

**II-064 – ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA  
REMOÇÃO DO COBRE EM EFLUENTES LÍQUIDOS****Flávia Garrett Azevedo**

Bióloga pela UFRPE. Mestre em Engenharia Química pela UFPE. Atualmente é doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE.

**Geraldo Reis Aquino**

Graduando do curso de Engenharia Química da UFPE.

**Maria do Carmo Lourenço da Silva**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco, mestrado em Engenharia Química pela UFPE e doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine. Atualmente é pesquisador DCR e professora colaboradora da Universidade Federal de Pernambuco.

**Joelma Morais Ferreira**

Engenheira Química e mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba e Doutora em Engenharia de processos pela Universidade Federal de Campina Grande. Atualmente é professora colaboradora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco e Co-Orientadora do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco

**Maurício Alves Motta Sobrinho<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco (1992), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (1995) e doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (2001). Atualmente é professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco e dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química e em Engenharia Civil da UFPE. Pesquisador 2 do CNPq desde 2004.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Laboratório de Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA) - Departamento de Engenharia Química - CTG - Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária - 50740-521 - Recife - Pernambuco - Brasil - Tel.: (81) 2126-7268 - Fax: (81) 2126-7278 - e-mail: [mottas@ufpe.br](mailto:mottas@ufpe.br)

**RESUMO**

O aumento significativo nas concentrações de diferentes íons metálicos presentes em efluentes industriais representa uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar. Os efeitos observados dos metais pesados quando presentes em efluentes industriais, mesmo em pequenas concentrações, podem ser os mais diversos possíveis, desde a alteração da estrutura molecular de proteínas até o crescimento desordenado de uma célula, o que poderá provocar o desenvolvimento de graves doenças como o câncer. Vários métodos têm sido amplamente utilizados para remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais, no entanto muitos destes tornam-se inviáveis devido os elevados custos empregados. Face ao exposto, o presente trabalho propôs como alternativa econômica e eficiente, o aproveitando de resíduos industriais como levedura *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis*, em processos de sorção do íon metálico cobre presente em efluentes líquidos. As leveduras foram submetidas a secagem, tamisação e armazenagem a 4º C. soluções de Cobre, a partir da dissolução de soluções padrões e tamponadas a pH 4,5 e 6,0. Os ensaios foram realizados em batelada, em mesa agitadora (300rpm), com soluções a 2 ppm em intervalos pré-determinados. A concentração do metal foi determinada por um absorção atômica em chama (AAC), modelo AA-6300 SHIMADZU. Os resultados mostraram que a biomassa foi capaz de remover entre 94% e 96% do cobre. O pH 6 foi o mais indicado para a *Saccharomyces carlsbergensis*, enquanto que para a *Saccharomyces cerevisiae* não foram observadas variações significativas na sua capacidade de adsorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de efluentes, Biossorção, Cobre, levedura, *Saccharomyces*.

## INTRODUÇÃO

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com distintas finalidades, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aquicultura e a harmonia paisagística. A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos (SPERLING, 1993).

Sabe-se que 75% da superfície terrestre é formada por oceanos, rios, e lagos. No entanto, somente uma pequena parte dessa água - da ordem de 113 trilhões de m<sup>3</sup> - está à disposição da vida na Terra. Apesar de parecer um número muito grande, a Terra corre o risco de não mais dispor de água limpa, o que em última análise significa que a grande máquina viva pode parar (DIAS, 2000). O planeta está doente e está se tornando um elemento chave da questão ambiental. A sua ausência ou contaminação leva à redução dos espaços de vida e ocasiona, além de imensos custos humanos, uma perda de produtividade social. Com ela acaba adoecendo todos os seres vivos, porque todos nós dependemos dela pra sobreviver.

A contaminação da água com substâncias que interferem na saúde das pessoas e qualidade de vida é causada pelas atividades humanas. Com o aumento populacional e o crescimento industrial, o risco de contaminação tornou-se maior.

Os efluentes originados dos processos industriais são um dos principais agentes responsáveis pelo aumento de doenças provenientes da contaminação da água, pois geram diferentes tipos de resíduos na forma líquida que, na maioria das vezes, são descartados de maneiras inadequadas. Tais efluentes contêm misturas tóxicas, como pesticidas, metais pesados, produtos industriais e uma variedade de outras substâncias onde as consequências dessas emissões podem levar a sérios problemas que muitas vezes são irreversíveis (DIAS, 2000).

