

### **3**

## **Revisão Bibliográfica**

### **3.1.**

#### **Métodos de Remoção de Metais Tóxicos**

Regulamentos cada mais exigentes têm levado a uma revisão dos processos de manufatura e sistemas de tratamento de efluentes para determinar a melhor maneira de alcançar os atuais limites estabelecidos pelos órgãos ambientais.

Em geral, o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados é usualmente realizado por meio de processos físico-químicos, tais como precipitação, coagulação, processos de redução, troca iônica, processos de membrana (assim como ultrafiltração, eletrodialise e osmose reversa) e adsorção (Kapoor e Viraraghavan, 1995). Contudo, esses processos possuem alto custo, baixa eficiência ou podem gerar outros produtos que necessitem de depósito ou tratamento (Sekhar et al., 1998).

A seguir serão citadas algumas considerações dos métodos convencionais empregados no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

#### **3.1.1.**

##### **Métodos Convencionais**

##### a) Precipitação Química

Íons metálicos dissolvidos podem ser quimicamente precipitados como hidróxidos para ser removidos por sedimentação ou filtração. A presença de íons complexantes tais como fosfatos, tartratos, ácido etileno diamino-tetra-acético (EDTA), e amônia no efluente podem produzir efeitos adversos na eficiência de remoção do metal; esta técnica requer um espaço relativamente grande para o clarificador, produz um lodo tipicamente úmido e volumoso e geralmente necessita de filtros finais para o polimento, caso sejam necessários baixos níveis residuais de metais (Lawrence et al., 2004; Lee et al., 1998).

#### b) Troca-iônica

Este método é utilizado no tratamento contínuo de efluentes de grande volume e baixa concentração do metal. Requer um mínimo espaço físico e pode ser facilmente adicionado como uma etapa intermediária do processo (Capaccio, 1996).

A aplicação de troca iônica é muito cara devido ao custo das resinas comerciais. Assim sendo, ela têm sido usada pelas empresas apenas na retenção e regeneração de metais nobres como: o ouro, a prata, o rhódio, o paládio, etc (Cristiansen e Delwiche, 1982). Além disso, essas resinas nem sempre são seletivas o suficiente para permitir uma recuperação efetiva dos metais pesados presentes no efluente (Kratochvil et al., 1997).

Outros processos menos freqüentes atualmente são a osmose reversa, a eletro-diálise e a adsorção em carvão ativado, onde a disposição final dos contaminantes também pode ser um problema dessas técnicas (Lee et al., 1998).

O elevado custo dos processos antes mencionados ou a produção de novos contaminantes tem incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias que promovam uma alta eficiência de remoção a um menor custo.

### **3.1.2. Métodos Alternativos**

O uso de sistemas biológicos para tratamento de águas contaminadas com metais tóxicos pode ser uma alternativa com grande potencial para os tratamentos químicos. Tanto células vivas como mortas podem ser utilizadas para este fim. O uso de células vivas envolve não só o problema da toxicidade do metal ao microorganismo, mas também a ação de outros poluentes tóxicos presentes no efluente, como hidrocarbonetos, pesticidas, cianetos e nitratos. O uso de células inativas tem apresentado mais vantagens, devido a não estar sujeita à toxicidade do metal, não é necessário abastecimento de nutrientes e podem ser facilmente immobilizados em uma matriz inerte, comportando-se como uma resina de troca iônica e a remoção de metais envolve processos convencionais de contato sólido-líquido de separação.

As biomassas de maior interesse são as resultantes de resíduos das fermentações ou de outros processos industriais, e as encontradas na natureza em abundância, que são economicamente atrativas por sua fácil obtenção.

## **3.2. Processo de Biossorção**

### **3.2.1. Definição – Vantagens**

Shumate e Strandberg (1985) definiram biossorção como uma interação físico-química indireta que pode ocorrer entre o metal e o conteúdo celular da espécie biológica.

Veglio e Beolchini (1997) definiram a biossorção como a característica dos metais se ligarem a vários materiais biológicos, tais como algas, leveduras, fungos e bactérias.

Kratochvil e Volesky (1998) definiram a biossorção como um processo que envolve uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvente normalmente água contendo uma espécie dissolvida a ser sorvida - sorvato, por exemplo, íons metálicos, sendo a retenção seletiva de íons metálicos de soluções aquosas por materiais sólidos de origem natural (microorganismos, subprodutos industriais ou resíduos agrícolas).

Gomes et al (1998) definiram a biossorção como a adsorção “passiva” de íons metálicos pela parede ou envoltório celular, não dependendo da atividade metabólica celular.

Vantagens comparadas com os métodos convencionais:

- Baixo custo operacional
- Minimização do volume de lama química e/ou biológica para ser descartada;
- Alta eficiência no tratamento de efluentes diluídos;
- Reutilização do biosorvente;
- Nenhum requerimento de nutrientes quando a biomassa se encontra inativa.

Essas vantagens têm servido como incentivos para o desenvolvimento do processo de biossorção em larga escala visando a diminuição da poluição por metais pesados (Kratochvil e Volesky, 1998).

Os processos biosortivos são geralmente rápidos e, conforme trabalhos da literatura, são viáveis para a extração de íons metálicos de grandes volumes de água e pode ser seletiva, além de dispensar a adição de reagentes caros.

A tecnologia da biossorção, operando talvez como uma parte de um sistema de tratamento integrado, é viável para uma grande variedade de resíduos com baixas concentrações de metais pesados. Se o preço dos materiais biosorventes se mantiver suficientemente baixo, eles poderão representar uma alternativa útil com um grande número de vantagens.

O desafio para o campo de biossorção é o de identificar os mecanismos de retenção de metais por biomassa inativa. Vários biosorventes têm sido testados, muitas evidências têm sido coletadas, identificando a troca de íons como o principal mecanismo de biossorção de metais.

### **3.2.2. Mecanismos de Captação**

Para melhor entendimento do mecanismo envolvido na ligação do metal à biomassa, é necessário o conhecimento ao redor dos sítios de ligação na biomassa. A habilidade das bactérias para captar metais esta associada com seus componentes. Os principais componentes da célula são: água, sais inorgânicos e elementos minerais, proteínas, ácidos nucléicos, polissacarídeos e lipídeos. A água é o mais abundante componente na célula e constitui ao redor 70% do peso total da célula. Por outro lado sais inorgânicos e elementos minerais constituem só uma pequena fração no peso total, quase 1% (Lehninger et al., 1993).

Os compostos orgânicos presentes nos microorganismos contem diferentes grupos funcionais tais como carboxila, carbonila, hidroxila, amino, fosfato, e grupos sulfidril (Greene et al., 1987). Os diferentes grupos funcionais têm alta afinidade aos metais pesados podendo formar complexos com eles (Delgado et al., 1998). De acordo com Buffle (1988) os principais grupos presentes em células bacterianas além dos grupos OH<sup>-</sup> são os grupos amino e carboxila. A habilidade quelante dos polissacarídeos foi relacionada ao conteúdo de grupos carboxila e hidroxila (Kaplan et al., 1987). Os grupos carboxilato, sulfato e fosfato são referenciados por Tobin et al. (1984) e Figueira et al. (1997)

como sendo ativamente envolvidos na captação de metais junto com os grupos hidroxila. A Tabela 2 ilustra os diferentes grupos funcionais envolvidos na captação de metais pesados da solução.

Tabela 2 - Principais grupos ionizáveis em polímeros biológicos susceptíveis de participar na união a metais pesados.

Grupo Químico	Formula Estrutural	pK <sub>a</sub>	Átomo ligante	Localização
Hidroxila	R-OH	9,5-13	O	Polissacarídeos, ácidos urônicos, aminoácidos.
Carbonila	>C=O		O	Peptídeos
Carboxila	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$	1,4-4,7	O	Ácido urônico, aminoácidos.
Sulfidril	R-SH	8,3-10,8		Aminoácidos
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{S}=\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1,3	O	Polissacarídeos sulfatados
Amina	R-NH <sub>2</sub>	8-11	N	Quitosana, aminoácidos
Amina secundária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	13	N	Peptideoglicana
Amida	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$		N	aminoácidos
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	0,9-2,1 6,1-6,8	O	Fosfolipídios
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	O	Ácido teicóico, polissacarídeos, diéster, lipopolissacarídeos

Fonte: Volesky, 2003.

A remoção das espécies metálicas por bioissorção não está baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que tomam lugar no sistema ao mesmo tempo os quais diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. A bioissorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, complexação, adsorção por forças físicas e microprecipitação, como

resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky, 1990). Inicialmente os íons metálicos se difundem do bulk da solução à superfície da parede celular onde eles se ligam aos sítios ativos constituídos pela presença de vários grupos químicos funcionais.

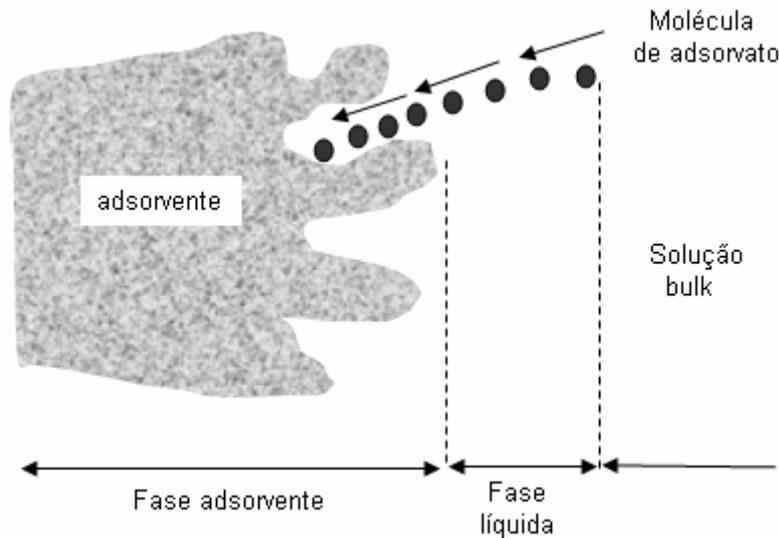


Figura 1 - Adsorção de moléculas na superfície do adsorvente.

No contexto deste trabalho, o termo troca iônica refere-se à ligação de um soluto (usualmente: cátion metálico) ao sítio ativo, o qual é previamente ocupado por outro cátion. O segundo íon é liberado dentro da solução pela ligação do primeiro íon.

Microprecipitação é a deposição do material eletricamente neutro na superfície da biomassa e não necessariamente envolve uma ligação entre a biomassa e a camada depositada. A microprecipitação pode, no entanto, ser facilitada pela inicial ligação dos íons metálicos aos sítios ativos da biomassa, o qual serve como sítio de nucleação para adicional precipitação (Mayers e Beveridge, 1999). Este processo não está limitado a uma monocamada (ou saturação dos sítios); as células podem acumular várias vezes seu peso seco em metal.

