

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo da pesquisa, referentes à caracterização do bioissorvente como: potencial zeta, microscopia de infravermelho, os estudos de equilíbrio e cinéticos na remoção das espécies metálicas, níquel e alumínio. Também serão discutidos os resultados relativos às diversas variáveis que afetam o processo de bioissorção assim como no processo de flotação bioissorativa do níquel e alumínio.

5.1. OBTENÇÃO DO BIOSSORVENTE

O bioissorvente empregado foi uma espécie bacteriana, *Rhodococcus opacus*. A escolha desta espécie foi devido às diversas características como: facilidade de obtenção, esta bactéria pode ser obtida tanto de solos como da água, é gram-positiva e não patogênica, e na sua parede celular possui determinados grupos funcionais que são hidrofóbicos e que ajudam à formação de espuma.



Figura 10. *Rhodococcus opacus* depois de centrifugação, e re-suspenso em NaCl.

Na figura 10 é apresentado o cultivo da bactéria após um período de 48 horas de fermentação. Segundo Casas (2007) é quando o organismo atinge a fase estacionária de crescimento, a hidrofobicidade será caracterizada por um ângulo de contato de aproximadamente 72 ± 4 graus (Mesquita, 2000).

A figura 11 apresenta microfotografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, onde pode ser observada a morfologia do *Rhodococcus opacus* (Casas, 2007). A bactéria possui um diâmetro de $2\mu\text{m}$, e podemos perceber que a bactéria muda de forma segundo o estágio de crescimento, na fase exponencial é alongada (bastonete) e já na etapa estacionária uma forma mais arredondada (coco) (Mesquita, 2000; Alvarez et al, 2004; Casas, 2007).

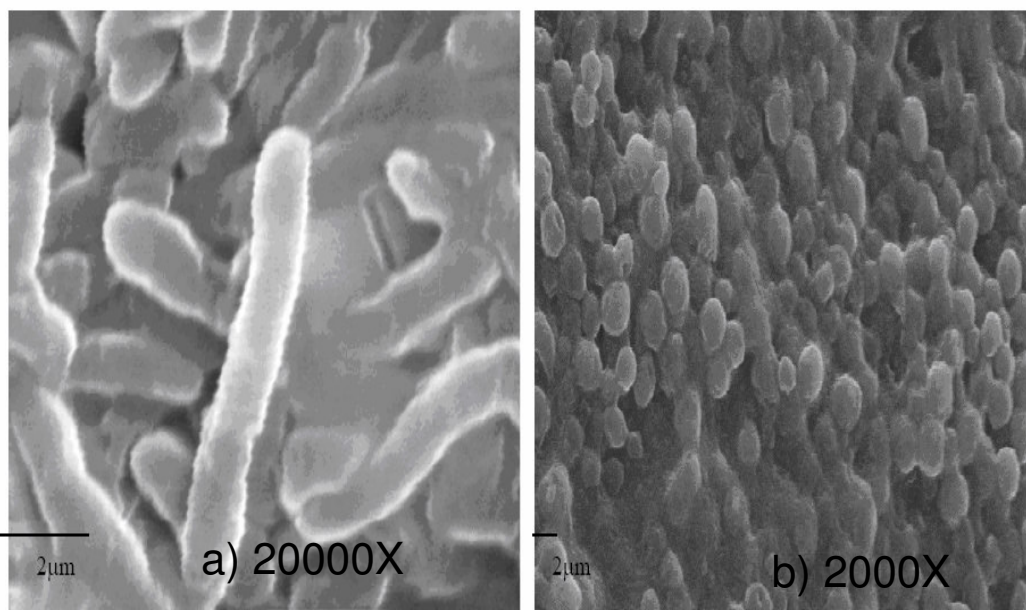


Figura 11. MEV do *Rhodococcus opacus*; a) fase exponencial, b) fase estacionária.

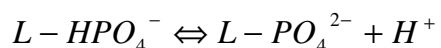
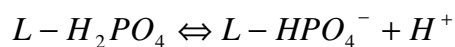
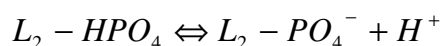
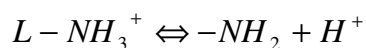
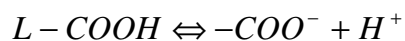
5.2. DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL E DO ALUMÍNIO

Para a quantificação dos íons metálicos em solução aquosa após a separação da biomassa carregada, empregou-se um espectrofotômetro de absorção atômica a chama contrAA 300 da Analytic Jena AG (Jena, Alemanha).

- **Níquel** A linha analítica mais sensível para o níquel é a 232,003nm com uma concentração característica de $c_0 = 0,04\text{mg/L}$ empregando uma flama de ar/acetileno.
- **Alumínio** é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, e sua onipresença, por exemplo, em poeira resulta em um risco de contaminação muito elevada, particularmente quando traças deste elemento são determinadas. A linha analítica mais sensível para o alumínio é a 309,27nm com uma concentração característica de $c_0 = 0,17\text{mg/L}$ empregando uma flama de acetileno/óxido nitroso.

