

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. NÍQUEL

O níquel é um elemento natural na crosta terrestre, por conseguinte quantidades pequenas se encontram nos alimentos, água, solo e ar. Em soluções aquosas o níquel é bivalente e se encontra na forma do íon hexa-aquoníquel, apresenta outros estados de oxidação 1^- , 0 , 1^+ , 3^+ , 4^+ .

Concentrações comuns de níquel em águas naturais se encontram na faixa de 10^{-9} entre 10^{-7} M. O níquel é um nutriente essencial para alguns mamíferos, e tem sido sugerido que será essencial à nutrição humana. A Agencia de Proteção do Meio Ambiente (EPA) empregou modelos matemáticos, baseados em estudos em animais para estimar que uma pessoa de 70 kg terá um consumo diário de 50 μ g de níquel/kg na alimentação.

O níquel é empregado em ligas, eletrodeposição, baterias, moedas, sondagem industrial, partes de maquinaria, aço inoxidável, arames com resistência (cromo-níquel) e catalise; como diagramado na figura 1.

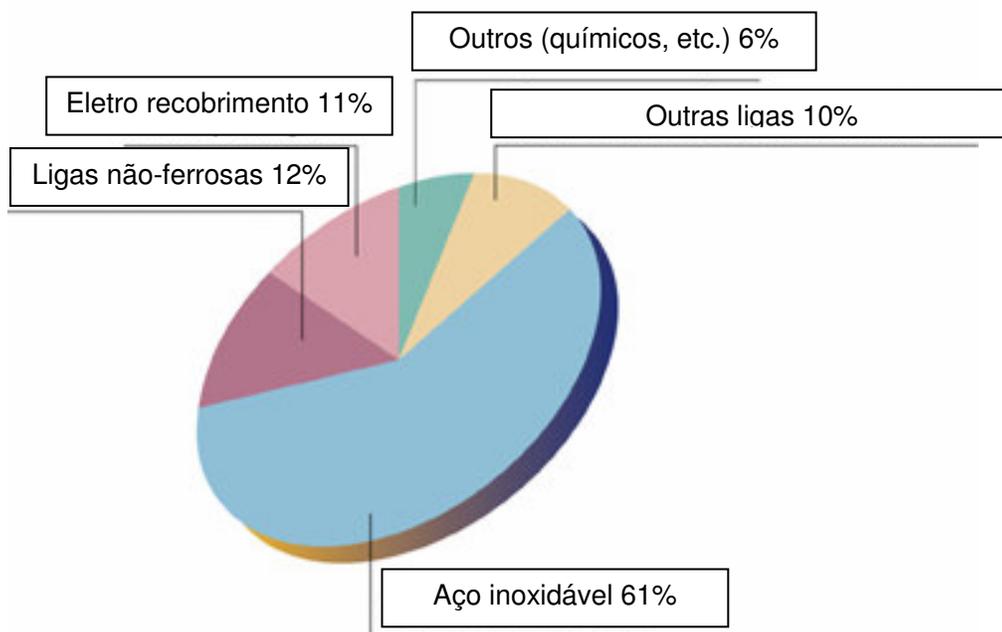


Figura 1 Diagrama de utilização do Níquel nas diversas áreas (Instituto do Níquel; <http://www.nickelinstitute.org/>).

3.1.1. TOXICIDADE

Este é um elemento de interesse ambiental, pertence na classificação de metais pesados (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e Hg) os quais são sujeitos a concentrações limites de acordo com as legislações CONAMA 357, Agencia de Proteção do Meio Ambiente (EPA) e Agencia para Registro de Substancias Tóxicas e Doenças (ATSDR).

O níquel se encontra no ambiente, no ar a níveis mínimos como resultado da liberação da combustão de carvão e óleo, em refinarias do níquel, incineração de lodo residual, nas instalações industriais e outras fontes (Sarkar, 2002).

Compostos solúveis são mais tóxicos ao trato respiratório que os compostos menos solúveis. O acetato, nitrato, sulfato e sais hialóideos do níquel são todas solúveis em água, enquanto os óxidos, sulfetos, carbonatos, fosfatos são insolúveis na água.

Os pulmões e as cavidades nasais são os objetivos principais para o câncer induzido pelo níquel; se têm outras doenças como síndrome respiratória, asma, dermatites, dores gastrintestinais pela exposição a concentrações elevadas de níquel metálico (382 mg.m^{-3}).

A EPA tem realizados estudos em animais com compostos solúveis de níquel o qual tem demonstrado tumores nos pulmões.

3.2. ALUMÍNIO

O Alumínio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre na forma de óxido de alumínio (Al_2O_3). É um material importante em múltiplas atividades, considerando a quantidade e o valor do metal empregado, o uso deste excede o de qualquer outro metal, exceto o aço. A concentração de alumínio em águas naturais é menor a $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$.

O alumínio puro é maleável e frágil, porém suas ligas com pequenas quantidades de cobre, manganês, silício, magnésio e outros elementos apresentam uma grande quantidade de características adequadas às mais diversas aplicações. Estas ligas constituem o material principal para a produção de muitos componentes.

Os principais usos do Alumínio são diagramados na figura 2.

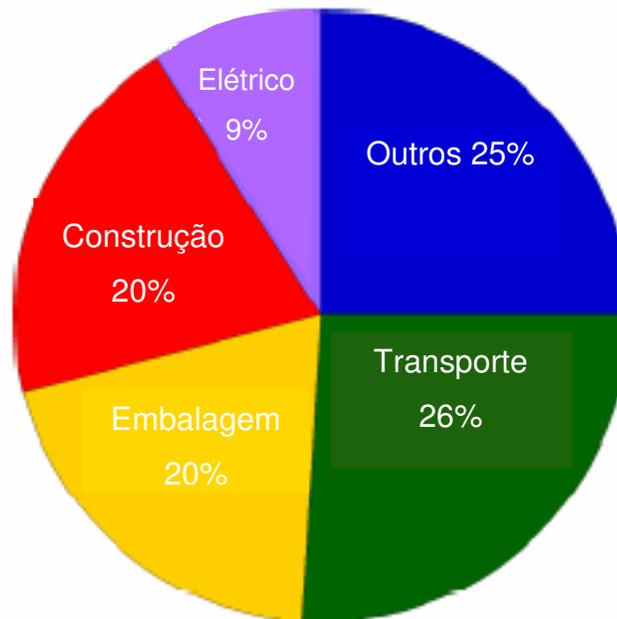


Figura 1 Diagrama da utilização do Alumínio nas diversas áreas (Instituto Internacional do Alumínio; <http://www.unep.fr/outreach/wssd/docs/sectors/final/aluminium.pdf>).

3.2.1. TOXICIDADE

O alumínio é um dos poucos elementos abundantes na natureza que parecem não apresentar nenhuma função biológica significativa, não é considerado tão tóxico como os metais pesados, mas a exposição a altas concentrações pode causar problemas de saúde principalmente quando na forma de íons em que ele é solúvel em água e também é sujeito a uma concentração limite segundo as legislações CONAMA 357, ASTDR.

Algumas pessoas manifestam alergia ao alumínio, sofrendo dermatites ao seu contato. Em relação ao uso de recipientes de alumínio não se têm encontrado problemas de saúde, estando estes relacionados com o consumo de antiácidos e antitranspirantes que contêm este elemento (Gourier et al, 2004).

A ingestão do alumínio pode acontecer através da comida, água, do ar e contato com a pele, podendo levar a sérios problemas de saúde como (Sarkar, 2002; Priest 2004):

- Danos ao sistema nervoso central
- Perda de memória
- Surdez
- Fortes tremores

- Fibrose pulmonar e outros danos ao pulmão
- Danos nos rins

Tem-se sugerido que o alumínio possa estar relacionado com o mal de Alzheimer, ainda que esta hipótese não tenha comprovação conclusiva.

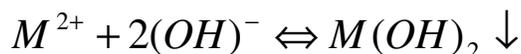
3.3. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Sobre o passar das últimas décadas, as legislações ambientais tornam-se mais estritas, devido à descarga de grandes quantidades de efluentes contaminados com metais pesados, precisando a melhora da qualidade do efluente tratado.

Devido a sua elevada solubilidade nos ambientes aquáticos, os metais pesados serão adsorvidos pelos organismos vivos; uma vez que eles ingressam na cadeia alimentícia, maiores concentrações destes acumulam-se no corpo humano (Panda et al, 2006; Chang et al, 2007; Malkoc, 2006). Se os metais são ingeridos fora das concentrações permitidas, eles poderiam causar sérias desordens na saúde.

Nos recentes anos, diversas tecnologias de tratamento para efluentes carregados com metais pesados têm sido desenvolvidas (Kurniawan et al, 2006; Mogens, 2002; Tchobanoglous et al, 2003), ambos para diminuir a quantidade de resíduo produzido e para melhorar a qualidade do efluente tratado, todas elas apresentando suas vantagens e limitações na aplicação; dentro das principais técnicas de tratamento temos:

- I. **Precipitação Química** é amplamente usada para remoção dos metais pesados dos efluentes inorgânicos (Benefield et al, 1999; EPA, 2000). Após um ajuste do pH para as condições básicas (pH 11), os íons metálicos dissolvidos são convertidos para uma fase sólida insolúvel, via uma reação química com um agente precipitante como o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) (Kurniawan et al, 2006). De forma característica, o metal precipitado da solução encontra-se na forma de hidróxido (Tünay, 2004). Os mecanismos conceituais da remoção dos metais pesados pela precipitação química são apresentados a seguir:



Onde M^{2+} e $(OH)^-$ representam os íons metálicos dissolvidos e o precipitante respectivamente, enquanto $M(OH)_2$ é o hidróxido metálico

insolúvel. Devido à disponibilidade do hidróxido de cálcio, este é o agente precipitante mais comumente empregado, sendo usado para tratar efetivamente os efluentes inorgânicos com uma concentração do metal maior que 1000 mg.L^{-1} (Eckenfelder, 2000; Kurniawan et al, 2006). Outras vantagens de utilizar o hidróxido de cálcio para a precipitação são as seguintes: Simplicidade do processo, requerimento de equipamento não custoso, e operações convenientes e seguras; fazendo este um método popular para a remoção de metais dos efluentes contaminados. Em desafio das vantagens, a precipitação química apresenta as seguintes desvantagens (Yang et al, 2001; Bose et al, 2002, Wingenfelder et al, 2005):

- Uma grande quantidade de químicos para reduzir o metal a um nível aceitável de descarga.
- Uma excessiva produção de lodo residual.
- Precisa de outros tratamentos.
- Incremento do custo devido à disposição do lodo residual.
- Maiores períodos de tempo de precipitação do metal.
- Sedimentação insuficiente.
- Agregação dos precipitados metálicos.
- Impacto ambiental devido à geração de lodo residual.

II. Coagulação e Flocculação são empregadas também para tratar efluentes carregados com metais pesados. Principalmente, o processo de coagulação desestabiliza as partículas coloidais pela adição de um coagulante e resulta a sedimentação (Benefield et al, 1999). Para incrementar o tamanho de partícula, a coagulação é seguida pela flocculação de partículas instáveis dentro de um floco de maior volume (Semerjian et al, 2003). Um conhecimento geral desta técnica implica um ajuste de pH e a adição de um sal de alumínio ou ferro como coagulante para superar as forças repulsivas entre partículas (Liciskó, 1997). Esta técnica pode tratar efluentes inorgânicos com uma concentração de metal menor que 100 mg.L^{-1} ou maiores que 1000 mg.L^{-1} . Para melhorar a remoção de metais pesados no processo de Coagulação Flocculação, o pH deve encontrar-se na faixa de 11 – 11,5 (Kurniawan et al, 2006).

