

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BEBIDA E DE ALIMENTOS NA BIORSORÇÃO DO COBRE

F. G. Azevedo¹, L. Araújo¹, J.M, Ferreira^{1,2}, J. G. A. Câmara¹, M. A.Motta¹

1- Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia - UFPE

Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária - CEP: 50.740-521 - Recife - PE – Brasil

2- Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira– CTDR - UFPB

Av. dos Escoteiros, s/nº, Mangabeira VII - CEP: 58.055-000 – João Pessoa - PB – Brasil

RESUMO: Efluentes contendo íons metálicos exibem elevada biotoxicidade e efeitos acumulativos no bioma. A remediação desses efluentes contaminados algumas vezes é ineficiente ou extremamente cara por técnicas convencionais. Neste trabalho estudou-se o aproveitamento de resíduos da indústria de bebida, a levedura da espécie *Saccharomyces carlsbergensis* e da indústria de alimento a casca de camarão da espécie *Litopenaeus vannamei* em processos de sorção do Cu^{2+} presente em efluentes líquidos. Um planejamento experimental foi realizado visando-se ter um estudo da influência e dos efeitos das variáveis pH, velocidade de agitação e temperatura no processo. Os resultados mostraram que as biomassas apresentaram afinidade e capacidade de biossorção do Cu^{2+} , chegando a uma eficiência de remoção máxima de 57,15% para a levedura e 89,35% para a casca de camarão. A agitação e temperatura foram as variáveis que apresentaram maior efeito significativo para ambas biomassas.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, biossorbentes, cobre, levedura, casca de camarão.

ABSTRACT:

Wastewater containing metal ions exhibit high biotoxicity and cumulative effects in the biome. Remediation of these contaminated effluent is sometimes ineffective or extremely expensive by conventional techniques. In this work we studied the advantage of waste for drink industry, the yeast *Saccharomyces carlsbergensis* species and the food industry to peel shrimp *Litopenaeus vannamei* in processes of sorption of Cu^{2+} present in wastewater. An experimental design was carried out aiming to have a study of the influence and effects of varying pH, temperature and stirring speed in the process. The results showed that the biomass present biosorption capacity and affinity of Cu^{2+} , reaching a maximum removal efficiency of 57.15% to 89.35% and yeast for peeling shrimp. Stirring and temperature were the variables that showed a significant effect for both greater biomass.

KEYWORDS : biosorption , biosorbents , copper , yeast , shrimp shell.

1. INTRODUÇÃO.

Nos últimos anos tem-se dado uma atenção especial aos impactos causados pelos resíduos provenientes das indústrias, principalmente os que contêm metais pesados. As atividades industriais acabam lançando metais nas águas em quantidade muito maior do que seria natural, causando com isso a poluição aquática. Esses metais em excesso podem causar muitas doenças e sérios riscos à saúde.

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 (GOMES et. al., 1998 apud SOUZA et. al.; 2008).

Os biossorbentes 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.

Face ao exposto, o presente trabalho se propõe a estudar o efeito comparativo da levedura e da casca de camarão que são resíduos industriais, em processos de tratamento de efluentes industriais, tendo como foco principal a remoção do íon metálico cobre.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Biossorventes

A amostra do resíduo da indústria de bebida foi cedida pela Frevo Brasil Indústrias de Bebidas, localizada no estado de Pernambuco e trata-se de uma levedura do gênero *Saccharomyces carlsbergensis*, enquanto que o resíduo proveniente da indústria de alimentos foi a casca de camarão da espécie *Litopenaeus vannamei*, fornecido pela Netuno Pescados, também localizada no estado de Pernambuco. Os materiais cedidos foram mantidos sob refrigeração a 4°C.

As biomassas foram submetidas a um tratamento térmico antes de serem utilizadas nos processos de biossorção. Nos experimentos realizados com leveduras, utilizou-se a biomassa morta seca em estufa a 1000C por 36 horas, para casca de camarão, o tratamento térmico foi realizado a 60°C por 36 horas.

2.2 Efluentes modelos

Os efluentes modelos foram preparados a partir da dissolução de solução padrão de Tritisol (Merck) de cobre a 1000 mg, sob a forma de cloretos. Estas foram tamponadas com solução de Ácido Acético glacial e Acetato de sódio (H3C-COOH – 2M e H3C- COONa – 2M) em pH 3,5 e 4,75 e tampão de KH2PO4 – NaOH em pH 6,0 (Morita & Assumpção, 1995). As concentrações do íon metálico presente nas amostras foram analisadas e quantificadas pela técnica de espectrofotometria de absorção que forneceu com precisão os valores das concentrações finais de cada um dos compostos.