A complexação tem um papel importante na interação metal-ligante (Westall, 1987). Um complexo (também referido para um composto de coordenação) é uma molécula poliatômica a qual consiste de um ou mais (então, complexo polinuclear) átomos centrais (usualmente cátions metálicos) rodeados por ligantes que são adjuntados a este. Os complexos podem ser neutros, positivamente ou negativamente carregados. O número de átomos de

coordenação (no ligante) o qual esta diretamente adjuntado ao átomo central é chamado de número de coordenação e pode ser maior que a valência do átomo central (os mais comuns números de coordenação são: 4 e 6). Se um ligante é adjunto ao átomo central através de dois ou mais átomos de coordenação, então o complexo é chamado de quelato.

Veglio e Beolchini (1997) classificaram os mecanismos de bioissorção segundo sua dependência do metabolismo celular (dependente e não dependente) e de acordo com a localização do metal removido da solução (Figura 2 e 3). Em ambos os casos, os mecanismos podem ocorrer isoladamente ou simultaneamente com outros mecanismos de bioissorção.

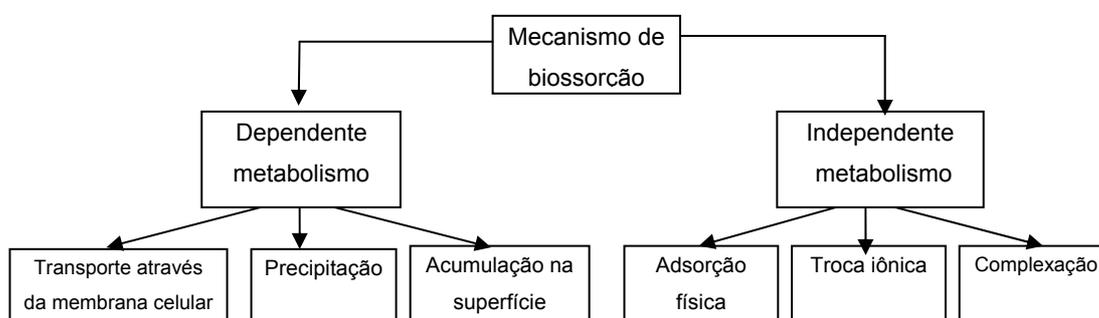


Figura 2 - Mecanismo de Bioissorção: Classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular (Veglio e Beolchini, 1997).

O mecanismo de bioissorção dependente do metabolismo celular apresenta como desvantagem uma demora na resposta por requerer certo tempo de reação do metal com o microorganismo. Já o mecanismo de bioissorção não-dependente do metabolismo celular é uma interação físico-química entre o metal e os grupos funcionais da superfície celular.

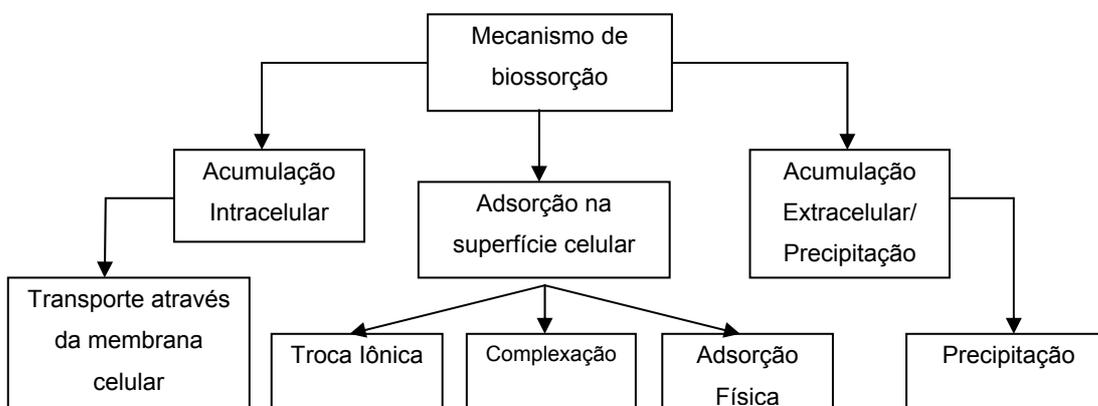


Figura 3 - Mecanismo de Bioissorção: Classificação de acordo com o sítio onde o metal é removido (Veglio e Beolchini, 1997).

A troca iônica geralmente ocorre em todas as dimensões do sólido polimérico. Na troca iônica, compostos com cargas positivas (cátions) ou negativas (ânions) presentes na fase fluida, deslocam íons não semelhantes com o mesmo tipo de carga que inicialmente se encontravam na fase sólida. O trocador iônico contém permanentemente pares iônicos.

Uma característica das células microbianas é que podem ser consideradas como uma partícula que possui carga elétrica, quando este se encontra em meio aquoso.

Dependendo do tipo de proteínas, grupos aminas, ácidos orgânicos e polissacarídeos que a célula possui em sua parede, o microorganismo vai apresentar diferentes características que conferem carga elétrica positiva ou negativa à superfície do microorganismo. Esta característica vai depender da espécie e das condições de cultura.

A presença de polieletrólitos assim como as variações do pH permite à ativação dos grupos funcionais presentes nas paredes dos microorganismos. Isto conduz a maior ou menor aderência ao metal.

Brauckmann (1990) citou que a biossorção não é a solução para todos os problemas, mas ela pode ser utilizada como um passo adicional, um tratamento secundário ou limpeza final dos resíduos. Pode ainda ser empregada como um pré-tratamento, quando elementos interferentes e em baixas concentrações, necessitem de remoção seletiva. Talvez a biossorção represente uma alternativa aos métodos convencionais, de remoção e recuperação de metais de efluentes líquidos.

Embora nem todos os biossorbentes potencialmente aplicáveis tenham sido sistematicamente examinados, muitas evidências têm levado à identificação da troca iônica como o principal mecanismo de biossorção de metais. Esta hipótese foi formulada a partir de estudos que revelaram uma diminuição da biossorção de cátions metálicos à medida que o pH diminuiu de 6 para 2,5. Como muitos metais precipitam em valores de pH superiores a 5,5, inicialmente considerou-se que em altos valores de pH os metais poderiam se acumular dentro das células e em capilaridades da parede celular por um mecanismo combinado de sorção-

microprecipitação. Entretanto, experimentos realizados em batelada sem ajuste de pH revelaram que a sorção de metais pesados em biomassa tratada com ácido causaram um decréscimo do pH da solução. A partir desses resultados a hipótese de troca iônica entre prótons e metais pesados foi formulada.

Outros estudos revelaram que biomassas prétratadas com soluções de cálcio e sódio, liberavam cátions desses metais na solução à medida que retinham zinco e chumbo, e a quantidade de metais retidos e liberados era aproximadamente igual. Portanto, metais pesados são bio-sorvidos de soluções aquosas predominantemente por troca iônica com os contra-íons presentes na biomassa (Kratochvil e Volesky, 1998).

Um estudo preliminar sobre a capacidade de bio-sorver metais pesados pela biomassa *Arthrobacter sp.* foi realizado por Veglió et al. (1997). Este tipo de biomassa foi capaz de remover manganês (406 mg/g), cobre (148 mg/g), níquel (13 mg/g) e chumbo (130 mg/g). O modelo de adsorção de Langmuir, usado no ajuste dos dados experimentais, mostrou-se adequado para todos os casos. Os altos valores de capacidade de bio-sorção, principalmente do manganês, obtidos neste trabalho foram atribuídos a outros possíveis mecanismos, como microprecipitação e penetração através da parede celular, além daqueles associados às interações físico-químicas (adsorção, complexação e troca iônica).

A bio-sorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para a bio-sorção está situada entre 10 e 70°C, e é função do tipo de bio-sorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35°C a temperatura exerce pouco efeito sobre a bio-sorção (Aksu e Kutsal, 1991; Kuyucak e Volesky, 1989; Tsezos e Volesky, 1981).

Segundo Hayashi (2001) pode-se trabalhar a temperatura ambiente, não havendo a necessidade de fornecer energia para aumentar a remoção, reforçando a vantagem, de ser um processo de baixo custo.

A carga da superfície pode ser estabelecida pelo potencial zeta. Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O valor de pH onde se anulam as cargas e apresenta-se reversibilidade (potencial zeta nulo) é chamado de ponto isoelétrico (PIE) o qual indica as características

catiônicas ou aniônicas da superfície do microorganismo. A determinação do potencial zeta auxilia na compreensão dos fenômenos superficiais que ocorrem em processos de adsorção.

Dependendo da presença de determinados grupos funcionais presentes na superfície, estabelece-se o comportamento total da carga. Tem-se verificado que a presença de polissacarídeos determina um comportamento mais aniônico devido aos grupos fosfatos. A presença de nitrogênio das proteínas e aminas confere um comportamento mais catiônico na superfície (Mozes et al., 1989).

### **3.2.3. Potenciais Biosorventes**

Os biosorventes podem ser classificados segundo seu origem: a biomassa microbiana, que engloba as algas, bactérias, fungos e leveduras; ou resíduos vegetais procedentes de processos industriais ou agrícolas.

Biomassa natural como algas, musgos, fungos ou bactérias são inativadas e usualmente tratadas por lavagens com ácidos e/ou bases antes da secagem final e granulação. Alguns tipos de biomassas têm sido imobilizados em uma matriz polimérica sintética e/ou grafitada sobre um suporte de material inorgânico como a sílica.

A capacidade de uma biomassa em recuperar metais de efluentes depende de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Existem muitos materiais biológicos que removem metais pesados, mas somente aqueles com capacidade suficientemente alta e seletividade de ligar metais são convenientes para um processo de biossorção em larga escala. (Kratochvil e Volesky, 1998), dentre eles bactérias, fungos e algas. Muitos biosorventes têm sido testados visando avaliar sua capacidade de remover metais sobre várias condições. As biomassas de origem microbiana têm tido um interesse particular.

Alguns biosorventes foram selecionados da literatura pela sua capacidade de captar íons dos metais pesados Pb, Cu e Cr, que foram objeto de estudo no presente trabalho. Os dados encontram-se reunidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Biossorção de Pb, Cu e Cr por diversas biomassas microbianas.

