

5 Resultados e Discussão

5.1. Estudos Electrocinéticos

Com o objetivo de avaliar uma possível variação nas propriedades electrocinéticas das células de *R. opacus*, decorrente da presença de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) em diferentes valores de pH, e assim determinar se a mudança na carga superficial das células está relacionada à biossorção destes íons, visto que estes podem indicar a interação entre as espécies metálicas e os sítios ativos na parede celular do microorganismo.

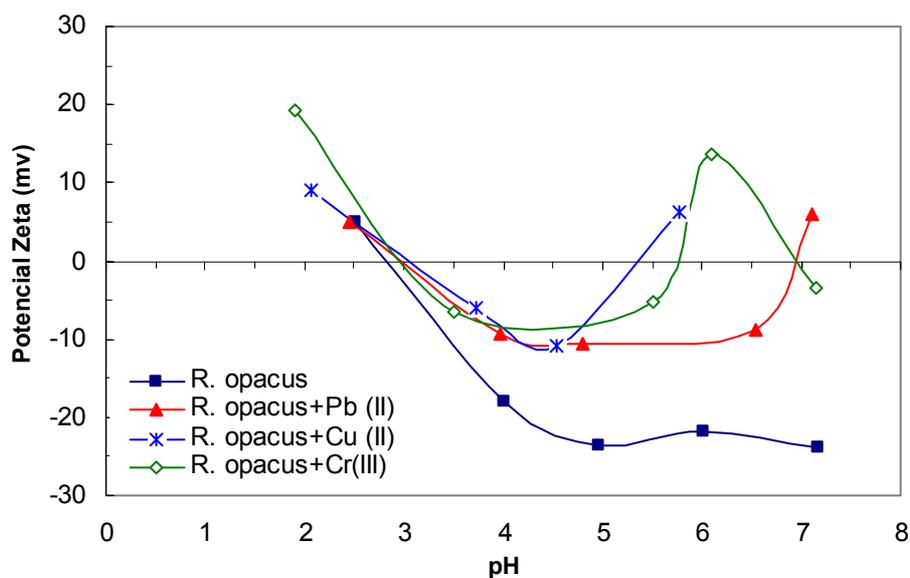


Figura 10- Potencial Zeta das células *R. opacus* (0.2 g.L^{-1}); influência do pH da solução em presença de metais (100 mg.L^{-1}).

A Figura 10 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. opacus* antes e após a biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) para a faixa de pH entre 2,0 e 7,5. Estes resultados mostram que o ponto isoelétrico (PIE) do *R. opacus* é ao redor pH 2,8. Por outro lado, pode-se observar que a biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) modificou o perfil das curvas de potencial zeta, indicando que os íons metálicos foram sorvidos nos sítios ativos na superfície do *R.*

opacus. Estes resultados estão em acordo com os obtidos por Matis e Zouboulis (1994).

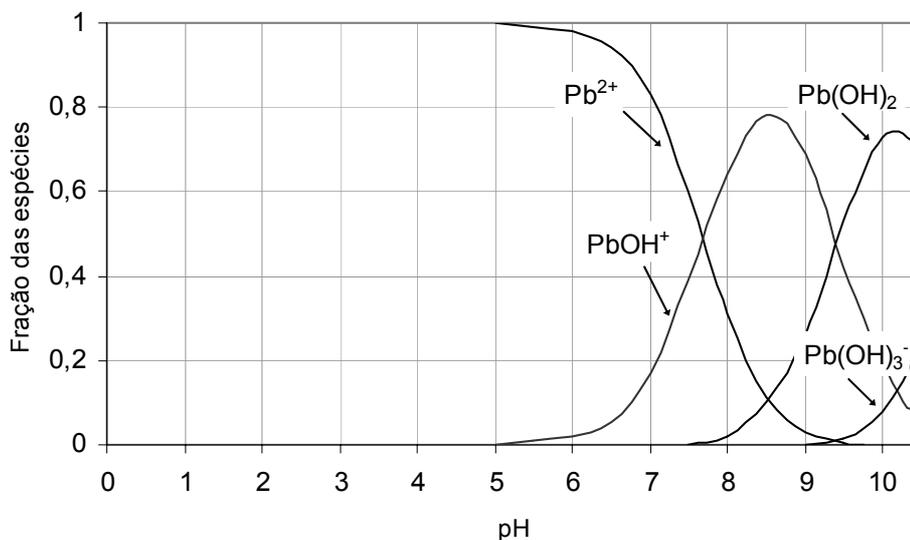


Figura 11 - Diagrama de Especiação das espécies de Pb(II) presente numa concentração de 20mg.l^{-1} em função do pH (Smith et al., 1996).

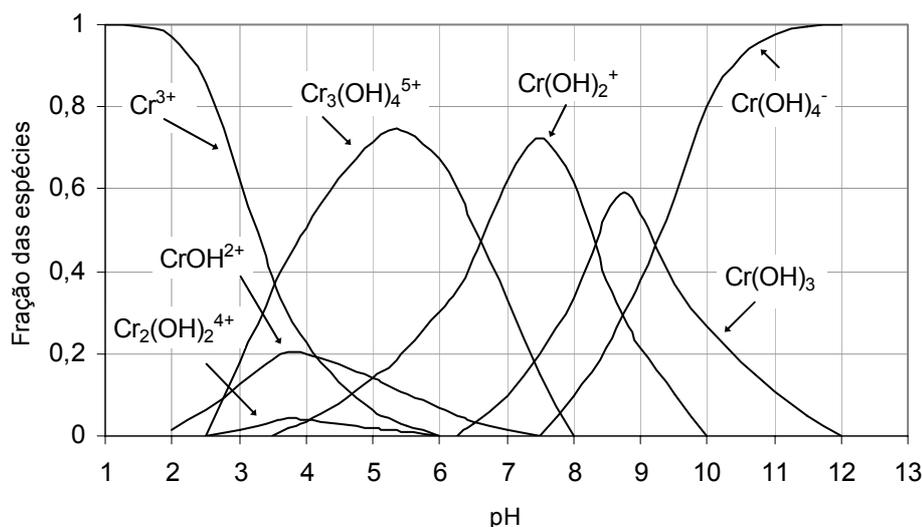


Figura 12 - Diagrama de Especiação das espécies de Cr(III) presente numa concentração de 20mg.l^{-1} em função do pH.

Por outro lado, na presença de Pb(II), Cu(II) e Cr(III), pode-se observar um deslocamento do ponto isoelétrico do *R. opacus* e também uma mudança na magnitude do potencial zeta para valores menos negativos, isto pode ser atribuído à adsorção eletrostática das espécies metálicas simples. A segunda reversão de carga pode ser atribuída à adsorção específica dos primeiros hidroxocomplexos: Pb(OH)^+ , Cu(OH)^+ e Cr(OH)^{2+} , (Figuras 11, 12 e 13) na

superfície das células de *R. opacus*. Estes resultados são similares aos resultados obtidos por Fuerstenau e Pradip (2005) para óxidos e silicatos.

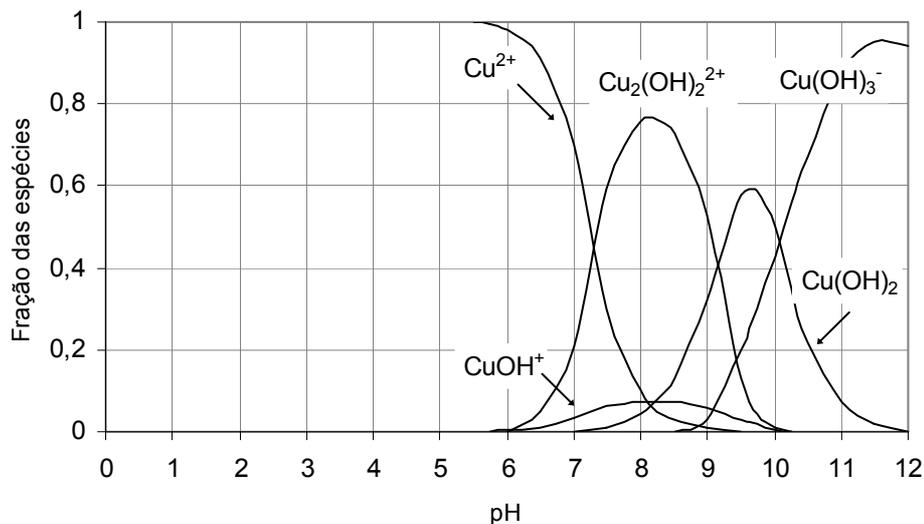


Figura 13 - Diagrama de especiação das espécies de Cu(II) presente numa concentração de 20 mg.l^{-1} em função do pH (Wang e Qin, 2005).

De acordo com Stratton et al (2002), os lipídeos contidos na parede celular das células de *R. opacus* incluem lipídeos livres, glicolipídeos, fosfolipídeos e grupos carboxilas que podem apresentar afinidade pelos cátions metálicos. Fein et al. (1997) encontraram que alguns grupos funcionais na bactéria gram positiva tem afinidade por certos íons metálicos. Estes resultados também suportam o comportamento obtido no potencial zeta do *R. opacus* em este trabalho.

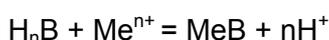
5.2. Testes de Bioissorção em Batelada

Como mencionado anteriormente a bioissorção é um processo onde certos tipos de biomassas inativas podem ligar e concentrar metais pesados de soluções aquosas. Em contraste à natureza passiva da bioissorção, a bioacumulação ocorre em células vivas e metabolicamente condutoras. Um estudo das principais variáveis que afetam o processo de bioissorção foi avaliado para determinar as condições mais adequadas para obter a maior eficiência na remoção de chumbo, cobre e cromo de soluções aquosas. O processo de bioissorção foi investigado em testes em batelada.

5.2.1. Influência do pH nos processos de adsorção das espécies

Dado que o pH é uma das principais variáveis que afetam o processo de biossorção (Lezcano et al., 2001), o valor de pH ótimo para a captação de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) foi determinado. Em seis diferentes valores de pH escolhidos dentro da faixa de solubilidade dos metais estudados, foram realizados os testes de biossorção.

A reação dos íons metálicos com a biomassa em solução pode ser descrita:



Onde Me representa o metal, n é sua carga e B os sítios ativos da biomassa. De acordo com esta reação, o pH pode influenciar a biossorção dos íons metálicos pela competição entre o metal e os íons H⁺ pelos sítios ativos. Adicionalmente, a dependência do pH na captação das espécies metálicas pela biomassa pode ser também justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas (Yalçinkaya et al., 2002 e Evans et al., 2002). É conhecido que para baixos valores de pH, os grupos carboxílicos não estão dissociados e não podem ser ligados aos íons metálicos na solução, embora eles possam tomar parte nas reações de complexação.

É bem conhecido que o pH tem significantes efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de biossorção dos metais pesados (Sheng 2004, Abu Al-Rub, 2004). Os diferentes valores de pH de ligação podem ser atribuídos à natureza das interações químicas de cada componente com as células microbianas (Kiran et al., 2005).

O incremento da captação de metal com o incremento do pH pode ser explicado usando a analogia entre a reação de hidrólise do metal e a reação entre os sítios ativos do sorvente e a espécie metálica, onde em ambas reações, a união ao hidrogênio é rompida e os íons hidrogênio são liberados e substituídos pelo metal (Tipping, 2002; Pagnanelli et al., 2003). Neste estudo, outra razão para incremento da remoção dos metais com o incremento do pH é que o ponto isoelétrico (PIE) do *R. opacus* situa-se ao redor de pH 2,8. Para valores de pH acima do PIE, é esperado que mais ligantes com carga negativa

possam ser expostos tais como os grupos carboxila e fosfato com subsequente incremento da atração de íons metálicos carregados positivamente. Adicionalmente à presença dos grupos carbonilas (C=O), os grupos hidroxilas (OH) presentes na parede celular do *R. opacus* também podem contribuir para a captação dos íons metálicos, já que o oxigênio de cada grupo carbonila e hidroxila é considerado como uma base forte de Lewis por possuir um par de elétrons disponíveis; este par de elétrons propicia à formação de complexos de coordenação entre o oxigênio e as espécies carentes em elétrons (íons metálicos).

A Figura 14 mostra a captação dos metais Pb(II), Cu(II) e Cr(III) em função do pH. Foi observado que os melhores resultados ocorreram para pH 5,0 para o Pb(II) e pH 6,0 para o Cu(II) e Cr(III), respectivamente, onde cerca de 95%, 52% e 70% de remoção das espécies metálicas pela biomassa foi observado.

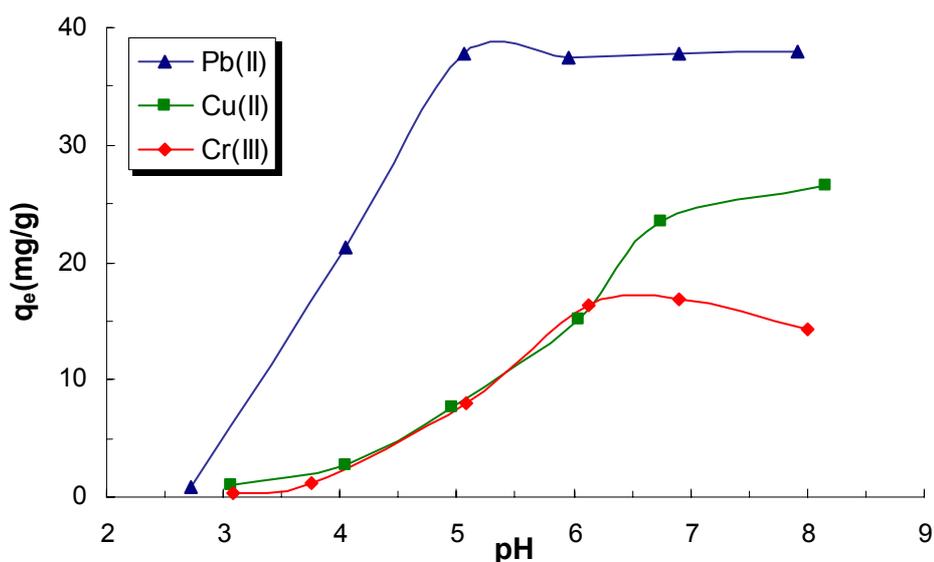


Figura 14- Efeito do pH na biossorção de Pb(II) , Cu(II) e Cr(III) por *R. Opacus* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 4 h).

Quando o pH aumenta de valores ácidos para valores neutros, várias espécies estão presentes. No diagrama de especiação do chumbo (Figura 11) pode se observar que a partir de um pH igual a 6, a espécie Pb²⁺ começa a diminuir dando lugar à formação das espécies de PbOH⁺, Pb(OH)₂, Pb(OH)₃⁻ conforme o pH aumenta. Para o cromo, segundo o diagrama mostrado na Figura 12 é observado que para valores de pH superiores a 6, o Cr³⁺ não é a espécie

predominante, formando-se as espécies: $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ e para a solução de cobre como observado na Figura 13 em valores de pH superiores a 8 se tem predominância de espécies aniônicas e neutras.

Os diferentes valores de pH favoráveis a ligação para estas espécies metálicas podem ser atribuídos à natureza das interações eletrostáticas e químicas de cada espécie com as células microbianas. A Figura 14 mostra que para a faixa de pH de 5,0 a 5,5 os efeitos relacionados não foram significantes. Entretanto, para valores de pH de 4,5 a 2,5 os valores de q_e começaram a diminuir. Para baixos valores de pH, os prótons podem competir pelos sítios ativos de ligação com os íons metálicos. A protonação dos sítios ativos tende a diminuir a sorção do metal. Para valores de pH suficientemente baixos, quase cerca de 2,0, todos os sítios de ligação podem ser protonados, por conseguinte desorvendo todos os íons metálicos originalmente ligados à biomassa (Gupta et al., 2000; Aldor et al., 1995).