2.3 Ensaios preliminares

Esta etapa teve como finalidade verificar a existência da adsorção do íon metálico pelos adsorventes em estudo e um melhor tempo de contato entre as biomassas e o íon metálico. Os ensaios de biossorção foram realizados em batelada e em erlenmeyers de 125 mL com 25 mL do efluente modelo preparado a uma concentração de 4 mg.L⁻¹ de Cu²⁺ mais 0,1g de massa do adsorvente As determinações das concentrações finais do íon metálico ocorreram após 10, 20, 30, 45 e 60 minutos.

2.4.Planejamento Fatorial

Com o propósito de obter a influência das variáveis experimentais controláveis e seus efeitos no processo de biossorção através do emprego dos resíduos industriais como biossorventes, utilizou-se a técnica de planejamento experimental fatorial completo 2³ acrescido de três pontos centrais. As variáveis de entrada selecionadas foram: Temperatura (T), pH e Velocidade de rotação (V) A seleção dos fatores e dos seus níveis se deu baseada em Ferreira *et. al.*(2007) e Volesk & Holan, (1995). A Tabela 1 apresenta os respectivos valores dos níveis das variáveis do planejamento estudado. A variável resposta escolhida foi a quantidade de biossorção (q) de íons de Cu²⁺ por massa de biossorvente.

Tabela 1 - Níveis dos fatores estabelecidos para o planejamento experimental 2³

	Nível inferior (-1)	Ponto Central (0)	Nível superior (+1)
Temperatura (°C)	50	60	70
Velocidade de Agitação (rpm)	60	180	300
pH	3,5	4,5	6,0

As concentrações do íon metálico presente nas amostras foram analisadas e quantificadas pela técnica de espectrofotometria. Os ensaios foram realizados em duplicata com triplicata no ponto central. A execução dos ensaios obedeceu uma ordem aleatória.

Nos experimentos foram utilizadas massa de 0,1g dos bioadsorventes e concentração inicial do efluente modelo de 4 mg.L⁻¹. Os erlenmeyers, contendo as diferentes condições previstas no planejamento, foram postos por 30 minutos (resultado encontrado nos ensaios preliminares) em uma mesa agitadora com controle de temperatura. Em seguida as alíquotas foram centrifugadas e filtradas em papel qualitativo faixa azul, para realizar a separação entre o bioadsorvente e a solução tratada.

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_i é a concentração inicial e C_f a concentração final do íon metálico, (mg/ L); M é a massa do adsorvente (g) e V é o volume (L).

3. RESULTADOS E DISCURSÕES

Na fase inicial do trabalho, procurou-se verificar a viabilidade da leveduras e da casca de camarão tratados termicamente como bioadsorventes no estudo de remoção dos íons metálicos Cu²⁺.

A partir dos resultados mostrados na Figura 1 observou-se, para os dois tipos de bioadsorventes, que um tempo de contato de aproximadamente 30 min foi suficiente para o processo alcançar o equilíbrio. Verificou-se também que a casca de camarão apresentou uma maior afinidade na bioadsorção do cobre.

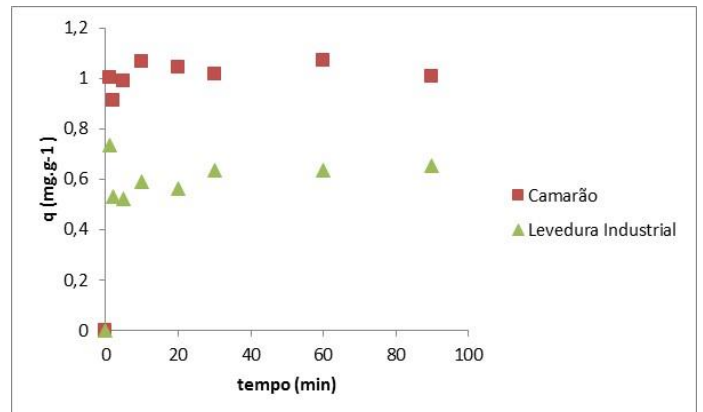


Figura 1 - Estudo preliminar adsorção do íon metálico Cu²⁺ pela levedura industrial (*Saccharomyces carlsbergensis*) e pela casca de camarão (*Litopenaeus vannamei*)