Diante da panorâmica atual o setor industrial confronta com um grande desafio: usar a escassa água em seus processos produtivos, levando em consideração a crescente contaminação dos mananciais urbanos e a legislação ambiental, que regula o uso prioritário em momento de escassez.

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes, como anúria e diarreia sanguinolenta, decorrentes da ingestão de mercúrio. Atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas (CAMARGO *et al.*; 2008)

Geralmente esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares.

Os sistemas de tratamentos de efluentes objetivam primordialmente atender à legislação ambiental e em alguns casos ao reúso de águas. Para a definição do processo de tratamento dos efluentes industriais são testadas e utilizadas diversas operações unitárias. Os processos podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos em função da natureza dos poluentes a serem removidos e ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento.

Os processos normalmente aplicados para a remoção de metais pesados em águas residuárias, como precipitação química, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solvente, filtração em membranas, coagulação/flotação, são processos que demandam investimentos técnicos e econômicos e que geralmente inviabilizam a sua aplicação por indústrias de pequeno e médio porte, já em aplicações de grande porte muitas vezes o tratamento não é suficiente para remoção dos contaminantes dentro dos limites de descarte estabelecidos pelas regulamentações locais (em função do país).

Desta forma, muitas pesquisas têm sido dirigidas na busca de processos e materiais alternativos de baixo custo, que removam os elementos metálicos do meio aquoso. O interesse pelo estudo da adsorção para o tratamento de efluentes contendo metais pesados vem aumentando cada vez mais (Lo *et al.*, 1999). A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, em que componentes de uma fase gasosa ou líquida são seletivamente transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (Abreu, 1999).

A biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa. Dentre os mecanismos envolvidos em biossorção, destacam-se troca iônica, adsorção, complexação, precipitação e cristalização (Souza *et al.*; 2008).

Dessa forma, a biossorção de metais pesados utilizando biossorventes de baixo custo, como resíduos industriais, é uma via alternativa quando comparada com os métodos tradicionais para o tratamento de efluentes. Este vem sendo aplicada com sucesso na remoção de metais pesados tais como chumbo, cádmio e cobre. Segundo Souza *et al.*, (2008), a biomassa fúngica tem recebido considerável atenção devido à sua grande capacidade de fixação de metais, podendo ser usada em processos de tratamento de efluentes que podem superar as resinas de troca iônica.

Albertini *et al.* (2001) utilizaram dois sais de Cádmio (cloreto e nitrato) para avaliar a biossorção deste metal por *Saccharomyces cerevisiae*. Eles observaram que para os dois sais empregados houve um acúmulo crescente de cádmio nas concentrações de 5 a 40mg/L. Todavia, nas concentrações de 60 a 100mg/L foi observado que a levedura acumulou teores menores do metal, evidenciando danos na parede celular, nem sempre acompanhados de iguais danos da membrana citoplasmática, tais alterações da parede visualizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Ferreira *et al.* (2005) avaliaram a adsorção do Cádmio. A quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q) para o cádmio foi de aproximadamente 160 mg/g, operando com as seguintes condições: temperatura de 30°C, quantidade de biomassa igual a 0,01g (0,0028g em base seca), concentração inicial de Cd<sup>2+</sup> de 4 ppm. Foi ainda observado que o pH não influenciou o processo, assim como o estado do microorganismo.

Vieira (2008) investigou o fenômeno de adsorção em um sistema binário sintético, constituído dos íons Hg(II) e Cu(II), utilizando-se quitosana natural ou reticulada como bioadsorvente. O estudo de equilíbrio monocomponente mostrou que a quitosana possui maior afinidade pelos íons Hg(II) quando comparado aos íons Cu(II).

Visando a remoção do cobre de efluentes industriais, Rocha *et al.* (2006) produziram carvões ativados a partir de endocarpo de noz de macadâmia e semente de goiaba. Foram obtidas capacidades adsorptivas de 4,84 mg/g, para o carvão industrial padrão, de 3,48 mg/g, para o carvão do endocarpo da macadâmia carbonizado, e de 1,23 mg/g, para aquele de semente de goiaba carbonizada.