A mesma tendência foi observada por vários autores que investigaram o efeito do pH na biossorção de metais pesados usando diferentes biosorventes, como *Neurospora Crassa*, *Sargassum wightii*, *Aspergillus flavus*, *Olive stone*, *Cladonia rangiformis hoffm* e *P. putida* (Kiran et al., 2005; Vijayaraghavan e Prabu, 2006 ; Akar e Tunali, 2006; Fiol et al., 2006; Ekmekyapar et al., 2006; Uslu e Tanyol, 2006).

Para um incremento adicional do pH a solubilidade dos metais diminui suficientemente ocorrendo a precipitação. Isto deve ser evitado durante os testes de sorção onde é necessária a distinção entre a remoção por sorção e precipitação (Schiewer e Volesky, 1995). Para os experimentos subsequentes, valores de pH de 5,0 para o Pb(II) e pH de 6,0 para o Cu(II) e Cr(III) foram usados para garantir que estas espécies não precipitem como seus hidróxidos.

5.2.2. Efeito da Concentração de *R. Opacus*

O efeito da concentração de biosorvente na taxa inicial de captação dos íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) é mostrada na Figura 15. A concentração bacteriana foi variada de 0,5 a 2,5 g.L⁻¹ para determinar o efeito da concentração do microorganismo na taxa inicial de sorção.

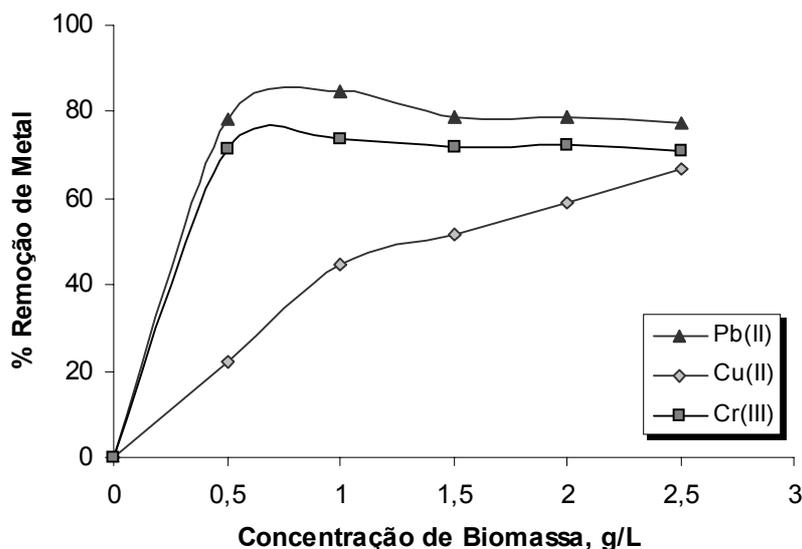


Figura 15- Efeito da Concentração de Biomassa na biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. opacus* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; pH: 5.0 para o Pb(II) e pH:6.0 para o Cu(II) e Cr(III); velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 4 h).

Foi observado que o efeito da concentração de biomassa na biossorção de Pb(II) e Cr(III) foi similar. Aumentando a concentração de biomassa, a remoção foi incrementada. Com a concentração de biomassa de 1 g.L⁻¹ foi atingida a maior porcentagem de remoção para ambas as espécies, esta observação pode ser atribuída ao incremento da área superficial de adsorção e a disponibilidade de sítios livres de adsorção. Por outro lado para maiores concentrações de biomassa a porcentagem de remoção é diminuída (Figura 15), isto pode ser explicado pela formação de agregados durante a biossorção, o qual é produzido para altas concentrações de biomassa causando uma diminuição da área efetiva de adsorção como descrito por Ekmekyapar et al, 2006.

Para o íon cobre a porcentagem de remoção continuou incrementando em função do aumento na dose de biomassa. Aumentando a dosagem de biossorvente é aumentada também a área superficial e a disponibilidade de mais sítios de adsorção. Mas os valores de q_e diminuem com o incremento da dose de biossorvente. O principal fator explicando esta característica é que os sítios de adsorção permanecem insaturados durante a reação de adsorção mesmo que o número de sítios disponíveis para a adsorção aumente por o um aumento da dose de adsorvente.

Considerando os resultados prévios, todos os experimentos posteriores foram realizados com uma concentração de *R. opacus* de 1,0 g.L⁻¹ para o Pb(II) e Cr(III). Para o Cu(II), 2.0 g.L⁻¹ de *R. opacus* foi utilizado.

5.2.3. Perfil do tempo para a sorção dos metais

Com o prosseguimento do processo de sorção e, o soluto sorvido tende a desorver e voltar para a solução. Eventualmente as taxas de adsorção e dessorção atingirão um estado de equilíbrio. Quando o sistema atinge o equilíbrio, não ocorre sorção adicional. O tempo para o qual o equilíbrio da sorção ocorrerá foi verificado, para determinar o tempo de retenção que será usado no acondicionamento da amostra, antes de realizar a separação da biomassa carregada por flotação por ar disperso.

Os testes de adsorção foram desenvolvidos baseados nos testes em equilíbrio em batelada. Biomassa na concentração de 1 g.L⁻¹ foi colocada em contato com 50 mL de solução carregada com metal na concentração de 20 mg.L⁻¹. A biomassa foi mantida em contato com a solução metálica por diferentes períodos de tempo (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 240 minutos). Amostras para tempo zero também foram coletadas.

O efeito do tempo de contato na biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. opacus* é mostrado na Figura 16, sendo observado que a quantidade captada de chumbo, cobre e cromo por *R. opacus* foi crescente nos primeiros minutos de contato. Os resultados mostram uma rápida captação. Para o Pb(II), em 5 minutos, e para os íons Cu(II) e Cr(III) em 15 minutos foi atingida uma boa captação. A máxima captação dos íons foi atingida em 1 hora onde 95%, 52% e 70% dos íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) foram captados pela biomassa e após este tempo o processo de biossorção atingiu o seu equilíbrio, não apresentando variação significativa da quantidade de íons metálicos adsorvidos com o incremento do tempo de contato. Similar tendência foi observada em muitos estudos realizados com diferentes biossorbentes para a remoção de diferentes metais tóxicos.

Os experimentos subseqüentes de biossorção foram desenvolvidos empregando o pH ótimo (5,0 para o Pb(II) e 6,0 para o Cu(II) e Cr(III)); e o tempo

de contato requerido para atingir o estado de equilíbrio de cada espécie metálica.

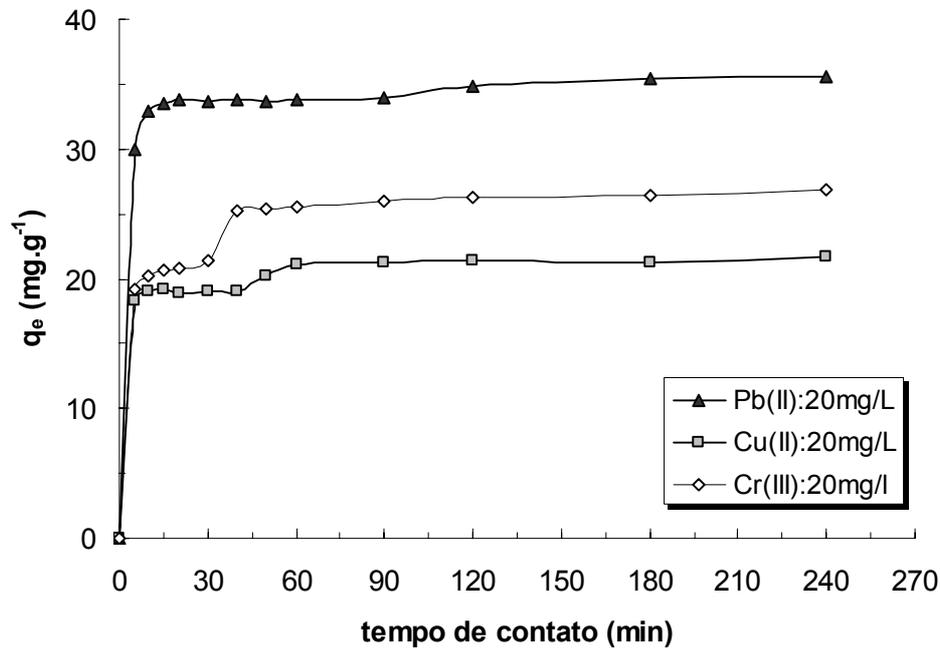


Figura 16- Perfil do tempo na biossorção dos íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. Opacus* (concentração de biomassa: 1g.L⁻¹; pH:5,0 para Pb(II) e pH:6,0 para Cu(II) e Cr(III); velocidade de agitação: 150 rpm).

A Figura 16 mostra que a taxa de captação dos íons metálicos foi muito rápida. Estes resultados mostram que a reação química da ligação dos íons metálicos à biomassa é um fenômeno rápido. A rápida sorção observada com a biomassa de *R. opacus* representa um aspecto vantajoso no desenho dos sistemas de tratamento de água. De estes resultados 4 horas foram escolhidas como o tempo de contato para a sorção das espécies antes de sua separação por flotação.

5.2.4. Cinética da Sorção

A forma da equação de taxa do processo de sorção pode ser definida já seja baseado no volume da solução ou em unidades de massa de sorvente:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dM_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (27)$$

Ou

$$r = \frac{1}{m} \frac{dM_i}{dt} = \frac{dq}{dt} \quad (28)$$

Onde:

r: taxa de sorção (mg/g.min)

M_i : quantidade de soluto i adsorvido (mg)

C_i : concentração de soluto i (mg/L)

V: unidade de volume da solução (mL)

t: tempo (min)

m: unidade de massa de sorvente (g)

q: captação de metal pelo sorvente (mg/g)

Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção, os resultados obtidos dos ensaios de concentração versus tempo de contato foram aplicados a alguns modelos cinéticos, para desta forma verificar a(s) etapa(s) dominante(s) do processo.

A cinética de adsorção pode ser controlada por várias etapas:

- a) Difusão do soluto desde a solução para o filme líquido que circunda a partícula do adsorvente;
- b) Difusão do soluto desde o filme líquido para a superfície da partícula (difusão externa);
- c) Difusão do soluto desde a superfície da partícula para as regiões intraparticulares (difusão interna);
- d) Acumulação envolvendo vários mecanismos, tais como: sorção físico-química, troca iônica, precipitação, complexação.

Com a finalidade de simplificar as resoluções matemáticas das equações constituintes dos modelos que descrevem os processos de transferência de massa e cinética química do adsorvato, é comum considerar uma das etapas do processo como sendo dominante (ou lenta) e que as demais etapas envolvidas sejam muitos rápidas. Com estas simplificações, as equações são reduzidas a poucos termos e suas resoluções tornam-se facilitadas.

A difusão no seio do líquido (a) em geral não é limitante quando a agitação empregada é suficiente para evitar gradientes de concentração na solução e, por tanto, as etapas (b), (c) ou (d) são geralmente etapas controladoras do processo.

A equação (29) descreve a difusão externa para pequenos tempos de contato (entre 0 e 20-30 minutos), considerando que a concentração na superfície do adsorvente tende a zero (difusão externa pura) e que a difusão intrapartícula é desprezível (Guibal et al., 1998). C_o e C_t são as concentrações inicial e no tempo t do adsorvato na solução (mg.l^{-1}), S é a área superficial do sorvente (m^2) e V é o volume da solução (l).

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -k_f \frac{S}{V} t \quad (29)$$

Quanto à etapa de difusão intrapartícula, a taxa inicial pode ser calculada a partir da dependência matemática entre a acumulação na superfície do sólido q_t e o parâmetro $(Dt/r^2)^{0.5}$ - equação (30)-, onde r é o raio da partícula e D é a Difusividade do soluto dentro da partícula. Esta dependência pode ser deduzida considerando o mecanismo de adsorção como sendo controlado pela difusão no adsorvente (partículas esféricas) e por difusão convectiva na solução (Guibal et al., 1998).

$$q_t = f(t^{0.5}) \quad (30)$$

Alguns dos modelos simplificados usados para descrever a etapa fisico-química da adsorção são as equações de pseudo-primeira ordem – Equação (31) - e de pseudo segunda ordem- Equação (32) -, onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo segunda ordem, respectivamente, q_t e q_e são as quantidades de íon metálico sorbido num tempo t qualquer e no equilíbrio, (mg.g^{-1}) (Ho e McKay, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (31)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (32)$$

A integração das equações (31) e (32) utilizando-se as condições iniciais $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t=q_t$ em $t=t$, leva às equações (33) e (34), respetivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2,303} t \quad (33)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (34)$$

A taxa da reação de pseudo segunda ordem pode ser dependente da quantidade de íon metálico na superfície do biosorvente e da quantidade de íon metálico sorvido no equilíbrio.

Se a taxa de sorção inicial é:

$$v_o = k q_e^2 \quad (35)$$

A equação 34 se converte em:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_o} + \frac{1}{q_e} t \quad (36)$$

As Figuras 17, 18, 19 e 20 ilustram a aplicação dos resultados experimentais aos modelos propostos, e os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram calculados e são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros Cinéticos para a biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) em *R. opacus*.

Adsorbato	Experimental	Cinética de Pseudo primeira ordem			Cinética de Pseudo segunda ordem			
	q_{exp} (mgg^{-1})	q_e (mgg^{-1})	k min^{-1}	R^2	q_e (mgg^{-1})	k $gmg^{-1}min^{-1}$	v_o $g^{-1}.mg.min^{-1}$	R^2
Pb (II)	35,4	4,98	$2,67 \times 10^{-2}$	0.786	34,0	0,105	121,9	0,999
Cu (II)	21,4	3,73	$2,95 \times 10^{-2}$	0.891	19,1	0,667	243,9	0,999
Cr (III)	26,5	9,09	$3,41 \times 10^{-2}$	0.959	21,5	0,108	49,5	0,999

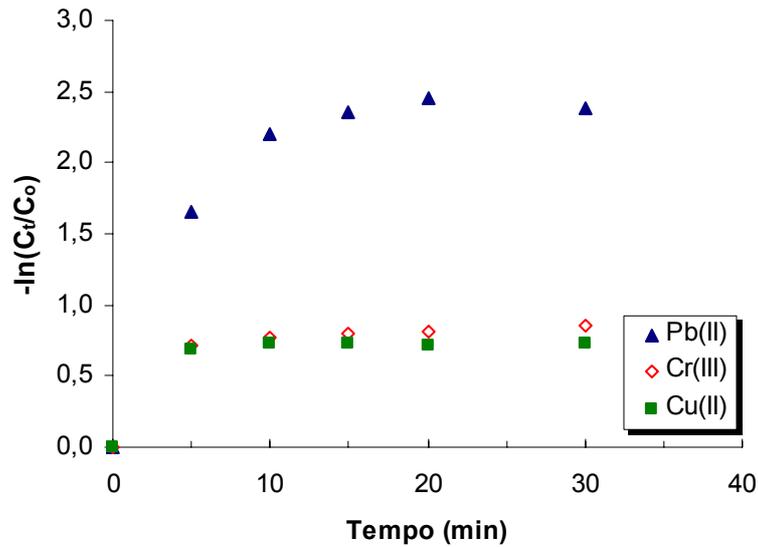


Figura 17- Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo de difusão externa para a capturação de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) usando *R. opacus* .