A significância dos efeitos das variáveis dependentes e das possíveis interações entre elas foi checada com base no gráfico de Pareto ao um nível de confiança de 95%, exposto nas Figuras 1 e 2. Foi possível verificar através dos gráficos de Pareto que tanto para o processo utilizando o resíduo da indústria de bebida como para o resíduo da indústria de alimentos, todas as variáveis dependentes exerceram uma influência estatisticamente significativa sobre a variável resposta. A temperatura (T) foi a variável mais significativa, dentre os níveis em estudo para a levedura industrial, seguida da velocidade de agitação (A) e o pH.

Na Figura 2 mostra o gráfico de Pareto para a bioadsorção do íon metálico Cu²⁺ pela casca de camarão. Nota-se a relevância estatística das variáveis temperatura (T) e da interação entre agitação (A) e temperatura foram as variáveis mais significativas. Dentro dos níveis estudados a variável pH demonstrou uma discreta ou ausente significância.

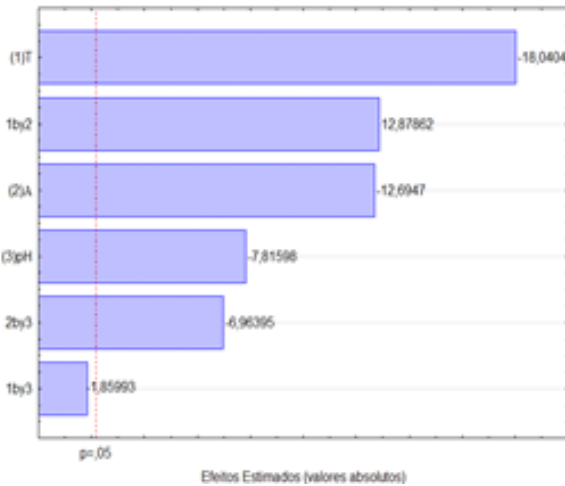


Figura 1- Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo de adsorção do íon metálico Cu^{2+} pela *Saccharomyces carlsbergensis*.

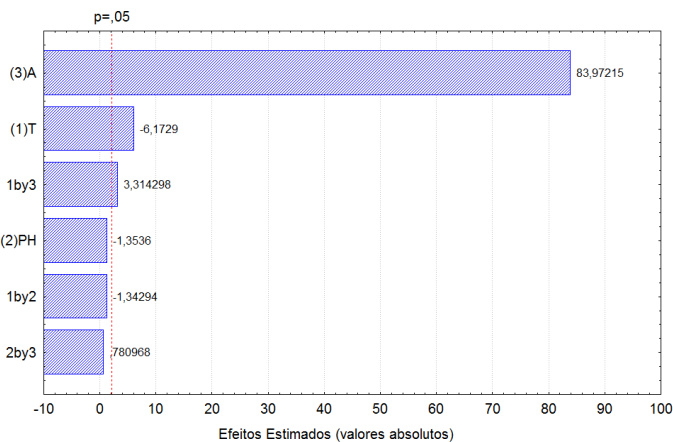


Figura 2- Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo de adsorção do íon metálico Cu^{2+} pela casca de camarão.

Os dados do planejamento fatorial também foram submetidos a uma análise de variância, análise de regressão e teste F calculados mediante a utilização do programa Statistica 5.0. Verificou-se, que os modelos tanto para a levedura *Saccharomyces carlsbergensis* como para casca de camarão da espécie *Litopenaeus vannamei*, foram

estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), ao nível de 95% de confiança e os coeficientes de determinação (R^2) foram iguais a 0,83 para biossorção do Cu^{2+} com *S. carlsbergensis* e 0,91 com a casca de camarão.

A Figura 3 e 4 representam as superfícies de resposta tridimensionais gerada a partir dos dados estatísticos, no íon metálico de cobre. Para a biossorção com a levedura industrial (Figura 3), a melhor região encontrada para a variável resposta foi para menores faixas de pH e velocidade de agitação (Figura 3). Pela Figura 4 verifica-se que condições otimizadas da variável resposta (Q), para a aplicação da casca de camarão na remoção do Cu^{2+} , foram encontradas em regiões de maiores níveis para a velocidade de agitação (A) e temperatura (T).