A aplicação da casca de banana triturada (após secagem em estufa) na remoção de íons cobre e chumbo em meio aquoso foi estudada por Castro *et al.* (2010). Os estudos para a determinação do tempo de contato dinâmico revelaram uma cinética rápida, cerca de 10 minutos. Os estudos de pH revelaram que o material pode ser aplicado em soluções ácidas, pH 3,0. A capacidade máxima de adsorção calculada para os íons Cd(II) e Pb(II) foi de 0,33 e 0,20 mmol/g, respectivamente.

Alguns grupos de leveduras apresentam em sua constituição proteínas que regulam a bioacumulação celular dos metais, este sistema de transporte depende do grau de tolerância do organismo ao metal. A capacidade de adsorção e acúmulo nos tecidos microbianos mostra efeitos diferenciados em relação aos diferentes metais e organismos envolvidos (Moreira & Siqueira, 2002).

Face ao exposto, o presente trabalho propôs comparar e verificar a viabilidade técnica e econômica concernentes às aplicações da *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis*, que são resíduos industriais da fermentação no processo de fabricação de bebidas alcoólicas, em processos de tratamento de efluentes industriais, tendo como foco principal a remoção do íon metálico cobre.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 1º Etapa: Preparação dos bio sorventes e dos efluentes sintéticos

#### Bio sorventes

Foram utilizadas como bio sorventes as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* proveniente do fermento comercial da Fleischmann Royal® com umidade de 72% (base úmida) e proteína bruta igual a 45% (base seca) e *Saccharomyces carlsbergensis* cedidas pela Frevo Brasil Indústrias de Bebidas, localizada no estado de Pernambuco, com umidade de 77% (base úmida) e 23% (base seca) mantidas sob refrigeração a 4°C.

As leveduras foram submetidas à uma série de tratamentos (secagem, tamisação e armazenagem) de modo a adquirir certas condições consideradas importantes para a bio sorção, como ausência de umidade nos poros do adsorvedor e a redução do tamanho das partículas.

A levedura *Saccharomyces cerevisiae*, exigiu secagem em estufa sob temperatura de 40° C por 24 horas, a fim de retirar a umidade sem alterar as propriedades biológicas da mesma. Já a levedura *Saccharomyces carlsbergensi* foi levada a centrifuga com uma velocidade de 6000 rpm por um período de 5 minutos.

Os bio sorventes foram acondicionadas em estufa sob temperatura de 40° C por 48 horas.

#### Adsorbato

Nesta etapa foram preparadas soluções de Cobre, a partir da dissolução de soluções padrões de Tritisol<sup>®</sup> (Merck). Estas foram tamponadas com solução de Ácido Acético glacial e Acetato de sódio (H<sub>3</sub>C- COOH – 2M e H<sub>3</sub>C- COONa – 2M) em pH 4,5 e tampão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – NaOH em pH 6,0 (Morita & Assumpção, 1995).

Todos os recipientes utilizados nos experimentos foram previamente lavados e secos, em seguida, descontaminados com solução de HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O - na proporção 1 : 2 : 9 por um período de 4 horas – e, finalmente, enxaguados com água deionizada.

#### Experimento em Operação Descontínua (Cinética)

Inicialmente foram preparadas em cada um dos erlenmeyers, 25 mL da solução tamponada de 2 ppm de Cu<sup>2+</sup> mais 1,5g da levedura seca. O contato entre a biomassa e a solução em estudo foi realizado sob agitação de 300 rpm. Em seguida as alíquotas foram centrifugadas e filtradas em papel qualitativo, para realizar a separação entre o bio sorvente e a solução tratada.

As determinações das concentrações finais do íon metálico após 10, 20, 30, 45 e 60 minutos de contato entre o material adsorvente e o fluido, contendo o adsorbato foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade de íon metálico (mg) adsorvido por massa do adsorvente (g) foi calculado utilizando a Equação 1.