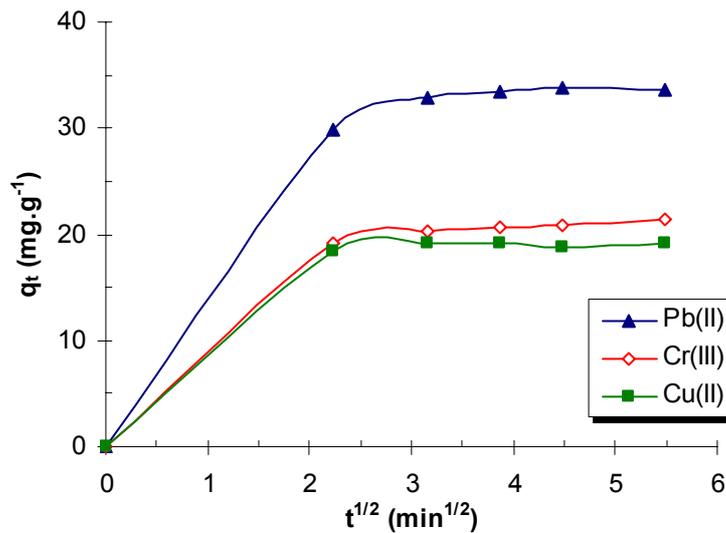


Figura 18- Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo de difusão intrapartícula para a capturação de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) usando *R. opacus* .

Observa-se que a transferência de massa (difusões externa e intrapartícula) não parece ser limitante no processo de adsorção dos íons metálicos.

Os coeficientes de correlação, obtidos pelo modelo de pseudo segunda ordem, foram maiores que 0,99 para todos os metais estudados e, os valores calculados de q_e foram mais próximos dos valores experimentais (q_{exp}) comparados com os valores obtidos pelo modelo de pseudo primeira ordem

(Tabela 15). Como observado na Figura 20 o modelo cinético de pseudo segunda ordem é o que melhor descreve os resultados experimentais. Levando à conclusão de que a etapa controladora é a interação entre os íons e os sítios ativos do biosorvente.

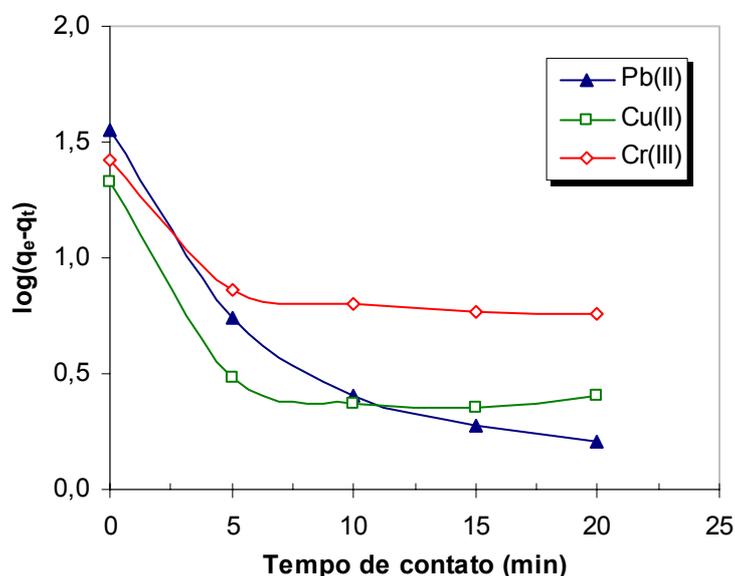


Figura 19- Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo de pseudo-primeira ordem para a capturação de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) usando *R. opacus* .

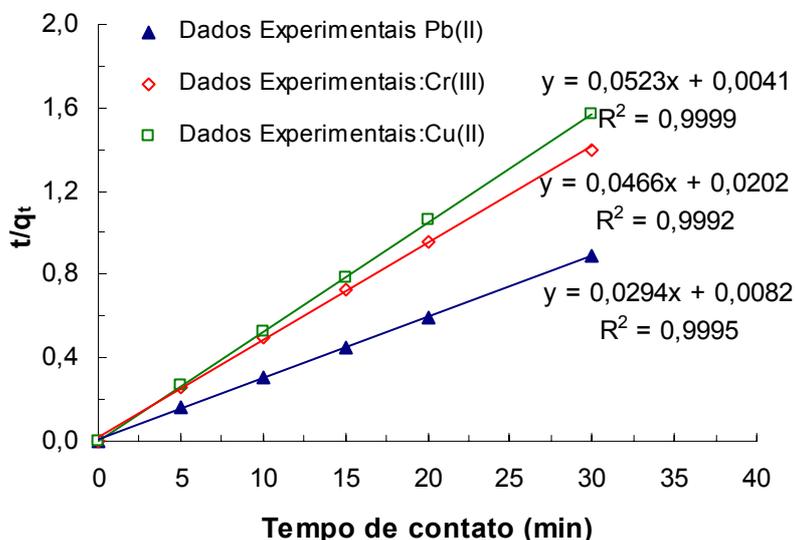


Figura 20- Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo de pseudo-segunda ordem para a capturação de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) usando *R. opacus*.

O processo parece ocorrer em duas etapas devido às duas inclinações de reta obtidas com a aplicação ao modelo de pseudo primeira ordem, o que é confirmado pelo ajuste dos resultados ao modelo de pseudo segunda ordem, o qual descreve uma reação em duas etapas ocorrendo consecutivamente. Estas

duas etapas são a etapa de protonação do biosorvente expressa nas equações (37 e 38) e a etapa de interação eletrostática entre os íons metálicos e sítios protonados:



Onde Me é o metal pesado, SH é o sítio ativo na forma protonada. Em ambas as reações a ligação com hidrogênio é rompida (R-H e S-H), o H⁺ é substituído pelo metal (Me-R e Me-S).

As constantes cinéticas obtidas a partir do modelo de pseudo segunda ordem 0,105; 0,667 e 0,108 g.mg⁻¹.min⁻¹ para o Pb(II), Cu(II) e Cr(III), respectivamente.

Pode-ser observado que a taxa inicial de sorção (v_o) é 121,9 mg/g.min para o Pb(II), 243,9 mg/g.min para os íons Cu(II) e 49,5 mg/g.min para os íons Cr(III). Da comparação da taxa inicial de sorção entre os metais estudados, a seguinte tendência foi observada:



Com respeito aos valores de q_{eq} obtidos no processo de biossorção e também com relação aos valores q_{max} obtida dos testes das isotermas (item 5.2.5) se obtém uma ordem diferente:



Com os íons Cu(II) sendo os menos adsorvidos que os íons Pb(II) e Cr(III). Apesar dos íons Cu(II) serem mais fracamente adsorvidos que os outros dos íons, sua remoção mostrou uma cinética mais rápida.

Resultados similares foram também encontrados usando *Tectona grandis* L.f (Kumar et al., 2006) para a biossorção de íons cobre. Os dados experimentais correlacionaram-se ao modelo de pseudo segunda ordem. Fiol et al. (2006) investigaram a biossorção de Pb(II), Ni(II) Cu(II) e Cd(II) usando resíduo de *Olive stone* gerado no processo de produção de azeite de oliva.

Estudos cinéticos revelaram que a etapa inicial de captação foi rápida e o equilíbrio foi estabelecido em 1 hora, apresentando os dados experimentais boa correlação com o modelo de pseudo segunda ordem.

Pan et al. (2006) estudaram o mecanismo envolvido na bioissorção de íons Pb^{2+} usando *Bacillus cereus*. Os experimentos cinéticos mostraram que a bioissorção foi um processo rápido e o modelo de pseudo segunda ordem foi aplicado com êxito para prever a constante da taxa da bioissorção. Abu Al-Rub et al. (2006) usaram as algas *Chlorella vulgaris* em pó para a bioissorção de cobre, eles encontraram que em torno de 85% dos íons cobre foram ligados às células das algas nos primeiros cinco minutos de contato; a captação incrementou em 10 min sendo subsequentemente atingido o equilíbrio do processo. Os estudos cinéticos revelaram que a bioissorção de cobre pela alga seguiu uma cinética de pseudo segunda ordem.

Em muitos casos a equação de Lagergreen do modelo cinético de primeira ordem, não se ajusta a toda a faixa de tempo de contato e é geralmente aplicável na etapa inicial do processo de adsorção (Ho e McKay, 1999). Este modelo cinético de primeira ordem tem sido usado para reações reversíveis, com o equilíbrio sendo estabelecido entre as fases líquida e sólida. Por outro lado, o modelo cinético de pseudo segunda ordem assume que a etapa limitante pode ser a adsorção química (Srivastava et al., 2006). Vários autores que estudaram a sorção de espécies metálicas divalentes em sorventes heterogêneos e reportaram que a maioria dos metais captados seguem um mecanismo cinético de pseudo segunda ordem (Reddad et al., 2002; Ho, 2004).

Pelo melhor ajuste obtido para o modelo de pseudo segunda ordem pode se sugerir que a taxa limitante da sorção é a sorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre cátions metálicos e os sítios ativos no biosorvente.

5.2.5. Isotermas de Bioissorção

Para descrever a distribuição do soluto na fase sólida e a fase líquida para a condição de equilíbrio, é necessário expressar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de sorvente, q_e , em função da concentração

residual de equilíbrio, C_e , do soluto remanente na solução. A expressão desta relação é chamada isoterma de adsorção.

Isotermas de sorção foram experimentalmente determinadas para a biomassa *R. opacus*. Estas isotermas foram derivadas para um valor de pH determinado previamente para cada metal. Uma solução do metal de 1000 ml de $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) foi preparada a partir dos sais de PbCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cl}_3\text{Cr}\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, respectivamente. Amostras das soluções foram diluídas para preparar as concentrações metálicas de trabalho. Os experimentos foram desenvolvidos para uma faixa de concentração inicial de metal $15\text{-}250\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para assim adquirir a máxima capacidade de captação.

Da Figura 21, pode ser observado que para a sorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) inicialmente a capacidade de captação aumenta em forma linear com o aumento da concentração de equilíbrio. Este é o resultado do incremento do gradiente de concentração devido ao incremento da concentração inicial dos íons metálicos. A capacidade de captação é eventualmente limitada pelo número fixo de sítios ativos na biomassa e uma estabilização assintótica pode ser observado. Este estabilização pode representar a máxima capacidade captada pela biomassa para cada espécie metálica. Da Figura 21 foi encontrado que a q_e para Pb(II), Cr(III) e Cu(II), é $99,4$; 57 ; e $30,3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, para uma concentração inicial de metal de $250\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

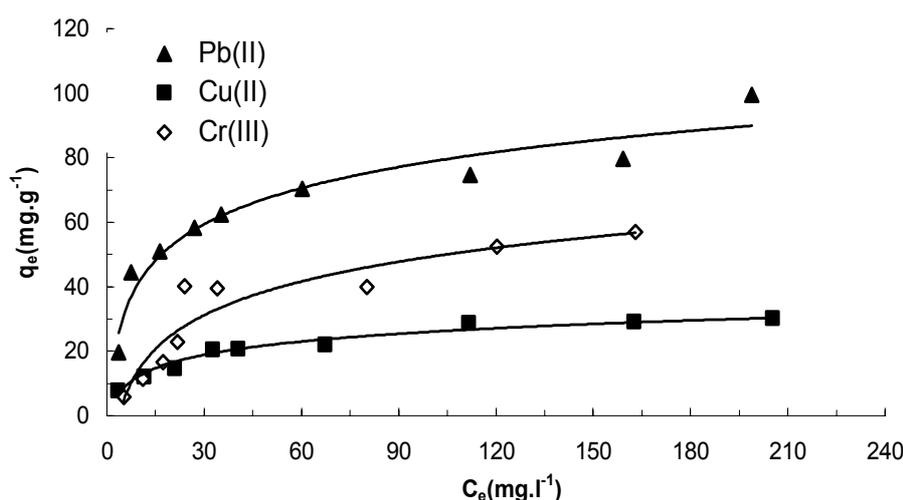


Figura 21- Efeito da concentração do metal na biossorção dos íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. opacus* (concentração de biomassa: $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; pH:5,0 para o Pb(II) e pH:6,0 para o Cu(II) e Cr(III); velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contacto: 4 h).

O consideravelmente baixo custo da biomassa *R. opacus* e sua alta capacidade de captação de metais pesados faz deste um atrativo e promissor biosorvente.

5.2.6. Modelos de Isoterma de Adsorção

Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para representar quantitativamente a relação entre a extensão da sorção e a concentração residual de soluto. Os modelos mais amplamente utilizados são os modelos da isoterma de Langmuir e de Freundlich.

Os parâmetros relativos e os coeficientes de correlação (R^2) encontrados para os modelos de Langmuir e Freundlich foram listados na Tabela 16. A monocomponente constante de Langmuir, q_{\max} , representa a saturação da monocamada para o equilíbrio ou a capacidade total de captação dos íons chumbo, cobre e cromo por *R. opacus*. Os dados de adsorção com respeito às três espécies metálicas apresentaram melhor ajuste ao modelo da Isoterma de Langmuir (Figura 22).

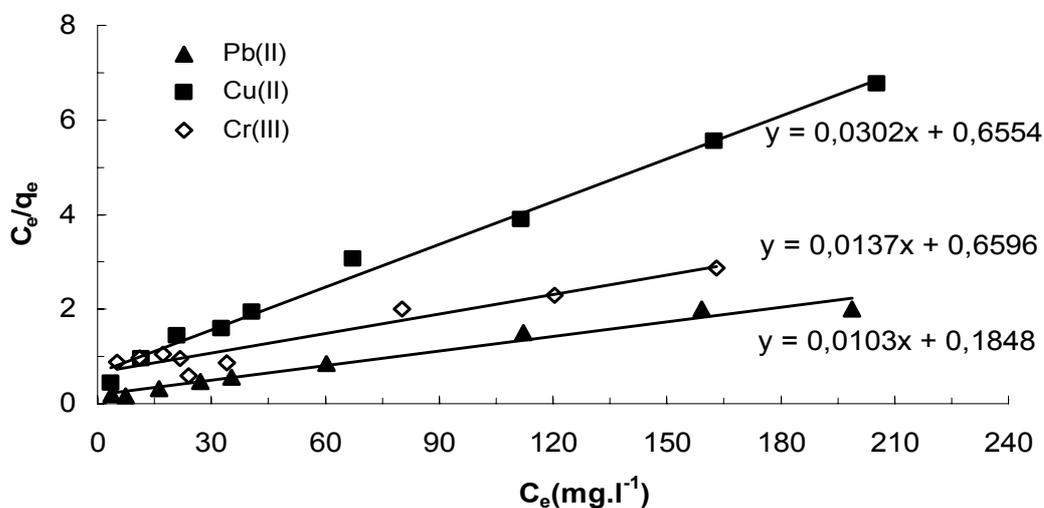


Figura 22- Aplicação da equação de Langmuir para a biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) por *R. opacus*.

Da Tabela 16, observa-se que o *R. opacus* apresentou uma maior capacidade de saturação para o metal chumbo, seguido pelos metais cromo e cobre, com um valor de q_{\max} correspondente a $94,3 \text{ mg.g}^{-1}$, $72,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e $32,2 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 16 - Constantes de adsorção estimadas com os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich na biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) usando *R. opacus*.

