

BIOSSORÇÃO DO ÍON Cu^{2+} EM LEITO FLUIDIZADO PELA LEVEDURA *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* IMOBILIZADA EM QUITOSANA

S. W. C. ARAÚJO¹, M. F. C. S. CANUTO², E. C. T. VELOSO³, R. C. O. DUARTE⁴,
O. L. S. ALSINA⁵, L. S. O. CONRADO⁶

¹Universidade Federal de Campina Grande, Doutora em Engenharia de Processos

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos

^{3,4,6} Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

⁵ Universidade Tiradentes

E-mail para contato: s_waleska@yahoo.com.br

RESUMO - A biossorção é um processo alternativo para a remoção de íons metálicos de efluentes contaminados, onde são utilizadas biomassas como adsorventes. O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de biossorção do íon metálico Cu^{2+} em coluna de leito fluidizado, utilizando como biossorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana. O estudo foi realizado mediante planejamento experimental ² com três repetições no ponto central, tendo como variáveis independentes a vazão volumétrica e a concentração de entrada da solução sintética do íon Cu^{2+} , e como variável dependente a quantidade adsorvida (q_e) do íon Cu^{2+} . As vazões volumétricas estudadas foram de 5; 7,5 e 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, e as concentrações de entrada de 30; 40 e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados mostraram que a quantidade adsorvida do íon Cu^{2+} aumentou com o aumento das variáveis independentes. O maior valor de q_e foi obtido para 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo este de 14,30 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

1. INTRODUÇÃO

A crescente quantidade de indústrias atualmente em operação tem causado o acúmulo de grandes concentrações de íons metálicos nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. A intoxicação humana por íons de metais pesados pode exercer sobre o organismo vários efeitos, como: uma atividade imunossupressora; pode competir em locais de fixação de co-fatores de atividades enzimáticas, o que pode produzir bloqueio; pode inibir enzimas vitais e alterar estruturas celulares (Pascalichio, 2002), podendo resultar em graves problemas de saúde. A biossorção é um processo alternativo no tratamento de águas residuárias para remoção de íons de metais pesados, onde podem ser utilizados microrganismos vivos ou inativos (Bueno *et al.*, 2009;), resíduos da agroindústria, como bagaço de cana-de-açúcar (Albertini *et al.*, 2007), casca de nozes (Brasil *et al.*, 2007), ou

outros tipos de bioissorventes, como, por exemplo, levedura imobilizada em quitosana (Canuto 2012).

Vários estudos realizados mostraram que a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae* é um dos microrganismos que apresenta grande capacidade de bioissorção de íons metálicos (Ferreira *et al.*, 2007), e que biomassas vivas ou mortas de *Saccharomyces cerevisiae* diferem em relação à capacidade de acumular íons, existindo uma maior eficiência no uso desta biomassa inativa na remoção de íons metálicos. A quitosana é um biopolímero que apresenta um elevado potencial na sorção de metais pesados, e este potencial pode ser atribuído à elevada hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupos hidroxila nas unidades glicosídicas; presença de grande número de grupos funcionais; elevada reatividade química destes grupos; flexibilidade estrutural do polímero e facilidade de ser modificada quimicamente, introduzindo novos grupos funcionais na sua cadeia polimérica (Lima e Airolti, 2010).

Os processos bioissorativos podem ser realizados em tanques agitados, em colunas de leito fixo ou em colunas de leito fluidizado, sendo este último sistema mais vantajoso no que diz respeito a uma melhor taxa de transferência de massa e comportamento fluidodinâmico. Na adsorção em colunas, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e também com a posição no interior do leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima a entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase sólida esteja livre do adsorbato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o adsorvente próximo à entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito.

Não é qualquer tipo de biomassa que pode ser aplicada diretamente em sua forma livre em um processo de bioissorção em colunas, uma vez que a biomassa livre pode não ser rígida o suficiente ou apresentar características de queda de pressão inaceitáveis, sendo necessário, portanto, que a mesma seja antes submetida a um processo de imobilização. A imobilização pode ser definida como o movimento não independente das células ou enzimas na parte aquosa do sistema por estarem alojadas dentro ou na superfície do agente imobilizador (Canilha *et al.*, 2006).

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de bioissorção do íon metálico Cu^{2+} em coluna de leito fluidizado, utilizando como bioissorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana, avaliando o efeito das variáveis independentes, vazão volumétrica do fluido e concentração de entrada da solução metálica do íon Cu^{2+} , sobre a variável dependente, quantidade adsorvida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Biossorvente

O biossorvente utilizado no processo de biossorção do íon Cu^{2+} foi levedura *Saccharomyces cerevisiae* inativa imobilizada em quitosana, conforme a Figura 1.



Figura 1 - Levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.