As principais vantagens da coagulação são:

- Melhora a capacidade de sedimentação do lodo
- Favorece a formação de flocos mais estáveis
- Facilidade de remoção do lodo, devido a sua estabilidade.

Em desafio das vantagens, a Coagulação - Flocculação tem limitações como (Ayoub et al, 2001):

- Um custo operacional elevado, devido a consumo de químicos.
- O incremento de volume de lodo gerado do processo Coagulação – Flocculação impede a aceitação como uma estratégia global para o tratamento de efluentes

III. Flotação é empregada para separar; sólidos ou líquidos dispersos, de uma fase líquida, empregando a adesão de bolhas (Tchobanoglous et al, 2003). As partículas são separadas da suspensão pela elevação das bolhas. As principais técnicas de flotação são classificadas como:

- Flotação por Ar Disperso ou Flotação Reversa
- Flotação por Ar Dissolvido
- Flotação de Ar no Vácuo
- Eletroflotação

Entre os vários tipos de flotação, a Flotação por Ar Dissolvido é a mais comumente empregada para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados (Rubio et al, 2007). O princípio da Flotação baseia-se na hidrofobicidade diferencial das superfícies das partículas. Partículas hidrofóbicas repelem água e partículas hidrofílicas o inverso; na flotação empregam-se diversos compostos químicos para tornar hidrofóbicas as superfícies das partículas (Leja, 1982). O objetivo das substâncias flotadas é separar água da fase espuma (king, 1982). Nas últimas décadas, a orientação da pesquisa tem mudado da flotação para uma combinação da flotação com outras técnicas de tratamento físico – químicas sejam como filtração ou adsorventes (Offringa, 1995; Lainé et al, 1998). Resultados animosos foram reportados por Mavrov et al, quem avalio um processo integrado, Adsorção – Separação por Membranas - Flotação, assim como Matis e Zouboulis avaliaram o processo Adsorção – Flotação. Embora a flotação seja uma técnica de separação física, a remoção de metais pesados por flotação tem potencial para aplicação

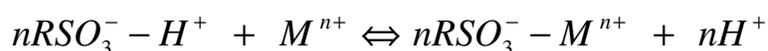
industrial. A flotação será empregada para tratar efluentes inorgânicos com uma concentração do metal menor que 50 mg.L^{-1} ou maiores que 150 mg.L^{-1} . Outras vantagens como, melhor remoção de partículas menores, tempo de retenção hidráulicos curtos e custo mínimo, fazem a flotação uma das mais promissórias alternativas, para o tratamento de efluentes contaminados com metais (Laskowski, 1992; Schulze, 1984).

IV. Filtração por Membranas tem recebido considerável atenção para o tratamento de efluentes inorgânicos, já que esta é capaz de remover não só sólidos suspensos e compostos orgânicos, mas também contaminantes inorgânicos como os metais pesados (Nicolaisen, 2002).

Dependendo do tamanho de partícula que será retido, existem vários tipos de filtração por membrana como:

- Ultrafiltração (Sablani et al, 2001; Aliane et al, 2001; kryvoruchko et al, 2002; Laine et al, 2000).
- Nanofiltração (Bruggen et al, 2003; Mohammad et al, 2004)
- Osmose Reversa (Benito et al, 2002; Bohdziewicz et al, 1999; Potts et al, 1981; Slater et al, 1983)

V. Troca Iônica é também um dos tratamentos mais freqüentemente aplicados no mundo, para efluentes carregados com metais pesados. Na troca iônica acontece um intercambio reversível de íons entre as fases sólidas e líquidas, onde uma substancia insolúvel (resina) remove os íons da solução eletrolítica e libera outros íons de carga semelhante, numa quantidade quimicamente equivalente, sem qualquer mudança estrutural da resina (Mogens, 2002; Dabrowski et al, 2004). Após separar a resina carregada, o metal é recuperado numa forma mais concentrada por eluição com reagentes convenientes. Já que os grupos funcionais ácidos da resina consistem de ácido sulfônico, assume-se que a interação físico – química que poderia acontecer durante a remoção do metal será expressa como segue:



Onde (-RSO₃⁻) e M representam os grupos aniônicos aderidos para a resina de troca iônica e os cátions metálicos respectivamente, enquanto “n” é o coeficiente de reação do componente, dependendo no estado de

oxidação dos íons metálicos. Geralmente, a troca iônica é eficaz para tratar efluentes inorgânicos com uma concentração do metal menor que 10 mg.L^{-1} ou na faixa de $10 - 100 \text{ mg.L}^{-1}$, ou ainda maiores que 100 mg/L . Dependendo nas características do trocador iônico, a remoção de metais pesados por troca iônica trabalha eficientemente em condições ácidas numa faixa de pH de 2 – 6 (Kurniawan et al, 2006).

As principais vantagens da troca iônica são:

- Não apresenta problemas de disposição de lodo
- O equipamento requerido é portátil
- As resinas possuem determinados ligandos, que ligam seletivamente determinadas espécies metálicas.
- A troca iônica é de fácil uso e precisa menor tempo de interação.

A troca iônica também apresenta algumas limitações como:

- Precisam de sistemas de pré-tratamento apropriados para a remoção de sólidos suspensos do efluente
- As resinas de troca iônica não são disponíveis para todos os metais pesados
- Apresentam um custo de capital e operacional elevado.

VI. Técnicas de Tratamento Eletroquímicas Nesta tecnologia de tratamento

de metais utilizam-se processos integrados como membranas ou trocadores iônicos, nos quais se induz um potencial elétrico para fazer uma remoção mais efetiva. Dentro das principais técnicas de tratamento temos:

- Eletrodíálise (Bruggen et al, 2002; Chen, 2004).
- Eletrólise de Membrana (Janssen et al, 2002; Martinez et al, 2004)
- Precipitação Eletroquímica (Kurniawan et al, 2006; Subbaiah et al, 2002; Grebenyuk et al, 1989; Grebenyuk et al, 1996)

VII. Adsorção Tem-se tornado, recentemente uma das técnicas de tratamento, alternativas, para efluentes carregados com metais pesados. Fundamentalmente, é um processo de transferência de massa pelo qual uma substância é transferida da fase líquida para a superfície do sólido, e torna-se ligada por interações físicas e/ou químicas (Táoth J., 2002;

Richard M., 1996). De forma geral, a sua aplicabilidade técnica e sua eficiência sem custos elevados, são os fatores chave que desempenham um papel importante na escolha do adsorvente mais conveniente para tratar o efluente inorgânico (Ouki et al, 1997; Monser et al, 2002; Kurniawan et al, 2006).

Embora existam muitas técnicas empregadas para o tratamento de efluentes carregados com metais pesados, é importante observar que a escolha da técnica mais conveniente, para o efluente carregado com os metais pesados depende de algumas características:

- Concentração inicial do metal
- Desempenho do tratamento comparado com outras tecnologias
- Flexibilidade e confiabilidade da planta
- Impacto ambiental
- Assim como os parâmetros econômicos: capital de investimento e custo operacional (consumo de energia e manutenção).

Todos os fatores anteriormente mencionados deveriam ser tomados em consideração para escolher o tratamento mais eficaz e sem custo elevado para proteger o meio ambiente.

3.4. FLOTAÇÃO BIOSSORTIVA

É um processo recente e é a mistura de um processo biológico e um processo físico-químico, Biossorção – Flotação, empregado para remoção e/ou recuperação de metais sejam pesados ou preciosos utilizando biossorventes (biomassa) ao invés de adsorventes comuns (carvão ativado) (Zouboulis et al, 1997; Matis et al, 2003 e 2004; Zamboulis et al 2004; Ghazy et al, 2003, 2004 e 2006).

Na figura 3 diagrama-se as etapas da flotação biossortiva assim com alguns dos principais mecanismos que poderiam estar presentes no processo.

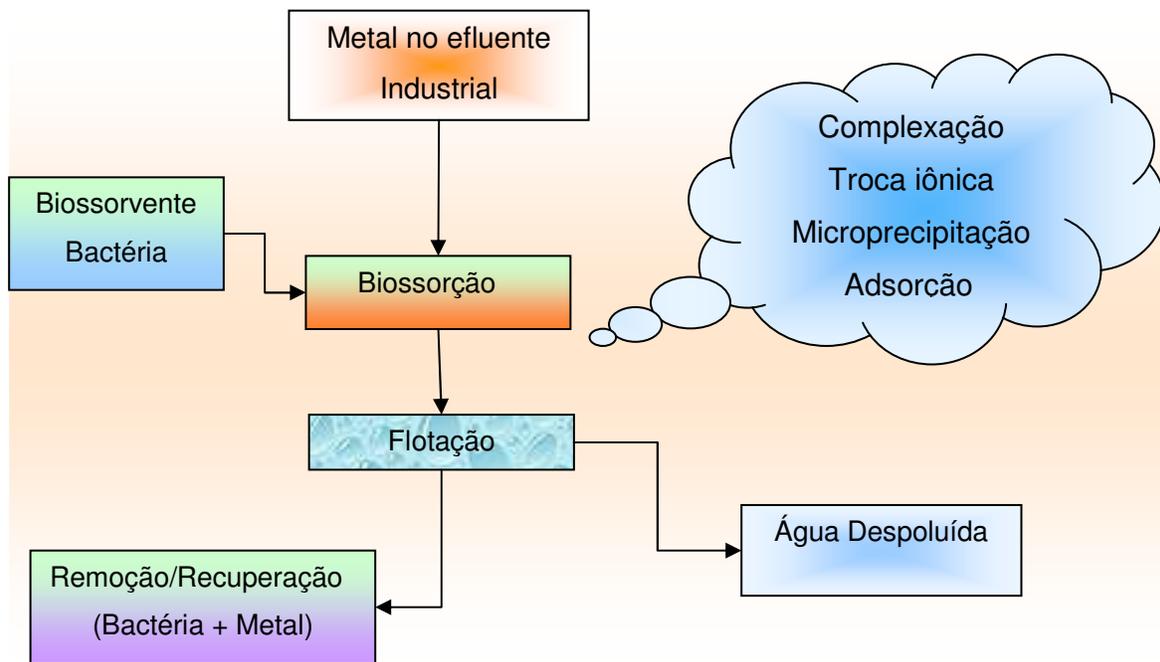


Figura 2 Flotação Biossortiva

3.5. BIOSSORÇÃO

Esta nova tecnologia é baseada em um potencial biossorvente, como é um produto biológico – biomassa (algas marinhas, fungos, leveduras, bactérias e co-produtos de outras operações industriais) a qual apresentara características de ligação específicas por um ou vários metais pesados fazendo uma separação passiva não dependente do metabolismo, biomassa empregada inativa (morta) (Volesky, 2003; Volesky, 2001; Veglio et al, 1997; Wase, 1997). A biomassa será definida como uma substância química complexa que possui diferentes classes de grupos quimicamente ativos apresentando tendência para atuar na ligação de outras substâncias químicas e/ou íons em meio aquoso.