Adsorbato	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_{\max} (mg.g^{-1})	b (l.mg^{-1})	R^2	K_F (l.g^{-1})	n	R^2
Pb (II)	94.34	0.0704	0.971	18.44	3.15	0.856
Cr (III)	72.99	0.0208	0.929	3.02	1.61	0.835
Cu (II)	32.15	0.0589	0.986	5.33	2.91	0.969

Nota-se que um biosorvente com altos valores de q_{\max} para um íon em particular não necessariamente indica que este possui uma alta energia de ligação. Isto pode ser confirmado na Tabela 16, na comparação da intensidade de adsorção (b), onde a ordem desta série de metais muda para Pb(II)>Cu(II)>Cr(III), apresentando a mesma seqüência de acordo com a intensidade de adsorção (n) dada pelo modelo de Freundlich.

Pela Tabela 5 (capítulo 3), verifica-se que o chumbo é o metal mais pesado e o que possui o maior raio iônico e menor raio de hidratação dentre os três metais. Essas propriedades poderiam explicar a maior capacidade de captação do chumbo pelo *R. opacus*, já que de acordo com a literatura (Smidsrod,1970; Mattuschka e Straube, 1993; Chong e Volesky, 1995; Sag et al 2002; Yan e Viraraghavan, 2003) íons maiores ajustam-se dentro de um sitio ativo ligando-se a vários grupos simultaneamente, adicionalmente íons mais fracamente hidratados (raio de hidratação menor) são preferencialmente acumulados na interface.

Outra propriedade a ser avaliada é a eletronegatividade, sabendo que quanto mais eletronegativo for o íon metálico, mais fortemente atraído pela superfície este será. Nos experimentos realizados neste trabalho, a afinidade do *R. opacus* pelo metal cromo foi menor que a obtida para o chumbo e cobre sendo a mesma tendência observada com respeito às suas eletronegatividades.

Apesar de possuir o maior valor de eletronegatividade dentre os metais estudados, o cobre não foi o mais captado pelo *R. opacus*, provavelmente por possuir um raio iônico menor.

Isto confirma que a ordem relativa das propriedades iônicas como o raio iônico, eletronegatividade e o raio de hidratação são bons indicadores das capacidades relativas de sorção na base quantitativa para a sorção de íons

metálicos por biosorventes (McKay e Porter, 1997). Essas propriedades podem ser usadas na remoção seletiva de certos metais presentes em soluções contaminadas.

O parâmetro da capacidade de sorção obtido de um experimento em batelada é útil por prover informação da efetividade do sistema metal-biosorvente. No entanto, o modelo de Langmuir não fornece informação dos aspectos mecanísticos da sorção. A natureza do processo de ligação na biossorção é amplamente desconhecida. Vários diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a captação dos metais pela biomassa microbiana morta, incluindo microprecipitação, troca iônica, e complexação/quelação.

Adicionais investigações foram levadas a cabo nas seguintes seções para avaliar quais são os possíveis mecanismos envolvidos no processo de captação de cada íon metálico pela biomassa *R. opacus*.

5.3. Biossorção em sistemas binários e ternários

Sistemas aquosos contendo espécies metálicas são usualmente encontrados em efluentes de diferentes indústrias. A presença de outros íons metálicos pode modificar a capacidade de captação na biossorção, afetando o valor de q_e de um particular metal no sistema binário ou ternário quando comparado às condições de equilíbrio para um sistema contendo apenas uma espécie, ou seja, a possível competição entre espécies metálicas na sorção nos sítios ativos da parede celular do microorganismo requer um estudo dos efeitos oriundos da presença de outros íons metálicos na captação do íon desejado; sendo esperado que a presença de mais de um metal no efluente cause efeitos interativos. A análise dessa competição, em ambientes “multimetals” requer a análise da especiação metálica, das concentrações dos metais e a natureza e concentração de biosorvente.

Os resultados da biossorção para o sistema binário Pb(II) + Cu(II), e o sistema ternário Pb(II) + Cu(II) + Cr(III) são mostrados na Figura 23. Pode-se observar nesta figura que o decréscimo da captação dos íons chumbo em presença dos íons Cu(II) foi muito mais significativa que o efeito apresentado na presença dos íons cromo e cobre (sistema ternário). A diminuição da captação

do Pb(II) na presença de outros íons em solução pode ser devida à eventual competição entre as espécies metálicas, uma vez que na faixa de pH analisada, todas as espécies metálicas encontram-se, predominantemente, como espécies iônicas simples e/ou hidróxido-complexos metálicos, o que resulta no natural decréscimo relativo dos sítios ativos para sorção.

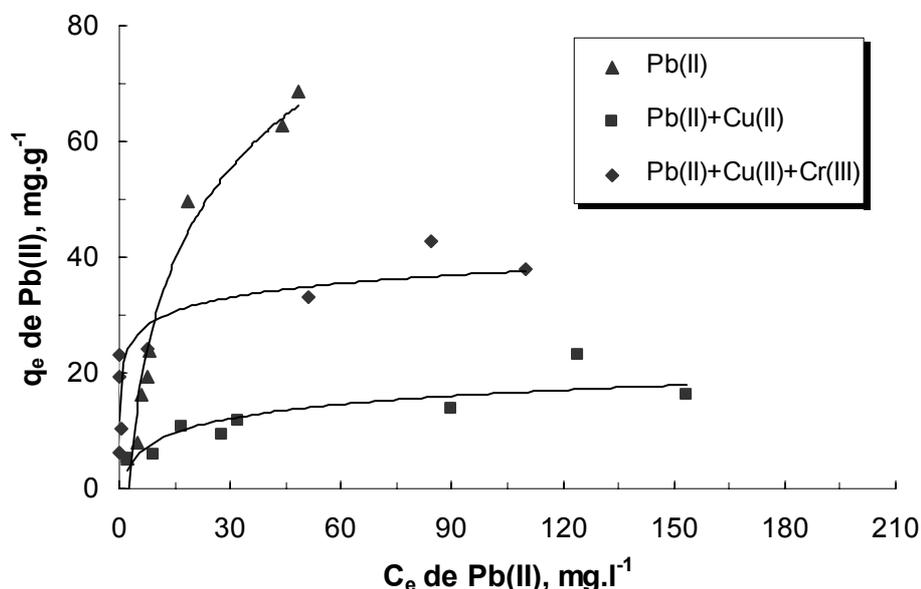


Figura 23- Efeito da presença de outros metais na biossorção de chumbo em *R. opacus* (pH 5,0 ; concentração de biomassa: 2 g.l^{-1} , concentração do Cu(II) e Cr(III): 30 mg.l^{-1} ; velocidade de agitação de 150 rpm, tempo de contato: 10 h a 25°C).

Na Figura 24 foi examinado um sistema de sorção binário, Pb+Cr; e um sistema de sorção ternário, Pb+Cr+Cu. Todas as amostras foram preparadas com a mesma concentração molar de todas as espécies presentes. Os dados obtidos para 150 mg.l^{-1} de concentração inicial do metal (a maior concentração dos testes) foram escolhidos para ser apresentados na Tabela 17. Na Tabela 17 são sumarizados os valores da percentagem de remoção e da capacidade de captação obtidos em cada teste. A quantidade total captada (última coluna da Tabela 17) aumenta em todos os casos comparada com os valores obtidos para cada metal nos testes para sistemas simples. A diminuição da capacidade de adsorção comparada com a observada para sistemas simples com exceção do íon Cr(III), revela a existência de uma competição entre as três espécies metálicas para se ligar aos sítios ativos presentes na parede celular do *R. opacus*; sendo reduzida a capacidade de captação dos íons Pb(II) por 48,7% na presença dos íons Cr(III) e em 56,9% na presença dos íons Cr(III) e Cu(II).

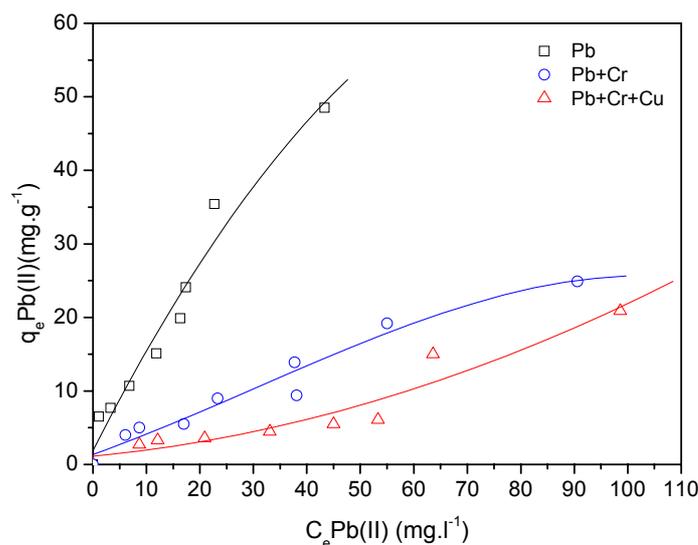


Figura 24 – Efeito da presença de outros metais na biossorção de Pb(II).pH:5,0; Concentração de *R. opacus*: 2g.l⁻¹,Concentração equimolar dos metais.

Tabela 17 - Sistema de captação de metais em sistemas simples e competição em sistemas binários e ternários para concentração inicial de metal 150mg.l⁻¹.

Metal			Metal			Total de metal captado (mg.g⁻¹)
	q mg.g⁻¹	% de remoção		q mg.g⁻¹	% de remoção	
Pb	48,5	71,1	Pb	24,9	39,6	66,2
			Cr	41,3	61,5	
Cr	35,2	53,3	Cr	41,3	61,5	66,2
			Pb	24,9	39,6	
Pb	48,5	71,1	Pb	20,9	34,3	85
			Cr	50,4	73,6	
			Cu	13,7	24,7	

A força da ligação de um íon metálico à biomassa é dependente de fatores como, os efeitos de hidratação, de hidrólise, da ligação iônica e covalente de um íon metálico; os quais são examinados seguidamente.

A seletividade observada para o Pb(II) sendo maior que a seletividade do Cu(II) pode ser atribuída aos aspectos físicos do processo de adsorção. Como observado na Tabela 5 (Capítulo 3) o raio iônico dos íons Pb(II), 1,19 Å, é maior que o raio dos íons Cu(II), 0,73 Å e também o raio hidratado dos íons Pb(II), 4,01, é menor que o raio dos íons Cu(II), 4,19. Adicionalmente a menor afinidade da biomassa para a captação dos íons Cu(II) sobre os íons Pb(II) pode ser explicada também comparando seus índices de covalência do Pb(II) (6,61) com a do Cu(II) (5,70). O índice de covalência dos íons metálicos pode ser calculado pela equação: $x^2(r_{\text{iônico}}+0,85\text{Å})$, tomando em conta a eletronegatividade (x) e o raio iônico (r) dos íons metálicos. O valor de 0,85 na equação representa uma

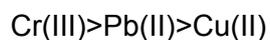
constante assumida para revelar o raio dos átomos doadores: oxigênio e nitrogênio. O alto valor do índice de covalência mostra um alto grau de capacidade de ligação dos íons metálicos para os materiais biológicos.

Por outro lado a seletividade dos íons Cr(III) no sistema ternário sendo maior que a seletividade dos íons Pb(II) e Cu(II) podem ser atribuída ao seu maior valor do parâmetro de ligação iônica (Cr(III);1,95 > Pb(II);1,00 > Cu(II);0,95).

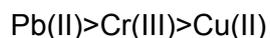
Estudos reportados para a competição entre as espécies de Pb(II) e Cu(II) por diferentes biomassas reportam resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho. Akar e Tunali (2006) examinaram as características da bioadsorção de Pb(II) e Cu(II) em *Aspergillus flavus*. As capacidades de bioadsorção do *Aspergillus flavus* na mistura binária foram menores que as obtidas para as condições não competitivas. A ordem de afinidade das condições competitivas foram Pb(II)>Cu(II) (baseadas em acumulação mg/g). Esta ordem foi a mesma que a obtida para as condições não competitivas. Abu Al-Rub et al (2006) usaram a alga *Chlorella vulgaris* para a bioadsorção de cobre. A presença de Pb, Zn ou ambas as espécies na solução aquosa diminuíram a remoção dos íons cobre.

Esta diminuição progressiva na captação de uma espécie dado por outras espécies presentes indica um grau de sobreposição nos sítios de sorção para maiores concentrações de equilíbrio do metal.

A ordem na capacidade de captação do *R. opacus* para os três metais estudados presentes em concentrações equimolares tem sendo estabelecida como:



A ordem das capacidades de captação obtida para sistemas simples foi diferente que a ordem da capacidade de captação q_e obtida para o sistema ternário. A ordem de q_e em um sistema de um metal foi estabelecida como:



Os resultados obtidos neste estudo sugerem que os sítios ativos no biosorvente podem ter afinidades diferentes por específicos íons metálicos. Pearson (1963) classificou os metais em três categorias: aqueles que são polarizáveis ou “fracos”, os que não são polarizáveis ou “fortes” e aqueles que

estão na fronteira (Williams et al., 1998). Os íons chumbo e cobre estão classificados na categoria da fronteira de acordo com esta classificação, enquanto que os íons cromo estão classificados na categoria dos não polarizáveis ou “fortes”. De acordo com Buffle (1998) os cátions fracos formam complexos mais estáveis com os doadores fracos, enquanto que os cátions fortes preferem doadores fortes. Sendo exemplo de ligantes fortes os grupos fosfato, carbonatos, carboxilatos, sulfatos e hidroxilas (Bell, 1977; Nieboer e Richardson, 1980). O fato dos íons cromo serem os mais favorecidos pela biomassa pode indicar que os principais grupos envolvidos na captação destes metais são principalmente os ligantes “fortes”.

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados da biossorção com ambas espécies (Pb(II) e Cr(III)) presentes na solução em concentrações equimolares. O programa Matlab, no anexo foi utilizado para avaliar o modelo modificado da Isoterma de Langmuir (equações 13 e 14) e os resultados são mostrados na Tabela 18.

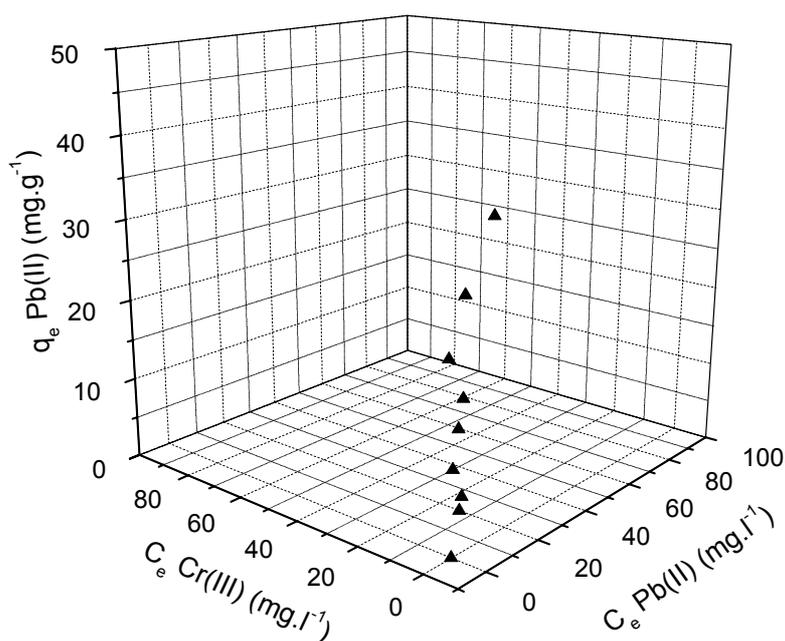


Figura 25- Efeito da presença de íons Cr(III) na biossorção de Pb(II). pH:5,0; concentração de *R. opacus*: 2g.l⁻¹, concentração equimolar dos metais.

