



Diego Macedo Veneu

**Tratamento de Soluções Aquosas
Contendo Zinco, Cobre e Cádmio por
Processo de Biossorção/Bioflotação**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Maurício Leonardo Torem
Co-orientadora: Gabriela Alejandra Huamán Pino

Rio de Janeiro, 27 de agosto de 2010.



Diego Macedo Veneu

Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Zinco, Cobre e Cádmio por Processo de Biossorção/Bioflotação

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Maurício Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. Gabriela Alejandra Huamán Pino

Co-orientadora

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. Selma Gomes Ferreira Leite

Departamento de Processos Bioquímicos da Escola de Química – UFRJ

Prof. Hudson Jean Bianquini Couto

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de agosto de 2010

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Diego Macedo Veneu

Graduou-se em Engenharia Ambiental na Universidade Severino Sombra em Vassouras/RJ em 2008.

Ficha Catalográfica

Veneu, Diego Macedo

Tratamento de Soluções Aquosas contendo Zinco, Cobre e Cádmio por Processo de Biossorção/Bioflotação /Diego Macedo Veneu ; orientador: Maurício Leonardo Torem; co-orientadora: Gabriela Alejandra Huamán Pino. – 2010.

224 f. : il.(color.). ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Dissertações. 2. *Streptomyces lunalinharesii*. 3. Metais pesados. 4. Biossorção. 5. Bioflotação. I.Torem, Maurício Leonardo. II. Huamán Pino, Gabriela Alejandra. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais Elma Macedo Veneu e Reginaldo
Bertagnoni Veneu, e a minha avó Ana Bertagnoni
Veneu.

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Mauricio Leonardo Torem e a minha co-orientadora Dra. Gabriela Alejandra Huamán Pino.

Aos meus professores da graduação Alexandre Lioi Nascentes, Felipe da Costa Brasil, William Costa Rodrigues e Luzia Teixeira de Azevedo Soares Semêdo que sempre me incentivaram para a iniciação no mestrado acadêmico.

Aos meus colegas, aos professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio pelos ensinamentos e valiosas sugestões durante a realização deste trabalho. Ao Técnico Vitor Hugo da Cunha pelo suporte e assistência técnica nos equipamentos do laboratório. Ao Laboratório de Biocorrosão na pessoa de Karla de Avellar Mota e Walter Barreiro Cravo Junior pela realização das análises do MEV/EDS.

Ao Departamento de Química da PUC-Rio na pessoa da Professora Maria Isabel Pais da Silva e ao Técnico Henrique Meira da Silva pelas análises no espectrofotômetro de infravermelho, na pessoa da Professora Tatiana Saint'Pierre e aos Técnicos Mauricio O. Dupim e André Vechi pelas análises no espectrofotômetro de emissão atômica.

A UFRJ na pessoa da Professora Rosalie Reed Rodrigues Coelho do Departamento de Microbiologia Geral do Instituto de Microbiologia, a Professora Selma Gomes Ferreira Leite e a Dra. Joyce Benzaquem Ribeiro do Departamento de Processos Bioquímicos da Escola de Química.

A minha família e a Cristiane pelo apoio, paciência e compreensão, aos meus amigos Abiatar, Lorgio, Ronald, Jefferson, Antônio e Domingos pela amizade e ensinamentos ao longo do trabalho.

A CAPES, FAPERJ, e PUC-Rio pelo auxílio financeiro concedido.

Resumo

Veneu, Diego Macedo; Torem, Maurício Leonardo. **Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Zinco, Cobre e Cádmio por Processo Combinado de Biossorção/Bioflotação**. Rio de Janeiro, 2010. 224p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materias, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foi avaliado o potencial do microrganismo *Streptomyces lunalinharesii* como biossorvente para a remoção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) de soluções aquosas pelo processo de biossorção/bioflotação, através de ensaios experimentais em batelada. Os parâmetros operacionais investigados na etapa de biossorção foram: pH da solução, concentração inicial de biomassa, velocidade de agitação, concentração inicial do metal, tempo de contato e a temperatura. Os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados empregando os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich. A cinética da sorção para os íons metálicos foram modeladas usando o modelo cinético de ordem zero, primeira e segunda ordem e os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. A separação da biomassa foi realizada mediante a técnica de flotação por ar dissolvido, avaliando a influência da pressão de saturação, concentração de coagulante e taxa de reciclo na eficiência de remoção da biomassa carregada com os íons metálicos. As características da superfície do microrganismo e os possíveis mecanismos de interação envolvidos na sorção dos íons metálicos pela biomassa foram avaliadas com base em medições de potencial zeta, análise por espectrometria no infravermelho e análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). O valor inicial do pH da solução afetou a sorção dos metais, os valores de pH adequados na etapa de biossorção e na bioflotação foram de 6,0 para Zn(II) e 5,0 para Cu(II) e Cd(II). As concentrações iniciais de biomassa utilizadas nos ensaios foram de 3 g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2 g.L⁻¹ para Cd(II), apresentando remoções de 57,5%, 35% e 63%, respectivamente. A velocidade de agitação empregada de 120 rpm apresentou as melhores remoções, 60% para Zn(II), 41% para Cu(II), e 62% para Cd(II). Os dados correspondentes à capacidade de captação do *S. lunalinharessii* em função da concentração dos íons metálicos foram testadas e o modelo de isoterma de