Os principais mecanismos responsáveis pela biossorção implicam interações iônicas e formação de complexos, entre os cátions metálicos e os ligandos presentes na estrutura da biomassa. O conhecimento da estrutura química dos biossorventes é essencial para modelar e prever seu desempenho na ligação de metais nos sistemas de purificação dos efluentes líquidos. A parede celular da biomassa microbiana é composta principalmente de polissacarídeos, proteínas e lipídeos, oferecendo de forma particular abundantes grupos funcionais, os quais apresentam a característica de ligação dos metais, sejam como carboxilas, hidroxilas, sulfeto, fosfato e grupos amino (Madigan, 1997) os quais são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Principais grupos ionizáveis nos componentes macromoleculares biológicos susceptíveis de participar na ligação de metais pesados (Volesky, 2003).

Grupo Químico	Classificação HSAB	pK _a	Átomo Ligante	Localização
Hidroxila	Duro	9,5 – 13	O	Polissacarídeos, Ácidos urônicos, Aminoácidos.
Carbonila	Duro		O	Peptídeos
Carboxila	Duro	1,4 – 4,7	O	Ácido urônico, Aminoácidos.
Sulfidril	Macio	8,3 – 10,8		Aminoácidos
Sulfonato	Duro	1,3	O	Polissacarídeos sulfatados
Amina	Intermédio	8 – 11	N	Quitosana, aminoácidos
Amina secundária	Intermédio	13	N	Peptideoglicana
Amida	Intermédio	--	N	Aminoácidos
Fosfonato	Duro	0,9 – 2,1 6,1 – 6,8	O	Fosfolipídios
Fosfodiéster	Duro	1,5	O	Ácido teicoico, Polissacarídeos, lipopolissacarídeos.

A seletividade e eficiência de algumas biomassas em concentrar e imobilizar alguns metais, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons, depende de fatores como:

- Tipo de Biomassa
- A Natureza do Efluente
- Tipo de Preparação e Tratamento da Biomassa
- As Propriedades Físicas e Químicas do Processo
- Presença de Outros Íons na Solução

3.5.1. CLASSES DE BIOMASSA – BIOSORVENTES

Se tem diversos tipos de biomassas; sejam como a floresta, plâncton, algas, peixes, co-produtos industriais e todos os seres vivos, incluindo animais e de fato os humanos são biomassas (Gupta, 2000, Babel et al, 2003). A utilidade de determinadas classes de biomassas, renováveis, para aplicações não comuns se tornam, mas estudadas pelo homem (Sekhar et al, 1998; Godlewska, 2006). As características mais procuradas nos biossorventes são: capacidade, seletividade, que sejam regeneráveis, compatibilidade e baixo custo.

Raramente um biossorvente será ótimo em todos estes aspectos. No entanto a identificação dos sítios de ligação nos biossorventes eficientes será útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes através de processos químicos ou biológicos (Volesky, 2003). As pesquisas recentes apontaram que as seguintes biomassas encontram-se dentro das principais:

- I. **Biossorção por algas**, sendo as principais da água de mar (algas vermelhas e as marrons) e as de água doce (algas verdes e as diatomas). Além de serem facilmente disponíveis, se apresentam três vantagens no seu uso como biossorvente: possuem grandes quantidades de biopolímeros que podem ligar metais; encontram-se melhor definidas, porém oferecem uma qualidade constante; apresentam um maior tamanho de tal forma que elas não requerem tratamentos complicados de granulação. A Biossorção em algas tem sido atribuída principalmente para sua parede celular onde atração eletrostática e complexação desempenham um papel importante (Romera et al, 2007; Schmitt et al, 2001). No entanto é importante conhecer as características das paredes celulares dos diversos grupos das algas para escolher a espécie, mas promissora para os estudos de Biossorção.

- II. **Biossorção por fungos**, os fungos são biomassas facilmente disponíveis como co-produtos industriais (Khatabb et al, 2007; Wang et al, 2006). De forma semelhante para as algas e bactérias, a parede celular é o sítio principal de deposição dos íons metálicos nos fungos

(Bishnoi et al, 2005). Os polissacarídeos constituem aproximadamente 90% da parede celular do fungo.

III. **Biossorção por bactérias**, esta poderá ser obtida como co-produto das indústrias de fermentação o qual faz desta uma biomassa sem custo, mas geralmente contem alguns resíduos químicos que poderiam afetar a capacidade de ligação da biomassa (Volesky, 2001; Chowdhury et al, 2005). Por outro lado se tem isolado e cultivado bactérias de solos, água, lodos ativados; apresentando também uma elevada seletividade sem apresentar um custo elevado na sua obtenção (Srivastava et al, 2005). Dentro dos mecanismos de biossorção presentes, a microprecipitação é um fenômeno comum na ligação do metal pela bactéria, devido à complexação das substancias extracelulares ou pelos ligantes “N” e “O” na parede celular. Apresenta-se também a atração eletrostática, a troca iônica devido aos grupos na parede celular. As bactérias Gram positivas apresentam uma maior capacidade de ligação dos metais, comparadas com as Gram negativas (devido aos componentes da suas paredes celulares). A parede celular de uma bactéria Gram positiva caracteriza-se por ter uma espessura de camada entre 20-30nm (≈ 25 moléculas de peptidoglicana, no interior da qual, os ácidos teicoicos e teicuronicos se encontram presentes) (Remacle, 1990). A peptidoglicana é um polímero linear de ácido glucosamino e muramico alternados, trazendo consigo grupos carboxilas e alguns grupos funcionais adicionais, no termino dos aminoácidos. O ácido teicoico é constituído de fosfodiésteres; e o ácido teicuronico caracteriza-se por apresentar grupos carboxila ambos dos quais contribuem para a carga negativa da biomassa permitindo a troca iônica.

3.5.2. *Rhodococcus opacus*

O *Rhodococcus opacus* é uma espécie microbiana pertencente à ao gênero *Rhodococcus* (Gürtler et al, 2004; Bell et al, 1998), os quais são actinomicetes não esporulados (Alvarez et al, 2004). O *Rhodococcus opacus* é uma bactéria gram-positiva, unicelular e filamentosa que pode ser isolada dos solos, das usinas de tratamento de água e das usinas de tratamento de lodo ativado (Stratton et al, 2002).

Estudos têm demonstrado que o *Rhodococcus opacus* é capaz de transformar diversos hidrocarbonetos dentro de reservas de lipídeos, seja como triacilglicerol (Yamashita et al, 2007; Lang et al, 1998). 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.

Outro fator interessante do *Rhodococcus*, actinomicetes, é sua ocorrência dominante em meios áridos, esses microorganismos contribuem acima de um 50% da população microbial total nos solos desérticos (Alvarez et al, 2004).

Uma das características mais importantes é a capacidade de degradar, uma variedade de poluentes, sejam como hidrocarbonetos, herbicidas e outros compostos xenobióticos (Yamashita et al, 2007; Lang et al, 1998). Devido a essas propriedades, vários reportes têm considerado o potencial da bactéria para bioremediação de meios contaminados. O *Rhodococcus opacus* possui na sua parede celular, diversos componentes tais como polissacarídeos, aminoácidos, lipídeos, ácidos teicóicos e ácidos micólicos; a figura 4 apresenta a estrutura química dos ácidos micólicos presentes na parede celular do *Rhodococcus opacus* (Gürtler et al, 2004). As macromoléculas presentes na parede celular, na sua vez apresentam diversos grupos funcionais: fosfatos, sulfatos, aminas, carboxilas e hidroxilas conferindo um caráter anfótero à superfície celular (Voss et al, 2001).

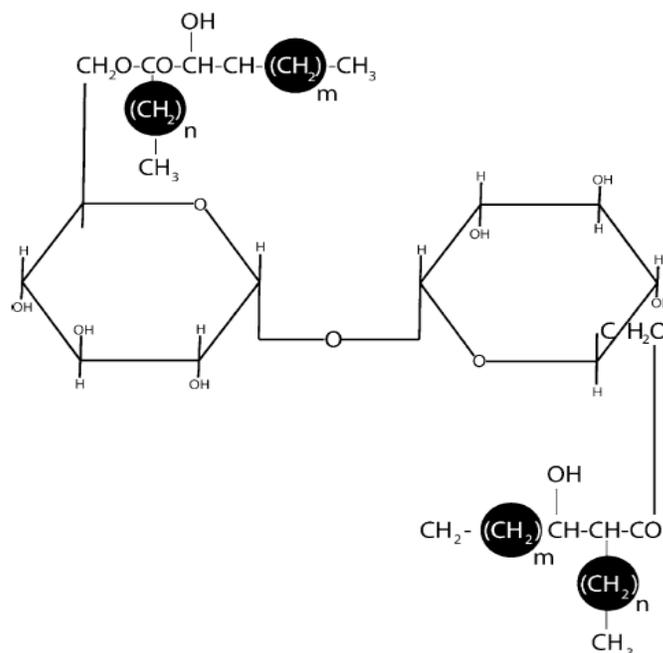


Figura 4. Estrutura química do ácido micólico (Gürtler et al, 2004).

Esta característica torna esta espécie microbiana como um potencial biossorvente, além de conferir propriedades de coletor, biosurfatante, em sistemas de flotação. O *Rhodococcus opacus* produz lipídeos de superfície ativa, glicolipídeos, conhecidos também como biosurfatantes os quais apresentam uma diversidade de aplicações industriais. O problema é que a maioria dos glicolipídeos produzidos não se encontra no meio de cultura líquido, senão eles permanecem aderidos para a parede celular. Esses biosurfatantes têm sido aplicados: na bioremediação ambiental dos solos, na indústria do petróleo, na medicina e em cosméticos (Lang et al, 1998).

3.5.3. MECANISMOS DE BIOSSORÇÃO DO METAL

O entendimento dos mecanismos pelos quais os microorganismos adsorvem metais é importante para o desenvolvimento do processo de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas.

A Biossorção de metais não é baseada num único mecanismo senão em mecanismos complexos, porém consiste de vários mecanismos que diferem quantitativamente ou qualitativamente de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento (Hanif et al, 2007; Volesky 1995). Dentro dos principais mecanismos temos:

- **Complexação** se da pela combinação de um cátion (íon metálico) com outro ligando que não seja a água, recebendo o nome de complexo (Tipping, 2002; Volesky, 2003; Veglio et al, 1997). Os complexos podem dividir-se em complexos de esfera externa e complexos de esfera interna. Os complexos de esfera externa são formados quando os ligandos são localizados na esfera de coordenação externa, não formando ligações diretas com o íon metálico e são mantidas por forças de atração eletrostática e ligação de hidrogênio, relativamente fracas. Os complexos de esfera interna implicam o deslocamento de uma ou mais moléculas de água da esfera de coordenação interna, uma ligação direta do metal – ligando, se formando pelo compartilhamento dos pares eletrônicos livres dos ligandos entre o metal e o ligando. Alguns autores referem-se para os complexos de esfera externa como um par iônico reservando o termo complexo só para os complexos de esfera interna. A remoção do metal da solução toma lugar através da formação de

complexos na superfície celular após a interação entre a espécie metálica e os grupos ativos.

