

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO DA REMOÇÃO DO CÁDMIO EM EFLUENTES DE INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS UTILIZANDO A *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

FERREIRA, J. M; MELO, J. C. S ; CONRADO, L. S; VILAR, E. O; CAVALCANTI, E. B; ALSINA; O. L.S; SILVA, F. L. H

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó
CEP 58109970, joelmamf@uol.com.br

Resumo – A contaminação das águas por metais pesados vem acontecendo à medida que as indústrias despejam seus efluentes de maneira inapropriada em corpos receptores. A presença de metais pesados em efluente originados da indústria de petróleo é um fato de grande preocupação devido a sua absorção na cadeia alimentar. Os efeitos nocivos dos metais pesados não são prontamente percebidos pelo homem e, muitas vezes, os sintomas resultantes desta contaminação, tardam a aparecer. A utilização de microrganismos como adsorventes destaca-se como uma alternativa viável entre os métodos existentes de tratamento de efluentes que contém metais pesados. Nesse contexto esse trabalho teve como objetivo a utilização da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, como bioadsorvente, na retenção de íons metálicos (Cd^{2+}), estudando a cinética de equilíbrio e avaliando os efeitos das variáveis: pH e viabilidade microbiana (ativo e inativo). As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por técnica eletroanalítica usando um polarógrafo. Verificou-se que no máximo 48 horas o sistema alcança o equilíbrio e que com o pH igual a 6 e utilizando a biomassa morta otimiza-se o processo, alcançando valor de q de aproximadamente 160 mg/g em base seca.

Palavras-Chave: Metais Pesados, Biossorção, Indústrias Petroquímicas

Abstract – The contamination of waters by heavy metals occurs in industrial and domestic wastewaters to the aquatic and terrestrial ecosystems. The harmful effects of this process are not perceived immediately by the man and consequently, the resultant symptoms of this contamination, delay to appear. The use of microorganisms as biosorbent is important as alternative way to effluent treatment methods. In the present work, the objective is to use the *Saccharomyces cerevisiae*, as biosorbent in the retention of metal ions Cd^{2+} . The effects of the variables: pH and living or nonliving microorganism on the performance of the biosorption were studied. The metal ions concentrations had been determined by voltammetric determination technique. It was verified that under optimal conditions q values (amount of adsorbed metal ion on the biomass at equilibrium in dry base) was 160mg/ g.

Keywords: Biosorption, Heavy metal, Petrochemical industries

1. Introdução

As multiplicidades de processos utilizados e de produtos obtidos na indústria de petróleo dão uma visão da complexidade de problemas dos efluentes por ela gerados (Braile *et al*, 1993). Entre os diversos efluentes gerados na indústria de petróleo, encontram-se as águas de produção, que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Entre estes componentes, destacam-se os metais pesados, onde a sua concentração pode exceder limites permissíveis pela legislação em vigor, constituindo-se em um grave problema ambiental, pois a exposição e acúmulo desses contaminantes nos ecossistemas causam grandes riscos à saúde dos seres vivos (Silva *et al.*, 2001).

Dentre os metais pesados encontrados no petróleo, está o cádmio, um elemento altamente tóxico, podendo ser absorvido por via respiratória e intestinal. Este metal apresenta também dificuldades de eliminação sendo ainda assim excretado pelos rins onde pode ser acumulado. Toxicidade ao nível dos rins, neurológico e gastrointestinal são os

principais sintomas associados à exposição excessiva a este metal pesado. O alto grau de toxicidade pode causar náuseas, vômitos, diarreia, anemia, efizema pulmonar e câncer.

A procura por materiais de baixo custo e alta eficiência para a retirada de metais pesados de águas providas dos mais diversos tipos de indústrias, especialmente a petrolífera, tem aumentado constantemente devido a crescente poluição do meio-ambiente nos últimos anos. Em geral, os tratamentos convencionais usados para a remoção de metais dos efluentes líquidos como: precipitação, troca iônica, redução química, ultra filtração e osmose inversa, são processos que se apresentam como pouco eficientes e demasiadamente onerosos (Viraraghavan *et al* 2001; Jianlong, 2001; Matheickal *et al* 1999). Apesar de diluídos, esses efluentes tornam-se uma ameaça ambiental.