Langmuir se ajustou bem para os íons Zn(II) e Cd(II), e o modelo de Freundlich para os íons Cu(II). As capacidades máximas de captação obtidas com o modelo de Langmuir para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram: 13,6; 11,53 e 24,87 mg.g⁻¹, respectivamente. Os ensaios da cinética de bioadsorção mostraram que o processo é muito rápido nos primeiros 5min de contato entre a biomassa e as soluções metálicas, remoções superiores a 90% foram atingidas em 100 min para Zn(II) e Cd(II), e 50 min para Cu(II). A cinética de sorção para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) se ajustaram bem ao modelo de pseudo segunda ordem. O processo de remoção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foi afetado negativamente pelo incremento de temperatura, sugerindo que o processo seja exotérmico. Os valores de energia de ativação obtidos foram de: 40,11; 59,27 e 55,51 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Os espectros obtidos por IV-FT sugerem que os grupos funcionais carboxila, amina, amida, fosfato e hidroxila presentes na parede celular da biomassa *S. lunalinharesii* são os possíveis responsáveis pela bioadsorção dos íons metálicos. Na bioflotação empregando a técnica de flotação por ar dissolvido (FAD), verificou-se a necessidade de adição de um coagulante para uma melhor eficiência do processo de flotação. Foram obtidos resultados de remoção da biomassa carregada com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) de 94%, 95,5% e 92,1%, respectivamente. Os resultados apresentados correspondem a uma real remoção pelo processo integrado de bioadsorção e bioflotação de 9,1 mg.L⁻¹ de Zn(II), 8,6 mg.L⁻¹ de Cu(II) e 8,4 mg.L⁻¹ de Cd(II), partindo de uma pressão de saturação de 5 kgf.cm⁻², concentração de coagulante de 45 mg.L⁻¹ e taxa de reciclo de 50%.

Palavras-chave

Streptomyces lunalinharesii; Metais Pesados; Bioadsorção; Bioflotação.

Abstract

Veneu, Diego Macedo; Torem, Maurício Leonardo (Advisor). **Treatment of Aqueous Solutions Containing Zinc, Copper and Cadmium by Combined Biosorption/Bioflotation Process.** Rio de Janeiro, 2010. 224p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study evaluated the potential of the microorganism *Streptomyces lunalinharesii* as biosorbent for removal of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by biosorption/bioflotation process through experimental batch. Operating parameters investigated in the stage of biosorption was solution pH, initial concentration of biomass, agitation speed, initial metal concentration, contact time and temperature. The adsorption equilibrium data were evaluated using Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. The kinetics sorption for metal ions were modeled using the kinetic model of zero order, first and second order models and the pseudo first and pseudo second order. The biomass separation was performed using the dissolved air flotation technique, evaluating the influence of saturation pressure, coagulant concentration and recycle ratio on removal efficiency of biomass loaded with metal ions. The surface characteristics of the microorganism and the possible interaction mechanisms involved in sorption of metal ions by biomass were evaluated based on measurements of zeta potential, analysis by infrared spectroscopy and analysis of images obtained by scanning electron microscopy (SEM/EDS). The initial value of the solution pH affected the sorption of metals, pH values appropriated in the stage of biosorption and bioflotation were 6,0 for Zn(II) and 5,0 for Cu(II) and Cd(II). The initial concentrations of biomass used in the trials were 3 g.L⁻¹ for Zn(II) and Cu(II), and 2 g.L⁻¹ for Cd(II), with removals of 57,5%, 35% and 63%, respectively. The agitation speed of 120rpm employed showed the best removals, 60% for Zn(II), 41% for Cu(II), and 62% for Cd(II). The data corresponding to the uptake capacity of *S. lunalinharesii* depending on the concentration of metal ions were tested and the Langmuir isotherm model fits well for the ions Zn(II) and Cd(II) and the Freundlich model for Cu(II). The maximum uptake capacities obtained with the Langmuir model for Zn(II), Cu(II) and Cd(II) were: 13,6; 11,53; and 24,87 mg.g⁻¹,