- **Coordenação** Segundo Tipping (2002) é o processo de completar a camada eletrônica externa mediante a interação com moléculas ou íons que contenham pares livres de elétrons (ligandos); como resultado o átomo metálico aceita um par de elétrons de cada átomo de coordenação, devido a que os cátions em solução aquosa não são entidades independentes (Volesky, 2003). Na maioria dos casos os ligandos são moléculas de água.
- **Quelação de metais** ao igual que os complexos, apresentam-se ligandos conhecidos como quelatos os quais possuem mais do que um grupo de ligação o qual poderia formar ligações com os íons metálicos (Tipping, 2002). A dentação é o numero de possíveis ligações dentro do complexo. Assim quando um átomo doador simples toma parte, o ligando chama-se monodentado, quando dos átomos estão implicados o ligando é bidentado e assim na frente. Os quelatos são complexos metálicos nos quais se tem um composto orgânico ligado para o metal pelo menos por dois sítios disponíveis. Nem sempre todos os complexos metálicos são quelatos.
- **Troca iônica** será o intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas que perdem ou ganham elétrons. Já que a biomassa libera prótons ou íons leves como Na^+ , Ca^{2+} , e/ou Mg^{2+} ; fazendo a troca por os íons metálicos pesados que se encontram em solução aquosa, mantendo um equilíbrio (Davis et al, 2003; Tsezos et al, 1981).
- **Adsorção** é um processo pelas quais as moléculas aderem-se para superfícies sólidas. A atração baseia-se geralmente nas cargas eletrostáticas. A adsorção implica um fenômeno de superfície, por conseguinte a captação será baseada nas ligações físicas (forças eletrostáticas) ou nas ligações químicas (Volesky, 2003; Richard, 1996).

- I. Adsorção física ou fisissorção (forças de Van Der Waals) as forças que fazem a atração das moléculas para a superfície do sólido são fracas e não específicas; A energia de ativação para adsorção física não é mais do que 1kcal.mol^{-1} (Veglio et al, 1997; Kuyucak et al, 1988).
- II. Adsorção química ou quemissorção é específica e implica forças maiores do que a adsorção física (energias semelhantes ou maiores que 10kcal.mol^{-1}); Sendo o trabalho pioneiro de Langmuir que explica que as moléculas adsorvidas são mantidas à superfície pelas forças de valencia sendo semelhantes aquelas que acontecem entre os átomos e moléculas. Exemplos da quemissorção seriam a quelação e complexação do metal.

- **Microprecipitação inorgânica** acontece quando a solubilidade do adsorvato atinge ao limite, apresentando-se uma variação nas condições do meio próximo da superfície do biossorvente (biomassa) gerando variação do pH o qual leva à precipitação das espécies metálicas (Holan et al, 1993; Veglio et al, 1997; Scott et al, 1990). Sendo conseqüência da interação química entre o metal e a superfície celular.

A complexidade da estrutura dos microorganismos sugere que existem também, muitos caminhos para que o metal seja capturado pela célula. Por conseguinte os mecanismos de biossorção são diversos sendo estes classificados por diferentes critérios. Segundo Veglio et al (1997) os mecanismos dos microorganismos são vários e em alguns casos não bem compreendidos, mais poderiam ser classificados segundo diferentes critérios; Segundo sua dependência no metabolismo celular (dependente e não dependente), figura 5 e de acordo com a localização do metal removido da solução aquosa, figura 6.

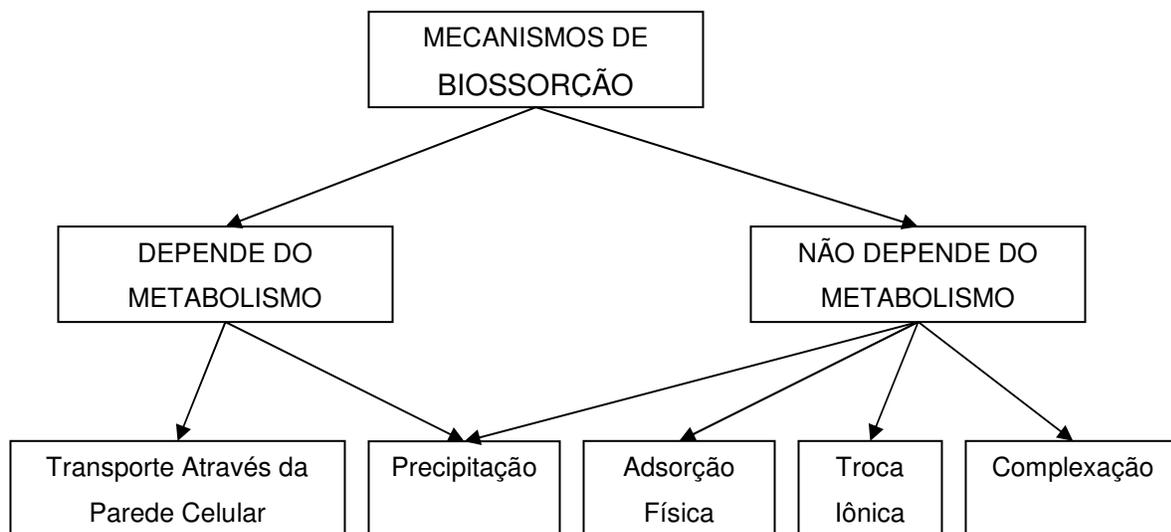


Figura 5. Mecanismos de Bioissorção dependendo do Metabolismo (Veglio et al, 1997).

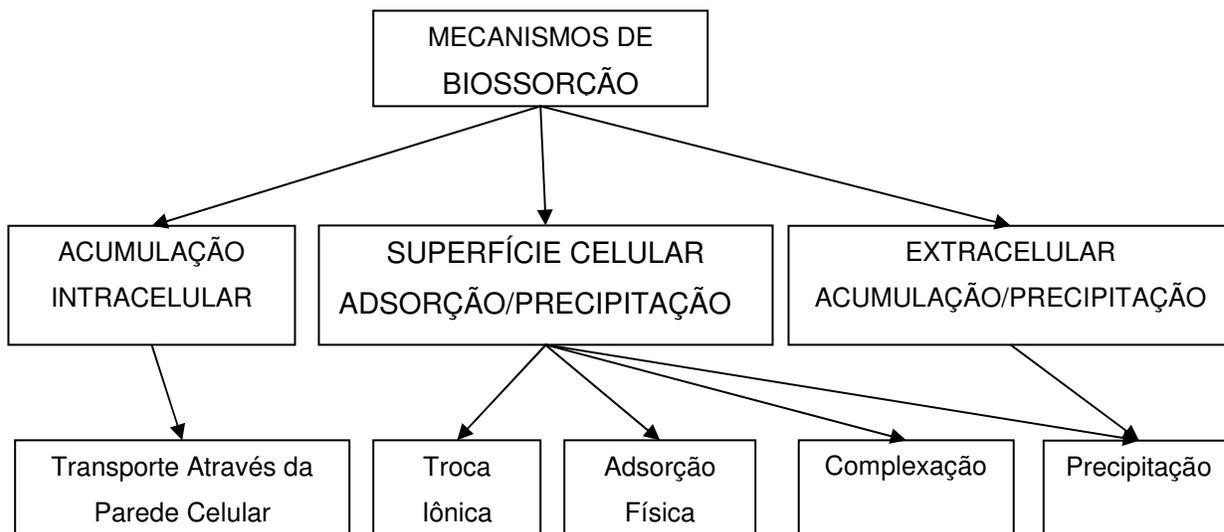


Figura 6. Mecanismos de Bioissorção segundo a Localização (Veglio et al, 1997).

3.5.4. VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A BIOSORÇÃO

- I. **pH:** Esta variável é de grande importância para a bioissorção, considerando também a especiação das espécies metálicas em solução aquosa, sejam cátions ou ânions (López et al, 2000; Hanif et al, 2007). Não obstante o pH ótimo para a bioissorção de um anion é

contrária para a biossorção de um cátion. Enquanto a biossorção dos cátions é favorecida a $\text{pH} > 4,5$; a biossorção dos ânions é favorecida na faixa de $\text{pH} 1,5 - 4$. Apresentam-se três formas em que o pH influencia a biossorção do metal:

- a) O estado dos sítios quimicamente ativos encontra-se mudando pelo pH da solução; quando os grupos de ligação do metal são debilmente ácidos ou básicos a acessibilidade dos sítios livres é dependente do pH . Sendo o pK_a um dos parâmetros mais importante na determinação do pH ótimo para a carga dos sítios de ligação (Volesky, 2003).
- b) Os valores de pH extremos, os quais se empregam para a regeneração do biossorvente (desorção) podendo danificar a estrutura do material biossorvente (Kuyucak et al, 1989).
- c) A especiação dos metais em solução aquosa é dependente do pH , já que os metais em soluções aquosas acontecem como íons hidrolisados ou aquocomplexos (ânions ou cátions) (Baes et al, 1976; Stumm et al, 1996).

II. **TEMPERATURA:** Depende no calor de adsorção (variação da entalpia). A constante de equilíbrio termodinâmica será descrita como a equação (1):

$$K_{\text{int}} = \exp\left(\frac{-\Delta H^0 + T \Delta S^0}{RT}\right) \quad (1)$$

Adsorção Física o calor será $\Delta H^0 < 0$ é exotérmica e desenvolve-se melhor a temperaturas menores. Adsorção Química $\Delta H^0 > 0$ é endotérmica e favorecida a temperaturas elevadas (Akzu, 2002).

A biomassa microbiana geralmente apresenta mais do que um tipo de sítios à ligação do metal. O efeito da temperatura em cada um dos sítios contribui para a captação total do metal (Weppen et al, 1995).

III. **FORÇA IÔNICA:** Existem interações íon – íon que acontecem com todos os eletrólitos presentes dentro da solução, particularmente quando sua concentração incrementa. Essas interações íon – íon afetam, maiormente as propriedades da solução (Leja, 1982). O modelo apresentado por Debye e Hückel escolhe um íon como referencia o

qual substitui as moléculas do solvente por um meio contínuo de constante dielétrica ϵ , permanecendo os íons com um excesso de densidade de carga ρ_r numa distancia r . Uma simplificação importante tem-se tornado uma parte básica da aproximação experimental para explicar o equilíbrio. O uso de um meio iônico constante, tipicamente um sal como NaCl ou NaClO₄, o qual não participa fortemente dentro das reações ácido - base ou na formação de complexos (Hayes et al, 1987). Este é acrescentado para a solução numa concentração (0,5 – 5M) muito maior que os íons de interesse. Assim quando as reações ácido – base e/ou de formação de complexos mudam a concentração das espécies menores a concentração elevada do eletrólito de fundo fixa a concentração total dos íons essencialmente constante (e por conseguinte a força iônica). A força iônica é expressa segundo a equação (2).

$$I = \frac{1}{2} \sum_I c_i z_i^2 \quad (2)$$

A força iônica (I) é definida como a metade da soma da concentração de cada íon (C_i) presente na solução multiplicada pelo quadrado da carga (Z_i), sendo só os íons para os quais os coeficientes de atividade estão sendo calculados. O fato que este Z_i elevado ao quadrado significa que todos os termos, para íons positivos ou negativos, são positivos, e mais do que isso os íons de carga elevada contam mais do que os íons de menor carga. Por exemplo, a força iônica para “C” molar de NaCl é obtida mediante a equação (4):

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Na^+} \times \gamma_{Cl^-})^{1/2} \quad (3)$$

$$I = \frac{1}{2} ([Na^+] + [Cl^-]) = c \quad (4)$$

A influencia da força iônica na biossorção não tem sido estabelecida até que Schiewer et al, 1997 demonstrou, que um incremento na força iônica reduz a biossorção dos cátions metálicos como resultado do incremento de íons de carga eletrostática semelhante tornando-se uma competição pelos sítios de ligação no biossorvente.

