorption in fixed beds Water Resource 2000;34:3186-3196.

Wooddburn G., Yu Q., Mateheickal J. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum* Water Resource 1998;33:335-342.

Yan G. e Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass Bioresource Technology 2001;78:243-249.

Zulfadhly Z., Mashitah M. D., Bhatia S. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus* Environmental pollution 2000;112:463-470.

Qiupá Editora
www.quipaeditora.com.br
@quipaeditora

ISBN 978-658997342-3



9

786589

973423