respectively. The tests on the biosorption kinetics showed that the process is very fast in the first 5 min of contact between biomass and metal solutions, removals above 90% were achieved for 100 min Zn(II) and Cd(II), and 50 min for Cu(II). Sorption kinetics for the ions Zn(II), Cu(II) and Cd(II) have adjusted well to the pseudo second order model. The process of removal of ions Zn(II), Cu(II) and Cd(II) was negatively affected by increasing temperature, suggesting that the process is exothermic. The values of activation energy obtained were: 40,11; 59,27 and 55,51 kJ.mol⁻¹, respectively. The spectra obtained by IR-FT suggest that the functional groups are carboxyl, amine, amide, phosphate and hydroxyl present in cell wall biomass *S. lunalinharesii* are potentially responsible for biosorption of metal ions. In bioflotation employing the dissolved air flotation (DAF) technique, there is a need of adding a coagulant for improved efficiency of the flotation process. Were obtained results for biomass removal loaded with ions Zn(II), Cu(II) and Cd(II) of 94%; 95,5% and 92,1% respectively. The results presented correspond to an actual removal by biosorption and bioflotation process integrated of 9,1 mg.L⁻¹ of Zn(II), 8,6 mg.L⁻¹ of Cu(II) and 8,4 mg.L⁻¹ Cd(II), starting from a saturation pressure of 5 kgf.cm⁻², coagulant concentration of 45 mg.L⁻¹ and recycle ratio of 50%.

Keywords

Streptomyces lunalinharesii; Heavy Metals; Biosorption; Bioflotation.

Sumário

1 . Introdução	26
2 . Objetivos e Relevância do Trabalho	29
2.1. Objetivo Geral	30
2.2. Objetivos Específicos	30
3 . Revisão Bibliográfica	31
3.1. Metais Pesados e Ambiente	31
3.2. Zinco	32
3.2.1. Toxicidade	33
3.2.2. Reservas e Produção Mineral	34
3.3. Cobre	36
3.3.1. Toxicidade	37
3.3.2. Reservas e Produção Mineral	39
3.4. Cádmio	41
3.4.1. Toxicidade	43
3.4.2. Reservas e Produção Mineral	44
3.5. Tratamentos Convencionais para Remoção de Metais Pesados	46
3.5.1. Precipitação Química	47
3.5.2. Coagulação/Floculação	48
3.5.3. Redução Química	49
3.5.4. Troca Iônica	49
3.5.5. Separação por Membrana	50
3.5.6. Técnicas Eletroquímicas	52
3.5.7. Adsorção	54
3.5.8. Flotação	55
3.6. Biossorção	59

3.6.1. Mecanismos de captação	65
3.6.2. Variáveis que influenciam a bioadsorção	68
3.7. Actinobactérias	71
3.7.1. Streptomyces	73
3.8. Isoterma de Adsorção	74
3.8.1. Isoterma de Langmuir	77
3.8.2. Isoterma de Freundlich	80
3.9. Cinética de Bioadsorção	81
3.9.1. Análise pelo Método integral	83
3.9.2. Modelo de pseudo primeira ordem	85
3.9.3. Modelo de pseudo segunda ordem	86
3.10. Fenômenos de interface (Dupla Camada Elétrica)	87
3.10.1. Potencial zeta	92
3.11. Flotação	95
3.11.1. Flotação por ar dissolvido (FAD)	101
3.11.2. Propriedades físico-químicas na bioflotação	109
4 . Materiais e Métodos	113
4.1. Procedência e obtenção do bioadsorvente	113
4.2. Preparo das soluções estoques dos íons de Zn(II), Cu(II) e Cd(II)	114
4.3. Caracterização do bioadsorvente	115
4.3.1. Medições de potencial zeta	115
4.3.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	116
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema dispersivo de energia	116
4.4. Experimentos de bioadsorção em batelada	117
4.4.1. Efeito do pH	119
4.4.2. Efeito da concentração de biomassa	119
4.4.3. Efeito da velocidade de agitação	120
4.4.4. Efeito da concentração inicial de metal	121