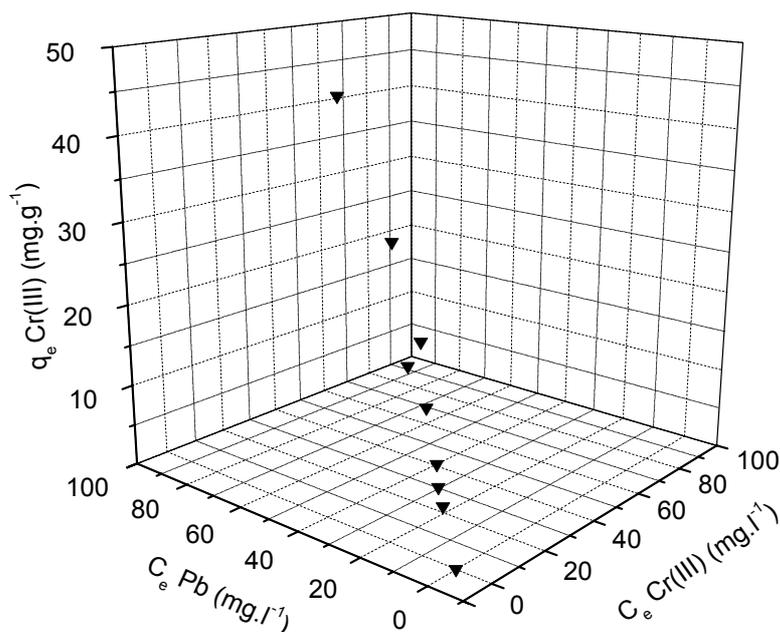


Figura 26 – Efeito da presença de íons Pb(II) na biossorção de Cr(III).pH:6,0; concentração de *R. opacus*: 2g.l⁻¹, concentração equimolar dos metais.

Como pode observarse na Tabela 18 o menor valor em q_{\max} , diminui mais para o caso do Pb(II) (de 94,3 mg.g⁻¹ no sistema individual para 53 mg.g⁻¹ no sistema binário) que para o Cr(III) (de 72,2 mg.g⁻¹ no sistema individual para 63 mg.g⁻¹ no sistema binário). Este fato é coerente com o valor de b para ambos os metais, já que na mistura binária este valor é maior para os íons Cr(III). A constante b da isoterma de Langmuir representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Portanto, grandes valores desta constante indicam uma maior afinidade do metal pelos sítios do material adsorvente. Observando-se, os resultados apresentados na Tabela 18, verifica-se que o ion cromo apresentou uma maior afinidade pelo *R. opacus* do que o íon chumbo.

Tabela 18 – Parâmetros binários das isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetros do modelo
1 - Langmuir Modificado	$q_{\max 1}: 53 \text{ mg.g}^{-1}$; $q_{\max 2}: 63 \text{ mg.g}^{-1}$ $b_1: 0,016 \text{ l.g}^{-1}$ $b_2: 0,028 \text{ l.g}^{-1}$
2 - Langmuir - Freundlich	$a_1: 1,09 \text{ l.g}^{-1}$, $a_2: 2,86 \text{ l.g}^{-1}$, $b_1: 0,011$ $b_2: 0,065$, $n_1: 1,45$, $n_2: 1,75$

Na Tabela 18 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos pelo modelo combinado de Langmuir - Freundlich, o menor valor em $K_F(a_1 \text{ e } a_2)$, diminui mais para o caso do Pb(II) (de $4,7 \text{ l.g}^{-1}$ no sistema individual para $1,1 \text{ l.g}^{-1}$ no sistema binário) que para o Cr(III) (de $1,8 \text{ l.g}^{-1}$ no sistema individual para $2,9 \text{ l.g}^{-1}$ no sistema binário). Este fato é coerente com o valor de n para ambos os metais, já que na mistura binária este valor é maior para os íons Cr(III).

Similarmente aos resultados obtidos no modelo 1 (Tabela 18), as constantes do modelo 2 indicaram que o cromo foi preferencialmente captado pela biomassa.

Nas Figuras 27 e 28 é observado que a capacidade de bioadsorção dos íons Pb(II) é diminuída com o aumento da concentração dos íons Cr(III) (Figura 26) e com o aumento da concentração de íons Cu(II) (Figura 27). A mais alta capacidade captada dos íons Pb(II) pelo *R. opacus* foi de $29,2 \text{ mg.g}^{-1}$ para uma concentração inicial de 100 mg.l^{-1} na presença de 25 mg.l^{-1} dos íons Cr(III) e $35,5 \text{ mg.g}^{-1}$ na presença de 25 mg.l^{-1} dos íons Cu(II); mostrando um efeito de antagonismo na captação de Pb(II) na presença de crescentes concentrações de Cr(III) e de Cu(II). Este fato é atribuído ao aumento da quantidade de íons livres competindo pelos sítios ativos da biomassa causando interferência na bioadsorção do metal de interesse (chumbo).

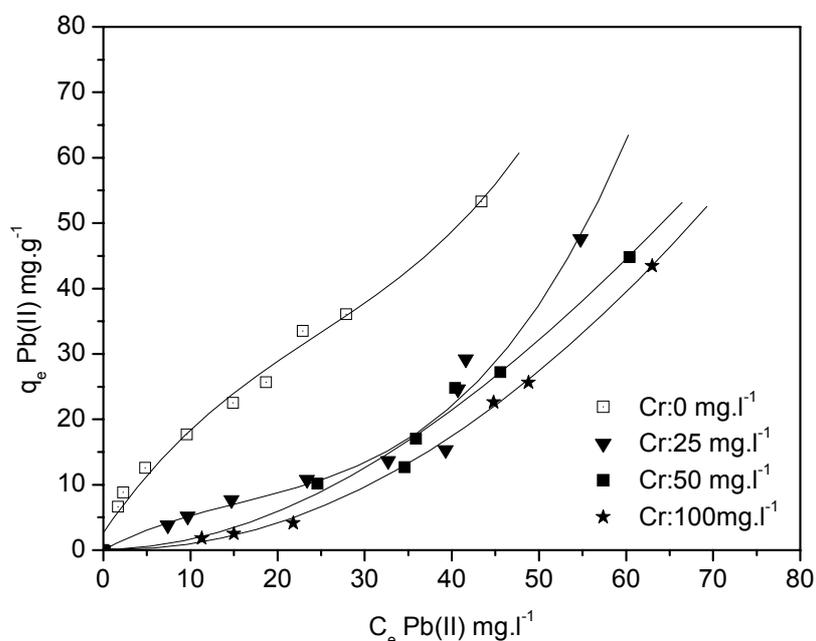


Figura 27 - Comparação das isoterma não linearizadas para a bioadsorção do Pb(II) por *R. opacus*, com o Pb(II) presente sozinho e na presença de incrementadas concentrações de íons Cr(III), para pH:5,0; concentração de biomassa: 2 g.l^{-1} .

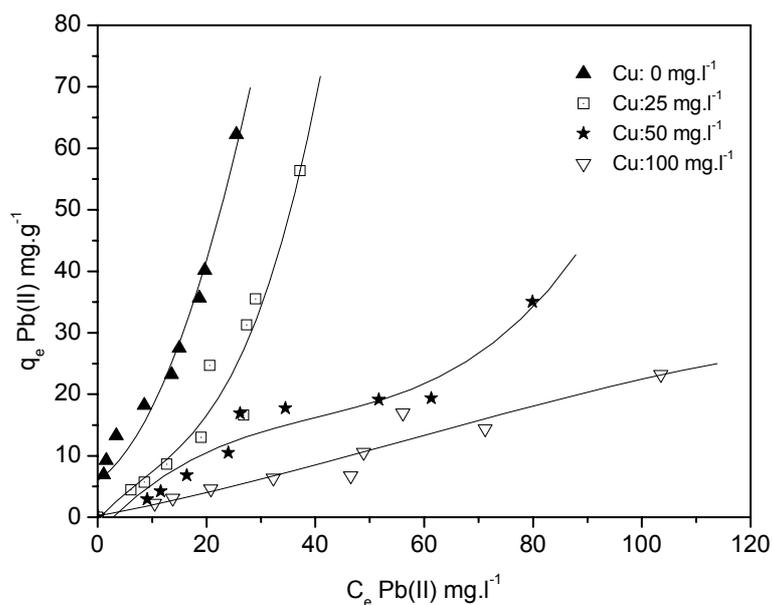


Figura 28 – Comparação das isoterma não linearizadas para a biossorção do Pb(II) por *R. opacus*, com o Pb(II) presente sozinho e na presença de incrementadas concentrações de íons Cu(II), para pH:5,0; concentração de biomassa:2 g.l⁻¹.

Por outro lado a máxima capacidade captada obtida para os íons Cr(III) em presença de crescentes concentrações de Pb(II) (Figura 29) para uma concentração inicial do Cr(III) igual a 100mg.l⁻¹ o valor de q_e para o cromo aumento de 38,4 mg.g⁻¹ para 45,9 mg.g⁻¹ na presença de 100mg.l⁻¹ de Pb(II), apresentando-se um efeito de sinergismo na captação de Cr(III) na presença de crescentes concentrações de Pb(II).

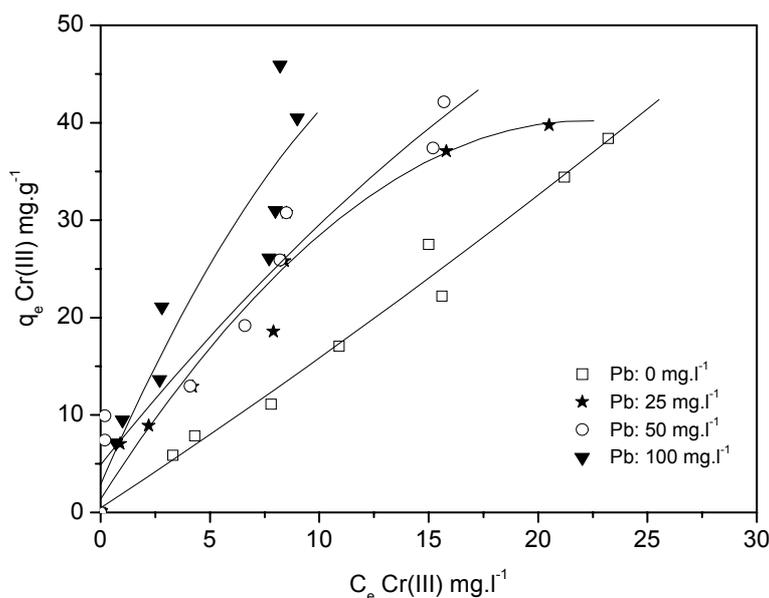


Figura 29 - Comparação das isoterma não linearizadas para a biossorção do Cr(III) por *R. opacus*, com o Cr(III) presente sozinho e na presença de incrementadas concentrações de íons Pb(II), para pH:6,0; concentração de biomassa:2 g.l⁻¹.

5.3.1. Efeito da Temperatura

A capacidade de captação do Pb(II) pelo *R. opacus* foi controlado por um fenômeno de sorção química. Além disso, o modelo de pseudo segunda ordem representou os dados da sorção do Pb(II) em *R. opacus*.

Os dados listados na Tabela 19 mostram que a taxa inicial de sorção correlaciona-se positivamente com a temperatura. A taxa inicial de sorção variou de 138,7 a 212,7 mg. g⁻¹.min⁻¹ quando a temperatura aumentou de 288 a 308 K. Os valores das constantes de taxa aumentaram de 0,344 a 0,789 g.mg⁻¹.min⁻¹ com o aumento da temperatura de 288 a 308 K, sugerindo que a sorção é mais rápida com o aumento da temperatura. No entanto a capacidade de sorção no equilíbrio (q_e) foi pouco afetada pelo incremento da temperatura.

Em convencionais sistemas de fisissorção, o aumento de temperatura usualmente incrementa a taxa de aproximação ao equilíbrio, mas diminui a capacidade de equilíbrio (McKay et al., 1997).

Tabela 19 – Efeito da temperatura nas constantes de taxa do modelo de pseudo segunda ordem.

<i>T</i> (K)	<i>Pseudo segunda ordem</i>			
	R ²	q _e (mg.g ⁻¹)	k (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	v _o (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)
288	0,999	20,1	0,344	138,7
298	0,999	17,6	0,429	133,0
308	0,999	16,4	0,789	212,7

A diminuição da constante de taxa com o incremento da temperatura pode ser descrito pela equação (39)

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (39)$$

Onde *k* é a constante de taxa da sorção (g.mg⁻¹.min⁻¹), *k_o* é o fator independente da temperatura (g.mg⁻¹.min⁻¹), *E_A* é a energia de ativação da sorção (KJ.mol⁻¹), *R* é a constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) e *T* é a temperatura da solução (K).

Como é observado na Figura 30 se tem uma correlação linear entre a constante de taxa do modelo de pseudo segunda ordem e o recíproco da

temperatura absoluta com um coeficiente de correlação de 0,9602. Do gráfico 30 a relação entre k e T pode ser representada na forma da equação de Arrhenius como:

$$k = 1,07 \times 10^5 \exp\left(\frac{-30,44}{8,3147T}\right) \quad (40)$$

Da equação (40) a constante de taxa de sorção k_0 é $1,07 \times 10^5 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e a energia de ativação é $30,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a qual está fora da faixa normal ($8\text{-}22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) dos processos controlados por difusão (Glasston et al., 1941). Ho e McKay (1998) reportaram que a energia de ativação para a sorção de Pb(II) em *turfa* foi $29,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Adicionalmente, McKay et al. (1981) reportaram que a energia de ativação para a sorção de tinta em *turfa* foi $26,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Neste trabalho também se obteve um valor de energia de ativação maior que a faixa correspondente a um processo típico de adsorção física. Os resultados do efeito da temperatura sugerem que a etapa controladora da taxa de sorção para a sorção de Pb(II) em *R. opacus* é de natureza química.

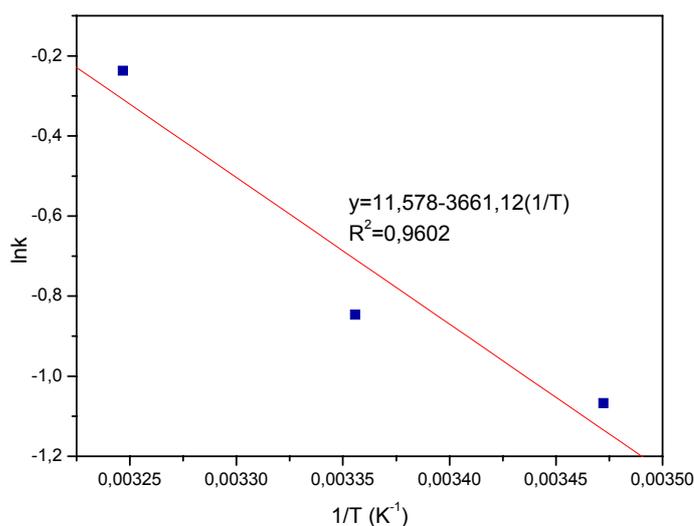
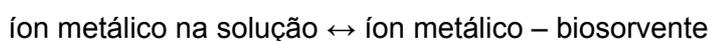


Figura 30 - Variação de $\ln k$ com $1/T$

5.3.2. Parâmetros Termodinâmicos da Biossorção de Pb(II)

O processo de biossorção de íons metálicos pode ser sumarizado pelo seguinte processo reversível o qual representa um equilíbrio heterogêneo:



O valor de K (constante de equilíbrio) é usado na seguinte equação para determinar a energia livre de Gibbs da biossorção (ΔG^0) para 25 °C.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (41)$$

A energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo de adsorção e quanto mais negativo seja este valor a adsorção será mais favorecida energeticamente. A constante de equilíbrio pode também ser expressa em termos da mudança de entalpia da biossorção (ΔH^0) e a mudança da entropia (ΔS^0) em função da temperatura. Esta relação entre K e a temperatura é dada pela equação de Van't Hoff:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (42)$$

ΔS^0 e ΔH^0 podem ser obtidos do intercepto e da inclinação do gráfico da equação de Van't Hoff de $\ln K$ vs $1/T$ (Smith e Van Ness, 1987).