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{M} \times V \quad (1)$$

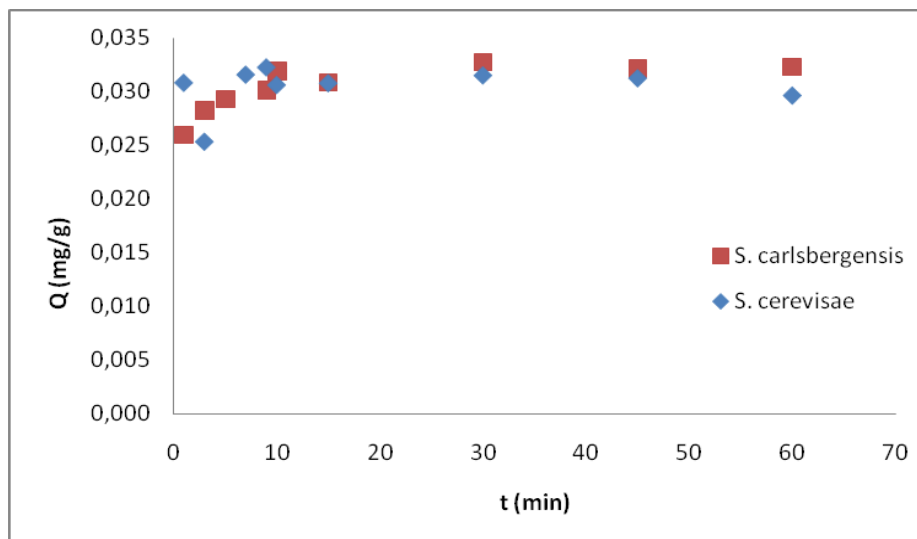
onde: C<sub>i</sub> é a concentração inicial e C<sub>f</sub> a concentração final do íon metálico, (mg/ L); M é a massa do adsorvente (g) e V é o volume (L).

Para efeito comparativo, os ensaios experimentais foram realizados para os dois tipos de levedura em estudo (*Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis*) e em duas faixas de pH (4,5 e 6,0). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e valores médios foram utilizados na análise dos dados.

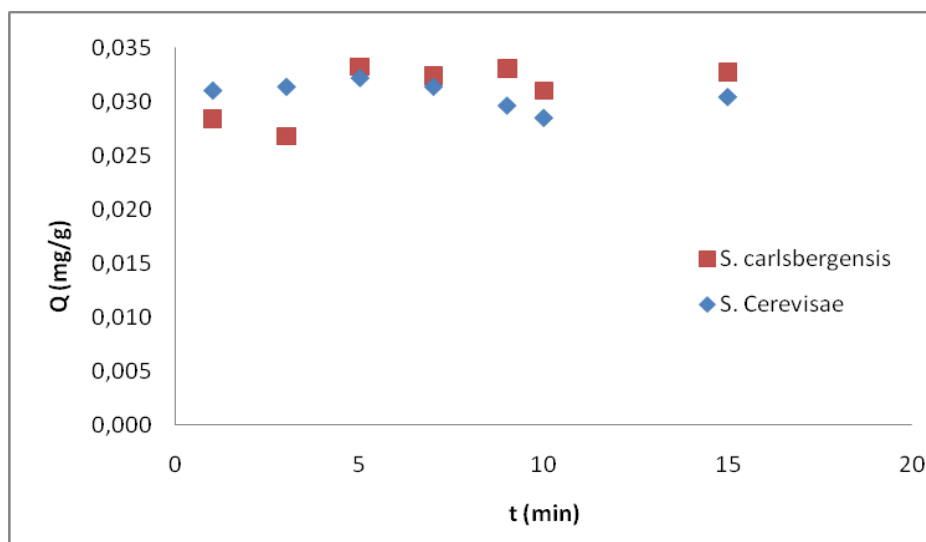
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos realizados neste trabalho tiveram o intuito de se obter o tempo de equilíbrio do processo de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  através das biomassas *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis*, que são resíduos industriais da fermentação nas condições experimentais mencionadas.

As Figuras 1 e 2, apresentam a adsorção do cobre em função do tempo pela *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis* em efluentes sintéticos com pH 4,5 e 6,0 respectivamente.



**Figura 1** – Cinética de adsorção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  pela *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis* em efluentes sintéticos com pH 4,5.



**Figura 2** – Cinética de adsorção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  pela *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis* em efluentes sintéticos com pH 6,0.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 1 e 2 observa-se que a adsorção do íon metálico cobre aumenta com o tempo de contato de 15 minutos sendo suficiente para que o equilíbrio fosse atingido quando o pH do efluente sintético foi igual 6,0, enquanto que para as condições onde o pH foi igual 4,5 esse tempo foi maior, foi de aproximadamente 40 minutos, indicando uma adsorção mais lenta.