Metal	Biosorvente	$q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$	Referência
Pb	<i>Streptomyces l.</i>	100	Friis e Keith, 1986
	<i>Saccharomyces cer.</i>	2.7	Huang et al. 1990
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	56.5	Alimohamadi et al. 2005
	<i>S. noursei</i>	37.2	Mattuschka e Straube, 1983
	<i>Mucor Rouxii</i>	17.1	Yan e Viraghavan, 2000
	<i>Streptomyces rimosus</i>	135	Selatnia et al., 2004
	<i>Bacillus sp. (ATS-1)</i>	49.1	Tunali et al., 2005
	<i>Neurospora crassa</i>	43.3	Kiran et al., 2005
	<i>Aspergillus flavus</i>	13.5	Akar e Tunali, 2006
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	122.2	Volesky e Holan, 1995
	<i>Phellinus badius</i>	170	Matheickal e Yu, 1997
Cu	<i>Sphaerotilus natans</i>	134.7	Pagnanelli et al. 2003
	<i>Botrytis cinerea</i>	107.1	Akar et al, 2005
	<i>Saccharomyces cer.</i>	0.8	Huang et al., 1990
	<i>S. noursei</i>	9	Mattuschka e Straube, 1993
	<i>Aureobasidium p.</i>	6	Gad e Rome, 1988
	<i>Cladosporium resiniae</i>	16	Gad e Rome, 1988
	<i>Aspergillus niger 405</i>	4.4	Kovacevic et al., 2000
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	48.5	Alimohamadi et al. 2005
	<i>Bacillus sp (ATS-1)</i>	16.3	Tunali et al., 2005
	<i>Neurospora crassa</i>	5.6	Kiran et al., 2005
	<i>Aspergillus flavus</i>	10.8	Akar e Tunali, 2006
Cr	<i>Penicillium chrysogenum</i>	7.3	Volesky e Holan, 1995
	<i>Sphaerotilus natans</i>	-	Pagnanelli et al. 2003
	<i>Turfa</i>	20,3	Ma e Tobin, 2004
	<i>Residuo de cenoura</i>	45,1	Nasernejad et al., 2005
	<i>Bacillus sphaericus</i>	6,9	Tuzen et al., 2007
	<i>Spirogyra spp.</i>	30,2	Bishnoi et al., 2007
	<i>Parmelina tiliaceae</i>	52,1	Dogan et al., 2007

### 3.2.4. *Rhodococcus opacus*

O *Rhodococcus opacus* é uma espécie microbiana de natureza não patogênica pertencente ao gênero *Rhodococcus*. É gram positiva, aeróbica, unicelular e filamentosa podendo ser isolada de solos e das usinas de tratamento de águas (Ivshina et al., 1994; Stratton et al., 2002).

Os critérios determinantes para sua escolha foram a hidrofobicidade, ausência de patogenicidade, a fácil aquisição em coleção de culturas nacionais, facilidade na manipulação, propagação e manutenção das células.

Os membros da família *Rhodococcus* são não esporulados e podem transformar diferentes hidrocarbonetos em lipídeos. A acumulação de lipídeos é

utilizada como fonte endógena de carbono e energia para manter a viabilidade celular durante os períodos de limitação de nutrientes (Alvarez et al., 2004).

Na Figura 4 é apresentada a imagem do *R. opacus* cultivado em gluconato submetido a desidratação.

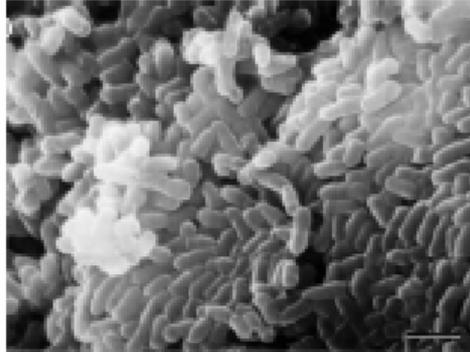


Figura 4 - *Rhodococcus opacus* submetido a 60 dias de desidratação, correspondente a uma escala de 1 $\mu$ m (Alvarez et al., 2004).

O *R. opacus* possui na sua parede celular diversos componentes tais como polissacarídeos, ácidos micólicos e lipídeos que conferem um caráter anfótero à superfície celular, semelhante aos surfatantes comerciais (Mesquita et al., 2003). Esta característica torna esta espécie microbiana um **potencial agente de sorção**, além de conferir propriedades de coletor em sistemas de flotação.

Os surfatantes produzidos pelos membros do gênero *Rhodococcus* são do tipo glicolipídico, e inclui principalmente os  $\alpha,\alpha$ -D - trialosa. Este composto é um dissacarídeo não reduzido que está unido a um éster de cadeia longa de ácidos graxos. Diversos tipos de trialosa de origem rhodococcal são produzidos dependendo das condições de crescimento do microorganismo. Têm-se estabelecido que a presença de n-alcanoatos no meio de cultura melhora a produção.

*R. opacus* é estudado em muitos processos industriais como por exemplo, na bioremediação de hidrocarbonetos, herbicidas e outros componentes xenobióticos assim como no tratamento de solos contaminados com óleos (Alvarez et al., 2004). Por outro lado, na indústria cosmética é empregado, por sua natureza hidrofóbica, para facilitar a aplicação de cremes, pastas e máscaras (Lang & Philp, 1998).

### 3.3. Adsorção

A adsorção é um processo de separação em que componentes de uma fase líquida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Usualmente as partículas pequenas do sólido adsorvente são colocadas em um leito fixo e o líquido é passado continuamente através do leito até que o sólido esteja saturado.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-líquido a qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção, (Ruthven, 1984).

A retenção de compostos em uma superfície sólida pode ser devida, em primeira instância, às forças de atração existentes na superfície do sólido originadas por uma falta de compensação de atrações, ou ligações dos átomos superficiais. Se considerarmos um átomo ou íon no centro de um sólido cristalino, é razoável supor que está sendo submetido pelas forças de atrações simétricas ao redor de seu campo. Se o átomo está na superfície, ele está exposto a forças de atração dos átomos do interior do sólido cristalino, mas como ocorre falta de compensação simétrica nesses átomos superficiais, é gerada uma atração nos compostos (ou partículas) que passam pela superfície do sólido. O fenômeno de adsorção ocorre com desprendimento de energia (processo exotérmico). O calor liberado por mol de substância adsorvida,  $Q$ , recebe o nome de calor de adsorção e depende de vários fatores como: a natureza dos sólidos e da partícula, a temperatura na qual se efetua a adsorção e o local da superfície no qual se agrega a partícula.

Informações moleculares são importantes para a dedução precisa dos mecanismos de reação que são essenciais para o entendimento dos fatores químicos e físicos que afetam os processos físicos e químicos de adsorção e dessorção dos metais. A adsorção pode ser classificada como adsorção química e física, dependendo da natureza das forças superficiais. Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção, já que em certos casos, os dois tipos

podem ocorrer simultaneamente e também se pode ter situações intermediárias (Volesky,2003).

Em geral, as forças entre os átomos e moléculas podem ser classificadas em forças químicas e físicas. A diferença entre adsorção física e quimissorção, é que a adsorção física é menos específica na qual os compostos sorvidos têm forças e energias de ligação mais fracas, opera sobre maiores distâncias, e é reversível. Na adsorção química a atração entre adsorvente e adsorvato aproxima-se á ligação covalente ou ligação química entre átomos, com mais curto comprimento e maiores energias de ligação.

As forças físicas podem ser subdivididas em eletrostáticas e forças de London - Van der Waals (Myers, 1991). Nas ligações resultantes, os elétrons permanecem em seus sistemas originais. Forças eletrostáticas entre íons ou entre íons e dipolos estende-se sobre uma longa faixa e são as mais fortes entre as ligações físicas (Myers, 1991). A magnitude da força é proporcional á carga de cada íon e inversamente proporcional ao quadrado da distancia entre os íons. Outras interações físicas entre moléculas, baseadas em forças eletrostáticas incluem interações dipolo-dipolo, interações de dispersão e ligações de hidrogênio. Quando dois compostos polares estão próximos um do outro eles tendem a orientar suas cargas para diminuir sua energia livre combinada, as cargas negativas dos compostos tendem a aproximar-se às cargas positivas dos outros. Quando as forças eletrostáticas entre as cargas das duas moléculas são somadas, a interação dipolo-dipolo neta resulta na atração entre as duas. A ligação por ponte de hidrogênio é um caso especial da interação dipolo-dipolo na qual o átomo de hidrogênio tem uma carga positiva parcial e atrai um átomo de outra molécula que tem uma carga negativa parcial. Quando duas moléculas neutras que carecem de dipolos permanentes se aproximam uma da outra, sendo induzida uma polarização fraca em cada uma, pela interação mecânica quântica entre suas distribuições de carga. O efeito global é uma fraca atração entre as duas moléculas, conhecido como interação dispersiva ou força de London - Van der Waals (Russell, 1980).

Na Tabela 4 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física.

Tabela 4 - Comparação entre adsorção física e química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
○ Forças de Van der Waals.	○ Forças comparáveis a ligações químicas.
○ Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol.	○ Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol.
○ A espécie adsorvida conserva sua natureza.	○ A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente.
○ A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.	○ A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.
○ Especificidade baixa.	○ Especificidade elevada.
○ Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	○ A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.
○ Energia de ativação baixa.	○ Energia de ativação pode ser elevada.
○ Adsorção possível em multicamadas.	○ Adsorção no máximo em monocamadas.
○ Fácil dessorção.	○ A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: Volesky, 2003

### **3.3.1. Mecanismos na Literatura**

Muzzarelli et al. (1980) consideraram que a quelação foi o principal mecanismo na ligação de íons cúpricos para membranas de quitosana. Darnall et al. (1986), Volesky (1990) e Sharma e Forster (1994) atribuíram a biossorção de metais pesados à sorção química. Crist et al. (1993) e Schiewer e Volesky (1995) confirmaram que troca iônica tem um rol importante na biossorção de metais pesados em algas marrons. Reddad et al. (2002) atribuíram a biossorção de metais pesados em polpa de cana de açúcar à troca iônica e mecanismos de quelação. De acordo com Chen et al. (1990) a captação de cobre em turfa para baixas concentrações foi predominantemente por troca iônica (com H, Ca, Mg)

tanto que para maiores concentrações a ligação ocorreu por formação de complexos de nitrato de cobre. Jianlong (2002) empregou a levedura *Saccharomyces cerevisiae* originada da indústria de fermentação da cerveja para remover íons cobre de soluções aquosas. Ele estudou o papel de vários grupos funcionais na parede celular da biomassa na biossorção do cobre. Foi encontrado que os grupos carboxílicos e amino foram os principais grupos envolvidos na captação dos íons cobre.

### Efeitos de Hidratação

De acordo com Buffle (1988) a ligação eletrostática dos íons metálicos está associada a uma mudança na orientação das moléculas de água. Se as moléculas de água não são ligadas fortemente ao íon metálico, a mudança no estado de hidratação pode ocorrer mais facilmente. O raio de hidratação efetivo é maior que o raio iônico do cristal (Tabela 5). Em geral maior raio de hidratação efetivo maior é a energia de hidratação de um íon (i.e. menor o raio do cristal) (Russell, 1980).