A entalpia de adsorção é um parâmetro utilizado para indicar a intensidade da interação entre o adsorvato e o adsorvente. No fenômeno de fisissorção esse parâmetro possui valores baixos (até cerca de 20 kJ.mol⁻¹), já que este é caracterizado por um baixo grau de interação, tendo as forças envolvidas da ordem de grandeza das forças de Van der Waals. O fenômeno de quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo a entalpia de adsorção, neste caso, da ordem de grandeza da energia de ativação da reação química correspondente (geralmente superior a 40 kJ.mol⁻¹).

Considerando que a avaliação da entalpia do processo de biossorção é muito importante para o projeto de reatores, a termodinâmica do processo de biossorção foi também estudada. A determinação da entalpia de adsorção dos íons Pb(II) no *R. opacus* contribui também para a determinação do mecanismo de adsorção em estudo. Assim, ensaios de adsorção em diferentes temperaturas foram realizados utilizando um banho termostático (Banho Maríá Dubnoff - Marconi), com o objetivo de verificar a influência deste parâmetro na adsorção e também para determinar os parâmetros termodinâmicos. Para cada temperatura, a concentração inicial de íons Pb(II) foi variada (de 20 a 200 mg.l⁻¹) e a

concentração de *R. opacus*, o pH de equilíbrio e o tempo de contato foram mantidos fixos. Os resultados são mostrados na Tabela 20.

A Tabela 20 mostra que acréscimos de temperatura causam um aumento na constante de Langmuir, indicando que a adsorção é favorecida devido ao aumento da taxa de sorção dos íons chumbo, e aumento da capacidade máxima de captação.

Tabela 20 – Efeito da temperatura na captação de íons Pb(II) em *R. opacus*.

Temperatura (K)	Equação de Langmuir linearizada	Cte de Langmuir, l.mg ⁻¹	Cte de Equilíbrio l.mol ⁻¹	q _{max} , mg.g ⁻¹
288	$\frac{C_e}{q_e} = 0,0116C_e + 0,3957$	0,029	6,01x10 ³	86,2
298	$\frac{C_e}{q_e} = 0,0114C_e + 0,3129$	0,036	7,46x10 ³	87,7
308	$\frac{C_e}{q_e} = 0,0105C_e + 0,2667$	0,039	8,08x10 ³	95,2

Comportamento similar quanto ao efeito da variação de temperatura foi encontrado em um estudo sobre a adsorção de chumbo em carvão ativado (Sekar et al., 2004).

Na biossorção dos íons Pb(II) por *R. opacus* a maior capacidade de captação foi verificada à temperatura de 35°C (308 K).

A entalpia de adsorção pode ser determinada através do gráfico ln(K) vs 1/T apresentado na Figura 31, e da equação de Van't Hoff (equação, 42).

Assim, as mudanças da entalpia e entropia estandar da biossorção foram determinados do gráfico de lnK vs 1/T (Figura 31) e estes foram: 10,98 KJ.mol⁻¹ e 0,11 KJ.mol⁻¹K⁻¹, respectivamente. O valor positivo de ΔH^o sugere a natureza endotérmica do processo de biossorção. O positivo valor de ΔS^o confirma a alteração da estrutura do biosorvente.

O valor da energia livre foi calculado para 25°C como: -22,09 kJ.mol⁻¹ usando a equação (41). O valor negativo de ΔG^o indica que o processo de

biossorção é espontâneo e com uma alta afinidade dos íons chumbo pelo *R. opacus*.

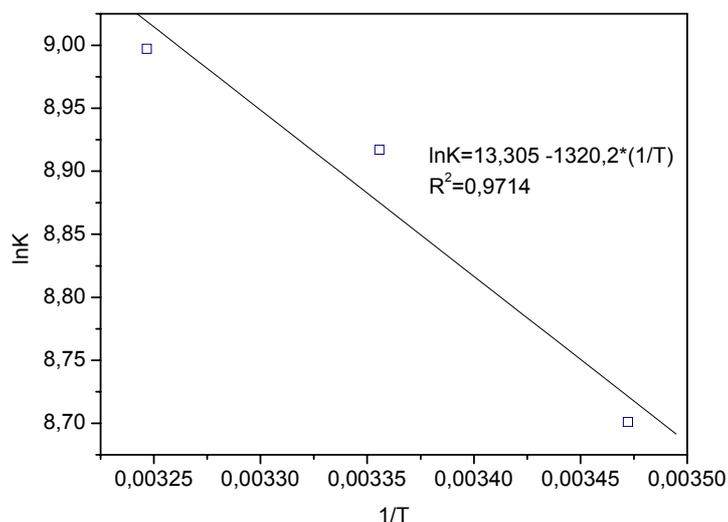


Figura 31 – Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na adsorção dos íons Pb(II) em *R. opacus*.

Aksu (2002) reportou resultados similares em seu estudo sobre a captação de íons níquel por *Chlorella vulgaris*, onde $11,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $0,039 \text{ KJmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ foram os valores de ΔH° e ΔS° determinados, sugerindo também que o processo de biossorção de Ni(II) na biomassa de algas é endotérmico. Romero et al. (2006), obtiveram resultados similares na captação de íons Cr(III) por *Agave lechugilla*.

Microfotografias no MEV/EDS foram obtidas das células de *R. opacus* antes e após a biossorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(III) são apresentadas na Figuras 32 e 33 respectivamente. Nas fotomicrografias não foi observado claramente a presença de novas partículas na superfície das células de *R. opacus* carregadas de Pb(II), Cu(II) e Cr(III), mas nas análises de EDS foram confirmadas a captação dos íons metálicos os quais revelam a presença de chumbo junto com sinais de cromo e cobre no espectro.

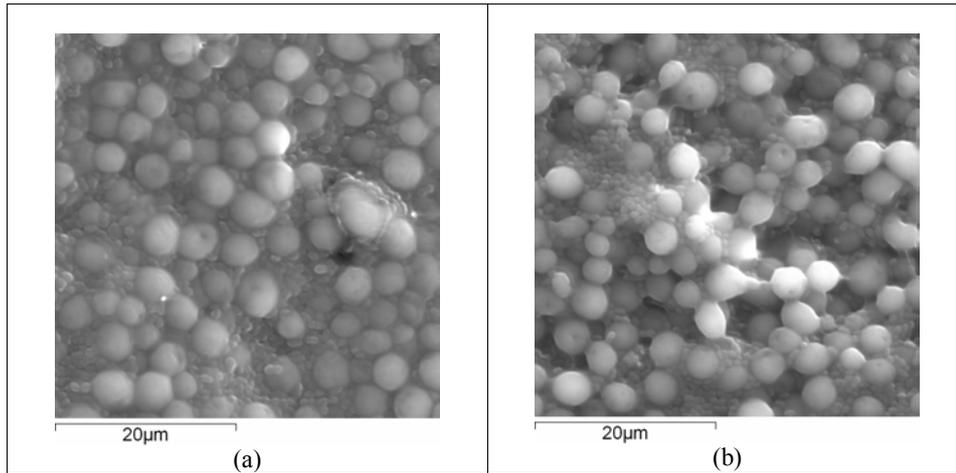
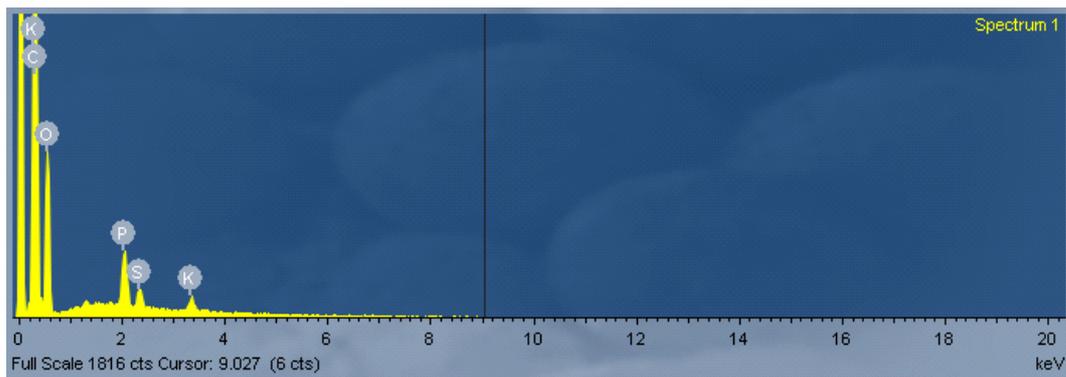
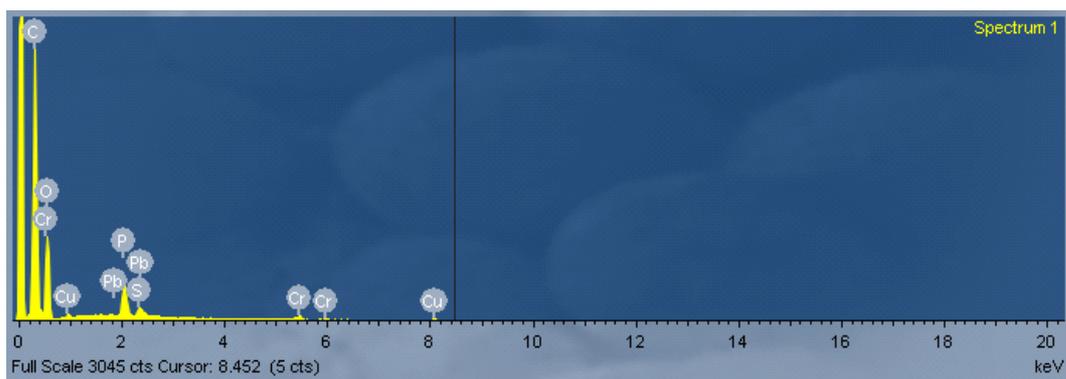


Figura 32- Microfotografias do Microscópio Eletrônico de Varredura da biomassa (a) antes e (b) após o contato com as espécies Pb(II), Cu(II) e Cr(III). O pH do meio aquoso foi 5, e a concentração de *R. opacus* foi 2 g.l^{-1} e um tempo de contato de 4 h.



(a)



(b)

Figura 33- Composição elemental da biomassa (a) antes e (b) após o contato com os íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III). pH do meio aquoso: 5, concentração de *R. opacus* : 2 g.l^{-1} , tempo de contato de 4 h.

Análises por Espectrometria no Infravermelho - FTIR

Espectros no infravermelho da biomassa nativa de *R. opacus* e da biomassa carregada com os metais na faixa de 500-4000 cm^{-1} foram realizados para identificar quais são os grupos funcionais presentes na biomassa e obter informação dos grupamentos responsáveis pela remoção e os possíveis mecanismos de interação biomassa-íons metálicos; os espectros são apresentados nas Figuras 34-36. Os números de onda das vibrações e seus correspondentes grupos capazes para interatuar com os prótons ou íons metálicos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21- Bandas de absorção IR e possíveis grupos correspondentes.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupos Funcionais correspondentes
Faixa próxima a 3350	-OH e estiramento do grupo N-H
2922	-CH estiramento assimétrico do CH_2
2858	-CH estiramento simétrico do CH_2
Faixa próxima a 1658	grupo amida I
1539	grupo amida II
Faixa próxima a 1400	C=O estiramento simétrico do COO^-
1250-1220	P=O estiramento simétrico do PO_2^-
1072	-CN
1200-900	C-O-C e OH de polisacarídeos

O espectro do Infravermelho da biomassa *R. opacus* mostrou diferentes bandas de absorção. Na Figura 33 pode-se observar em primeiro lugar uma banda para 3350 cm^{-1} correspondente à vibração dos grupos -OH e -NH- da glicose e das proteínas (Ashkenazy et al., 1997). As bandas de menor intensidade sobre 2922 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} podem ser assinadas à vibração assimétrica e simétrica dos radicais CH_2 , respectivamente. A região entre 1658 cm^{-1} e 1539 cm^{-1} esta associada à vibração dos grupos amida I e amida II, respectivamente (Yun et al, 2001). A banda de absorção para 1406 cm^{-1} pode ser assinada à vibração dos grupos C=O e COO^- . A banda de absorção para 1245 cm^{-1} correspondente aos grupos P=O, e a banda para 1072 cm^{-1} indicativa dos grupos -CN das frações das proteínas (Kapoor e Viraraghavan, 1997).

Os espectros do Infravermelho FT-IR da biomassa nativa *R. opacus* e da biomassa carregada com os íons Pb(II) e Cr(III) na faixa de 500-4000 cm^{-1} são apresentados na Figura 34. A análise espectroscópica FTIR da biomassa indicaram mudanças de 3350 cm^{-1} , antes da captação dos íons Pb(II) e Cr(III), para 3320 e 3332 cm^{-1} após a biossorção dos íons Pb(II) e Cr(III), indicando

envolvimento dos grupos –OH no processo de biossorção destas espécies metálicas.

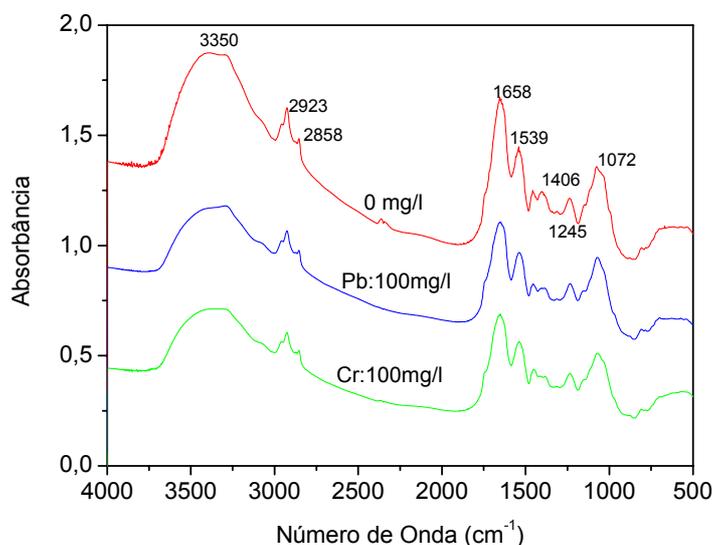


Figura 34- FT-IR espectro da biomassa *R. opacus* antes e após o contato com os íons Pb (II) e Cr(III).

