

BIOSSORÇÃO DE MANGANÊS PROVENIENTE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

Julia Carestiato Rodrigues

Aluna de Engenharia de Bioprocessos, 7º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : julho de 2011 a julho de 2012,
jcaretrato@cetem.gov.br

Claudia Duarte Cunha

Orientadora, Eng. Químico, D.Sc.
ccunha@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Resíduos de mineração são um problema recorrente no Brasil. Um deles, a chamada Drenagem Ácida de Mina (DAM) atinge o Estado de Santa Catarina, contaminando seus corpos hídricos superficiais e subterrâneos. A DAM é resultado do contato de resíduos ricos em sulfeto com oxigênio e água, formando uma solução aquosa ácida com enorme concentração de metais pesados, dentre eles o manganês (RUBIO E SILVA; 2009). Esse manganês contido nas DAMs na forma de Mn^{+2} é altamente tóxico, tendo sido encontrado em concentrações de 5 a 50 $mg.L^{-1}$. Como o seu limite máximo aceitável para lançamento em cursos d'água estabelecido pela Legislação Brasileira é de $1mg.L^{-1}$ (Lei nº 14.675/09 e Resolução CONAMA nº 430/11), a DAM deve receber um tratamento adequado para não ser agente de contaminação nessa região.

2. OBJETIVOS

Esse estudo tem como objetivo a remoção do manganês presente na DAM por biossorção. Primeiramente, cinco diferentes biomassas (casca de banana, casca de caranguejo, concha de ostra, *Saccharomyces cerevisiae* e casca de noz-pecã) foram analisadas e as que apresentaram os melhores resultados foram selecionadas para uma etapa posterior de biossorção em coluna.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo das biomassas

Para a realização dos experimentos, as biomassas foram previamente tratadas de acordo com a literatura:

. Cascas de banana: lavadas com água deionizada e secas em estufa a 40 °C. Posteriormente, as cascas foram trituradas e peneiradas. A fração de 60 a 14 mesh foi separada para ser utilizada nos experimentos (ANWAR *et. al.* 2010).

. Cascas de caranguejo: lavadas com água deionizada e secas em estufa a 40 °C. Depois, as cascas foram trituradas e peneiradas. A fração de 14 a 35 mesh foi lavada com HCl 0,1M para a remoção do excesso de carbonato de cálcio. Então, as partículas foram novamente lavadas com água deionizada e secas em estufa (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN 2011).

. Conchas de ostras: sofreram o mesmo tratamento das cascas de caranguejo descrito acima.

. Leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*): lavadas três vezes com água deionizada e filtradas em papel de filtro, seguida por uma nova lavagem e secagem em estufa a 40 °C (Parvathi *et al.* 2007).

Cascas de noz-pecã: lavadas com água destilada e fervidas em água para a remoção de compostos fenólicos seguida de uma nova lavagem e secagem em estufa a 40 °C. Depois, as

cascas foram trituradas e peneiradas (VAGHETTI *et. al.*, 2009). Duas faixas de tamanho de partícula foram escolhidas: uma maior (35 - 14 mesh) e uma menor (abaixo de 35 mesh).

3.2. Preparo das soluções de manganês

Soluções sintéticas aquosas de Mn(II) foram preparadas utilizando $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ com as seguintes concentrações: 100, 50, 10, 1 e 0,1 $mg \cdot L^{-1}$.

3.3. Ensaio de Sorção

Os ensaios foram realizados (em duplicata) em frascos erlenmeyers de 250 mL, com 50 mL de solução de Mn(II) em diferentes concentrações e 0,1 g de material biossorvente. Os frascos foram agitados a 150 rpm, 30°C durante 20 horas. Posteriormente, amostras foram retiradas, filtradas, acidificadas com HNO_3 e enviadas para análise (espectrometria de absorção atômica).

Depois da análise, foram feitos novos ensaios, com o objetivo de ajustar melhor as curvas de sorção obtidas. Para as biomassas casca de banana e leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), soluções com concentrações de 75 e 25 $mg \cdot L^{-1}$ respectivamente foram feitas e seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. Para as cascas de noz pecã, além das novas concentrações, diminuiu-se o tempo do ensaio para 4 horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A capacidade de sorção do metal pelo material sorvente pôde ser avaliada a partir de experimentos a uma dada temperatura sob condições de equilíbrio, onde o sorbato (metal) seqüestrado pelo sorvente está em equilíbrio com o metal livre em solução.