3.5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No processo de adsorção consideram-se uma fase sólida (biossorvente) e uma fase líquida (solvente, comumente água) contendo uma espécie dissolvida sendo adsorvida (adsorvato, íon metálico). Devido à elevada afinidade do biossorvente pelo adsorvato, o adsorvato é atraído dentro do sólido e ligado por diferentes mecanismos. Uma vez obtido o equilíbrio, o sistema de biossorção permanece teoricamente em estado estável, com certa quantidade de espécies metálicas seqüestradas, ligadas e imobilizadas na fase sólida, enquanto que a outra porção do metal se encontra dissolvida em solução aquosa (concentração final ou de equilíbrio, C_{eq}) (Ramírez, 2005; Veglio, 1997; Volesky, 2003). A qualidade do biossorvente é avaliada em torno de quanto adsorvato pode atrair e reter na forma imobilizada. Para esse objetivo é habitual determinar a captação do metal (q) pelo biossorvente, como a quantidade de adsorvato ligado por unidade da fase sólida (peso, volume).

$$q = \frac{V(C_i - C_{eq})}{M} \quad (5)$$

Onde q é a captação do metal (mg de metal/ g de biossorvente), V é o volume da solução, C_i e C_{eq} é a concentração inicial da espécie metálica em solução e no equilíbrio respectivamente e M será a massa do biossorvente.

Desde que os processos de adsorção se tornam exotérmicos e quando o desempenho da adsorção varia com a temperatura, é uma exigência básica que estes processos sejam realizados a temperatura constante. As isotermas de adsorção são diagramadas pela captação (q) em função da concentração de equilíbrio final de adsorvato que permanece em solução aquosa (C_{eq}). Esta relação se expressa em mudanças ligeiramente diferentes. A biossorção não é precisamente uma reação fortemente exotérmica como outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para as aplicações da biossorção é curta, entre (10-70°C). Algumas formas das isotermas de adsorção, segundo sua curvatura são apresentadas na figura 7.

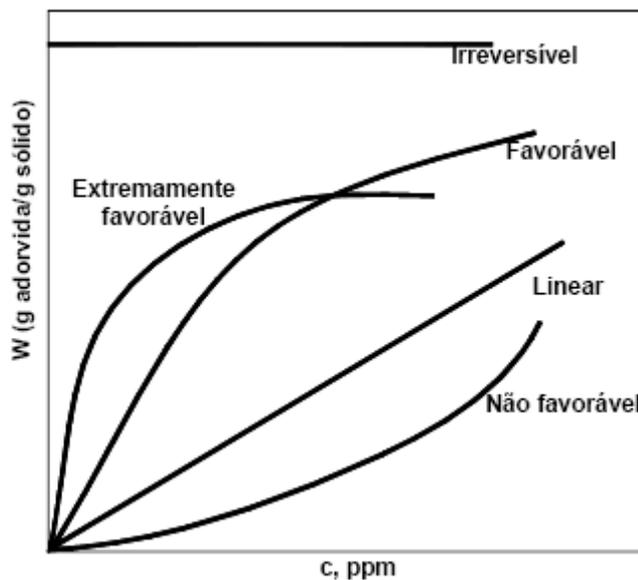


Figura 7. Classificação das Isotermas baseado na curvatura (Dornellas et al, 2000).

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. As isotermas derivadas teoricamente ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. Dentro das principais classes de isotermas de adsorção temos:

- I. **Isoterma de Langmuir** é uma função hiperbólica e será expressa mediante a equação (6).

$$q = q_{\max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (6)$$

Onde, q_{\max} é captação máxima do adsorvato sobre determinadas condições e b é coeficiente relacionado à afinidade entre o bioissorvente e adsorvato. A constante de Langmuir $b = 1/k$; representa o inverso da afinidade, também é relacionada com a energia de adsorção através da equação de Arrhenius. A maior “ b ” e menor “ k ”, maior afinidade do bioissorvente pelo adsorvato. Então q_{\max} será interpretado como o número total de sítios de ligação que são disponíveis para a bioissorção e “ q ” é o número de sítios de ligação que são de fato ocupados pelo adsorvato na concentração C_{eq} . A isoterma de Langmuir (1918) considera a adsorção como um

fenômeno químico. Esta foi empregada no começo na adsorção de gases em superfícies sólidas. O modelo de Langmuir assume:

- a) Um número de sítios de adsorção fixa; no equilíbrio, a uma dada temperatura e pressão de gás a fração dos sítios “ θ ” é ocupada pelas moléculas adsorvidas, e a fração livre $1 - \theta$.
- b) Todos os sítios de adsorção são uniformes (calor de adsorção constante).
- c) Só utiliza-se um adsorvato.
- d) Uma molécula de adsorvato reage com um sitio ativo.
- e) Não acontece interação entre as espécies adsorvidas.

Por conseguinte uma reação de adsorção será expressa mediante a seguinte reação química:



B : Indica os sítios livres presentes no adsorvente

M : Adsorbato em solução (metal)

BM : Indica a ligação de adsorbato no adsorvente

A constante de equilíbrio de adsorção é definida da lei de conservação de massa mediante a equação (7).

$$k = \frac{[BM]}{[B] \times [M]} \quad (7)$$

Esta representa a afinidade do adsorvato pelo sitio de ligação. Segundo a lei de conservação de massa dos sítios de ligação, a capacidade de ligação total (B^t) e será expressa com segue:

$$[B^t] = [B] + [BM] \quad (8)$$

Pela combinação das equações (7) e (8) obtemos a equação (9).

$$[BM] = \frac{[B^t] \times k [M]}{1 + k [M]} \quad (9)$$

[BM] representa a captação do adsorvato “q” como temos na equação (10).

$$q = \frac{[B^t] \times k \times [C]}{1 + k \times [C]} \quad (10)$$

Sendo uma das formas convencionais da equação de Langmuir. Onde “k” representa a afinidade do adsorvato “M” pelo sítio “B”. Langmuir assume que as forças são aplicadas por átomos de superfícies quimicamente não saturadas (número total de sítios de ligação) não se estendem mais do que ao diâmetro de uma molécula adsorvida e, por conseguinte a adsorção é restrita para uma monocamada (Langmuir, 1916).

- II. **Isoterma de Freundlich** é uma função exponencial e será expressa mediante a equação (11).

$$q = k \times C_f^{(1/n)} \quad (11)$$

Onde K: Indicador da capacidade de adsorção (distribuição dos sítios ativos) e n: Indicador da intensidade de adsorção. Não indica uma capacidade de captação finita do bioissorvente, por conseguinte será só aplicada para faixas de concentração mínimas para intermédias (C_{eq} ou C_f). A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (Freundlich, 1907). A isoterma de Freundlich será facilmente linearizada pelo ploteio na forma log - log. Particularmente é mais adequada para adsorção em meios aquosos. Onde q e C_{eq} apresentam significados semelhantes aos da isoterma de Langmuir. A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Zeldovich em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

- III. **Isoterma de Dubinin – Radushkevich:** Esta isoterma avalia a natureza de sorção, é mais geral do que a isoterma de Langmuir, já que esta não assume uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante. Dubinin em 1960 e Radushkevich em 1949 têm reportado que a curva característica de adsorção esta relacionada à estrutura porosa do bioissorvente (Dubinin, 1965). A equação (12) representa a isoterma de Dubinin – Radushkevich e a equação (13) representa o potencial de Polanyi:

$$\ln q_e = \ln X_{\max} - \beta F^2 \quad (12)$$

$$F = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

q_e : Captação no equilíbrio mol.g⁻¹

X_{\max} : Capacidade de adsorção máxima do biossorvente (mol.g⁻¹)

β : Constante relacionado à energia de sorção mol².KJ⁻²

F: Potencial de Polanyi (J.mol⁻¹)

R: Constante dos gases; 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T: Temperatura absoluta

Os valores da energia de adsorção (KJ/mol) serão relacionados para β pelo uso da equação (14) (Hobson et al, 1969):

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

Onde E_s : é a energia livre meia de adsorção, é definida como a variação de energia livre quando um mol de um íon será transferido do infinito, dentro da solução, para a superfície do sólido.

Sendo esta energia relacionada com o fenômeno de adsorção que acontece no sistema biossorvente – adsorvato (Wang et al, 2007).

Se $E_s < 8$ KJ.mol⁻¹ adsorção é de natureza física

Se 8 KJ.mol⁻¹ $< E_s < 16$ KJ.mol⁻¹ adsorção se da por troca iônica

Se 16 KJ.mol⁻¹ $< E_s$ adsorção é de natureza química

IV. **Isoterma de Temkin:** Temkin e Pyzkev consideraram os efeitos de interações indiretas adsorvato/adsorvato sobre as isotermas de adsorção (Assumindo que a queda no calor de adsorção é linear devido à cobertura da camada pelas interações adsorvato/adsorvato e não logarítmica, como implicado na isoterma de Freundlich) (Aharoni et al, 1977); a equação (15) representa a isoterma de Temkin.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (15)$$

Onde:

q_e : Captação no equilíbrio (mg.g⁻¹)

C_{eq} : Concentração no equilíbrio (mg.L⁻¹)

T: Temperatura absoluta K

R: Constante dos gases; $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

A: Constante da isoterma de Temkin L.mg^{-1}

b: Constante relacionada para o calor de biossorção (J.g.mol^{-2})

Se “b” incrementa com o incremento da temperatura, isso indica uma adsorção endotérmica, e se for o contrario “b” diminui com o incremento da temperatura isso é indicativo de uma adsorção exotérmica (Vijayaraghavan et al, 2006).

- V. **Isoterma de Redlich-Peterson:** Esta isoterma incorpora os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich (Jossens et al, 1999) dentro de uma equação simples (Redlich et al, 1959), sendo semelhante com a equação de Sips, e apresenta uma equação geral como segue:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (16)$$

Onde:

K_{RP} : Constante de Redlich-Peterson (L.g^{-1})

a_{RP} : Constante de Redlich-Peterson (L.mg^{-1})

β_{RP} : expoente do modelo de Redlich-Peterson

C_e : Concentração no equilíbrio (mg.L^{-1})

O valor do expoente encontra-se na faixa de 0 a 1 e apresenta um comportamento limite (Choy et al, 1999);

- a) Quando $\beta = 1$, resulta a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e} \quad (17)$$

- b) Quando $\beta = 0$, resulta a equação da lei de Henry.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP}} \quad (18)$$

- VI. **Isoterma de Sips (Langmuir E Freundlich):** Langmuir também considerou o caso de que uma molécula ocupa dois sítios de ligação (Ho et al, 2001). Nesses casos uma equação derivada da isoterma

original de Langmuir será determinada assumindo que as taxas de adsorção e desorção são proporcionais para $(1 - \theta)^2$ e θ^2 respectivamente, onde θ é a cobertura parcial da superfície. Por conseguinte a equação da taxa se torna:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a C(1 - \theta)^2 - K_d \theta^2 \quad (19)$$

Assumindo o equilíbrio, nós obtemos a equação (20).

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{ns}}{1 + a_s C_e^{ns}} \quad (20)$$

Ou na forma Langmuir – Freundlich (Sips, 1948):

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}} \quad (21)$$

Onde:

K_{LF} : Constante de Langmuir – Freundlich ($L \cdot g^{-1}$)

a_{LF} : Coeficiente de afinidade

n_{LF} : Coeficiente de heterogeneidade da superfície do biossorvente

C_e : Concentração no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$)

O nome deriva do comportamento limite da equação. A concentrações de adsorvato (íon metálico) mínimas esta equação se reduz para a isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry (Vijayaraghavan et al, 2006). A concentrações de adsorvato elevadas prediz uma capacidade de adsorção de monocamada característico da isoterma de Langmuir (Ho et al, 2001).