Tabela 5 - Parâmetros característicos da força de ligação nos metais.

Metal	M <sup>a</sup> (g)	Z <sup>b</sup>	R <sub>i</sub> <sup>c</sup> (Å)	r <sub>hidr.</sub> <sup>d</sup> (Å)	X <sup>e</sup>	z <sup>2</sup> /r <sub>crist.</sub> <sup>f</sup> (1/Å)	z <sup>2</sup> /r <sub>hidrat.</sub> <sup>g</sup> (1/Å)	B <sub>n</sub> (Å)	pK <sup>i</sup>
Pb	207,2	2	1,19	4,01	1,8	3,36	1,00	6,61	7,7
Cu	63,5	2	0,73	4,19	1,9	5,47	0,95	5,70	8,0
Cr	51,9	3	0,64	4,61	1,6	14,06	1,95	3,81	8,2

<sup>a</sup> Peso molecular

<sup>b</sup> Carga (Russell, 1980)

<sup>c</sup> Raio iônico (Evans, 1993)

<sup>d</sup> Raio do íon hidratado (Marcus e Kertes, 1969)

<sup>e</sup> Eletronegatividade (Russell, 1980)

<sup>f, g</sup> Parâmetro para a ligação iônica (Phillips e Williams, 1980)

<sup>h</sup> Parâmetro para ligação covalente  $x^2(r_{\text{crist}} + 0,85)$  (Nieboer e McBryde, 1973)

<sup>i</sup> Constante de Equilíbrio (Alloway, 1990)

De acordo com Jain e Wagner (1980), quando a ligação é fraca os efeitos de hidratação podem ser dominantes. Neste caso, maiores íons (comparando o

raio do cristal do íon de mesma carga) os quais são mais fracamente hidratados são preferencialmente acumulados na interface.

### **Ligação Iônica**

Grupos negativamente carregados podem atrair cátions metálicos. Para maior densidade de carga de ambos biosorvente e íon metálico mais forte é a interação. Efeitos eletrostáticos podem converter-se no fator dominante se um campo elétrico forte esta presente tal que íons de maior densidade de carga são ligados mais fortemente (Jain e Wagner, 1980). Dado que os cátions contem suas moléculas de água hidratadas em solução aquosa, o raio hidratado do cátion é mais característico para atração eletrostática. De acordo com Marcus e Kertes (1969), a seletividade aumenta incrementando a carga e diminuindo o raio hidratado. Phillips e Williams (1965) usaram a densidade de carga  $z^2/r_{hid}$  (com  $r_{hid}$  sendo o raio hidratado do cátion) como uma medida da força da ligação iônica. A Tabela 5 mostra que a força da ligação iônica dos íons metálicos estudados é quase a mesma para o chumbo e o cobre e é maior para o cromo.

### **Ligação Covalente**

Na ligação covalente é envolvido o compartilhamento de elétrons. De acordo com Dean (1985) quanto mais similares sejam as eletronegatividades do íon metálico e do átomo coordenante do ligante, maior será o caráter covalente da ligação. A seletividade (ou força da ligação) aumenta com o incremento da polarizabilidade do íon (Marcus e Kertes, 1969). Nieboer e McBryde (1973) introduziram o parâmetro  $x^2(r_{crist} + 0,85 \text{ \AA})$  como uma medida da força da ligação covalente, onde  $0,85\text{\AA}$  representa a distancia da ligação dada pela contribuição dos átomos doadores nitrogênio ou oxigênio.

### **Hidrólise dos metais**

De acordo com Alloway (1990) a seletividade dos metais ao ser adsorvidos aumenta para os metais que são mais hábeis para formar hidroxos complexos. Por conseguinte, os valores de pK (constante de equilíbrio) da reação  $Me^{2+} + H_2O = Me(OH)^+ + H^+$  determina o comportamento da adsorção dos diferentes metais. A seletividade incrementa com a diminuição dos valores de pK. De acordo com Reddad et al. (2002) menores valores de pK podem diminuir o grau de solvatação dos íons metálicos, sendo assim habilitados para aproxima-se melhor à superfície sólida e exibindo significativa adsorção.

Em geral, pode ser concluído que a força da ligação incrementa com:

- Incrementando o raio iônico e diminuindo a carga, se a ligação é fraca e amplamente devido ao efeito de hidratação.
- Diminuindo o raio hidratado e incrementando a carga, se a ligação é intermedianamente forte e devido aos efeitos eletrostáticos.
- Diminuindo a diferença de eletronegatividade, se a ligação é forte e covalente.

### **3.3.2. Variáveis envolvidas no Processo de Biossorção**

Como a biossorção é uma reação físico/química entre íons metálicos carregados positivamente ou negativamente e grupos aniônicos ou catiônicos da superfície celular respectivamente, espera-se que a captação metálica pelo biosorvente seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tais como pH e temperatura, que afetam a especiação do metal e grupos ativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do biosorvente sejam específicos a certos metais. A presença de certas enzimas na membrana celular dos microorganismos pode também levar à precipitação de metais tóxicos de acordo com Muraleedharan et al.(1991).

#### **3.3.2.1. Influência do pH**

Uma das variáveis mais importantes que afetam o processo de biossorção é o valor do pH da solução. Desde os primeiros estudos do processo de biossorção, é conhecido que a captação dos cátions metálicos pela maior parte das biomassas diminui como o valor do pH das soluções metálicas diminui de 6,0 a 2,0 (Tsezos, 1980). Para menores valores de pH os sítios ativos da biomassa estão protonados e conseqüentemente ocorre a competição entre os prótons e os íons metálicos pelos sítios de sorção (Green et al., 1987; Tobin et al., 1984). Para suficientemente baixos valores de pH, quase todos os sítios são protonados e é possível uma completa dessorção dos íons metálicos ligados (Aldor et al., 1995).

Diminuindo o valor de pH para condições ácidas extremas pode causar dano a estrutura do material biosorvente. Observações microscópicas têm

mostrado distorção celular; significativa perda de peso e diminuição na capacidade de captação (Kuyucak e Volesky, 1989b). Com incremento do valor de pH (valores superiores a 5,5) a maior parte dos metais pesados podem precipitar. Para estes valores altos de pH a precipitação pode contribuir para a global remoção dos metais da solução.

Adicionalmente, o pH de uma solução pode ser mudado como resultado da biossorção. Experimentos desenvolvidos em sistemas em batelada próximos sem ajuste do pH revelaram que a sorção dos metais pesados em biomassa com lavagem ácida levou para uma diminuição do valor de pH na solução (Crist et al., 1981). Holan et al. (1993) observaram uma diminuição do valor de pH de 5 a 3,5 nos experimentos de sorção com *A. nodosum* com ligações cruzadas. Um incremento do pH durante a sorção foi reportado por Kuyucak e Volesky (1989a), a liberação de íons carbonato da biomassa *Ascophyllum* pode ser responsável pelo incremento observado no pH da solução.

### **3.3.2.2. Tempo de Equilíbrio**

A maior parte do processo de sorção é completado em menos de 1 hora. 90% do Cd captado por *Ascophyllum nodosum* foi atingido em 30 minutos, o equilíbrio foi atingido após 30 min (Volesky e Prasetyo, 1994). Investigações por Yang e Volesky (1996), mostraram que 50% do Cd captado por *Sargassum* foi adquirido em menos de 3 minutos e o equilíbrio foi atingido em 30 minutos. O equilíbrio foi atingido após 30 minutos para a captação de cobre pela alga marinha *Pandina sp.* tratada com cálcio (Kaewsarn, 2002). 90% da adsorção de chumbo e cobre por a alga marinha australiana *Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata* foi completada nos primeiros 10 minutos (Matheickal e Yu, 1999).

### **3.3.2.3. Presença de outros íons – competição**

Outros íons na solução podem competir com o íon metálico de interesse pelos sítios de sorção. A captação deste íon metálico é, então, diminuída. A quantidade inibida depende da força da ligação dos íons na biomassa.

Os efeitos combinados da retenção de dois ou mais metais pelos biossorbentes também depende do número de metais que competem pelos sítios de ligações, de associação dos íons metálicos e do nível de concentração do

metal (Sag e Kutsal, 1995). Portanto, os efeitos da mistura de metais na sorção por biosorventes pode ser extremamente complexa. Existem três tipos de respostas que podem ser produzidas pelos biosorventes:

- 1) O efeito da mistura é maior que os efeitos dos constituintes da mistura (sinergismo);
- 2) O efeito da mistura é menor que os efeitos dos constituintes da mistura (antagonismo);
- 3) O efeito da mistura é igual aos efeitos dos constituintes da mistura. (Ting, et al., 1991).

Hammami et al. (2002) reportou o efeito da presença de chumbo na biosorção de cádmio, cobre e zinco por lodo ativado. O estudo indicou a captação competitiva dos diferentes metais, sendo o Pb preferencialmente adsorvido. Foi encontrado que quando a concentração de Pb e Cu, Pb e Cd, e Pb e Zn foram as mesmas em cada sistema, foi encontrado que aproximadamente 97%, 88%, e 99% do total de metal captado foi devido à captação de Pb em cada sistema. Kaewsarn (2002) encontrou que a presença de íons Na não interferiu com a capacidade de captação de íons cobre pela alga marinha *Pandina sp.* tratada com cálcio. Entretanto que a presença dos íons K, Mg e Ca (ao mesmo tempo) para a concentração de 10 mM reduziu a eficiência de remoção de cobre por 4%, 11% e 13% respectivamente. Say et al. (2001) estudaram a biosorção dos íons Cd, Pb e Cu por a biomassa fúngica de *Phanerochaete chrysosporium*. A máxima capacidade captada pela biomassa foi 27,8, 85,9 e 26,6 mg/g para Cd, Pb e Cu, respectivamente. A capacidade de biosorção competitiva da biomassa fúngica foi menor que a biosorção obtida para sistemas de uma só espécie metálica. A capacidade de biosorção da biomassa com a presença de outros metais foi encontrada para ser 7,8, 16,9 e 7,6 mg/g para Cd, Pb e Cu respectivamente. Matheickal e Yu (1999) usaram a alga marinha Australiana *Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata* tratada com cálcio para a remoção de íons chumbo e cobre de soluções aquosas. Os resultados de seu estudo mostraram que os biosorventes têm muita mais alta afinidade relativa para os íons metálicos pesados que para os íons metálicos livianos. A presença de íons cálcio, para uma concentração de 10 mM, reduziu a eficiência ao redor 10-18%, entretanto que os íons Mg reduziram a eficiência ao redor 5-10%. A presença de íons Na e K tiveram um efeito mínimo na capacidade de captação. Das diferentes fontes da literatura pode ser concluído que os metais pesados ligam mais fortemente que os metais livianos. Por

consequente, os metais livianos não interferem fortemente com a captação dos metais pesados.