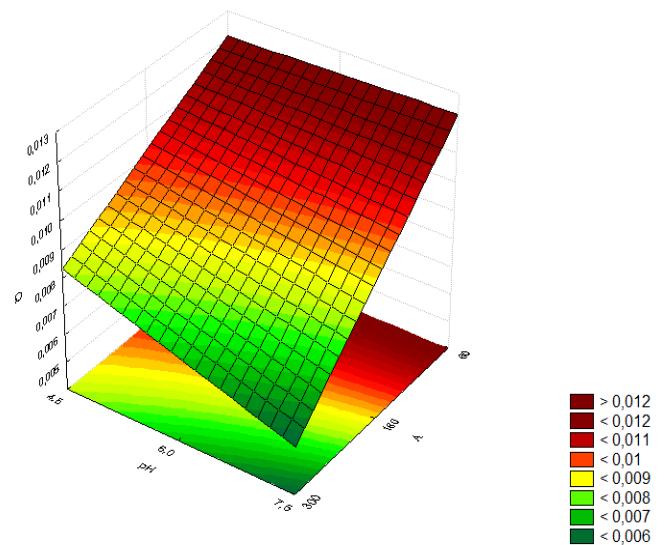


Figura 3 – Gráfico da superfície de resposta da quantidade adsorvida em função do pH e velocidade de agitação para biossorção do Cu^{2+} utilizando como bioadsorvente *Saccharomyces carlsbergensis*.

No experimento 5, que é referente a valores máximos de agitação e pH e temperatura menor, verificou-se que para a levedura, a eficiência máxima chegou à 57,17% enquanto que para casca de camarão a eficiência máxima foi 89,41%.

6. CONCLUSÃO

Nas condições desenvolvidas neste trabalho, o processo de biossorção dos íons metálicos Cu^{2+} utilizando biossorventes oriundos de rejeitos industriais (casca de camarão e leveduras) em banho infinito mostrou-se satisfatório, podendo-se constituir uma alternativa técnica potencialmente de baixo custo para tratamento de efluentes contaminados com esses íons metálicos.

Através dos ensaios preliminares realizados, observou-se que em um curto intervalo de tempo foi possível verificar estado de equilíbrio para o processo de adsorção utilizando os dois biossorventes. A casca do camarão apresentou uma maior afinidade na biossorção com este metal, quando comparado com a levedura obtendo maiores valores de q no mesmo intervalo de tempo.

No estudo da otimização do processo de biossorção do íon metálico Cu^{2+} utilizando o planejamento experimental do tipo fatorial completo, concluiu-se que todas as variáveis de entrada escolhida apresentaram efeitos estatisticamente significativos, dentro dos níveis estudados com a levedura *Saccharomyces carlsbergensis*. A variável temperatura apresentou-se como a mais significativa seguida da velocidade de agitação, influenciando negativamente, ou seja em menores faixas de temperatura observou-se maiores quantidades de Cu^{2+} biossorvida pela levedura. Quando se trabalhou com a casca de camarão da espécie *Litopenaeus vannamei* apenas a velocidade de agitação e temperatura foram significativas, onde percebeu-se que o aumento da velocidade de agitação favoreceu o aumento da quantidade biossorvida do íon metálico Cu^{2+} , chegando a valores superiores a $0,8 \text{ mg.g}^{-1}$, bem acima da faixa obtida quando trabalhou-se com a levedura *Saccharomyces carlsbergensis*.

Verificou-se ainda que para a levedura (*Saccharomyces carlsbergensis*), a eficiência

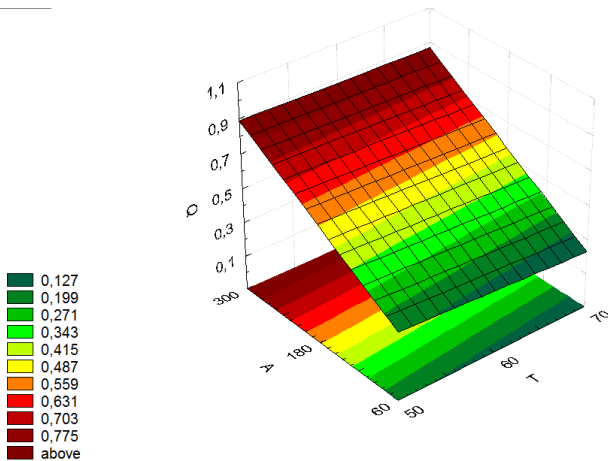


Figura 4 – Gráfico da superfície de resposta da quantidade adsorvida em função do pH e velocidade de agitação para biossorção do Cu^{2+} utilizando como bioadsorvente a casca de camarão.