- VII. **Outras Isotermas de Adsorção:** Dentro das mais conhecidas temos a isoterma de Khan, Radke-Prausnitz, Toth, etc. Estas equações das isotermas se tornam modelos matemáticos os quais são capazes de seguir dados experimentais, capazes de descrever a relação captação (q) em função da C_{eq} . O problema na biossorção é que não se tem informação específica dos mecanismos de adsorção implicados. É preciso perceber que estas relações basicamente não refletem os princípios físicos – químicos fundamentais do processo de adsorção; fazendo com que nenhum desses modelos ofereça um

indício dos mecanismos de adsorção; também não são sensíveis para as variáveis do processo (pH, força iônica, etc).

3.5.6. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

As reações de adsorção e desorção são conhecidas pela sua importância na maioria de sistemas heterogêneos e foram pesquisadas recentemente em muitos casos (Panczik et al, 2002; Ceyrolles et al, 2002). A adsorção e desorção são processos dependentes do tempo (Azizian, 2004). É preciso conhecer a taxa de adsorção para projetar e avaliar o adsorvente. Também a taxa de desorção é importante no planejamento e regeneração do adsorvente (Rudzinski et al, 2001). Assim é de interesse reconhecer a cinética de adsorção e desorção e determinar seus coeficientes fenomenológicos, caracterizando o transporte do adsorvato dentro dos biossorventes (Ho et al, 2000).

Para compreender propriamente um processo de adsorção e desorção, nós precisarmos conhecer dois ingredientes básicos: Equilíbrio e Cinética. Observando os processos de adsorção/desorção, os dados termodinâmicos, só proporcionam informação em torno do estado final do sistema, mas a cinética conduz com as variações nas propriedades químicas no tempo e coloca-se especialmente com a variação das taxas (Smith, 1981; Smith et al, 1987; Ruthven et al, 2000). O crescimento da cinética de adsorção é de interesse para a química de superfície, já que nos proporciona compreensão dos mecanismos de adsorção/desorção para problemas mais práticos como catalise, corrosão e remoção de elementos poluentes de soluções (Azizian, 2004). Vários modelos cinéticos têm sido sugeridos para adsorção, os mais simples, como o de adsorção de Langmuir (Vinokurov et al, 2002). Lagergren sugeriu a equação da taxa para adsorção de solutos de uma solução aquosa. A equação da taxa do modelo de pseudo-primeira ordem (Ajmal et al, 2000) é definida pela equação (22).

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q) \quad (22)$$

Integrando a equação 22 para as condições limites $t = 0$ até $t = t$ e $q = 0$ até $q = q$ obtemos a equação (23).

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -K_1 t \quad (23)$$

Onde “q” e “q_e” são os gramas de soluto adsorvido por grama de biossorvente, a qualquer tempo e no equilíbrio, respectivamente, e K₁ é a taxa constante de adsorção de primeira ordem. A equação de pseudo-primeira ordem foi amplamente utilizada para descrever a cinética de biossorção.

Outro modelo para o análise da cinética de adsorção é o modelo de pseudo-segunda ordem (Ho et al, 1999). A lei da taxa para esse sistema é expressa na equação (24).

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (24)$$

Integrando a equação (24) para as condições limites t = 0 até t = t e q = 0 até q = q obtemos a equação (25).

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (25)$$

Onde K₂ é a taxa constante do modelo de pseudo-segunda ordem de biossorção a equação (26) será rearranjada para obter uma forma linear.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e t} \quad (26)$$

Os dois modelos cinéticos para adsorção em solução aquosa, representados anteriormente foram derivados e utilizados na literatura sem qualquer suposição ou especialização das condições do processo. Neste caso nos desejamos derivar esses modelos cinéticos por um método geral e diferente. A vantagem deste método é que determina as condições para utilizar os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e também identificar o significado real dos coeficientes da taxa observada.

Considerar a adsorção e desorção do soluto A em solução:



Onde K_a e K_d são as taxas constantes de adsorção e desorção e “*” representa o sitio vazio. As taxas de adsorção e desorção são apresentadas nas equações (28) e (29).

$$\Gamma_a = K_a C(1 - \theta) \quad (28)$$

$$\Gamma_d = K_d \theta \quad (29)$$

Onde “θ” é a fração de cobertura (0 ≤ θ ≤ 1) e “C” é a concentração molar do soluto a qualquer tempo. A equação da taxa total será expressa mediante a equação (31).

$$\frac{d\theta}{dt} = \Gamma_a - \Gamma_d \quad (30)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a C(1-\theta) - K_d \theta \quad (31)$$

A adsorção de um soluto sobre a superfície de um bioissorvente, a concentração do soluto na solução diminui.

$$C = C_0 - \beta\theta \quad (32)$$

Onde “C₀” é a concentração molar inicial do soluto, “C” é a concentração molar a qualquer tempo, “θ” é a fração da cobertura da superfície e “β” será expressa mediante a equação (33).

$$\beta = \frac{m_c q_m}{M_w V} \quad (33)$$

Onde “m_c” é a massa (g) do bioissorvente, “q_m” é a máxima capacidade do bioissorvente, “M_w” é o peso molar do soluto (g.mol⁻¹), e V é o volume da solução (L). β poderia ser expressa como:

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\theta_e} \quad (34)$$

Onde “C_e” é a concentração molar no equilíbrio do soluto e “θ_e” é a fração da cobertura no equilíbrio. Substituindo a equação (32) dentro da equação (31) obtemos a equação (35).

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a (C_0 - \beta\theta)(1-\theta) - K_d \theta \quad (35)$$

A equação (35) é nossa equação geral, da qual nós submetermos ela a diferentes condições, para derivar os dois modelos cinéticos de adsorção.

I. DEDUÇÃO DO MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

Se a concentração inicial do soluto é muito maior comparado para βθ (i.e. C₀ >> βθ), então poderia ser desprezado o termo βθ na equação (35), por conseguinte temos:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a C_0 (1-\theta) - K_d \theta \quad (36)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a C_0 - (K_a C_0 + K_d) \theta \quad (37)$$

Nós vamos definir novas variáveis.

$$f = K_a C_0 \quad (38)$$

$$K_1 = K_a C_0 + K_d \quad (39)$$

Substituindo as equações (38) e (39) dentro da equação (37) nos obtemos a equação (40).

$$\frac{d\theta}{dt} = f - K_1\theta \quad (40)$$

Integrando a equação (40) obtemos a equação (42).

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{f - K_1\theta} = \int_0^t dt \quad (41)$$

$$\ln\left(1 - \frac{K_1\theta}{f}\right) = -K_1 t \quad (42)$$

Das equações (38) e (39) nós temos:

$$\frac{K_1}{f} = \frac{K_a C_0 + K_d}{K_a C_0} \quad (43)$$

Por definição a constante de equilíbrio é $K = (K_a / K_d)$ e reescrevemos a equação (43).

$$\frac{K_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad (44)$$

Nós conhecemos que no equilíbrio ($d\theta/dt = 0$), tal que a equação (37) no equilíbrio se torna:

$$\frac{1}{\theta_e} \cong \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad (45)$$

Para introduzir a equação (44) e (45) dentro da equação (42), nós obtemos a equação (46).

$$\ln\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -K_1 t \quad (46)$$

Nós conhecemos que:

$$\frac{\theta}{\theta_e} = \frac{q}{q_e} \quad (47)$$

E, por conseguinte a equação (46) se torna:

$$\ln\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = -K_1 t \quad (48)$$

Onde K_1 é observado como a taxa constante do modelo de pseudo-primeira ordem. Essa equação é a mesma da equação (23), a qual foi derivada por Lagergren com um método diferente. É interessante observar que a taxa constante k_1 na equação (23) ou (48) são a combinação das taxas constantes de adsorção e desorção e não a taxa constante de adsorção intrínseca a qual foi erradamente reportada na literatura. A equação demonstra que a taxa constante observada k_1 é uma função linear da concentração inicial do soluto e um ploteo de k_1 em função de C_0 dá uma linha reta com k_a e k_d como pente e intercepto, respectivamente. Por avaliar k_1 a diversas concentrações iniciais, poderíamos encontrar k_a e k_d , e por conseguinte a constante de equilíbrio ($K = k_a/k_d$). Os análises dos dados experimentais para este caso serão feitos depois.

II. DEDUÇÃO DO MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

Se a concentração inicial do soluto não foi tão elevada quanto o termo $\beta\theta$ na equação (35), então para derivar a lei da taxa deveria integrar-se a equação (35) diretamente. Rearranjando a equação (35) nos obtemos a equação (49).

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a \beta \theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{k} \right) K_a \theta + K_a C_0 \quad (49)$$

Ou

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \quad (50)$$

Onde:

$$a = K_a \beta \quad (51)$$

$$b = -\left(\beta + C_0 + \frac{1}{K} \right) K_a \quad (52)$$

$$f = K_a C_0 \quad (53)$$

Integrando a equação (50) obtemos a equação (55).

$$\int_0^{\theta} \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \quad (54)$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[\ln \left(\frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right) - \ln \left(\frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right) \right] = t \quad (55)$$

Por definição temos:

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \quad (56)$$

$$\gamma = b - \lambda \quad (57)$$

$$\xi = b + \lambda \quad (58)$$

$$\ln \left(\frac{\gamma}{\xi} \right) = \tau \quad (59)$$

Substituindo as equações anteriores dentro da equação (55) nos obtemos a equação (30).

$$\ln \left(\frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) - \tau = \lambda t \quad (60)$$

Por conseguinte:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \quad (61)$$

A equação (61) representa a variação da fração de cobertura da superfície (θ) com o tempo. Para justificar essa equação nós aplicamos as condições limites $t = 0$ e $t = \infty$ para a equação (61).

A $t = 0$ a equação (61) se torna:

$$\theta_0 = \frac{\xi e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\tau})} \quad (62)$$

Onde o numerador da equação (62) é zero, tal que $\theta_0 = 0$ a $t = 0$ a um $t \rightarrow \infty$ (o equilíbrio), a equação (61) torna-se:

$$\theta_e = -\frac{\xi}{2a} \quad (63)$$

Ou

$$\theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (64)$$

A qual é a isoterma de adsorção de Langmuir. A equação (61) será rearranjada para obter a equação (65).

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t} e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^{\tau})} \quad (65)$$

E empregando a equação (59) nos temos a equação (66).

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \quad (66)$$

Para valores pequenos de x , nos temos a seguinte aproximação matemática:

$$e^x \approx 1 + x \quad (67)$$

Substituindo $x = \lambda t$ e utilizando a aproximação anterior na equação (66), nos obtemos a equação (68).