### **3.4. Isotermas de Adsorção**

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é dada em porcentagem molar como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

Os processos de adsorção foram primeiramente observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios. De acordo com a quantidade de adsorbato presente no gás, há uma quantidade definida de adsorbato presente na fase adsorbida. Isto ocorre quando se atinge o equilíbrio. Essas relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante.

Algumas características, tais como a natureza do sólido (sítios ativos e distribuição de poros) e natureza do adsorbato (dipolos, forma e tamanho molecular) são determinantes no equilíbrio, segundo Ruthven (1984).

Oscik (1982) dividiu isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma e as variações de cada classe foram divididas em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas. A Figura 5 apresenta um sistema para classificação de isotermas.

Algumas isotermas com curvatura descendente são referidas como favoráveis, e algumas isotermas com uma curvatura ascendente são referidas como desfavoráveis. Estes termos corretamente implicam que adsorção freqüentemente será usada para capturar pequenas quantidades de soluto de soluções diluídas. Como um resultado, uma isoterma favorável será especialmente efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma altamente desfavorável será particularmente ineficiente sob estas condições.

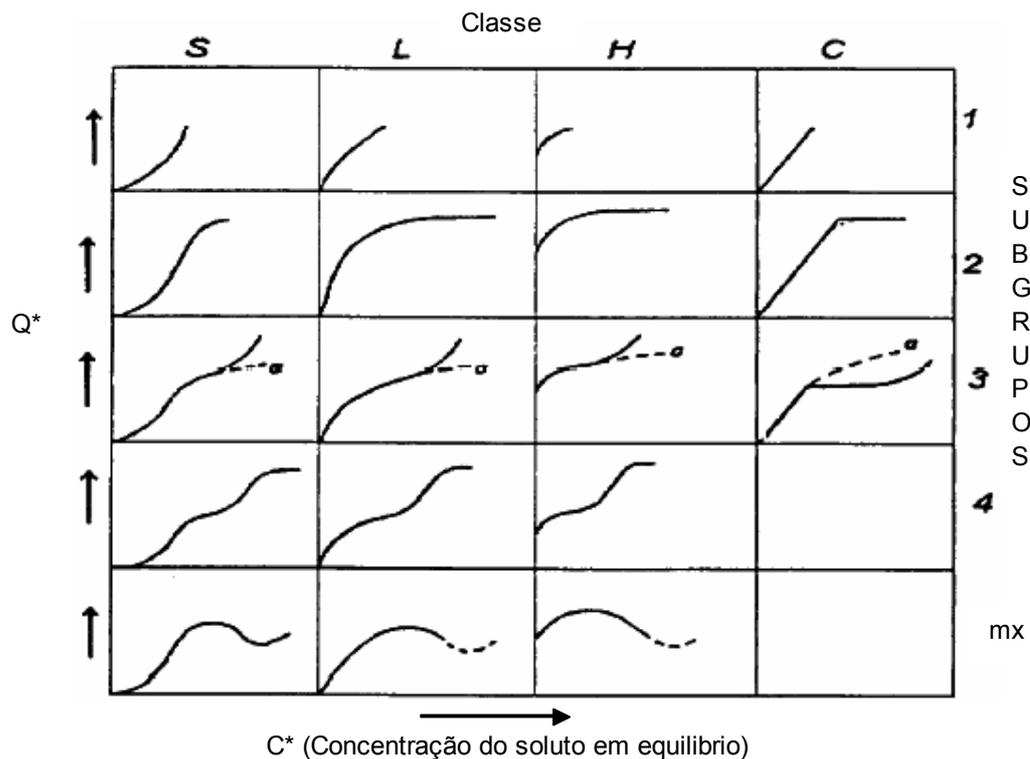


Figura 5 - Representação de algumas Isotermas, Oscik (1982).

Os pesquisadores nomearam as quatro principais classes de isotermas como sendo: S e L - Isotermas do tipo Langmuir; H- alta afinidade; C- constante de partição. Foi verificado que as curvas do tipo L2 ocorrem majoritariamente na maioria dos casos em que se trabalhe com soluções diluídas.

As isotermas do tipo S aparecem quando três condições são satisfeitas, sendo elas:

- A molécula do soluto é mono funcional;
- Existe uma moderada interação causando um empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido.
- Há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.

A definição de mono funcional apresentada pelos pesquisadores refere-se a moléculas que sejam razoavelmente hidrofóbicas.

As isotermas do tipo L mostram que quanto mais sítios de sólido são preenchidos maior é a dificuldade de se preencher sítios vagos por outras moléculas de soluto. Isto quer dizer que as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente, ou que não exista forte interação com o solvente. Em

suma esse tipo de isoterma aparece quando uma das seguintes condições ocorre:

- As moléculas são adsorvidas em camadas, isto é, a adsorção ocorre horizontalmente;
- Há uma pequena competição da superfície pelo solvente.

As isotermas do tipo H representam um caso especial de L. Neste caso o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. A parte inicial da isoterma é vertical.

Isotermas representadas por curvas do tipo C caracterizam uma partição entre o soluto e o adsorvente. Este tipo de curva é obtido para partição de um soluto em dois solventes imiscíveis. As condições que favorecem o aparecimento deste tipo de curva são:

- Os poros do suporte apresentam moléculas “flexíveis” tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade;
- O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente;
- Devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma penetração mais forte, isto também é verificado por causa da geometria molecular do adsorvente dentro de sua região cristalina.

As isotermas mais comuns utilizadas para descrever o fenômeno de adsorção em sistemas biológicos são as isotermas de Langmuir e de Freundlich, que de acordo com a Figura 5, pertencem à classe L.

### **3.4.1. Modelo da Isoterma de Langmuir**

Este modelo prevê uma representação mecanística simples do processo de adsorção e dá uma expressão matemática relativamente simples. O modelo de Langmuir foi originalmente derivado da adsorção de gás em carvão ativado com as seguintes suposições: (1) a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção, (2) todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, (3) a adsorção é limitada à monocamada, (4) a energia de adsorção de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios; e (5) a adsorção é reversível (Reynolds e Richards, 1992).

O modelo de Langmuir pode ser derivado como segue: se uma fração da superfície coberta por um soluto adsorvido  $i$  é denotada por  $\theta_i$ , a fração que não é coberta será  $1 - \theta_i$ . A concentração de  $i$  na fase líquida é  $C$  e a taxa de adsorção ( $r_{ads}$ ) é dada por:

$$r_{ads} = K_a C(1 - \theta_i) \quad (1)$$

A taxa de dessorção depende só da fração de cobertura da superfície ( $\theta$  número de moléculas de soluto que são adsorbidas) e pode ser expresso como:

$$r_{des} = K_d \theta_i \quad (2)$$

Para o equilíbrio, a taxa de adsorção e dessorção são iguais,

$$K_a C(1 - \theta_i) = K_d \theta_i \quad (3)$$

A fração da superfície do sorvente ocupado pelas espécies  $i$  é então:

$$\theta_i = \frac{K_a C}{(K_d + K_a C)} \quad (4)$$

Ou

$$\theta_i = \frac{(K_a / K_d) C}{(1 + (K_a / K_d) C)} \quad (5)$$

Ou

$$\theta_i = \frac{bC}{(1 + bC)} \quad (6)$$

Onde  $b$ , é a constante de adsorção de equilíbrio. A fração de superfície ocupada,  $\theta_i$ , é igual ao ratio da quantidade de soluto adsorbida á quantidade máxima adsorbida:

$$\theta_i = \frac{q}{q_{\max}} \quad (7)$$

As duas últimas equações podem ser combinadas para dar a relação entre a concentração de soluto e a quantidade de este que é adsorbida:

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (8)$$

Onde:

$q$ : quantidade de soluto adsorbido por unidade de peso de sorvente (mg/g)

$C_e$ : concentração do soluto no equilíbrio, (mg/g)

$q_{\max}$ : capacidade máxima de captação do sorvente, (mg/g)

$b$ : constante de adsorção de equilíbrio ( $K_{\text{adsorção}}/K_{\text{dessorção}}$ ), expressa a afinidade entre o sorvente e sorbato.

O termo  $q_{\max}$  é suposto para representar o número fixo de sítios na superfície do adsorvente, e este deve ser constante e é determinado pela natureza do sorvente. Na biossorção de metais pesados, inicialmente a captação incrementa em forma linear incrementado a concentração de equilíbrio. A captação é eventualmente limitada ao número fixo de sítios ativos e pode ser observado um plateau resultante. Este fenômeno é bem descrito pela isoterma de Langmuir.

A equação 8 mostra que para baixos valores de  $C_e$ , o termo  $bC_e$  no denominador será relativamente pequeno comparado a unidade, e o soluto adsorbido será linearmente dependente da  $C_e$ . Baixo estas condições, a equação 8 pode ser reduzida a uma forma linear:

$$q = q_{\max} b C_e \quad (9)$$

Para altas concentrações de equilíbrio, o termo  $bC_e$  no denominador da equação será relativamente grande comparada com a unidade, e os sítios ativos do adsorvente estão quase saturados. Em este caso,  $q$  se aproximara a  $q_{\max}$ .

Para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, a equação 9 pode ser transformada na expressão da forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (10)$$

O modelo de Langmuir tem sido usado exitosamente para descrever o equilíbrio da biossorção (Say et al., 2001; Yan e Viraraghavan, 2003; Ozer e Ozer, 2003; Veglio et al., 2003; Matheickal e Yu, 1999).

Bons sorventes serão aqueles que possuem um alto valor de  $q_{m\acute{a}x}$  e uma ingreme isoterma de sorção inicial (ou seja, baixo valor de  $b$ ) (Kratochvil e Volesky, 1998). Tal sorvente teria uma boa performance frente à concentrações bem baixas das espécies em solução.

### 3.4.2. Modelo da Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich a qual é uma formulação empírica, esta expressa como:

$$q = KC_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde,

$q$ : quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de sorvente, (mg/g)

$C_e$ : Concentração de soluto de equilíbrio, (mg/L)

$K$  e  $n$ : constantes experimentais,  $K$  indica a capacidade da adsorção do adsorvente;  $n$  indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção.