A capacidade de captação do manganês pelas biomassas foi calculada pela Equação 1:

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

onde Q é a quantidade de metal adsorvido por unidade de peso do sorvente ($mg \cdot g^{-1}$), V é o volume da solução (L), C_i e C_f são, respectivamente, as concentrações inicial e final ($mg \cdot L^{-1}$) do íon metálico em solução e M a massa do material biossorvente (g) (VIJAYARAGHAVAN; ; BALASUBRAMANIAN 2011).

A Tabela 1 apresenta as concentrações iniciais e finais de manganês e a capacidade de captação dos biossorbentes que apresentaram previamente os melhores resultados (a concha de ostra não apresentou resultados satisfatórios e por isso não foram apresentados).

Tabela 1. Concentrações iniciais e finais ($mg \cdot L^{-1}$) de Mn(II) e a capacidade de captação de manganês (Q) em $mg \cdot g^{-1}$ pelas diferentes biomassas.

C_i	Casca de Caranguejo		Casca de Banana		Levedura		Casca de Noz Pecã*	
	C_f	Q	C_f	Q	C_f	Q	C_f	Q
99,450	75,300	12,080	89,950	4,750	95,300	2,075	86,950	5,950
80,900	-	-	71,100	4,900	69,800	5,550	63,000	4,850
47,28	30,900	8,187	36,600	5,337	39,150	4,062	41,250	2,975
26,450	-	-	19,500	3,475	19,150	3,650	17,150	3,625
9,025	3,550	2,737	5,050	1,987	4,900	2,062	7,150	1,125
0,917	0,205	0,356	0,425	0,246	0,270	0,324	0,540	0,172
0,110	0,000	0,055	0,130	0,000	0,000	0,055	0,000	0,050

*Condições do experimento: 4 horas e granulometria inferior a 35 mesh.

Os resultados obtidos de captação do manganês pelos materiais sorventes foram apresentados em gráficos que relacionam a quantidade de metal removido pela biomassa (Q) *versus* a concentração final do metal em solução (Cf), obtendo-se assim, as relações de equilíbrio do Mn⁺² com o material sorvente. As isotermas de equilíbrio de sorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase líquida) foram descritas utilizando o modelo clássico de Langmuir – Equação 2:

$$Q = \frac{b \cdot C_f \cdot Q_{\text{máx}}}{1 + b \cdot C_f} \quad (2)$$

onde Q é a capacidade de captação do metal (mg.g⁻¹), Cf a concentração final de manganês (mg.L⁻¹), Q_{máx} a capacidade máxima de captação (mg.g⁻¹) e b a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg⁻¹), que representa a afinidade do sorvente pelo metal.

Na Figura 1 são apresentadas as isotermas para os diferentes biomateriais testados para a captação de manganês em solução.