Obtenção do Biossorvente por Processo de Imobilização: Inicialmente 10 g da levedura *Saccharomyces cerevisiae* foram dissolvidos em 50 ml de água destilada. Em seguida, preparou-se um gel bastante viscoso, constituído de 10 g de quitosana dissolvidos em 200 ml de ácido acético 1%. A levedura dissolvida em água e o gel de quitosana foram posteriormente misturados, sendo o produto final mantido sob agitação constante de 90 rpm por meio de um agitador magnético durante 30 minutos para homogeneização do sistema. Essa mistura foi gotejada, a uma vazão de $0,013 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, sobre uma solução de hidróxido de sódio 8% com o auxílio de uma bomba peristáltica, obtendo-se a *Saccharomyces cerevisiae* aprisionada em quitosana. A levedura imobilizada permanecia por 24 horas em geladeira na solução de hidróxido de sódio 8% na qual foi gotejada. Após este período, a levedura imobilizada foi retirada da solução de hidróxido de sódio e lavada em bandejas com água destilada até pH neutro.

2.2. Ensaios de Biossorção em Coluna de Leito Fluidizado

Os ensaios de biossorção em leito fluidizado foram realizados mediante planejamento experimental fatorial 2^2 com três repetições no ponto central. As variáveis independentes estudadas foram a concentração de entrada da solução do íon Cu^{2+} , sendo de 30, 40 e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e a vazão volumétrica da solução sintética do íon Cu^{2+} de 5,0; 7,5 e 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A Figura 2 representa o sistema de leito fluidizado. O sistema experimental consistia em dois reservatórios de armazenamento, sendo um reservatório para água e outro para solução contaminada, cada um com capacidade para 15L; uma bomba peristáltica, que proporcionava um fluxo ascendente da solução sintética à coluna; uma coluna de vidro de 30 cm de altura e 3

cm de diâmetro interno, apresentando três torneiras ao longo de seu comprimento para tomadas de amostras durante os ensaios; um tanque de descarte para o efluente.

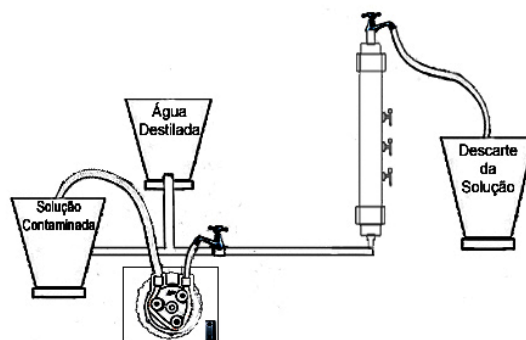


Figura 2 – Sistema de leito fluidizado

Procedimento dos ensaios de biossorção: Inicialmente a coluna de vidro foi preenchida com 28 g de biossorvente. Uma tela de malha de alumínio, com o mesmo diâmetro da coluna, foi colocada a uma altura de 15 cm da coluna, abaixo da abertura da segunda torneira, onde coletavam-se as amostras. Em seguida, o leito foi equilibrado cerca de 30 min utilizando água destilada com pH ajustado para 5,5, uma vez que a solução de íon cobre também encontrava-se com o mesmo pH. A vazão volumétrica do sistema era então ajustada. No momento em que o leito estava equilibrado com pH 5,5 dava-se início ao bombeamento da solução do íon Cu^{2+} . As amostras para análise do desempenho do leito fluidizado na biossorção do íon metálico Cu^{2+} foram tomadas durante 30 minutos e em seguida armazenadas para serem analisadas por meio da quantificação por espectrofotômetro de absorção atômica de chama, modelo Aanalyst 200 da marca Perkinelmer.

Solução aquosa sintética do íon Cu^{2+} : As soluções aquosas sintéticas contendo os íons metálicos Cu^{2+} foram preparadas a partir do sulfato de cobre pentahidratado, onde se pesava a massa de acordo com a concentração desejada e adicionava água deionizada, fazendo-se a diluição em um balão volumétrico.

Determinação da quantidade adsorvida (q_0): A quantidade de íon Cu^{2+} retida pelo biossorvente foi determinada pela Equação 1:

$$q_0 = C_0 \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \left(\frac{QA_{sc}}{ZA_{st}\varepsilon} - 1 \right) \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Curvas de Ruptura

A Figura 3 representa as curvas de ruptura obtidas por meio dos ensaios de biossorção do íon Cu^{2+} pela *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana mediante o planejamento experimental.