Para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, a equação 11 pode ser transformada em uma expressão de forma linear:

$$\ln q = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (12)$$

### 3.4.3. Modelos de Isotermas multicomponentes

A análise e o tratamento de dados de equilíbrio multicomponente são essenciais para a compreensão do processo de biossorção na dinâmica de colunas de leito fixo e para o desenvolvimento dos processos de separação por biossorção (Chong e Volesky, 1995). Normalmente, os efluentes industriais apresentam uma mistura de íons que competem entre si pelos sitios de ligação

do biosorvente, sendo importante a determinação da seletividade dos íons presentes na solução pelo material biosorvente.

A biosorção de uma única espécie de íon metálico é afetada por diversos fatores. Estes fatores incluem propriedades específicas do organismo e os parâmetros físico-químicos da solução, tais como: pH, temperatura, concentração inicial do metal e da biomassa (Sag e Kutsal, 1995). Muitos outros parâmetros afetam a capacidade de captação de sistemas metálicos multicomponentes por microorganismos (Sag e Kutsal, 1995).

Para análise do equilíbrio envolvendo dois metais na solução, pode-se trabalhar das seguintes formas:

- Utilizando isotermas de Langmuir e Freundlich mostradas nas Equações 10 e 12; ou
- Trabalhar com modelos onde se observam os fatores de interferência pela combinação dos metais.

### 1) Modelo modificado da Isoterma de Langmuir

Para este modelo têm-se as equações 13 e 14

$$q_1 = \frac{q_{\max 1} \cdot b_1 \cdot Ceq_1}{1 + b_1 Ceq_1 + b_2 Ceq_2} \quad (13)$$

$$q_2 = \frac{q_{\max 2} \cdot b_2 \cdot Ceq_2}{1 + b_1 Ceq_1 + b_2 Ceq_2} \quad (14)$$

### 2) Modelo combinado da Isoterma de Langmuir- Freundlich

Este modelo é apresentado pelas equações 15 e 16

$$q_1 = \frac{a_1 \cdot C_1^{1/n_1}}{1 + b_1 \cdot C_1^{1/n_1} + b_2 \cdot C_2^{1/n_2}} \quad (15)$$

$$q_2 = \frac{a_2 \cdot C_2^{1/n_2}}{1 + b_1 \cdot C_1^{1/n_1} + b_2 \cdot C_2^{1/n_2}} \quad (16)$$

### 3) Modelo Pagnanelli et al. (2001)

O modelo é representado pelas equações 17 e 18

$$q_1 = \frac{K_{F1} \cdot C_{eq1}^{n_1+x_1}}{C_{eq1}^{x_1} + y_1 \cdot C_{eq2}^{z_1}} \quad (17)$$

$$q_2 = \frac{K_{F2} \cdot C_{eq2}^{n_2+x_2}}{C_{eq2}^{x_2} + y_2 \cdot C_{eq1}^{z_2}} \quad (18)$$

Onde:

$q_1$ : quantidade do metal 1 captado pelo biosorvente (mg de metal/g de biosorvente);

$q_2$ : quantidade do metal 2 captado pelo biosorvente (mg de metal/g de biosorvente);

$q_{max1}$ : quantidade máxima captada obtida pela Isoterma de Langmuir considerando a solução contendo apenas o metal 1 (mg de metal/g de biosorvente);

$q_{max2}$ : quantidade máxima captada obtida pela Isoterma de Langmuir considerando a solução contendo apenas o metal 2 (mg de metal/g de biosorvente);

$C_{eq1}$ : Concentração do metal 1 na solução (mg de metal/l)

$C_{eq2}$ : Concentração do metal 2 na solução (mg de metal/l)

Os outros termos, como  $b$ ,  $x$ ,  $y$  e  $z$ , são parâmetros estabelecidos pelos autores para definir as afinidades do material biosorvente para os metais em estudo.

O modelo de Langmuir é o mais utilizado no tratamento de dados de equilíbrio de biossorção multicomponente (Chong e Volesky, 1995; Sag e Kutsal, 1995 e Sánchez et al., 1999).

As hipóteses para proposição da isoterma binária de Langmuir são as mesmas do que para um componente.

### 3.5. Fundamentos da Dupla Camada Elétrica

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e, portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Esta é uma primeira etapa necessária para compreender muitas observações

experimentais referentes a propriedades eletro-cinéticas, estabilidade, etc., de sistemas coloidais com partículas carregadas.

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar (por exemplo, aquoso); os possíveis mecanismos de criação dessas cargas poderiam ser: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela (Duncan, 1975).

Inicialmente a atração faz com que alguns íons positivos formem uma rígida camada adjacente ao redor da superfície do colóide; esta camada é conhecida como camada de Stern.

Outros íons positivos adicionais são atraídos pelo colóide negativo, mas estes são rejeitados pela camada de Stern, assim como por outros íons positivos que tentam aproximar-se ao colóide. Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons.

Os contra-íons têm uma alta concentração próxima da superfície, a qual diminui gradualmente com a distância, até que se atinge um equilíbrio com a concentração dos contra-íons no seio da solução.

Na camada difusa há uma deficiência de íons negativos, chamados co-íons, pois têm a mesma carga que o colóide. Sua concentração incrementa gradualmente ao afastar-se do colóide.

Os contra-íons da camada de Stern mais os co-íons e contra-íons da camada difusa são os que juntos formam a dupla camada.

Considerando que a carga elétrica dos sólidos suspensos numa polpa aquosa atrai uma atmosfera de íons de carga contrária, sendo parte dessa atmosfera difusa, pode-se adotar como representativa da dupla camada elétrica a estrutura ilustrada na Figura 6, que é uma representação esquemática do modelo de uma interface sólido/eletrólito.

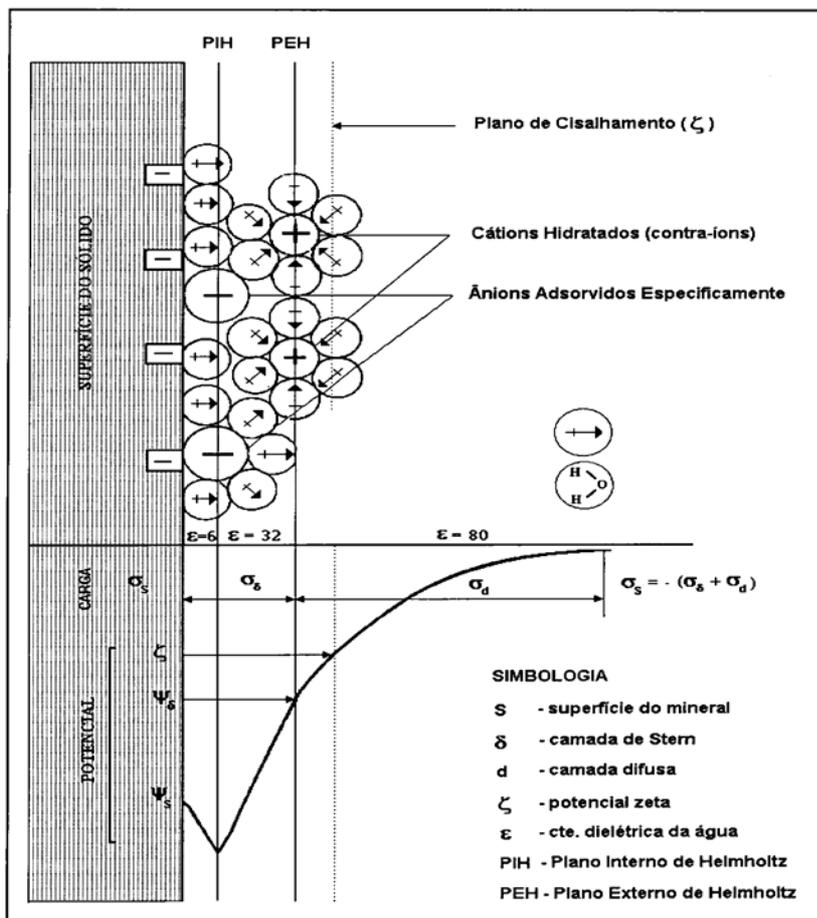


Figura 6 - Modelo da Dupla Camada (Bockris e Reddy apud, Luz et al., 2002)

### 3.5.1. Potencial Zeta

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados adquirem uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido. O potencial zeta é um indicador dessa carga e é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais.

Estudos eletroquímicos onde há formação de interface entre metal e solução de eletrólitos representam uma aproximação do que ocorre nos sistemas partícula-meio aquoso e têm contribuído consideravelmente para o estudo das interfaces.

A medida do potencial zeta é com frequência a chave para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto purificação de água, moldes cerâmicos ou formulação de tintas e cosméticos.

Estudos sobre o comportamento electrocinético baseiam-se em técnicas para a medição do potencial zeta, o potencial associado ao plano de cisalhamento. Sua medida é obtida a partir de fenômenos decorrentes da movimentação das partículas em relação ao meio em que estão dispersas, provocando o rompimento da dupla camada elétrica (DCE), no plano de cisalhamento (Hunter, 1991; Hunter 1993).

A eletroforese é uma das técnicas mais utilizadas para a medição do potencial zeta. Através dela determina-se a mobilidade electroforética das partículas no plano de cisalhamento. A mobilidade electroforética, relação entre a velocidade da partícula e o campo eléctrico aplicado, é convertida em potencial zeta, a partir da relação Helmholtz-Smoluchowski.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (19)$$

Onde:

- $\zeta$ : potencial zeta (mv)
- $\eta$ : viscosidade do meio de dispersão (Nm<sup>-2</sup>.s)
- $v$ : mobilidade electroforética (µm.s<sup>-1</sup>.v<sup>-1</sup>.cm)
- $\epsilon_r$ : constante dielétrica
- $\epsilon_0$ : permissividade de ar (8,854x10<sup>-12</sup> C<sup>2</sup>J<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>)

Para a água a 25 °C ( $\epsilon_r= 79$  e  $\eta= 8,95 \times 10^{-4}$  Nm<sup>-2</sup>s), obtém-se a expressão:

$$\zeta = 12,83v \quad (20)$$

A determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH permite a obtenção de curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico (**PIE**: logaritmo negativo da atividade da espécie determinadora do potencial correspondente ao potencial zeta nulo, na presença de eletrólito indiferente) e avaliação da carga superficial das partículas em estudo.

A flotação por colóides sorventes é uma técnica que está sendo desenvolvida como um método para purificação de água, a qual utiliza processos de precipitação, adsorção e coprecipitação para remover metais pesados de efluentes. A eficiência desta técnica de purificação depende fortemente da

eficiência da adsorção e processos de coprecipitação, os quais são fortemente influenciados pelo potencial zeta do substrato coloidal.

Mudanças no sinal do potencial zeta estão diretamente relacionadas às mudanças na densidade de adsorção.