5.3. POTENCIAL ZETA

Com o objetivo de avaliar a possível variação nas propriedades eletrocinéticas das células do *Rhodococcus opacus*, na presença de níquel e alumínio, foram realizadas medidas de potencial zeta. Segundo Van der Wal et al, 1997; a carga na parede celular bacterial é determinada pela dissociação ou protonação dos grupos ácidos e básicos, onde provavelmente as seguintes reações acontecem.



Onde “L” representa geralmente parte da estrutura celular. A superfície celular bacterial é uma superfície, maiormente dinâmica e responde fortemente para as mudanças do meio através: da adsorção de íons e/ou compostos macromoleculares, do pH, da força iônica do meio; mais também sobre a aproximação de uma superfície carregada, seja outra bactéria ou a presença de íons (Poortinga et al, 2002). Na figura 12 são apresentados os resultados referentes à variação do potencial zeta para diferentes concentrações de NaCl, em função dos valores de pH.

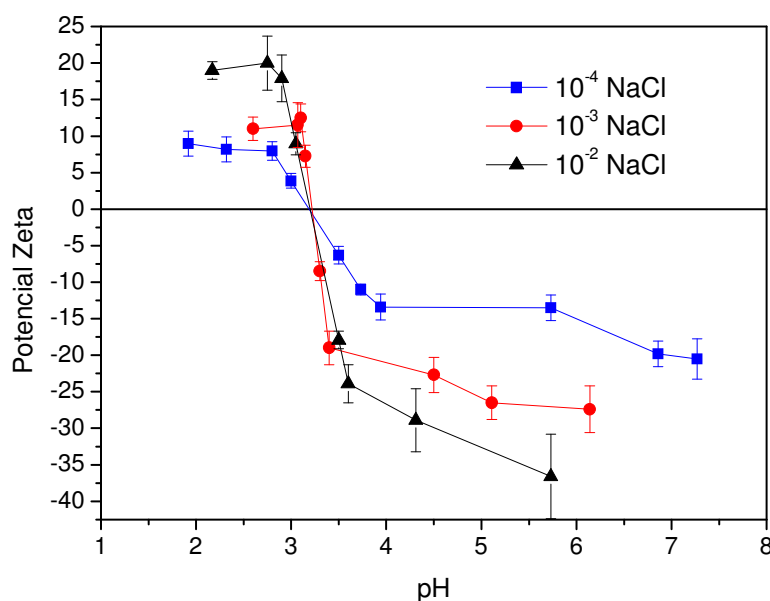


Figura 12. Curva de potencial zeta do *R. opacus* a três forças iônicas diferentes.

Pode-se observar na figura que as células do *Rhodococcus opacus*, apresentam um ponto isoelétrico (PIE) correspondente a um pH entorno de 3,2 para todas as concentrações do eletrólito avaliadas, indicando que o NaCl é um eletrólito indiferente. Rijnaarts et al, 1995 baseou-se nos pontos isoelétricos das bactérias para obter um conhecimento na composição molecular das superfícies. Uma bactéria que apresenta peptidoglicana na sua superfície celular apresenta um PIE a um pH entre 3 e 4, o que esta em acordo com o *Rhodococcus opacus*.

O efeito exercido pela variação do pH nos valores do potencial zeta sugere que o H^+ e OH^- , são os íons determinadores de potencial (Hunter, 1981). As células do *Rhodococcus opacus* apresentam-se negativamente carregadas para uma faixa acima do ponto isoelétrico, devido a que os prótons dos grupos funcionais da parede celular são liberados, e o contrario acontece quando a superfície do *Rhodococcus opacus* apresenta-se positivamente carregada devido à adsorção de prótons nos grupos funcionais (Matis et al, 2003).

Forma avaliadas as mudanças nos padrões eletrocinéticos do *Rhodococcus opacus* na presença do níquel (II) e do alumínio (III) a diferentes valores de pH, para determinar se variações na carga de superfície celular, foram relacionadas para a bioadsorção desses íons, já que poderiam indicar interação entres os cátions metálicos e os sítios ativos na superfície do bioadsorvente. Na figura 13 apresentam-se as curvas de potencial zeta em função do pH para o *Rhodococcus opacus* antes e depois da interação com o níquel (II) em uma faixa de pH entre 1,8 e 7,6.