A intensidade correspondente às bandas típicas dos grupos carboxílicos observadas a 1406 cm^{-1} diminuíram ligeiramente quando o *R. opacus* foi carregado com as duas espécies, sendo este efeito mais significativo para o Cr(III), o qual pode ser atribuído à formação de complexos de coordenação entre os grupos carboxílicos do *R. opacus* e os íons Cr(III), e Pb(II), respectivamente. Uma ligeira diminuição na intensidade dos picos correspondentes aos grupos amida I observados para 1658 cm^{-1} podem ser atribuídos à interação das espécies Pb(II) e Cr(III) com os átomos N e à formação de pontes de hidrogênio (Nakamo et al., 2001). Um ligeira mudança na banda de absorção de 1245 cm^{-1} para 1230 cm^{-1} após o contato com os íons Pb(II) pode ser atribuída à interação destas espécies com os grupos fosfato.

A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho da biomassa nativa e da biomassa carregada com 50 e 100 mg.l^{-1} de Pb(II), respectivamente. Nota-se que as principais bandas presentes na biomassa carregada são as mesmas que aparecem na biomassa nativa; no entanto os picos ao redor 3350, 1658, 1406 e 1245 cm^{-1} diminuíram gradualmente com o aumento da concentração dos íons Pb(II) na solução. As mudanças no espectro são atribuídas à interação dos íons Pb(II) com os grupos hidroxila, amida, carboxila e fosfato, respectivamente, presentes na superfície do biosorvente. Observações similares foram reportadas

por Tamer A. et al., 2005 no estudo dos espectros no Infravermelho da biomassa *Botrytis cinerea* inativa e carregada com os íons Pb(II).

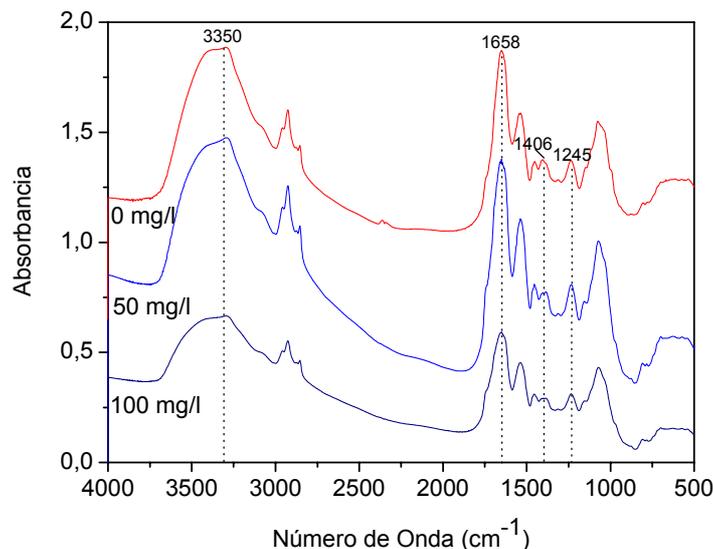


Figura 35- FT-IR espectro da biomassa *R. opacus* antes e após o contato com os íons Pb (II), para pH de 5,0.

Na Figura 36 pode-se observar uma maior diminuição na intensidade das bandas de absorção para a concentração dos íons Cr(III) de 50mg.l⁻¹, observando-se uma pequena mudança no número de onda nas bandas correspondentes a 3350, 1658 e 1406 cm^{-1} , o qual pode ser atribuído à interação entre as espécies Cr(III) e os grupos hidroxila, amida I e carboxílicos presentes na superfície do biosorvente.

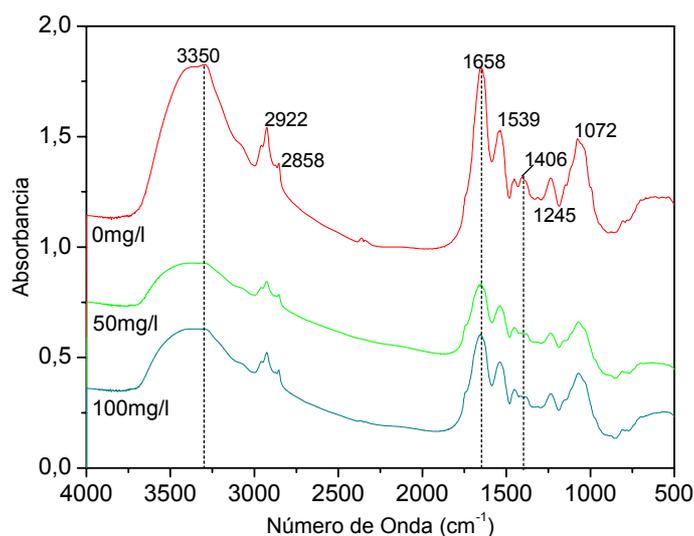


Figura 36- FT-IR espectro da biomassa *R. opacus* antes e após o contato com os íons Cr (III), para pH de 6,0.

As análises dos espectros no infravermelho FT-IR mostraram a presença de grupos ionizáveis (i.e. hidroxila, amida I, carboxila, carbonila e fosfato) para interatuar com os prótons ou metais pesados. Os resultados obtidos por meio desta etapa foram considerados suficientes para dar uma ideia dos grupos funcionais presentes na superfície do *R. opacus* e do possível mecanismo de interação metal-biosorvente.

5.4. Testes de Flotação por Ar Disperso

A necessidade de encontrar um sistema para a separação da biomassa carregada com metal leva em consideração o emprego da técnica de flotação.

A flotação, utilizada como processo de separação sólido/líquido em muitas tecnologias de tratamento de efluentes tem sido empregada neste estudo para separação da biomassa carregada com Pb(II), Cr(III) e Cu(II) em sistemas simples e de mistura.

Este método de tratamento oferece varias vantagens para a separação sólido/líquido comparada com outros processos tais como filtração ou centrifugação (Matis et al., 1994). A flotação não é sensível à temperatura, é relativamente rápida, muito eficiente e requer um relativamente baixo consumo de energia (Zouboulis e Matis, 1993).

A flotação tem encontrado incrementadas aplicações na biotecnologia, como por exemplo, na separação de fungos (Zouboulis e Matis, 1993), de actinomicetos (Matis et al., 1994), na remoção de biomassa ativa e inativa, previamente carregada com íons metálicos tóxicos (Yang et al., 1991; Matis et al., 1994a; Sadowski et al., 1991; Matis et al., 1994b) na recuperação de proteínas (Gehle e Shugerl, 1984; Smith, 1989) e particularmente, em tratamento biológico de efluentes para clarificação ou espessamento de lodos (Bratby e Marais, 1977).

Nos ensaios de bioflotação por ar disperso realizados em coluna foi observado para as condições empregadas, pH de 5,0 para os íons Pb(II) e pH de 6,0 para os íons Cr(III) e Cu(II), e concentração inicial das espécies estudadas

correspondente a 20 mg.l^{-1} , que o microorganismo apresentou características coletoras e espumantes.

O resultado obtido nos ensaios de bioflotação concorda com o encontrado por Stratton e colaboradores os quais assumem que a hidrofobicidade do *R. opacus* é um fator importante na formação da espuma estável (Stratton et al., 2002).



Figura 37 - Formação da espuma no processo de bioflotação de Pb(II) mediante *R.opacus*, numa coluna de flotação por ar disperso a pH 5,0, temperatura $25 \pm 2^\circ\text{C}$. a) Coluna de Bioflotação de diâmetro interno 5,7 cm e comprimento 75 cm. b) Formação de espuma depois dos primeiros 10 minutos de bioflotação. c) Formação de espuma no final do processo.

Na Figura 38 mostra-se o efeito do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com as espécies metálicas: Pb(II), Cr(III) e Cu(II), respectivamente, pode-se destacar que para todas as espécies metálicas estudadas a cinética do processo de flotação é muito rápida sendo atingido 86%, 50% e 43% de remoção nos primeiros 10 minutos para o Pb(II), Cr(III) e Cu(II), respectivamente; sendo obtida a maior remoção em 30 minutos (94%, 54% e 43%). Isto é uma vantagem específica do processo combinado de biossorção/bioflotação, pela rapidez da separação e relativamente menor custo, devido ao menor tempo de residência.

Esta boa remoção do metal da solução por flotação está relacionada à flotabilidade da biomassa carregada devido à presença de certas moléculas,

principalmente ácidos micólicos na parede celular do *R. opacus* que outorgam as células propriedades hidrofóbicas. Esta hidrofobicidade é constatada pelas medidas de ângulo de contato, que segundo Mesquita (2000) é de 72 ± 4 graus para o *R. opacus* na sua fase de desaceleração estacionária.

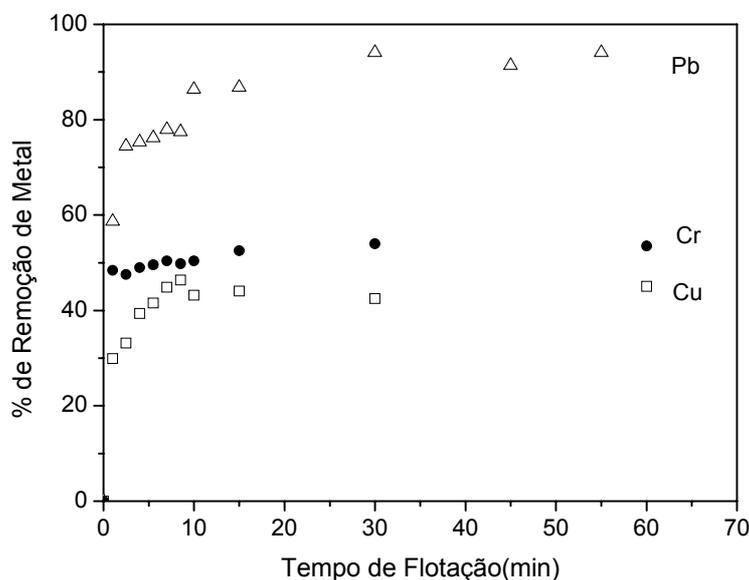


Figura 38- Influência do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com metais por FAI. Concentração inicial dos íons metálicos: 20 mg.l^{-1} ; Concentração de biomassa: 1 g.l^{-1} ; vazão: $2,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Os ácidos micólicos são ácidos graxos com cadeias longas α -ramificados e β -hidroxilados, com um número de átomos de carbono variando entre 22-90. No caso da espécie *R. opacus* esta faixa se encontra entre 44 e 56 átomos de carbono. Deve-se levar em consideração que quanto maior o número de átomos de carbono presentes nesta molécula, maior será a hidrofobicidade. Na Figura 38 se apresenta a formula estrutural do ácido micólico. (Bell, 1998; Lang & Philp, 1998; Mesquita, 2000).

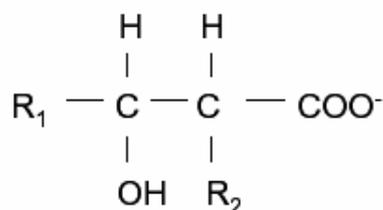


Figura 39 - Fórmula estrutural da molécula de ácido micólico presente na parede celular de *R. opacus* onde R_1 e R_2 são cadeias longas de hidrocarbonetos alifáticos, cujo número de átomos de C varia entre 30 e 90 (Madigan et al., 1997).

Os resultados aqui apresentados mostram que *R. opacus* apresentou características importantes nos processos tanto de biossorção como de bioflotação. Na bioflotação a biomassa se comportou como um excelente coletor, com propriedades espumantes sem haver necessidade de adição de outros reagentes, como foi observado por vários autores que estudaram a bioflotação para a remoção de metais pesados (Matis et al., 2003, Matis & Zouboulis, 1994, Sadowski & Golab, 1990).

Estudos de flotação de biomassa carregada com metais pesados têm sido recentemente estudados (Matis et al., 1994a, Sadowski et al., 1991, Matis et al., 1994b). Num caso específico a biossorção apresentou maior eficiência que as resinas de troca iônica quando aplicado no tratamento de efluentes de platinagem para a remoção de metais tóxicos (Brower J.B. et al., 1997).

Matis e colaboradores (2003) fizeram um estudo de bioflotação de metais pesados empregando diferentes microorganismos previamente tratados, tais como *Streptomyces rimosus*, *Streptomyces carlsbergensis* e *Saccharomyces* e encontraram a necessidade do emprego de um surfatante (dodecilamina numa solução de etanol) como coletor para a separação da biomassa carregada com Zn, Cu, Ni e Ca.

Kefala et al. (1999) fizeram um estudo de bioflotação de cádmio empregando como biosorvente diversas células mortas de diferentes cepas de *Actinomicetos* (JL322 e AK61) onde obtiveram uma recuperação cerca de 95% do metal. Aldrich e Feng (2000) estudaram a bioflotação sortiva de vários metais, (Pb, Ni, Cu e Cd) empregando 0,5 g/L de musgo *Sphagnum* e detetaram uma remoção aproximadamente de 100% do musgo mediante a adição de um surfatante denominado cloro cetil trimetilamonio (CTMA) para uma velocidade de fluxo de 100 mL/min nos primeiros 5 minutos.

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

Cinética do Processo de Bioflotação

Neste trabalho foi determinada a ordem do processo de bioflotação da biomassa carregada com as espécies metálicas, por analogia com cinética química (Levenspiel, 1974), a equação representando a cinética da flotação pode ser expressa como:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^\alpha \quad (43)$$

Onde: C é a concentração dos sólidos, t é o tempo da flotação, α é a ordem do processo de flotação e k é a constante de taxa da flotação.

Os testes para estudar a cinética da flotação da biomassa carregada foram realizados para concentração inicial de metal de 20 mg.l⁻¹ e avaliados para os primeiros 15 minutos de flotação. Estas análises foram feitas para as condições mais adequadas nas quais foi encontrada a maior percentagem de remoção de Pb(II), Cr(III) e Cu(II), respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 38. Pode ser observado que a flotação para as três espécies é moderadamente rápida, com uma significativa parte da biomassa carregada flotada nos primeiros 5 minutos.

Considerado que o volume não é modificado durante a operação, pode-se obter o valor da constante de taxa da flotação. Esta constante é complexa já que ela inclui parâmetros operacionais como: tempo de acondicionamento, concentração de reagentes, tamanho de partícula, desenho da célula de flotação, etc.

Três aproximações podem ser usadas para calcular a constante cinética:

- (a) equação de primeira ordem ($\alpha=1$),
- (b) equação de segunda ordem ($\alpha=2$),
- (c) equação de ordem não integral.

(a) Equação de Primeira ordem: Se $\alpha=1$ a equação (43) toma a forma:

$$\frac{dC}{C} = -kdt \quad (44)$$

A forma integrada da equação 44:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_1 t \quad (45)$$

Onde C_o é a concentração inicial da espécie metálica, C é a concentração residual na célula de flotação e k_1 é a constante cinética de primeira ordem.

(b) Equação de Segunda Ordem: se a equação (43) é integrada entre os limites $t=0, C=C_o$ e $t=t$ para $C=C$, é obtida a seguinte expressão:

$$C = \frac{C_o}{(1 + C_o.k_2.t)} \quad (46)$$

A equação (46) pode ser expressa para a representação gráfica como:

$$\frac{C_o}{C} = 1 + C_o.k_2.t \quad (47)$$

(c) Equação de Ordem não Integral

Embora muitos pesquisadores argumentem que o processo de flotação seja de primeira ou de segunda ordem, o valor de α não necessariamente é um número integral (Arbitrer e Harris, 1962). Indeed Volkova (1946) indicaram que a equação de taxa encontra-se entre primeira e segunda ordem, utilizando o modelo de primeira ordem para a flotação de minerais simples ou polpas muito diluídas, e o modelo de segunda ordem para polpas concentradas.