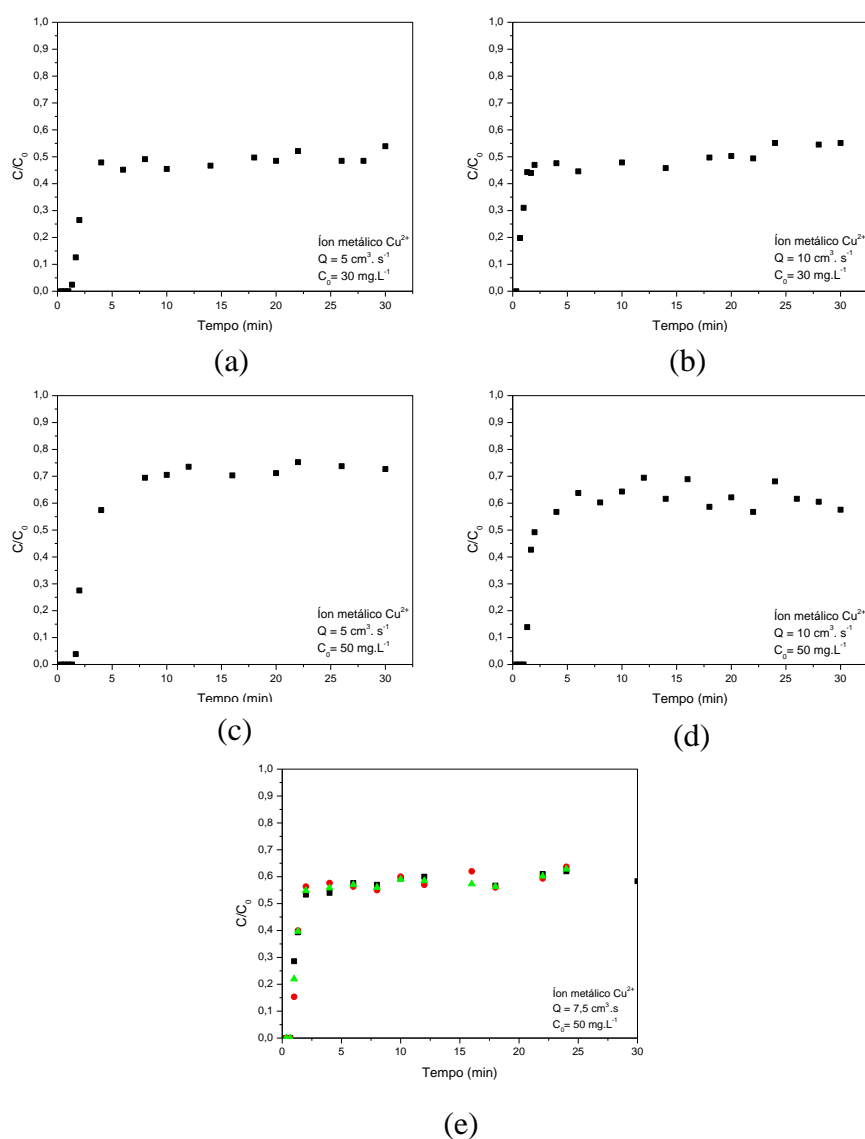


Figura 3 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} .

Pode ser observado por meio da Figura 3 que o leito não atingiu a saturação nas condições operacionais estudadas, atingindo um patamar C/C_0 constante após algum tempo de adsorção. As curvas indicam um tempo de saturação mais longo ou então a possível presença de outro tipo de mecanismo de remoção dos metais competindo com a adsorção. Sabe-se que ao trabalhar com células microbiológicas na remoção de íons metálicos, estes se ligam aos sítios sobre a superfície do bioissorvente a qual exibam alguma afinidade, e esta etapa pode conter um número passivo de etapas de acumulação, podendo incluir: adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação, quelação e microprecipitação. De acordo com Gadd (1992), os mecanismos de bioissorção, apesar de diferentes, podem ocorrer de forma simultânea. A hipótese que o bioissorvente esteja possivelmente longe da saturação pode ser justificada mediante dados obtidos na literatura, uma vez que encontramos bioissorventes que necessitam de um longo tempo para atingir a saturação, a exemplo de Osifo *et al.*, (2009) que estudaram a utilização de esferas de quitosana de 0,9 mm já reticuladas com glutaraldeído para remoção de cobre em colunas de adsorção, sendo o tempo até a saturação do adsorvente igual a 23 horas a uma vazão de $7,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Na Figura 3(e) verifica-se boa reprodutibilidade dos ensaios de bioissorção nas condições operacionais relacionadas ao ponto central do planejamento, ou seja, vazão volumétrica $7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e concentração de entrada de $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

3.2. Quantidade Adsorvida de Íons Cu^{2+}

Na Tabela 1 encontra-se o valor da quantidade adsorvida (q_0) de íons Cu^{2+} para cada condição operacional estudada, onde é possível analisar o efeito das variáveis independentes, vazão volumétrica (Q) e concentração de entrada (C_0), sobre a variável dependente q_0 .

Tabela 1 – Valores da quantidade adsorvida de íons Cu^{2+} .