A necessidade de tratamentos eficientes e econômicos para remoção de metais pesados de efluentes tem resultado no desenvolvimento de tecnologias como a biossorção, baseada na utilização de materiais de origem natural ou biomassas microbianas como: bactérias, fungos e algas. Além de se apresentar como uma técnica eficiente e de baixo custo, a biossorção ainda apresenta outras vantagens quando comparada aos demais métodos utilizados, como a alta seletividade e potencial para regeneração da biomassa, possibilitando a reutilização em novas etapas de remoção, após a recuperação do metal.

Sendo o Brasil o maior produtor mundial de álcool etílico via processo fermentativo (Silva, 1998), utilizando-se da *Saccharomyces cerevisiae* (levedura) como o microrganismo agente da fermentação, é prática comum nas indústrias de produção de álcool etílico, no Brasil, a sangria do creme de levedura, que consiste em retirar parte do creme do processo de centrifugação. Desta forma, a *Saccharomyces cerevisiae* é uma fonte excedente do processo de fermentação que pode ser utilizado, como por exemplo, bioadsorvente em processos de separação física.

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* possui capacidade de retirar metais pesados da água, podendo ser usada como bioacumulador desses metais, sendo uma ótima alternativa para a descontaminação ambiental (Del Rio, 2004).

Esse trabalho teve como objetivo a utilização da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, como bioadsorvente, na retenção de íons metálicos (Cd^{2+}) estudando a cinética de equilíbrio e avaliando os efeitos das variáveis: pH e tipo de microrganismo (ativo e inativo) sobre o processo de biossorção.

2. Materiais e métodos

Nesse trabalho foi utilizado, como biomassa, o microrganismo *Saccharomyces cerevisiae*, proveniente do fermento comercial da Fleischmann Royal® com umidade de 72% e proteína bruta igual a 45% (base seca).

Foi utilizado efluentes sintéticos para determinação do efeito da concentração do metal na capacidade de biossorção. As soluções sintéticas foram preparadas com água deionizada e uma solução padrão titrisol (Merck) CdCl_2 . As concentrações dos íons metálicos presentes nas amostras foram analisadas e quantificadas pela técnica de polarografia ASV utilizando um Polarógrafo modelo POL 150 acoplado a uma célula de mercúrio modelo MDE 150, ambos da marca Radiometer – Analytical.

O estudo da cinética de biossorção do cádmio pela biomassa *Saccharomyces cerevisiae* foi realizado em balões de 100 ml contendo soluções do metal e 0,01g de biomassa *in natura* (B) em pH igual a 6,0. As concentrações utilizadas para esse estudo foram de 0,435; 2,47mg/L e 4,5 mg/L. Os balões foram mantidos, sem agitação, a uma temperatura de 30°C. Amostras da solução foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (24, 48, 72 e 96h), centrifugadas a uma velocidade de 1000 rpm por aproximadamente 10 min e analisadas por técnica eletroanalítica usando o polarógrafo. A quantidade de metal biossorvida pela biomassa em cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação 1:

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

onde:

C_i = concentração inicial do metal (ppm)

C_f = concentração final do metal (ppm)

M = massa do bioadsorvente (base seca)

V = volume da solução de íons metálicos (ml)

A eficiência do processo de remoção do íon metálico foi estudada utilizando a técnica de Planejamento Fatorial, com o objetivo de avaliar as variáveis que apresentam efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método. Elaborou-se uma matriz de planejamento 2^2 com as variáveis de entrada: pH e estado da biomassa, mantendo valores fixos para a concentração do íon metálico e quantidade de biomassa utilizada. Os valores das variáveis obtidos experimentalmente foram aplicados em um programa

computacional Statistica, versão 5.0 onde a partir dos resultados foi possível verificar a influência de cada uma dessas variáveis sobre o sistema.

3. Resultados e Discussões

3.1. Cinética da biossorção

Esse estudo foi realizado com o objetivo de conhecer o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre o íon metálico e a biomassa fosse atingido.

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos para a biomassa e o íon cádmio nas três concentrações iniciais.