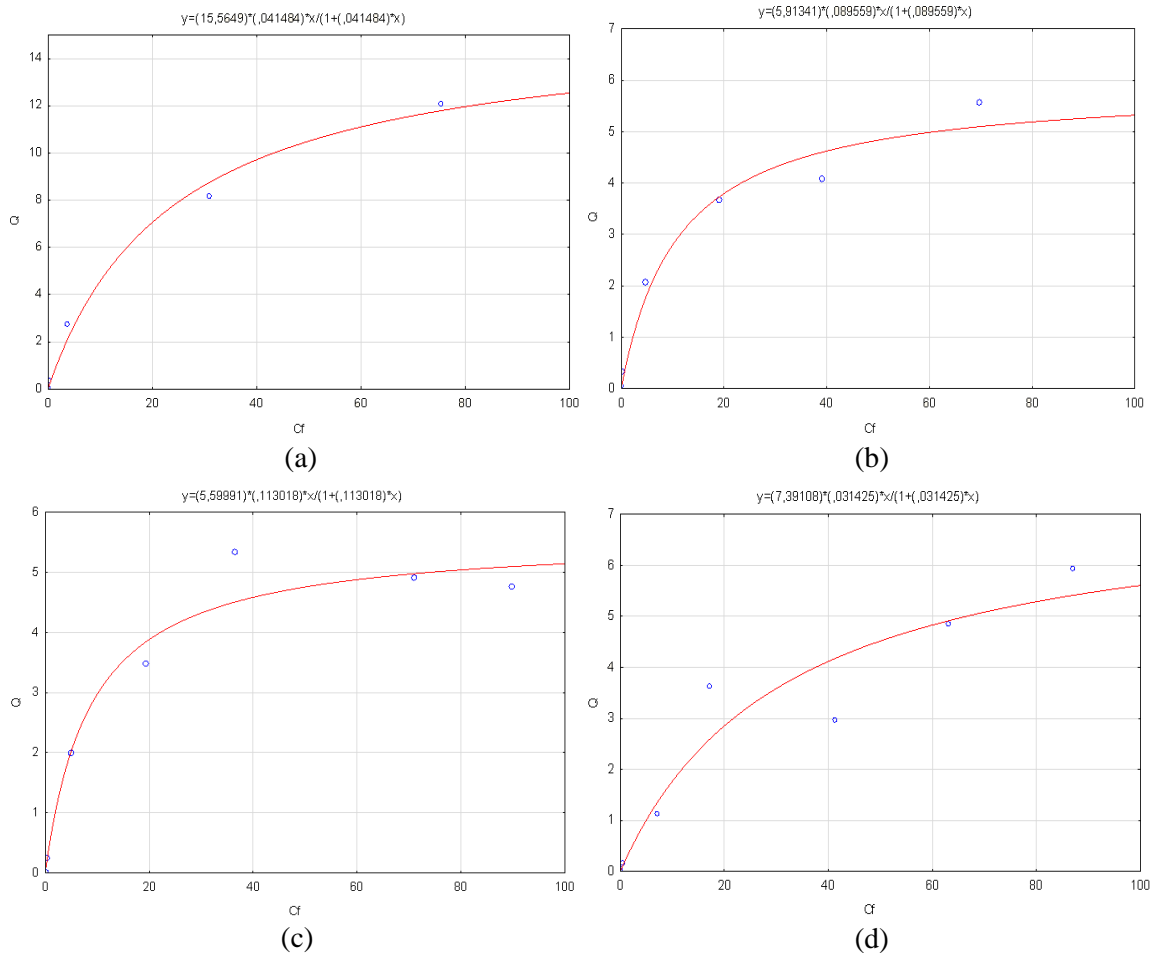


Figura 1. Isotermas para os diferentes materiais biossorbentes testados, segundo o modelo de Langmuir: (a) Casca de caranguejo: 14-35 mesh e 20 h (b) Levedura: 20 h (c) Casca de banana: 14-60 mesh e 20 h (d) Casca de Noz Pecã: <35 mesh e 4 h. Q é a capacidade de captação do metal (mg.g⁻¹) e Cf a concentração final de manganês (mg.L⁻¹).

Na Tabela 2 estão apresentados de forma resumida, os parâmetros calculados pela equação de Langmuir para os diferentes biossorbentes estudados.

Tabela 2. Parâmetros da equação de Langmuir resultante dos experimentos de captação de manganês em condições de equilíbrio.

Material Biossorvente	Constante b	Q _{máx} (mg.g ⁻¹)
Casca de Caranguejo	0,041	15,56
Casca de Banana	0,113	5,60
Levedura	0,090	5,91
Casca de Noz Pecã	0,031	7,39

Com os resultados obtidos, foram escolhidas a casca de caranguejo e a casca de noz pecã, por possuírem maior capacidade de captação do manganês (Q_{máx}) e a casca de banana, por possuir maior afinidade pelo manganês (b), para serem utilizadas na etapa posterior de biossorção em coluna.

5. AGRADECIMENTOS

À FINEP e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida através do Projeto Carvão, à COAM/CETEM pela realização das análises químicas, à Divinut/RS, ao Nomangue/RJ e ao restaurante Flor da Amizade pelo fornecimento das biomassas e à Grace Maria de Britto, colaboradora do projeto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANWAR ,J., SHAFIQUE, U., SALMAN ,M., DAR, A., ANWAR ,S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v.101, p.1752–1755, 2010.

LEI ESTADUAL n° 14.675/2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina e estabelece outras providências. Disponível em: <http://www.institutohorus.org.br/download/marcos_legais/codigo_ambiental_SC.pdf>. Acesso em Jan/2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - Resolução CONAMA n° 430/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em Jan/2012.

PARVATHI, K., NARESHKUMAR, R., NAGENDRAN R. Biosorption of manganese by *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 23, p.671–676, 2007.

RUBIO, J., SILVA, R.D.R. Tratamento ativo de drenagem ácida de minas de carvão: situação atual e tendências tecnológicas. Em: XXIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA. Gramado/RS, 2009.

VAGHETTI ,J. C. P., LIMA, E. C., ROYER , B., CUNHA , B. M., CARDOSO , N. F., BRASIL, J. L., DIAS, S. L.P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p. 270–280, 2009.

VIJAYARAGHAVAN , K., BALASUBRAMANIAN ,R. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions. **Desalination**, v. 266, p. 195–200, 2011.