4.4.5. Determinação do tempo de contato	121
4.4.6. Efeito da temperatura	122
4.5. Análise quantitativa da concentração de Zn(II), Cu(II) e Cd(II)	123
4.5.1. Plasma indutivamente acoplado (ICP)	123
4.6. Estudos de flotação por ar dissolvido	126
5 . Resultados e Discussão	130
5.1. Estudos Eletrocinéticos	130
5.2. Análises do espectro de infravermelho	131
5.3. Análises de microscopia eletrônica de varredura	133
5.4. Experimentos de bioadsorção em batelada	136
5.4.1. Efeito do pH no processo de bioadsorção	137
5.4.2. Efeito da concentração inicial de <i>S. lunalinharesii</i> no processo de bioadsorção	145
5.4.3. Efeito da velocidade de agitação no processo de bioadsorção	148
5.4.4. Efeito da concentração inicial de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) no processo de bioadsorção	151
5.4.5. Estudo de equilíbrio - Isotermas de adsorção	153
5.4.6. Estudos cinéticos de bioadsorção	157
5.4.7. Determinação da ordem e a velocidade da reação de bioadsorção	161
5.4.8. Efeito da temperatura no processo de bioadsorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II)	166
5.5. Estudos de Bioflotação	175
5.5.1. Efeito da pressão de saturação na bioflotação	176
5.5.2. Efeito da concentração de coagulante	179
5.5.3. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação	183
6 Conclusões	188

Lista de Figuras

Figura 1. Distribuições Percentuais das Reservas e Produção Mundial de Zinco (DNPM, 2008).	35
Figura 2. Exportação e Importação de Zinco em 2005 (DNPM, 2006).	36
Figura 3. Distribuições Percentuais das Reservas e Produção Mundial de Cobre (DNPM, 2008).	40
Figura 4. Exportação e Importação de Cobre em 2007 (DNPM, 2008).	41
Figura 5. Distribuições Percentuais das Reservas e Produção Mundial de Cádmio (DNPM, 2005).	44
Figura 6. Exportação e Importação de Cádmio (DNPM, 2006).	45
Figura 7. Seção transversal de uma membrana de elemento enrolado em espiral (Fonte: www.laffi.com.br).	51
Figura 8. Princípio do Processo de Eletrodiálise.	53
Figura 9. Estrutura interna do carvão ativado (Tchobanoglous et al., 2003).	55
Figura 10. Tipos de biomassas empregadas como biossorventes.	60
Figura 11. Conformação da parede celular de Actinobactérias (Madigan, et al., 2008).	72
Figura 12. Sistema de adsorção em equilíbrio.	75
Figura 13. Classificação das isotermas segundo a curvatura (Dornellas et al., 2000).	76
Figura 14. Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa (Shaw, 1975).	89
Figura 15. Representação da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern (Shaw, 1975).	90
Figura 16. Modelo Stern-Grahame para dupla camada elétrica (Bockris e Reddy, 1970).	91
Figura 17. Representação de um sistema trifásico (ar, água e sólido) na flotação (Englert, 2008).	96

Figura 18. Diagrama esquemático de uma planta convencional de FAD (Edzwald, 2010).	102
Figura 19. Mecanismos bolha-partícula na FAD (Rubio et al., 2002)	103
Figura 20. Potencial zeta de bolhas de ar em água deionizada utilizando KCl 10^{-3} M (Elmahdy, 2008).	110
Figura 21. Arranjo dos grupos carregados em uma parede celular típica de bactérias Gram-positivas (Hancock, 1986).	112
Figura 22. Procedimento realizado nos experimentos de bioissorção em batelada.	118
Figura 23. Esquema de um espectrofotômetro de emissão com fonte ICP. (Fonte: Vinadé e Vinadé, 2005)	124
Figura 24. Kit-FAD modelo SAT-350P	126
Figura 25. Ensaios de bioissorção com Jar Test	127
Figura 26. Potencial zeta da biomassa <i>S. lunalinharesii</i> antes e após a bioissorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) (concentração inicial dos metais: 20 mg.L ⁻¹ ; concentração de biomassa: 1,0 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min)	131
Figura 27. Espectros de IV-FT para a biomassa <i>S. lunalinharesii</i> antes e após bioissorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) (concentração inicial dos metais: 20 mg.L ⁻¹ ; concentração de biomassa: 1,0 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).	132
Figura 28. Imagens obtidas por MEV da biomassa <i>S. lunalinharesii</i> antes da adsorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) com aumento de: (a) 500 x; (b) 1200 x; (c) 10000 x; e (d) 20000 x.	134
Figura 29. Ciclo de vida de <i>Streptomyces coelicolor</i> (Bonfim, 2008)	135
Figura 30. Imagens obtidas por MEV da biomassa <i>S.</i>	