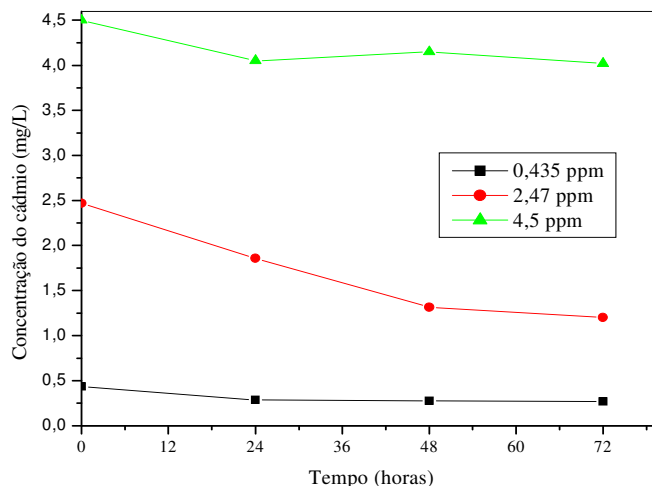


Figura 1. Cinética de biossorção do íon cádmio pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* (T = 30°C, pH = 6, B = 0,01g)

Observando-se a Figura 1, verifica-se que em todas as corridas, o sistema alcança o equilíbrio em no máximo 48 horas. Portanto utilizou-se o tempo de 72 horas para o estudo da verificação dos efeitos das variáveis pH e estado (viva ou não viva) sobre o processo de adsorção, tempo mais do que suficiente para que o sistema alcance o equilíbrio.

3.2. Planejamento Experimental Fatorial

Com o objetivo de estudar a influência do pH e qual o melhor estado (viva ou morta) sobre o processo para se obter maior adsorção do metal com a *Saccharomyces cerevisiae*, elaborou-se dois planejamentos fatoriais completo 2^2 . As condições iniciais das variáveis concentração inicial do íon metálico (C), quantidade de biomassa (P) e temperatura (T) foram: 0,4 ppm, 1 g e 30°C para o primeiro planejamento (condições minimizadas) e 4 ppm, 0,01g e 30°C para o segundo (condições maximizadas), respectivamente encontradas em trabalho anterior (Ferreira et al., 2004).

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos do primeiro e segundo planejamento com a resposta (quantidade adsorvida) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada.

Tabela 1. Matriz dos planejamentos experimentais fatorial 2^2 – condições das variáveis fixas minimizadas (Min) e maximizadas (Max).

pH	B	Q (mg/g de levedura)	
		Min	Max
- 1 (2)	-1 (morta)	0,029	107,39
+ 1(6)	-1 (morta)	0,130	118,32
- 1 (2)	+1 (viva)	0,016	146,41
+ 1(6)	+1 (viva)	0,097	105,29
- 1 (2)	-1 (morta)	0,041	109,48
+ 1(6)	-1 (morta)	0,125	119,10
- 1 (2)	+1 (viva)	0,061	148,83
+ 1(6)	+1 (viva)	0,107	88,33

A partir dos resultados obtidos no planejamento foi realizada uma regressão linear, dos dados experimentais. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis na obtenção da melhor resposta para cada situação. As Equações 2 e 3 apresentam o modelo codificado da regressão linear dos dados experimentais para o metal cádmio (Cd^{2+}) nas condições estudadas.

– **Maximizado:**

$$Q = 117,9 - 10,13\text{pH} - 15,27\text{pHB} \quad (2)$$

– **Minimizado:**

$$Q = 0,076 + 0,039\text{pH} \quad (3)$$

A Tabela 3 mostra os parâmetros da análise de variância (ANOVA) para o Cd^{+2} nas condições minimizadas e maximizadas respectivamente.

Tabela 3. Análise da variância para o ajuste dos modelos lineares (ANOVA) para o Cd^{+2} nas condições minimizadas (Min) e (Max).

	Min	Max
% variância explicada	91,79	90,00
Teste F (calculado)	14,9	22,5
F tabelado para 95% de confiança	6,59	5,79
F calculado/F tabelado	2,3	3,88

Pela Tabela 3 verificou-se de acordo com o teste F que, os modelos são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, pois o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} para ambas as condições.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os gráficos referentes as superfícies de resposta dos dois planejamentos fatorial experimental 2^2 realizado.

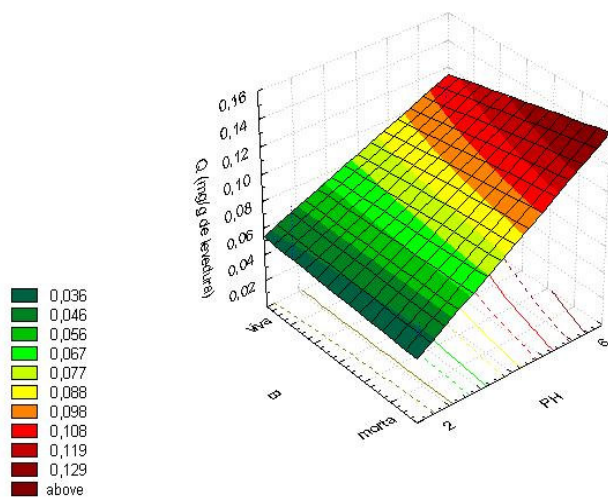


Figura 2 - Efeito do pH e tipo de biomassa sobre a quantidade adsorvida do íon metálico cádmio na condição minimizada.