A Figura 5, mostra o gráfico de barras com relação a eficiência das biomassa em estudo.

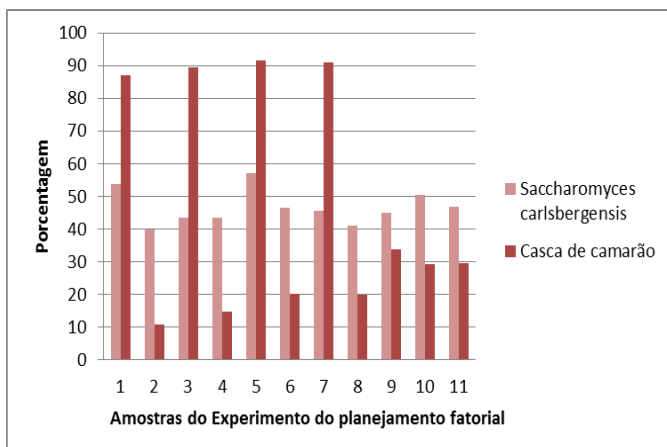


Figura 5 – Gráfico da eficiência das biomassas (*Saccharomyces carlsbergensis* e da casca de camarão da espécie *Litopenaeus vannamei*) em função das três variáveis no tempo de 30 minutos. .



máxima de remoção chegou à 57,17% enquanto que para casca de camarão (da espécie *Litopenaeus vannamei*) a eficiência máxima foi 89,41%, nas mesmas condições de estudo.

7. REFERÊNCIAS

FERREIRA, J. M., Silva F. L. H., Alsina, O. L. S., Oliveira, L. S. c., Cavalcanti, e. b. e GOMES, W. C. ,Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do pb2+ por saccharomyces cerevisiae. Quím. Nova, vol.30, n.5, pp. 1188-1193.2007.

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.

FERREIRA, J.M.; SILVA, F. L. H; ALSINA, O. L. S; CONRADO, L.S; VILAR, E.O; CAVALCANTI, E.B. Estudo da remoção do Pb2+ por Biossorção utilizando a biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. 50 Encontro Norte-Nordeste de Catálise., 208-209.Recife, 2004.

GONÇALVES, C. R. e MARTIN, W. W. Remoção de metais pesados em água através de biopolímeros modificados. XVII Congresso de Iniciação Científica. X Encontro de Pós-Graduação. Pelotas-RS. 2008.

FERREIRA, J. M., Silva F. L. H., Alsina, O. L. S., Oliveira, L. S. c., Cavalcanti, e. b. e GOMES, W. C. ,Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do pb2+ por saccharomyces cerevisiae. Quím. Nova, vol.30, n.5, pp. 1188-1193.2007.

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.

FERREIRA, J.M.; SILVA, F. L. H; ALSINA, O. L. S; CONRADO, L.S; VILAR, E.O; CAVALCANTI, E.B. Estudo da remoção do Pb2+ por Biossorção utilizando a biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. 50 Encontro Norte-Nordeste de Catálise., 208-209.Recife, 2004.

GONÇALVES, C. R. e MARTIN, W. W. Remoção de metais pesados em água através de biopolímeros modificados. XVII Congresso de Iniciação Científica. X Encontro de Pós-Graduação. Pelotas-RS. 2008.

JIANLONG, W., “Biosorption of cooper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*”, Process Biochemistry, vol. 37, p. 847-850.2002.

LI, Ying; YUE, Qinyan; GAO, Baoyu. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. Journal of Hazardous Materials. v.178, n.1-3, p.455-461, jun. 2010.

MORITA, T., ASSUMPTÃO, 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.

8. AGRADECIMENTOS

A CAPES, CNPQ e FACEPE pelo apoio financeiro. A Frevo Brasil Indústrias de Bebidas e a Netuno Pescados por terem cedidos os resíduos utilizados neste trabalho.