- lunalinharesii com aumento de 500x após adsorção com os íons: (a) Cd(II); (b) Cu(II); e (c) Zn(II). 136
- Figura 31. Efeito do pH na biossorção de Zn(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 137
- Figura 32. Efeito do pH na biossorção de Cu(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 139
- Figura 33. Efeito do pH na biossorção de Cd(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 139
- Figura 34. Diagrama de especiação da fração de espécies de Zn(II) em função do pH ([Zn²⁺] = 20 mg.L⁻¹) 143
- Figura 35. Diagrama de especiação da fração de espécies de Cobre em função do pH ([Cu²⁺] = 20 mg.L⁻¹) 143
- Figura 36. Diagrama de especiação da fração de espécies de Cádmio em função do pH ([Cd²⁺] = 20 mg.L⁻¹) 144
- Figura 37. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Zn(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 6,0; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 145
- Figura 38. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Cu(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 5,0; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 146
- Figura 39. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Cd(II) (concentração inicial de metal: 50

mg.L⁻¹; pH: 5,0; velocidade de agitação: 120 rpm;
temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 146

Figura 40. Efeito da velocidade de agitação na bioissorção de
Zn(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 6,0;
concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; temperatura:
25 °C; e tempo de contato: 240 min). 148

Figura 41. Efeito da velocidade de agitação na bioissorção de
Cu(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH:
5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹;
temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 149

Figura 42. Efeito da velocidade de agitação na bioissorção de
Cd(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH:
5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹;
temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min). 149

Figura 43. Isotermas de adsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II)
na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0
para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa:
3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II);
velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C; e
tempo de contato: 240 min). 153

Figura 44. Isoterma de Langmuir linearizada para Zn(II), Cu(II) e
Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para
Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de
biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para
Cd(II); velocidade de agitação: 120rpm; temperatura:
25 °C; e tempo de contato: 240 min). 154

Figura 45. Isoterma de Freundlich linearizada para Zn(II), Cu(II) e
Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para
Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de
biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para
Cd(II); velocidade de agitação: 120rpm; temperatura:
25 °C; e tempo de contato: 240 min). 155

Figura 46. Efeito do tempo de contato para Zn(II) na biomassa *S.*

lunalinharesii (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; e temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). 158

Figura 47. Efeito do tempo de contato para Cu(II) na biomassa S. lunalinharesii (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; e temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). 159

Figura 48. Efeito do tempo de contato para Cd(II) na biomassa S. lunalinharesii (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; e temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). 159

Figura 49. Reação de ordem zero para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa S. lunalinharesii (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de contato: 240 min). 162

Figura 50. Reação de primeira ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa S. lunalinharesii (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de contato: 240 min). 162

Figura 51. Reação de segunda ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa S. lunalinharesii (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de

agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 240 min).

163

Figura 52. Reação de pseudo primeira ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 240 min).

164

Figura 53. Reação de pseudo segunda ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 240 min).

164

Figura 54. Efeito da temperatura no processo de bio sorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; e tempo de contato: 240min).

167

Figura 55. Efeito da temperatura no processo de bio sorção de Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

167

Figura 56. Efeito da temperatura no processo de bio sorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

168

Figura 57. Modelo cinético de pseudo segunda ordem aplicado a bio sorção de Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em

diferentes temperaturas (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240 min).

170

Figura 58. Modelo cinético de pseudo segunda ordem aplicado a bio sorção de Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

171

Figura 59. Modelo cinético de pseudo segunda ordem aplicado a bio sorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

171

Figura 60. Relação entre k_2 e T pela equação de Arrhenius na bio sorção de Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

173

Figura 61. Relação entre k_2 e T pela equação de Arrhenius na bio sorção de Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

173

Figura 62. Relação entre k_2 e T pela equação de Arrhenius na bio sorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de

contato: 240min).