Volkova usa a equação diferencial seguinte:

$$\frac{dR_A}{dt} = k_A \left[\frac{(R_{A,\infty} - R_A)^2}{(R_{\infty} - R_A)} \right] \left(\frac{R_{\infty}}{R_{A,\infty}} \right) \quad (48)$$

Onde:

$$R = \frac{(C_o - C)}{C_o} \quad (49)$$

$$R_{\infty} = \frac{(C_o - C_{\infty})}{C_o} \quad (50)$$

No qual ∞ representa o valor para o tempo infinito e A representa algum mineral presente.

Integrando a equação (50), e considerando só uma espécie presente, onde $R_{A,\infty} = R_\infty$ se obtém a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{1}{1 - R_A / R_\infty}\right) = k_A \cdot t \quad (51)$$

Na Figura 38 pode se observar que as porcentagens de remoção podem-se considerar praticamente constantes (para cada íon metálico) após 10 minutos de flotação, pela forma assintótica que tomam as curvas. Por conseguinte, estes valores têm sido tomados como R_∞ e os valores experimentais como R_A para cada caso.

Os valores obtidos para as três modelos considerados são mostrados na Tabela 22. Os diferentes valores de correlação R^2 indicam que a operação não pode ser de ordem 1 ou de ordem 2. No entanto para a equação de ordem não integral os valores de R^2 apresentam uma melhor correlação para os íons Cu(II) e Pb(II), e por tanto os valores obtidos das constantes de taxa de flotação k_A , podem também ser aceitáveis.

Tabela 22 – Resultados obtidos no ajuste dos modelos cinéticos.

Metal	1° ordem		2° ordem		Não Integral	
	R^2	k_1 min^{-1}	R^2	k_2 $\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}\text{l}$	R^2	K_q min^{-1}
Pb(II)	0,7044	0,065	0,8333	$5,78 \times 10^{-3}$	0,8418	0,5187
Cu(II)	0,9083	0,052	0,9441	$4,57 \times 10^{-3}$	0,9711	0,2633
Cr(III)	0,4326	0,038	0,5399	$3,82 \times 10^{-3}$	0,7317	0,4529

As constantes cinéticas obtidas a partir do modelo não integral $0,5187 \text{ min}^{-1}$, $0,2633 \text{ min}^{-1}$ e $0,4529 \text{ min}^{-1}$ para o Pb(II), Cu(III) e Cr(III), respectivamente.

Da comparação das constantes cinéticas entre os metais estudados, a seguinte tendência foi observada:



Com os íons Pb(II) sendo os que apresentam maior % de remoção que os íons Cr(III) e Cu(II) e também uma cinética mais rápida.

A máxima recuperação da bioflotação (94%) foi obtida para o chumbo para pH de 5,0 mostrando certa seletividade em comparação com os outros metais.

Zouboulis et al. (2001), obtiveram resultados promissores no estudo da remoção de metais (Ni, Cu, e Zn) de uma mistura aquosa, simulando um efluente industrial, usando uma suspensão da biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. No ambiente biotecnológico o resíduo de levedura tem demonstrado ser um útil biosorvente para a remediação de efluentes líquidos contendo metais pesados.

A Figura 40 apresenta a influência da concentração de biomassa na bioflotação de cobre para pH 6, onde as outras condições foram mantidas constantes. A remoção de cobre foi apreciavelmente melhorada quando foi aumentada a concentração de biomassa de 1 g/l para 2g/l (de 42,5% para 58,8% em 30 minutos de flotação).

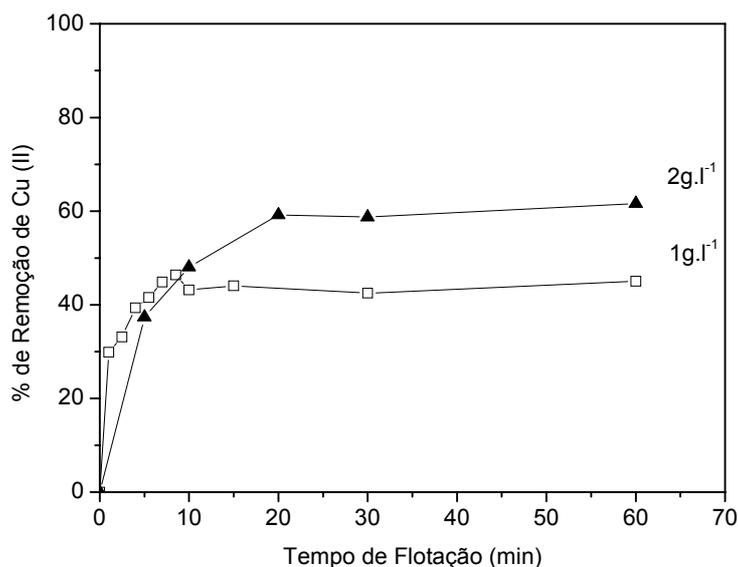


Figura 40- Efeito da Concentração de Biomassa na Remoção de Cu(II) por FAI. Conc. inicial de cobre:20 mg.l⁻¹; pH:6,0; vazão:2,17 cm³.s⁻¹.

Separação de íons em misturas

A separação da mistura de íons metálicos foi estudada para verificar a eficiência do processo de flotação por ar disperso e comparar com o perfil descrito na Figura 38.

A presença dos íons Cu(II) e Cr(III) na solução produziram um efeito antagônico na remoção de Pb(II) (Figura 41), sendo o efeito mais pronunciado

na presença de Cu(II). Sendo reduzida a percentagem de remoção dos íons Pb(II) de 86% para 49%, 25% e 42 % na presença dos íons Cr(III), Cu(II) e Cr(III)+Cu(II), respectivamente, nos primeiros 10 minutos de flotação.

De acordo com Chong e Volesky (1995) a remoção do metal aumenta com o incremento do raio iônico, o qual segue a ordem Pb(II)>Cu(II)>Cr(III). As diferenças na afinidade também podem ser atribuídas às diferenças na eletronegatividade dos átomos, o qual segue a ordem Cu(II)>Pb(II)>Cr(III). Maior é a eletronegatividade maior é a afinidade, o qual pode explicar a significativa diminuição da captação dos íons Pb(II) na presença de Cu(II) e o efeito moderado do Cr(III) na biossorção do chumbo.

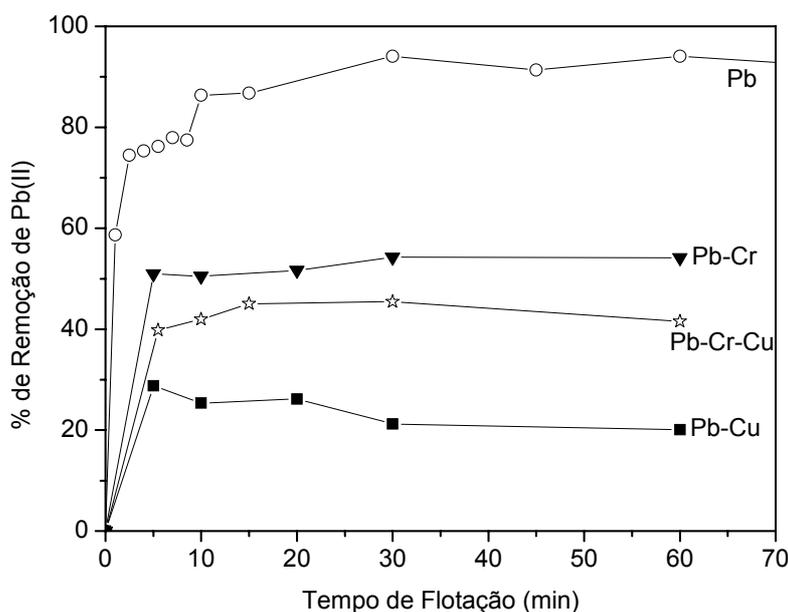


Figura 41- Efeito da adição de outras espécies na captação de Pb(II) por FAI. Conc. equimolar das espécies metálicas: 20mg.l^{-1} ; Conc. de Biomassa: 1g.l^{-1} ; pH:5,0; vazão: $2,17\text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Geralmente a tendência de mais forte ligação do chumbo é provavelmente devido ao seu alto índice de covalência $\text{Pb}(6,61) > \text{Cu}(5,7) > \text{Cr}(3,81)$, menores valores de pK ($\text{pK}_{\text{Pb(II)}}: 7,7 < \text{pK}_{\text{Cu(II)}}: 8,0 < \text{pK}_{\text{Cr(III)}}: 8,2$) e, menores raios de hidratação $\text{Pb}(4,01) < \text{Cu}(4,19) < \text{Cr}(4,61)$.

O Cu(II) encontrando-se no grupo intermédio juntamente com o Pb(II) de acordo com a classificação de Pearson (1963) apresenta afinidade não somente para os ligantes superficiais: SO_3^{2-} , RNH_2 e R_2NH , mas principalmente para os grupos carboxilatos e fosfato, competindo assim com os íons chumbo para se ligar a os mesmos sítios ativos no biossorvente.

Na Figura 42 é apresentado os resultados obtidos na bioflotação do cobre em presença dos íons Pb(II) e Cr(III). Observando-se um efeito sinérgico na remoção de cobre com a adição de outras espécies no sistema, aumentando a percentagem de remoção de 48% para 77%, 59% e 62% na presença de Cr(III), Pb(II) e Pb(II)+Cr(III), respectivamente, para os primeiros 10 minutos de flotação.

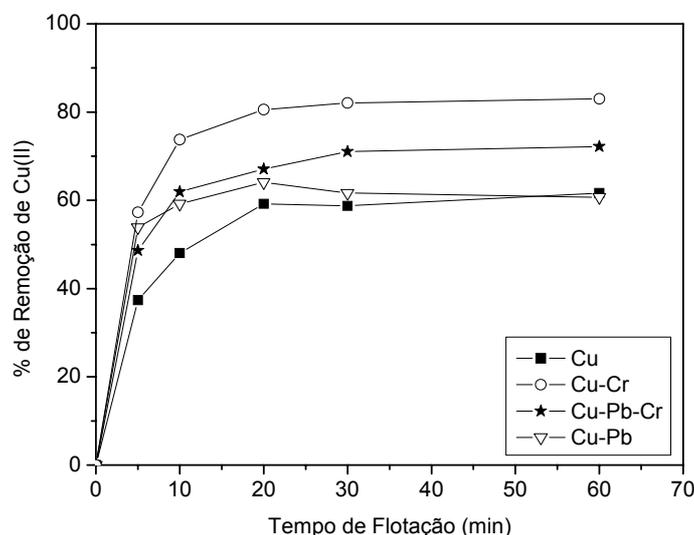


Figura 42- Efeito da Adição de outros metais na Remoção de Cu(II) por FAI. Conc. inicial dos metais: 20 mg.l⁻¹; Conc. de biomassa:2g.l⁻¹; pH:6,0; vazão:2,17 cm³.s⁻¹.

A Figura 43 mostra o efeito da introdução de espumante (etanol) na bioflotação de *R. opacus* carregado com Cr(III). Foi verificada uma melhora na flotabilidade da biomassa carregada com a adição de 0,05% de etanol, aumentando a percentagem de remoção de 49% para 60% e 68% na presença de 0,1% e 0,05% de etanol, respectivamente, em 30 minutos de flotação. Estes resultados podem ser atribuídos à redução da tensão superficial e estabilização da espuma (Laskowski, 1993; Alexandrova e Grigorov, 1996) produzida pela introdução do espumante (etanol) o qual também evita a formação de micelas e garante a formação de pequenas bolhas (Doyle et al., 1995; Evans et a., 1995).

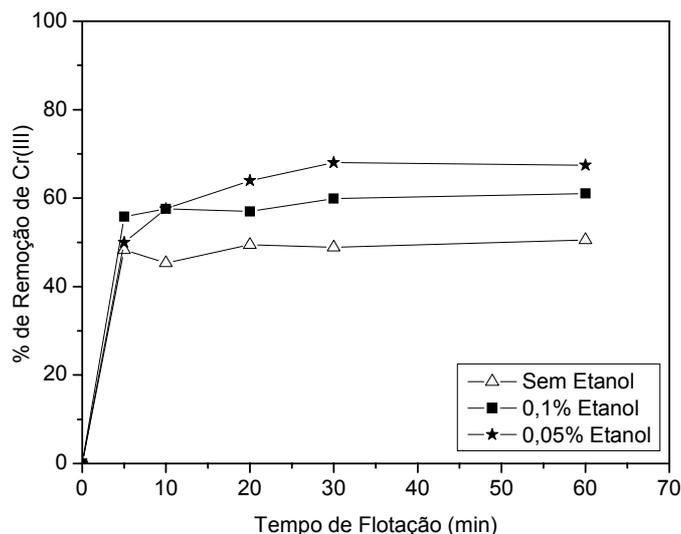


Figura 43- Efeito da adição de etanol na remoção de Cr(III) por FAI. Conc do Cr(III): 20mg.l^{-1} ; Conc de Biomassa: 1g.l^{-1} ; pH:5,0; vazão: $2,17\text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

O efeito sinérgico na percentagem de remoção dos íons Cr(III) na presença das espécies de Pb(II) e Cu(II) pode ser observado na Figura 44, onde a percentagem de remoção aumentou de 45% para 49%, 77% e 80% na presença de Pb(II), Cu(II) e Pb(II)+Cu(II), respectivamente, nos primeiros 10 minutos de flotação.

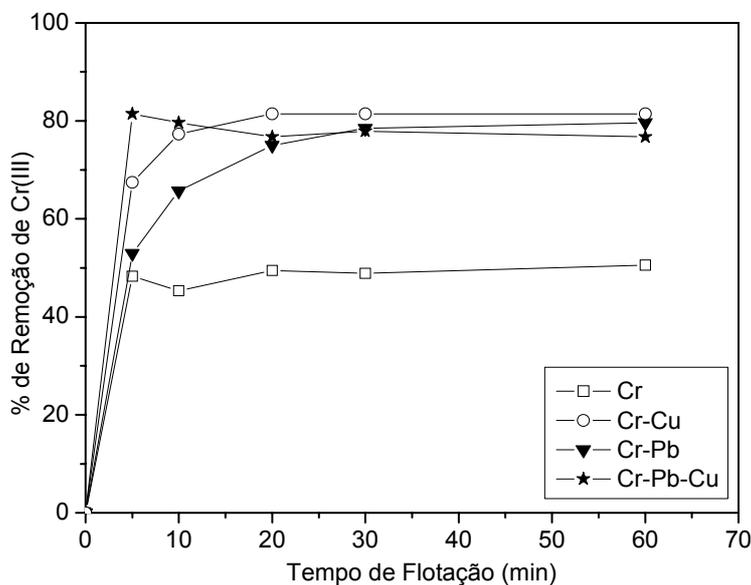


Figura 44- Efeito da adição de outras espécies na capturação de Cr(III) por FAI. Conc. equimolar das espécies metálicas: 20mg.l^{-1} ; Conc. de Biomassa: 1g.l^{-1} ; pH:6,0; vazão: $2,17\text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

A competição das espécies pelos sítios ativos não afetou a capturação dos íons Cr(III), o que indica um mecanismo de capturação mais específico na

biossorção dessas espécies. A menor capacidade de captação dos íons Cr(III) no sistema individual pode ser explicada pelo índice de covalência do Cr(III) (3,81) com os índices de covalência dos íons Pb(II) e Cu(II), 6,61 e 5,7, respectivamente. O menor índice de covalência do Cr(III) mostra pouca capacidade de interação com os sítios ativos do biosorvente por este tipo de ligação.