O equipamento empregado neste estudo para as medições do potencial zeta mede a mobilidade eletroforética das partículas utilizando o princípio de espalhamento da luz, o qual consiste na produção de dois feixes coerentes procedentes de uma fonte laser de Hélio-neón de baixa potência, os quais se atravessam na célula de medida onde se coloca uma suspensão de partículas (5nm- 5000nm ou mais), originando-se uma série de franjas de interferências. As partículas, cujos movimentos através das franjas se movimentam mediante a aplicação de um campo elétrico, dispersam a luz com uma intensidade que varia segundo uma frequência dependente de sua velocidade. A luz dispersada recolhe-se em um fotomultiplicador e é analisada para dar um espectro de frequências, a partir do qual se calcula a distribuição da mobilidade das partículas. Os resultados se apresentam em um gráfico que mostra o espectro completo do potencial zeta o da mobilidade eletroforética de todas as partículas na amostra.

### **3.6. Flotação no Tratamento de Efluentes Líquidos**

A flotação é uma técnica (tecnologia, processo) de separação de partículas, agregados ou gotículas (óleos/orgânicos emulsificados em água) via adesão a bolhas de ar. As unidades, formadas por bolhas e partículas (ou gotículas), apresentam uma densidade aparente menor do que no meio aquoso e “flutuam” ou “flotam” até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido/ar, onde são removidos.

As principais diferenças entre a flotação convencional de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de águas, esgoto e efluentes líquidos são em base ao mecanismo de geração de bolhas, teor de sólidos e tipo de separação como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais características entre a flotação convencional de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de águas, esgoto e efluentes líquidos industriais.

Fatores	Diferenças
Mecanismo de geração de bolhas	Nos equipamentos de flotação para tratamento de efluentes bolhas bem menores ( $<100\mu\text{m}$ ) que as utilizadas para minérios ( $>600\mu\text{m}$ )
Teor de sólidos	Massa de sólidos (concentração) a ser separado no tratamento de efluentes é muito menor, normalmente da ordem de 1 a 4 % em peso.
Tipo de separação	Sólido/sólido/líquido no tratamento de minérios e sólido/líquido <sub>1</sub> /líquido <sub>2</sub> ou líquido <sub>1</sub> /líquido <sub>2</sub> no tratamento de águas.

No tratamento de efluentes onde a diferença de densidade entre as fases é pequena, como no caso de efluentes líquidos em geral, fica difícil ou mais demorado a utilização de processos tais como a decantação ou centrifugação na separação das fases. Neste contexto, a flotação, processo de concentração de fases de uso já conhecido na área mineiro-metalúrgica, surge como alvo de grande interesse para tratamento destes efluentes.

A flotação na área ambiental tem como objetivo remover (separar) particulados, sólidos (partículas) ou líquidos (gotículas) presentes em:

- dispersões sólido/líquido (suspensões);
- emulsões líquido<sub>1</sub> (gotícula óleo)/líquido<sub>2</sub>(água);
- misturas sólido/líquido<sub>1</sub>(gotícula óleo)/líquido<sub>2</sub>(água).

### 3.6.1. Técnicas para a Remoção de Íons e Particulados

A remoção de íons (ânions e metais pesados), óleos, microorganismos, sólidos, DBO, cor, etc. é possível através de diferentes processos de flotação. A situação atual destes processos é apresentada na Tabela 7:

Tabela 7 - Descrição de técnicas de remoção de sólidos, íons e substâncias dissolvidas por flotação.

Processo	Comentários
Flotação de precipitados	Baseado na formação de precipitados com o uso de reagentes adequados e separação com microbolhas ou com bolhas de tamanho intermediário (Medina et al., 2005). Dependendo do íon, a precipitação pode ser realizada na forma de sal insolúvel (sulfeto, carbonato) ou como hidróxido no caso dos cátions de metais pesados (Matis 1995, Parekh e Miller, 1999).
Flotação iônica	Este método envolve a remoção de íons (também complexos e quelatos) com o uso de tensoativos ou compostos orgânicos para formar unidades insolúveis. Em alguns casos é necessária a adição de um reagente ativador. Embora exista um enorme número de estudos de laboratório e em escala piloto. (Matis, 1995, Parekh e Miller, 1999, Kozlowski et al., 2002, Scorzelli et al., 1999).
Separação em espuma ( <i>Foam separation</i> )	Similar à anterior, porém emprega um excesso de surfactante para produzir uma espuma estável junto ao íon.
Flotação de colóides sorventes ou flotação com adsorção coloidal ( <i>adsorbing colloid flotation</i> )	Este método envolve a remoção do íon metálico na forma sorvida em um precipitado ou coágulo que age como partícula transportadora. Normalmente se utilizam sais de ferro ou alumínio que, por hidrólise, formam estes precipitados transportadores. Com o objetivo de aumentar a cinética de flotação utilizam-se também agentes coletores ou floculantes. Estes últimos têm o papel de hidrofobizar as partículas transportadoras e diminuir o número de partículas que flutam (Matis, 1995, Parekh e Miller, 1999, Pacheco et al., 2002).
Flotação de partículas sorventes ( <i>sorbing particulate flotation</i> )	Esta é uma variante do processo anterior que usa partículas como unidades transportadoras. Ainda estas unidades podem ser resinas poliméricas, carvão ativado ou subprodutos industriais com boas características sorventes e de flotação (Rubio e Tessele, 1997).

### 3.6.2. Flotação Sortiva

A flotação sortiva é uma combinação dos processos de sorção e flotação. Os metais tóxicos (sorbato) são sorvidos em materiais sorventes e em seguida flotados por borbulhamento com o auxílio de íons surfactantes (coletores). Esta técnica pode ser usada para fins de pré-concentração de elementos.

Esta técnica é similar à da flotação de colóides. A espécie iônica de interesse é removida da solução pela sorção sobre uma partícula carreadora, denominada de sorvente, devido a interações de troca iônica. Há adição de um coletor, o qual se adsorve no sorvente, tornando-o hidrofóbico, e assim a espécie iônica pode ser removida através da flotação.

De forma semelhante ao processo de flotação de colóides, na flotação sortiva o processo de remoção das espécies é similar à flotação iônica. Porém ao invés do coletor se adsorver diretamente ao íon em questão, ocorre uma etapa preliminar, a sorção, onde o íon adsorve-se no sorvente formando um complexo sorvente-sorbato. O coletor se adsorverá neste complexo, tornando-o hidrofóbico para que em seguida seja removido por flotação.

Os processos de flotação sortiva são aperfeiçoados pelos seguintes fatores: (a) a adição de pequenas quantidades (1%) de etanol é aconselhável para produzir bolhas minúsculas em grande número, o que provocará uma boa separação durante a flotação; (b) uma vez que a sorção e flotação do coletor são geralmente realizadas no mesmo pH, a faixa ótima de pH deve ser selecionada com base na recuperação dos elementos traços em sorventes coletores; (c) em geral, são necessários íons surfactantes de carga oposta à superfície do complexo sorvente-sorbato para a flotação. As funções importantes dos surfactantes são: tornar as superfícies hidrofílicas do sorvente (junto com o metal) em hidrofóbicas e formar uma camada de espuma estável para suportar os complexos flotados na superfície da solução.

Algumas células microbianas apresentam elevada hidrofobicidade superficial, sendo consideradas por si só como biosurfactantes. Os biosurfactantes possuem uma estrutura comum; uma porção hidrofóbica usualmente composta por cadeia hidrocarbônica de um ou mais ácidos graxos, que podem ser saturados, insaturados, hidroxilados ou ramificados, ligados a uma porção hidrofílica, que pode ser um éster, um grupo hidróxi, fosfato, carboxilato ou carboidrato. A maioria dos biosurfactantes são neutros ou aniônicos, variando desde pequenos ácidos graxos até grandes polímeros.

As principais classes de biosurfactantes incluem glicolipídios, lipopeptídios e lipoproteínas, fosfolipídios e ácidos graxos, surfactantes poliméricos e surfactantes particulados. Os biosurfactantes possuem certas características que

representam vantagens sobre os surfactantes convencionais; são facilmente degradáveis na água e no solo, o que os torna adequados para aplicações como biorremediação e tratamento de resíduos; possuem baixa toxicidade permitindo seu uso em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos.

Publicações recentes já estão mostrando que as propriedades químicas da superfície das bactérias podem ser manipuladas com sucesso, para se atingir efeitos específicos nos processos de flotação.

No presente trabalho vai se avaliar as propriedades coletoras do *R. Opacus* em sistemas de flotação por ar disperso.

Em relação aos diferentes processos de flotação existentes para tratamento dos efluentes líquidos pelo mecanismo de geração de bolhas, os principais são: flotação por ar induzido (FAI) e flotação por ar dissolvido (FAD).

### **3.6.3. Flotação por Ar Induzido (FAI)**

A flotação por ar induzido ou disperso consiste em introduzir ar na massa líquida através de dispositivos capazes de produzir pequenas bolhas como, por exemplo, *placas porosas*, sistemas de injeção em que o ar sofre a ação cisalhante de impelidores rotativos na saída dos tubos de aplicação, ou em sistemas em que o ar é disperso em água e em seguida injetado na câmara de flotação através de bicos especiais. As bolhas geradas por FAI geralmente possuem diâmetros inferiores a 10 mm, sendo que em alguns casos, podemos obter bolhas com diâmetros entre 0,1 e 1 mm, mediante o uso de rotores como meio de dispersão do ar. A FAI convencional foi introduzida no tratamento de efluentes somente no final dos anos 60 e desde então tem sido pesquisada novas aplicações nos diversos setores industriais, como por exemplo, na remoção de óleos emulsificados.

Os dois mecanismos de geração de bolha por ar induzido são: mecânico e hidráulico. No mecanismo mecânico é utilizado um rotor que promove a indução e geração de pequenas bolhas de ar na água. No mecanismo hidráulico é feita a utilização de uma bomba centrífuga para direcionar o efluente para ejetores, onde as bolhas de ar são criadas.

Sob o ponto de vista hidrodinâmico, o emprego de rotores e outros acessórios promovem a agitação na célula de flotação de tal forma que as condições de processo se aproximam às de mistura perfeita, o seja, a concentração das partículas e bolhas é a mesma em qualquer ponto da célula de flotação.

O regime turbulento, a alta cinética de flotação (resultando no curto tempo de retenção, 4 a 10 min) e a elevada razão gás/líquido são as principais características do processo FAI.

#### **3.6.4. Flotação por Ar Dissolvido (FAD)**

O processo de flotação por gás dissolvido (FGD) refere-se a flotação realizada na presença de gás dissolvido, como fonte geradora de bolhas. Na prática, qualquer gás pode ser usado, mas devido ao custo, o ar é comumente empregado na maioria das aplicações industriais. Assim, a flotação por gás dissolvido é denominada mais especificamente como flotação por ar dissolvido (FAD).