174

Figura 63. Efeito da pressão de saturação na bioflotação de Zn(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e concentração de coagulante: 15mg.L⁻¹)

176

Figura 64. Efeito da pressão de saturação na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e concentração de coagulante: 15mg.L⁻¹)

177

Figura 65. Efeito da pressão de saturação na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e concentração de coagulante: 15mg.L⁻¹)

177

Figura 66. Efeito da concentração de coagulante na bioflotação de Zn(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e pressão de saturação: 5Kgf.cm⁻²)

180

Figura 67. Efeito da concentração de coagulante na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e pressão de saturação: 5Kgf.cm⁻²)

181

Figura 68. Efeito da concentração de coagulante na bioflotação de Cd(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0;

concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; taxa de reciclo: 30% e pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2}) 181

Figura 69. Agregados Flotáveis formados com Cu, Zeolita e precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ (Rubio e Tessele, 1997). 182

Figura 70. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação de $\text{Zn}(\text{II})$ pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2} e concentração de coagulante: 45mg.L^{-1}) 184

Figura 71. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação de $\text{Cu}(\text{II})$ pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2} e concentração de coagulante: 45mg.L^{-1}) 184

Figura 72. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação de $\text{Cd}(\text{II})$ pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2} e concentração de coagulante: 45mg.L^{-1}) 185

Figura 73. Bioflotação aplicando o processo de FAD: (a) início do ensaio; (b) término do ensaio. 186

Lista de tabelas

Tabela 1. Valores máximos permitidos (VMP*) de metais em água e em lançamentos de efluente.	57
Tabela 2. Resumo dos diversos métodos de tratamento físico-químicos empregados para efluentes inorgânicos.	58
Tabela 3. Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas.	64
Tabela 4. Principais grupos ionizáveis em polímeros biológicos susceptíveis de participar da ligação em metais pesados.	66
Tabela 5. Capacidade de captação e condições operacionais para bioissorção de diversos metais e bioissorventes.	77
Tabela 6. Valores de R_L para os tipos de isothermas.	80
Tabela 7. Remoção de íons metálicos com diferentes sorventes na flotação.	99
Tabela 8. Solubilidade do ar em água pura (Coeficientes da lei de Henry)	104
Tabela 9. Composição do meio de cultivo de <i>S. lunalinharesii</i>	114
Tabela 10. Condições empregadas para a determinação da influência do pH no processo de bioissorção.	119
Tabela 11. Condições empregadas para a determinação da influência da concentração da biomassa no processo de bioissorção.	120
Tabela 12. Condições empregadas para a determinação da influência da velocidade de agitação no processo de bioissorção.	120
Tabela 13. Condições empregadas para a determinação da influencia da concentração inicial de metal no processo de bioissorção.	121
Tabela 14. Condições empregadas para a determinação da influência do tempo de contato no processo de bioissorção.	122

Tabela 15. Condições empregadas para a determinação da influência da temperatura no processo de bioissorção.	122
Tabela 16. Condições operacionais utilizadas para a determinação dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em ICP-OES	125
Tabela 17. Condições empregadas para a determinação da influência da pressão de saturação no processo de bioflotação.	128
Tabela 18. Condições empregadas para a determinação da influência da concentração de coagulante no processo de bioflotação.	129
Tabela 19. Condições empregadas para a determinação da influência da taxa de reciclo no processo de bioflotação.	129
Tabela 20. Efeito da concentração inicial de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) no processo de bioissorção mediante <i>S. lunalinharesii</i>	151
Tabela 21. Constantes de adsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em <i>S. lunalinharesii</i> .	155
Tabela 22. Valores de R_L para a bioissorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em <i>S. lunalinharesii</i>	156
Tabela 23. Parâmetros cinéticos obtidos dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a bioissorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) por <i>S. lunalinharesii</i> .	166
Tabela 24. Efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos obtidos do modelo cinético de pseudo segunda ordem para a bioissorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) por <i>S. lunalinharesii</i> .	172
Tabela 25. Parâmetros obtidos pela equação de Arrhenius para a bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa <i>S. lunalinharesii</i> .	175
Tabela 26. Efeito da pressão de saturação na concentração de ar no tanque de saturação e no número de microbolhas geradas	178

Veni, vidi, vici

(Júlio César)