$Q (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$C_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
5	30	5,70
10	30	10,65
5	50	6,58
10	50	14,18
7,5	40	11,59
7,5	40	11,69
7,5	40	10,55

Analisando o efeito da concentração de entrada sobre a quantidade adsorvida observou-se um aumento desta variável com o aumento de C_0 na bioadsorção dos íons Cu^{2+} . O aumento da concentração de entrada da solução metálica proporciona uma maior força impulsora para a transferência de massa, tornando mais rápida a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos do bioadsorvente, em relação às concentrações mais baixas. Desta forma, a massa adsorvida do íon metálico por unidade de massa do bioadsorvente, ou seja, a quantidade adsorvida tende ser maior quando comparada nas mesmas condições experimentais. A quantidade adsorvida dos íons Cu^{2+} também aumentou com o aumento da vazão volumétrica de 5 para 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Sabe-se que o aumento da vazão volumétrica causa uma menor resistência para a difusão dos íons, uma vez que gera uma menor camada de filme externo ao redor das partículas adsorventes, em relação às menores vazões. Desta forma, com uma menor resistência à transferência de massa há uma maior quantidade de íons adsorvidos, nas mesmas condições operacionais. Canuto (2012) também observou esta relação da quantidade adsorvida com o aumento da vazão volumétrica e da concentração de entrada ao trabalhar com a bioadsorção do íon Cd^{2+} em coluna de leito fixo, utilizando o mesmo bioadsorvente. A maior quantidade adsorvida, em 30 minutos, também foi verificada para a maior vazão estudada, 4,5 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, e para a maior concentração, 90 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo q_0 igual a 9,30 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

4. NOMENCLATURA

A_{sc} é a integral sobre a curva de ruptura (min);
 A_{st} é a área da seção transversal da coluna (cm^2);
 C_0 é a concentração da solução aquosa sintética na entrada do leito ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
 q_0 é a quantidade adsorvida de íon metálico ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
 Q é a vazão volumétrica ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$);
 Z é a altura do leito (cm);
 ε é a porosidade do leito.

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados discutidos pode-se concluir que, apesar do comportamento atípico das curvas de ruptura apresentadas, não havendo a saturação do leito, o processo de bioadsorção dos íons Cu^{2+} em leito fluidizado pela *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana pode ser interessante sob o ponto de vista industrial, uma vez que o bioadsorvente pode ser utilizado por longos períodos sem ocorrer a saturação do leito.

6. REFERÊNCIAS

- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. *Utilização de Serragem e Bagaço de Cana-de-açúcar para Adsorção de Cádmio*. Ciências e Tecnologia de Alimentos. Campinas-SP, v.27, n.1, p. 113 -118, 2007.
- BRASIL, J. L.; VAGUETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS, A. A. J.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A. P.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. *Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para Otimização das Condições de Bioadsorção de Cu(II) em Batelada Utilizando-se Casca de Nozes Pecã Como Bioadsorvente*. Química Nova, v.30, n.3, São Paulo, 2007.
- BUENO, B. M.; MOLINA, F. F.; TOREM, M. L.; MESQUITA, L. M. S.; PINO, G. A. H. *Remoção de Pb(II) de Soluções Aquosas por Bioadsorção em R. opacus*. Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 62, n. 4, 2009.
- CANILHA, L; CARVALHO, W; SILVA, J. B. A. *Biocatalizadores Imobilizados. Uso de Células e Enzimas Imobilizadas em Processos Biotecnológicos*. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, ano IX, nº 36, 2006.
- CANUTO, M. F. C. S. *Remoção do Íon Cd^{2+} por Processo de Bioadsorção em Leito Fixo Usando Levedura Imobilizada em Quitosana*. Tese de Doutorado. UFCG. Campina Grande-PB, 2012.
- FERREIRA, J. M; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S; CONRADO, L. S.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. *Estudo do Equilíbrio e Cinética da Bioadsorção do Pb^{2+} por Saccharomyces cerevisiae*. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, 2007.
- GADD, G. M.; *Biosorption*. J. Chem. Technol. Biotech., v. 55, n. 3, p. 302-304, 1992.
- LIMA, E. C. N. L.; AIROLDI, C. *O Uso da Quitosana para Remoção de Metais Pesados em Solução Aquosa*. Jornal do Conselho Regional de Química - IV Região - SP, Informativo CRQ IV, n. 105, p. 6-7, 2010.
- PASCALICCHIO, A. E. *Contaminação por Metais Pesados: Saúde Pública e Medicina Ortomolecular*. Editora Annablume. 1^o edição, 2002.
- OSIFO, P.O.; EVERSON, R.C.; WEBSTER. *The adsorption of copper in a packed-bed of chitosan beads: modeling, multiple adsorption and regeneration*. Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 1242-1245, 2009.