A eficiência do processo variou de 67,40 a 98,15% de remoção, sendo a remoção máxima obtida com a *S. cerevisiae* em pH 4,5

A matéria orgânica (biossorvente), o pH e tempo de contato sob agitação, são os fatores que atuam diretamente e indiretamente na eficiência da biossorção do cobre. Novos estudos estão sendo realizados afim de avaliar a influência destes parâmetros no processo de adsorção e a otimização do mesmo utilizando a ferramenta planejamento estatístico experimental.

## CONCLUSÕES

Nas amostras que continham *S. cerevisiae* em pH 4,5, a eficiência foi maior do que a *S. carlsbergensis*. Já em pH 6,0, o efeito comportamental da *S. cerevisiae* foi muito lento e de menor eficiência em relação a *S. carlsbergensis* do qual a cinética e capacidade de adsorção foram mais elevados.

Um dos fatores que pode afetar a capacidade de adsorção das leveduras é o pH do meio, que influencia a conformação do centro ativo da enzima e, conseqüentemente, a sua interação com o substrato. Este fato pode levar até uma resistência.

Através das biomassas *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis* no estudo de biossorção do ion metálico cobre foi possível observar índices de remoção percentual elevado, acima de 98%, o que pode indicar que essas espécies de leveduras apresentam características importantes na remoção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  encontrado em efluentes industriais. Dessa forma a aplicação do processo de biossorção com a utilização desses resíduos pode tornar uma alternativa menos onerosa para os tratamentos destes poluentes, reduzindo os custos finais de tratamento e atendendo às exigências ambientais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, C.A.M., MEDEIROS, N., Adsorção. Departamento de Engenharia Química da UFPE, 1999.
2. ALBERTINI S., CARMO L. F., PRADO FILHO, L. G. Isotermas de adsorção de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae*. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v.21, n.2, p.134-138. 2001
3. CASTRO, R.S.D. FERREIRA, G.; CAETANO, L., MARTINES, M.A.U.; PADILHA, P.M.; CASTRO, G.R. Uso de biomassa (casca de banana triturada) na remoção de cobre e chumbo em meio aquoso. In: Anais do 50º Congresso Brasileiro de Química. 10à 14 de outubro de 2010. Cuiabá. 2010.
4. DIAS, E. R. A.. Preservação da água - Questão de sobrevivência. Jornal da Agricultura Orgânica. Julho 2000.
5. FERREIRA, J. M; MELO, J. C. S ; CONRADO, L .S; VILAR, E. O; CAVALCANTI, E .B; ALSINA; O. L.S; SILVA, F. L .H Estudo da remoção do cádmio em efluentes de indústrias petroquímicas utilizando a *saccharomyces cerevisiae*. In: Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 2 a 5 de outubro de 2005, Salvador. 2005.
6. LO, W. H., CHUA, H., LAM, K. H., BI, S. P., *A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass*, 39, 2733-2736, 1999.
7. MOREIRA, F.; SIQUEIRA, J. O. Microbiologia e Bioquímica do Solo. Editora UFLA, 2002. 623 p.
8. MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R. M. V.; Soluções, Reagentes & Solventes – padronização – preparação – purificação. Editora Edgar Blucher Ltda. 2º edição. 1995.P. W. Atkins, Físico-Química, v. 3. LTC Editora, Rio de Janeiro. 1999.
9. OGA, S.; CAMARGO, M. M. DE ALMEIDA; BATISTUZZO, J. A., Fundamentos de Toxicologia. Editora Atheneu . São Paulo. 3º edição. Cap 3.2, p. 154-172. 2008.
10. ROCHA, W. D.; LUZ, J.A.M.; LENA, J.C., BRUNA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. Rem: Rev. Esc. Minas. v.59, n.4, p. 409-414.2006.
11. SOUZA, J. I.; CRUSIUS, I. H.; ZOTTARELLI, C. L. A. P.; SCHOENLEIN, N. C., Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). In: Acta botânica Brasilica. 22(1): 217-223. 2008.
12. SPERLING, E.V. ,Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos. Bio. Vol 2 . n 3p:53-6. 1993.
13. VIEIRA, R. S. Adsorção competitiva dos ions cobre e mercurio em membranas de quitosana natural e reticulada. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNICAMP. 2008.