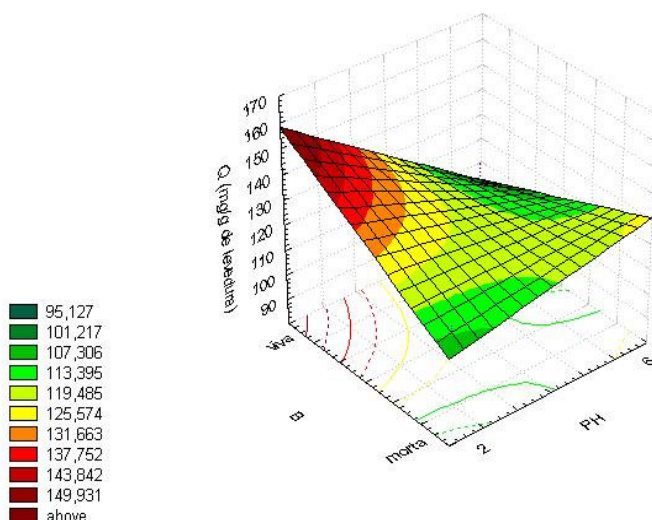


Figura 3 - Efeito do pH e tipo de biomassa sobre a quantidade adsorvida do íon metálico cádmio na condição maximizada.

Analisando-se a Figura 3 pode-se observar que com o aumento do pH de 2 para 6 e com a levedura morta obtêm-se valores máximos de adsorção do metal. Na Figura 4, verifica-se que com o pH igual a 2 e com a levedura viva o valor de q foi de aproximadamente 160 mg/g. As variáveis fixas (concentração inicial do íon metálico, temperatura e quantidade de biomassa) apresentaram mais influência sobre a quantidade adsorvida do que as variáveis estudadas nos planejamentos (pH e melhor estado da levedura).

De acordo com o presente estudo pode-se observar que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* apresenta potencial para ser utilizada como bioadsorvente do cádmio com uma capacidade de até aproximadamente 160mg/g, de acordo com as condições aplicadas, valor superior quando comparado com outros tipos de biossorventes encontrados na literatura como *Sargassum sp* (120mg/g) observado por Luna *et al* (2003) e *Aspergillus niger* (21,162 mg/g) encontrado por Barros Junior (2001).

4. Conclusões

No estudo cinético, verificou-se que 72 horas é o tempo mais que suficiente para o sistema entrar em equilíbrio e que a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente aumenta com o aumento das concentrações iniciais do metal e quanto maior a relação biomassa/adsorbato menor a capacidade de adsorção, fato esse que poderá ser atribuído ao excesso da quantidade de biomassa.

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^{2+} de 4 ppm, para quaisquer faixas de pH e estado do microrganismo estudados.

5. Agradecimentos

Ao CNPq (CT-Hidro) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- BARROS JUNIOR, L. M (2001) – Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal.
- BRAILE, P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A – Manual de tratamento de águas residuais industriais. CETESB, São Paulo, 1993.
- DEL RIO, D. T. Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” .USP, São Paulo, 2004.

- FERREIRA, J.M.; SILVA, F. L. H; ALSINA, O. L. S; CONRADO, L.S; VILAR, E.O; CAVALCANTI, E.B. Estudo da remoção do Pb^{2+} por Biosorção utilizando a biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. 5º Encontro Norte-Nordeste de Catálise., 208-209. Recife, 2004.
- JIANLONG W. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* 37 847-850 2002.
- LUNA, A.S; CRUZ, C.C.V; COSTA, A.C.A; HENRIQUES, C.A - Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass. *Bioresource Technology* , 2003.
- MATHEICKAL, J.T.; YU, Q. Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pré-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology* 69, 223-229, 1999.
- SILVA, F.L.H. Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua Extrativa, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.
- SILVA, S.F; DUARTE, M.M.L; JUNIOR, L.M.B – Remoção de metais pesados presentes nas águas de produção de campos de petróleo. Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2001.
- VIRARAGHAVAN, T.; YAN, G. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M.rouxi* biomass. *Bioresource Technology* 78, 243-249, 2001.