O processo de FAD caracteriza-se pela produção de um elevado número de microbolhas com diâmetro entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ . O ar é dissolvido em água num saturador sob pressão (3 - 6 atm) e quando esta água saturada com gás é injetada, a pressão atmosférica, na câmara de flotação, o gás em excesso é liberado sob a forma de microbolhas, as quais aderem à fase em suspensão promovendo a sua flotação. Segundo Solari (1981), o pequeno tamanho das bolhas produzidas na FAD é sua principal vantagem com respeito aos processos de flotação que utilizam geração mecânica de bolhas.

A FAD é amplamente empregada em diversos setores industriais, destacando-se na indústria do papel, indústria de processamento de alimentos, indústria petroquímica, unidades de tratamento de água potável e sistemas de espessamento de lodos industriais e municipais (Bratby e Marais, 1977, Solari, 1981). Entre as diversas aplicações destacam-se a remoção de sólidos, íons, precipitados, macromoléculas, microorganismos, tintas, fibras, óleos e outros materiais da água, redução de DBO e DQO e para espessamento de lodo.

### 3.7. Remoção de Metais por Sorção/ Flotação

A base deste processo é a seleção de um bom sorvente, ou seja, um material que possua elevada área superficial e alta reatividade com o elemento poluente (alta sorção). O mecanismo envolvido no processo de flotação sortiva envolve quatro etapas em nível macroscópico (Figura 7) e, pelo menos 10 em nível microscópico.

As etapas macroscópicas são:

1. Adsorção/absorção dos íons na superfície do sólido sorvente;
2. *Floculação/agregação* das partículas sólidas contendo os íons;
3. Colisão e adesão bolha/agregado de partículas
4. Flotação

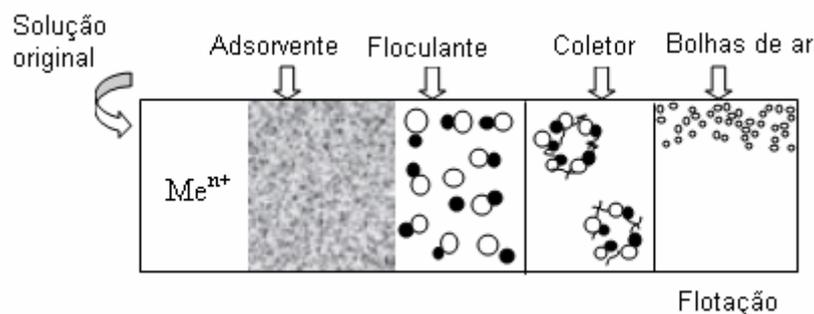


Figura 7 - Etapas envolvidas no processo de flotação sortiva para a remoção de íons em solução.

Já as etapas microscópicas, envolvendo os fenômenos de transporte de massa por difusão e os interfaciais podem ser divididas em:

1. Difusão do íon pela solução;
2. Difusão através da película de líquido estagnado que envolve a partícula;
3. Migração do íon até a superfície da partícula;
4. Difusão através dos poros;
5. Adsorção em um sítio ativo;
6. *Agregação/floculação* das partículas;
7. *Hidrofobização* dos agregados;
8. Colisão com bolhas de ar;
9. Ascensão das unidades bolhas/agregados de partículas até a superfície;
10. Separação do produto flotado contendo os íons.

Aldrich e Feng (2000) estudaram a remoção de Pb, Cd, Cu e Ni por flotação biosortiva empregando *turfa*, a separação da biomassa carregada foi realizada por flotação por ar disperso testando 3 diferentes surfactantes, obtendo maiores percentagens de remoção com surfactantes catiônicos, devido a que a superfície do biosorvente possui carga negativa para pH neutro, existindo repulsão eletrostática entre as espécies da turfa e o coletor aniônico. A flotação mostrou-se efetiva para o processo de separação sólido-líquido, evitando o problema da separação de finos e esponjosos flocos de turfa do efluente por filtração convencional.

Matis et al. (2004) empregaram a flotação por ar disperso para separar zeólita carregada com íons zinco, o ótimo pH selecionado para a flotação foi 6, para evitar problemas de dissolução de zeólita (provocada em valores de pH mais ácidos), e a precipitação de zinco como hidróxido insolúvel, alterando a troca iônica deste metal com as partículas de zeólita. 50 mg.L<sup>-1</sup> de surfactante catiônico flotaram efetivamente 4g.L<sup>-1</sup> de zeólita resultando baixas concentrações residuais de metal no efluente tratado assim como altas concentrações de sólidos na espuma concentrada.

Zouboulis et al. (2003) empregaram zeólitas e a flotação por ar disperso para remoção dos cátions Cu, Zn e oxiânions Cr(VI). Neste estudo foram investigadas as influências do pH, concentração e tipo de coletor, dentre os surfactantes testados bons desempenho apresentou o DSS (99%) na remoção do zinco para pH:6.

Zouboulis et al. (2002) empregaram a flotação biosortiva como uma operação combinada para a simultânea remoção de íons Ni, Cu e Zn de soluções aquosas. Os principais parâmetros examinados foram: concentração de biomassa, tamanho de partícula do biosorvente (talo de uva-resíduo da indústria de vinho) concentração de surfactante, floculante e pH. As percentagens de remoção por flotação em escala de bancada foram 100%, 85% e 70% para Cu, Zn e Ni respectivamente. A ordem de afinidade da biomassa para os metais estudados foi Cu>Zn>Ni.

Loukidou et al. (2001) examinaram os principais aspectos da remoção de arsênio(V) empregando *penicillium chrysogenum*. A captação do arsênio foi rápida nos 10 primeiros minutos, atingindo o equilíbrio nos 20 minutos de contato. A flotação por ar disperso foi utilizada como uma etapa subsequente

para a separação da biomassa carregada com o metal, atingindo 90% de eficiência com o uso de dodecilamina com surfactante.

Matis e Zouboulis (1995) realizaram estudos de remoção de Cádmio(II) empregando SDS como coletor e etanol como espumante, fazendo uma comparação entre duas técnicas de geração das bolhas de ar; FAD e FAI. Os resultados mostraram que para pH na faixa de 10-11 é atingida igual eficiência na flotação em ambas as técnicas já a adição de espumante foi somente necessária para a flotação por ar disperso.

Matis et al (1994) empregaram *actinomicetes* como biosorvente e a flotação por ar dissolvido para a remoção de cádmio; os parâmetros investigados foram: tempo de contato, ratio de reciclo, pH da solução, concentração de cádmio, biomassa adicionada e concentração de etanol.

Kefala et al. (1999) fizeram um estudo de bioflotação de cádmio empregando como biosorvente diversas células mortas de diferentes cepas de *Actinomicetes* (JL322 e AK61) onde obtiveram uma recuperação ao redor de 95% do metal para pH superior a 7,5.

Sadowski e Golag (1991) encontraram que o processo de bioflotação de chumbo empregando *Streptomyces pilosus* e dodecil sulfato de sódio como coletor (SDS) e pH 5,3 realizava-se somente após 12 minutos de processo.

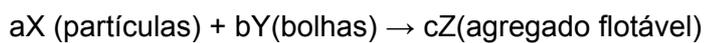
Na Tabela 8 são resumidos alguns dos estudos publicados empregando flotação sortiva.

Tabela 8 - Tipos de sorventes empregados na flotação sortiva

<b>Íons removidos</b>	<b>Material sorvente</b>	<b>Autor</b>
Pb	Dolomita	(Zouboulis et al, 1993)
Zn, Cu e Ni	Zeolitas (chabazite)	(Rubio & Tessele, 1997)
Cd	Hidroxiapatita	(Zouboulis et al., 1997)
Zn e Cr	Goetita	(Zouboulis et al., 2003)
Pb, Ni, Cu e Cd	Musgo de turfa <i>Sphagnum</i>	(Aldrich & Feng, 2000)
Cd	<i>Actinomicetos</i> (AK61 e JL322)	(Kefala et al., 1999)
Zn, Cu e Ni	<i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> <i>Saccharomyces cerevisiae</i> e <i>Streptomyces rimosus</i>	(Zouboulis et al., 1999)
Zn, Cu e Ni	Talo de uva	(Zouboulis et al, 2002)

### 3.7.1. Cinética da Flotação

De forma bem simplificada, o processo de flotação é comparado a uma reação química na qual as partículas são “consumidas” pelas bolhas de ar formando, como produto, um agregado bolha-partícula que é retirado do sistema. Desta forma, podemos descrever a flotação de acordo com o seguinte esquema reacional de constante cinética  $k$ :



Conseqüentemente, para uma reação de ordem desconhecida, pode-se escrever a taxa de remoção de partículas da seguinte maneira:

$$R = \frac{dC_p}{dt} = -kC_p^n \quad (21)$$

Onde  $k$  é a constante cinética ou de remoção e  $C_p$  a concentração de partícula.

Szatowshi (1987) verificou que a equação (21) não pode ser aplicada nos casos em que a área superficial das bolhas passa a ser o fator limitante da cinética de flotação (bolhas grandes). Nas células tipo coluna, tais limites estão diretamente ligados ao tipo de injetor de ar. Se este for devidamente projetado, garantindo um tamanho de bolhas adequado e uma uniformidade na distribuição das mesmas, a equação (21) é válida na descrição da cinética de flotação.

Assim como nas reações químicas convencionais, a constante  $k$  é um parâmetro de ajuste que mede a velocidade de remoção de espécies flotáveis sendo, portanto, na maioria dos casos determinada experimentalmente.

#### 3.7.1.1. Determinação Experimental da Constante Cinética

Para um processo de flotação operando em batelada, a determinação experimental de  $k$ , no caso de cinética de primeira ordem, é obtida através da integração no tempo da equação (21), resultando em:

$$\ln C_p = \ln C_{pA} - k.t \quad (22)$$

Onde  $C_{pA}$  é a concentração de partículas no início do processo.

Conseqüentemente, a constante de remoção é determinada como sendo o coeficiente angular da reta dada pela equação (22).

Zheng e Zhao (1993) modificaram a equação (21) admitindo que a mesma não ajustasse dados de unidades comerciais. Os autores consideraram um parâmetro adicional  $C_L$  que corresponde à concentração de partículas que não podem ser separadas por flotação. Desta maneira, a equação (21) toma a forma:

$$\frac{dC_p}{dt} = -k.(C_p - C_L) \quad (23)$$

que também pode ser integrada no tempo resultando em:

$$C_o = (C_{oA} - C_L).e^{(-k.t)} + C_L \quad (24)$$

Os valores de  $k$  e  $C_L$  são determinados por ajuste não linear dos dados experimentais.