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma (1 + \lambda t - 1)}{2a(\xi - \gamma - \gamma \lambda t)} \quad (68)$$

Ou

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma \lambda t}{2a(2\lambda - \gamma \lambda t)} \quad (69)$$

Nós conhecemos que a um $t = 0$ a fração de cobertura inicial é zero ($\theta_0 = 0$), o qual é compatível com a equação anterior. Substituindo a equação (63) dentro da equação (69) temos:

$$\theta \approx \frac{-\theta_e \gamma \lambda t}{(2\lambda - \gamma \lambda t)} \quad (70)$$

Rearranjando a equação (70) obtemos a equação (71).

$$\frac{1}{\theta} = \frac{-2}{\gamma \theta_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{\theta_e} \quad (71)$$

Ou

$$\frac{t}{\theta} = \frac{-2}{\gamma \theta_e} + \frac{t}{\theta_e} \quad (72)$$

Substituindo $\theta = q/q_m$ e $\theta_e = q_e/q_m$ nós obtemos:

$$\frac{t}{q} = \frac{-2}{\gamma q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (73)$$

Por definição k_2 é:

$$K_2 = -\frac{\gamma}{2q_e} \quad (74)$$

Substituímos a equação (74) dentro da equação (73):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (75)$$

A equação (75) é o modelo de pseudo-segunda ordem, o qual foi previamente derivado por outros e com um método diferente. k_2 é a taxa constante do modelo de pseudo-segunda ordem. A vantagem da derivação demonstrou que quando a concentração inicial do soluto não é tão elevada, tal que o processo de adsorção obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem. A equação (74) demonstra que a taxa constante do modelo de pseudo-segunda ordem é uma função complexa da concentração inicial do soluto (C_0).

III. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA (WEBER–MORRIS)

Embora os estudos cinéticos ajudem a identificar os processos de adsorção, a determinação, dos mecanismos de adsorção são muito importantes também para os propósitos de scale-up. Tomando em conta um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do adsorvato é caracterizada pela difusão de camada limite (transferência de massa externa) (Choy et al, 2004) ou pela difusão intrapartícula (transferência de massa através dos poros) (Cheung et al, 2007), ou pelos dois. É geralmente admitido que a dinâmica de adsorção consista de quatro estágios consecutivos:

- a) Transporte do adsorvato através do seio da solução, para um filme exterior em torno do bioissorvente.
- b) Difusão do adsorvato através da camada limite de filme líquido para sítios da superfície externa.
- c) Difusão do adsorvato da superfície externa dentro dos poros do bioissorvente.
- d) Adsorção do adsorvato nos sítios de superfície interna.

Todos esses estágios estarão implicados no controle da taxa de remoção do adsorvato. No entanto, dentro de um sistema

completamente agitado, o transporte de massa do seio da solução para a superfície é freqüentemente muito rápido, porém o transporte do adsorvato para o filme exterior, em torno do adsorvente é desprezado. Somado a isso, a adsorção do adsorvato, para sítios de superfície internos é freqüentemente muito rápida, assim esse estagio não é considerado para ser controlador da taxa no processo de adsorção. Por conseguinte, a taxa total de adsorção será controlada pelo segundo ou terceiro estágios ou mesmo por uma combinação dos dois.

Muitos estudos têm demonstrado que a difusão da camada limite (Gupta et al, 2001) é a taxa controladora em sistemas caracterizados por concentrações diluídas do adsorvato, mistura débil, e adsorventes de menor tamanho de partícula, enquanto a difusão intrapartícula (Oubagaranadin et al, 2007) controla a taxa de adsorção nos sistemas caracterizados por concentrações elevadas do adsorvato, mistura enérgica, e um adsorvente de maior tamanho de partícula.

Também tem sido observado que em muitos sistemas que a difusão de camada limite (transferência de massa externa) é dominante no começo da adsorção, durante a captação inicial do adsorvato, então a taxa de adsorção se torna gradualmente controlada pela difusão intrapartícula como a superfície externa do adsorvente se torna carregada com o adsorvato (Wang et al, 2007). O parâmetro da difusão intrapartícula, k_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$) é definido pela equação (76).

$$q = k_i t^{0,5} + c \quad (76)$$

Onde: q é a quantidade do adsorvato adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no tempo “ t ”, k_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$) e “ c ” o intercepto. Teoricamente, o diagrama de q em função de $t^{0,5}$ deveria demonstrar pelo menos quatro regiões que representam, a difusão da camada limite, seguida pela difusão intrapartícula em macro, meso e micro poros (Cheung et al, 2007). Essas quatro regiões são seguidas por uma linha horizontal representando o equilíbrio do sistema. De forma a determinar o estagio controlador da taxa na adsorção dos metais sobre os adsorventes, os dados experimentais

foram analisados pela equação de Boyd (Basha et al, 2007; Reichenberg, 1952):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (77)$$

Onde F é a função matemática, para diferentes tempos, t.

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (78)$$

Onde q_t e q_e são a captação do adsorvato (mg.g^{-1}) no tempo t e no equilíbrio, respectivamente. A equação de Boyd será arranjada para obter a equação (79).

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (79)$$

E os valores obtidos serão plotados em função do tempo. Os ploteos são lineares só no período inicial da adsorção e quando não passam através da origem, indicam que a transferência de massa externa é o processo limitante da taxa no começo da adsorção. A pendente calculada a partir do ploteo B_t versus tempo é usada para determinar o coeficiente de difusão efetivo D_i ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) da equação:

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (80)$$

Onde r é o raio do adsorvente assumindo que ele apresenta uma forma esférica. Segundo Singh et al, 2005 um valor de D_i na faixa de $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ é indicativo de que a difusão intrapartícula é o processo limitante da taxa.

3.6.CARGA ELÉTRICA DE SUPERFÍCIE

A interação dos sólidos com água gera uma carga de superfície, uma região de heterogeneidade elétrica na interface água / sólido como um resultado da interação das moléculas da água com a matriz (Dobiás et al, 1999). Porém o fenômeno elétrico num sistema bactéria / água é semelhante (Ohshima et al, 1998). A superfície celular bacteriana é uma superfície, maiormente dinâmica e responde fortemente às mudanças do meio através da adsorção de íons e compostos macromoleculares (Poortinga et al, 2002). As cepas bacterianas são classificadas em Gram-positivas e Gram-negativas e serão distinguidas pela coloração de Gram (Vasquez et al, 2005). A composição da parede celular de

uma bactéria Gram-positiva se diferencia consideravelmente de uma bactéria Gram-negativa. A parede celular de uma bactéria Gram-positiva consiste de uma camada rígida de uma espessura de 15 – 80nm de peptidoglicana no topo da membrana citoplasmática, que na sua vez é rica em fosfolipídios (Vander Wal et al, 1997); figura 8.

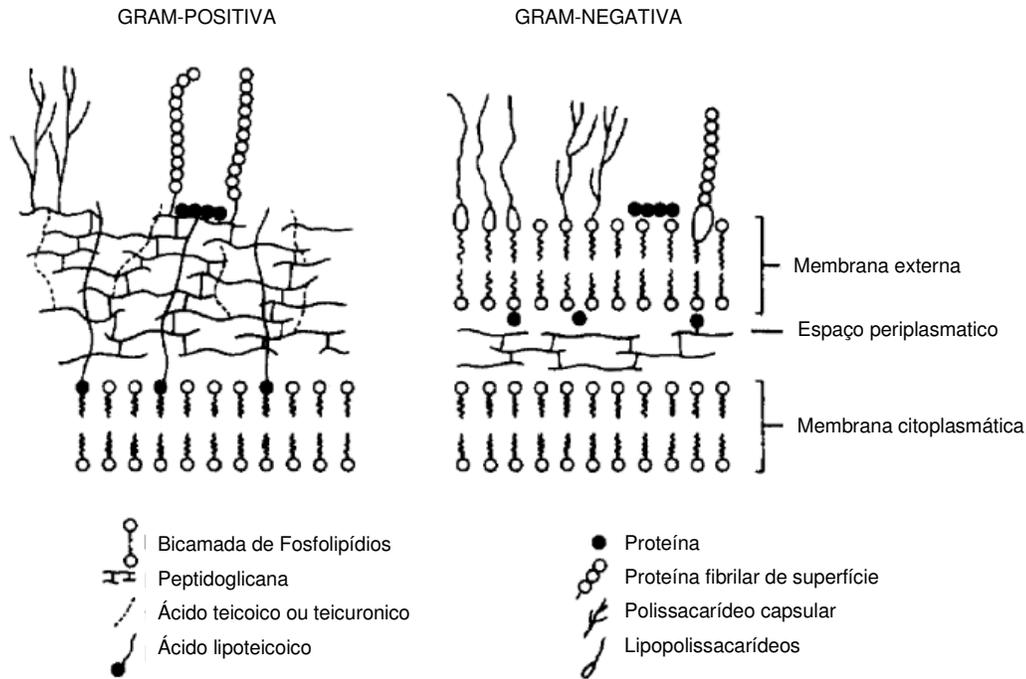


Figura 8 Parede celular das bactérias a) Gram-positivas e b) Gram-negativas (Poortinga et al, 2002).

Porém a parede celular bacteriana é estrutural e quimicamente mais complexa e heterogênea do que a superfície das partículas coloidais sintéticas; esta tem um impacto na adesão bacteriana para as superfícies (Yang et al, 1999). Por conseguinte a carga numa parede celular bacteriana se origina da dissociação ou protonação dos diversos grupos funcionais presentes na parede celular e consequentemente dependem no pH e a atividade dos eletrólitos em solução. Assim a dupla camada elétrica resulta na interface água/parede celular e na maioria dos casos desempenha um papel importante nos processos de adsorção (Hunter, 1981).

3.6.1. DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Como será observado, o estado elétrico da superfície depende da distribuição espacial das cargas livres (eletrônicas ou iônicas) na vizinhança dela (Adamson, 1990). A distribuição é freqüentemente idealizada como uma dupla camada elétrica (Kelly et al, 1982). Possíveis reações químicas que carregam a superfície celular são explicadas na seguinte tabela.

Tabela 2. Reações de Dissociação e Protonação dos Grupos funcionais presentes na parede celular.

REAÇÃO	MOLECULA	pK _a
$-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$	Polissacarídeos Proteínas, peptidoglicanas	2,8 Entre 4 - 5
$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	Proteínas, peptidoglicanas	Entre 9 – 9,8
$-\text{HPO}_4 \rightleftharpoons -\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	Ácido teicoico	2,1
$-\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons -\text{HPO}_4^- + \text{H}^+$	Fosfolipídios	2,1
$-\text{HPO}_4^- \rightleftharpoons -\text{PO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Fosfolipídios	7,2

É observado que as constantes de dissociação são validas para os grupos funcionais da superfície celular bacterial e também para as propriedades do meio, sejam como hidrofóbicidade local e potencial elétrico (Poortinga et al, 2002).

O grau de dissociação depende do potencial elétrico, já que a atividade local dos prótons é uma função do potencial elétrico local segundo a lei de Boltzmann. O potencial elétrico na superfície bacteriana é governado pela equação de Poisson – Boltzmann (Hunter, 1981).

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (81)$$

Onde:

Ψ : Potencial elétrico na superfície bacteriana

ρ : A densidade de carga no espaço (x)

ϵ : Permissividade dielétrica em solução aquosa

A densidade de carga de superfície, σ_0 , como observado na equação (82), será diretamente determinada da diferença da quantidade absorvida de prótons e íons hidroxila (Van der Wal, et al, 1997).

$$\sigma_0 \equiv F(\Gamma_{HCl} - \Gamma_{NaOH}) \quad (82)$$

Onde:

F: É a constante de Faraday

Γ_{HCl} : Quantidade de HCl adsorvido por unidade de área

Γ_{NaOH} : Quantidade de NaOH adsorvido por unidade de área

A densidade de carga na parede celular de uma bactéria Gram-positiva é determinada por diversos métodos:

- Titulação de células pré-aquecidas com polieletrólitos
- Modificação química dos grupos funcionais
- Ligação de corantes específicos e,
- Titulação do potencial de prótons

Todos esses estudos demonstraram que na parede celular bacteriana os grupos aniônicos dominam sobre os grupos catiônicos (Ohshima et al, 1991).

A afinidade química dos prótons e dos íons hidroxila para os grupos ácidos e base fraca na parede celular são a força motriz para a formação de carga na parede celular. Esses íons são, por conseguinte nomeados íons determinadores de potencial (Kelly et al, 1982). A afinidade química será quantificada em termos das constantes de dissociação intrínseca pK_a dos grupos ácidos e bases fracas.

A figura 9 representa esquematicamente a distribuição de íons e o potencial elétrico próximo a uma superfície celular bacteriana, carregada, em contato com uma solução, segundo o modelo de Grahame e Stern (Dobiás, 1999). A bactéria é representada como uma partícula de íons impermeáveis com sua carga concentrada e apresentada somente na superfície externa.

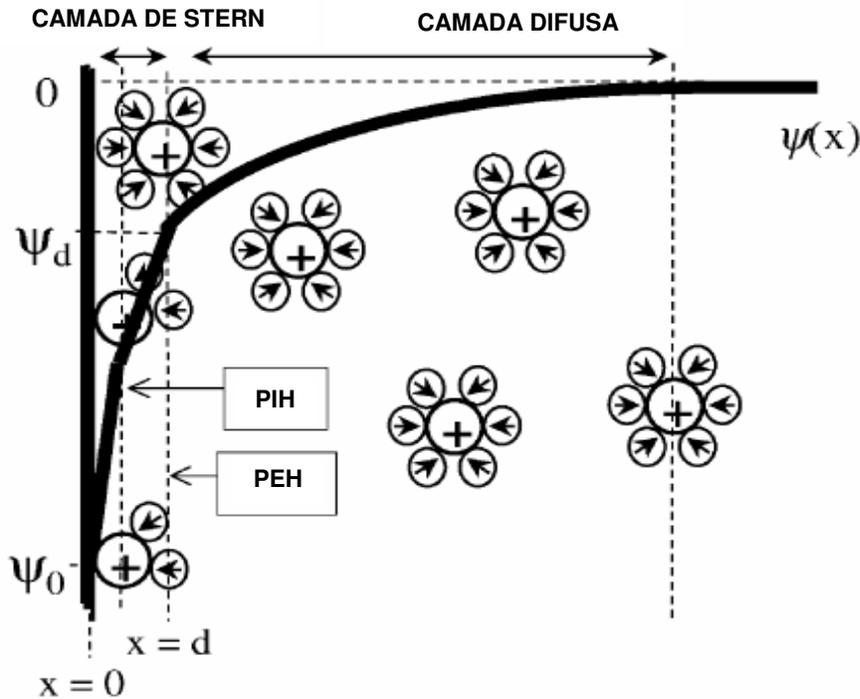


Figura 9. Dupla camada elétrica (Poortinga et al, 2002).

3.6.2. CARACTERIZAÇÃO DA CARGA DE SUPERFÍCIE

Existem quatro técnicas para medir os fenômenos eletrocinéticos, e são apresentados a seguir (Oliveira, 1993):

- a) Eletroforese: movimento da superfície carregada e material ancorado em relação à solução estacionária por meio um campo elétrico aplicado
- b) Eletrosmose: movimento da solução em relação a uma superfície carregada a partir de um campo elétrico aplicado.
- c) Potencial de Escoamento: campo elétrico criado quando o meio aquoso flui sobre uma superfície carregada estacionária
- d) Potencial de Sedimentação: campo elétrico criado quando a partícula carregada se move ao longo de um fluido estacionário.

Verifica-se que a eletroforese é uma das técnicas mais empregadas para a medição do potencial Zeta, sendo escolhida como a mais conveniente para este estudo. Lembrando que a mobilidade eletroforética é aquela que realmente está sendo determinada. A mobilidade eletroforética expressa a relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado sobre esta no sistema. Então

o potencial Zeta pode ser calculado a partir da equação (83) (Expressão de Helmholtz - Smoluchowski) apresentada a seguir (Hunter, 1981):

$$Z_p = \frac{4\pi V_t}{D_t} \times E_m \quad (83)$$

Onde: E_m é a mobilidade eletroforética ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{v}^{-1}\cdot\text{cm}$), V_t é a viscosidade do fluido (poise), ϵ é a permissividade dielétrica da suspensão ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$) e Z_p é o potencial zeta (mV).

As mobilidades eletroforéticas ou o potencial zeta das bactérias são freqüentemente medidas como uma função do pH e a uma força iônica constante. O pH no qual o potencial é zero é conhecido como o ponto isoelétrico (PIE). Na ausência de uma adsorção específica, o ponto isoelétrico é determinado pelo balanço entre os grupos aniônicos e catiônicos da superfície celular (Rijnaarts et al, 1995). A superfície celular bacteriana poderia adquirir carga pela adsorção específica de, em particular, cátions multivalentes (Chang et al, 1991; Collins, et al, 1992). Adsorção específica de cátions multivalentes para a superfície bacteriana depende na sua capacidade para formar ligações químicas com os grupos negativamente carregados na superfície celular (Plette et al, 1995). Deveria ser entendido também que uma superfície bacteriana é heterogênea, porém a mobilidade eletroforética proporciona um valor meio da carga da superfície bacteriana.

3.7.FLOTAÇÃO

A flotação é uma operação unitária tradicionalmente empregada na tecnologia mineral para concentração de minerais; esta implica a modificação das propriedades interfaciais, onde partículas são separadas por tornarem-se hidrofóbicas ou hidrofílicas, pelo uso de reagentes específicos da flotação; as partículas hidrofóbicas são aderidas às bolhas de ar permitindo que elas formem agregados de menor densidade e sejam transportadas até o topo da célula de flotação, dentro de uma camada de espuma, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na dispersão sólido-líquido (Wills, 1997; King, 1982; Laskowski, 1992).

Com o passar do tempo a flotação também começou a ser utilizada na indústria química, no tratamento de efluentes, no tratamento dos resíduos da indústria de papel e celulose e com microorganismos. Isto demonstra que a flotação está ganhando campo também na biotecnologia e na proteção ambiental (Benvindo da Luz, 2002; Schulze, 1984).

Os reagentes mais importantes da flotação são (Wills, 1997):

- I. Coletores são compostos orgânicos, os quais tornam minerais específicos repelentes da água pela adsorção de moléculas ou íons na sua superfície.
- II. Espumantes são quimicamente semelhantes para os coletores iônicos, apresentando um poder de coleção desprezível mais caracterizado pela produção de uma espuma estável para facilitar a transferência do mineral flotado. Os espumantes são geralmente compostos orgânicos ativos de superfície, capazes de adsorver-se na interface ar-água. Idealmente o espumante atua integralmente na fase líquida e não influencia o estado da superfície mineral.
- III. Reguladores ou modificadores são usados amplamente na flotação para modificar a ação do coletor, seja pela intensificação ou pela redução do efeito de repelir a água na superfície mineral.
 - a. Ativadores modificam a natureza química das superfícies minerais tal que elas se tornam hidrofóbicas devido à ação do coletor.
 - b. Depressores são utilizados para incrementar a seletividade da flotação por tornar determinados minerais hidrofílicos, evitando sua flotação.
 - c. Modificadores de pH desempenham um papel muito importante, já que a flotação pode acontecer em meio ácido e alcalino, empregando ácidos e bases para atingir o pH requerido.

3.7.1. FLOTAÇÃO NA ÁREA AMBIENTAL

As principais diferenças entre a flotação convencional de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de efluentes líquidos são as seguintes (Benvindo da Luz et al, 2002; Rubio et al, 2007):

- a) Método de produção de bolhas de ar (gás), no tratamento de efluentes são empregadas bolhas bem menores que as empregadas para minérios.
- b) Massa de sólidos a ser separada no tratamento de efluentes é muito menor na ordem de 1-4% em peso.

- c) Tipo de separação no tratamento de efluentes sólido/líquido ou líquido/líquido.

Existem muitas classes de flotação para remoção de íons, metais pesados, elementos radioativos, metais preciosos, anions tóxicos, etc; e algumas delas são descritas a seguir:

- I. Flotação por Ar dissolvido (FAD), sugerido na década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel, é hoje amplamente empregada na indústria de alimentos, petroquímica, sistemas de tratamento de água potável e sistemas de espessamento de lodos industriais, etc. Uma das aplicações industriais mais importantes da FAD é a remoção de óleos emulsificados de alta estabilidade. A principal característica da FAD é ser um processo econômico e efetivo de recuperação e remoção de sólidos assim como na redução de DBO e no espessamento de lodos. A formação de bolhas resulta da cavitação do líquido induzida pela redução de pressão. Neste caso se utiliza uma solução aquosa saturada com ar a pressões de 3-6 atm, e que se libera segundo as restrições que podem ser placas de orifício perfuradas ou válvulas tipo venturi ou de agulha. Nessas restrições de fluxo, a solução se sobressatura, se despressuriza e o ar rompe a estrutura do fluido pela nucleação / cavitação para formar microbolhas, de aproximadamente 50-100 μm (Rubio et al, 2007).
- II. Flotação de Precipitados baseia-se na formação de precipitados com o uso de reagentes adequados e separação com microbolhas ou com bolhas de tamanho intermediário. De acordo com a natureza do íon, a precipitação pode ser realizada na forma de sais insolúveis ou como hidróxidos no caso dos cátions de metais pesados (Braga, 2002).
- III. Flotação Iônica implica a remoção de íons (também complexos e quelatos) com o uso de surfatantes 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, também são conhecidos trabalhos em escala piloto com aplicações industriais (Scorzelli, 1999).

IV. Flotação de Colóides Sorventes ou Flotação com Sorção coloidal implica 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 incrementar a cinética de flotação empregam-se também agentes coletores ou floculantes; os quais têm o papel de hidrofobizar às partículas transportadoras e aumentar o número de partículas que a serem flotadas (Benvindo da luz et al, 2002).

V. Flotação de Partículas Sorventes ou Flotação Sortiva, trata-se de uma variante do processo anterior, e representa um novo conceito na área ambiental. Esta consiste na adsorção dos íons em um sorvente adequado, que age como partícula transportadora, e uma posterior separação sólido/líquido por flotação será necessária. As unidades podem operar com: minerais, minérios, rejeitos, resinas poliméricas, carvão ativado, biomassa ou co-produtos industriais, com boas características sorventes e de flotação. Materiais adsorventes como mencionados acima têm sido aplicados a uma gama de separações, podendo ser utilizados uma vez e descartados ou, o que é mais comum, regenerados em vários ciclos de operação. Fatores importantes na seleção destes materiais incluem o grau de processamento requerido e a disponibilidade destes recursos (Rubio et al, 1997; Zouboulis et al, 1992; Zouboulis et al, 1995). A seqüência das etapas envolvidas no processo de flotação de partículas sorventes pode ser descrita como:

- Adsorção dos íons pelo sorvente
- Floculação dos sorventes contendo os íons, agregação das partículas.
- Flotação, separação sólido / líquido, ingresso de bolhas de ar ao sistema, as quais fazem colisão e adesão com o sorvente carregado com os íons.