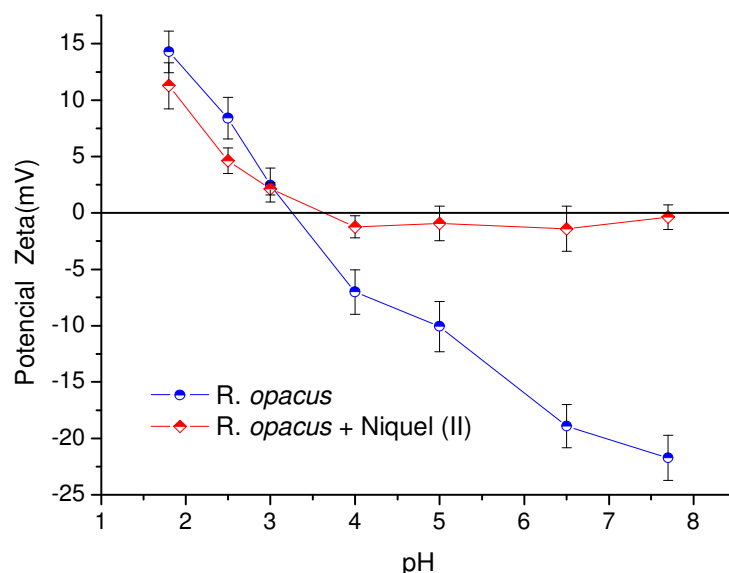
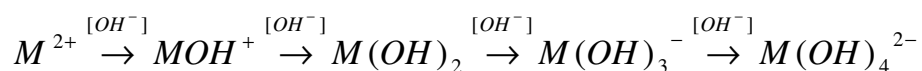


Figura 13. Potencial Zeta do *R. opacus* após interação com o níquel numa concentração de 10mg.L^{-1} ; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3}M de NaCl.

Nós podemos observar que a bio sorção do níquel modifica as curvas de potencial zeta, sugerindo que acontece uma captação específica sobre os sítios ativos da bactéria. No caso da interação do *Rhodococcus opacus* com o níquel este modifica o ponto isoelétrico ligeiramente para 3,64; apresentando uma reversão de carga acima de um pH 6. A diminuição na magnitude do potencial zeta está associado ao efeito da compressão da dupla camada elétrica e ao acúmulo de contra-íons (Hunter, 1981; Adamson, 1997).

A capacidade de um metal para causar uma reversão de carga será relacionada para a especiação do metal em solução aquosa o qual acontece a diferentes valores de pH e a capacidade de algumas formas de especiação para ser especificamente adsorvidas na superfície celular (Stumm, 1992). À medida que o pH da solução incrementa, o íon metálico hidratado hidrolisa-se segundo a seguinte equação geral (Collins et al, 1992).



A reversão de carga do *Rhodococcus opacus* causada pelo níquel acontece na faixa de pH em que o íon metálico muda de cátion bivalente para um cátion monovalente hidroxilado, o que esta em acordo com o estudo realizado por Collins et al, 1992.

No caso da interação do *Rhodococcus opacus* com o alumínio, este modifica o ponto isoelétrico ligeiramente para 3,75; apresenta-se também uma reversão de carga e o fenômeno poderia ser explicado de forma semelhante ao níquel, à medida que a concentração do cátion monovalente hidroxilado incrementa. Um íon hidratado livre (Al^{3+} aq) não causa reversão de carga; no entanto se o bio sorvente possui uma carga total negativa e um potencial de superfície negativo, o sinal do potencial será revertido quando o íon metálico hidrolisado e os hidróxidos metálicos são precipitados na superfície do bio sorvente (Mackenzie et al, 1969). Na figura 14 apresentam-se às curvas de potencial zeta em função do pH para o *Rhodococcus opacus* antes e depois da interação com o alumínio (III) em uma faixa de pH entre 1,8 e 7,6.

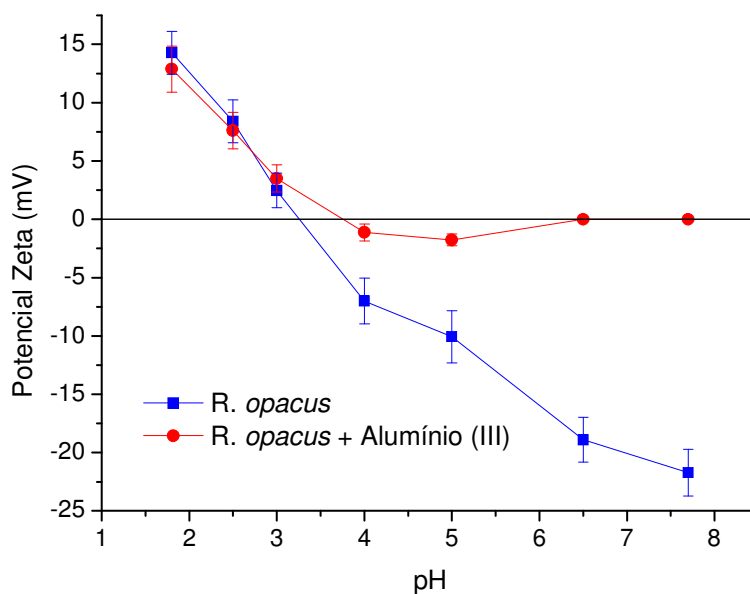


Figura 14. Potencial Zeta do *R. opacus* após interação com o alumínio numa concentração de 50mg.L^{-1} ; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3}M de NaCl.

5.4. ESPECTROSCÓPIA DE INFRAVERMELHO (IVTF)

A caracterização do biossorvente mediante espectroscopia infravermelha nós ajuda a identificação dos sítios ativos na parede celular como uma guia para escolher o possível mecanismo que esta operando (adsorção física, complexação, troca iônica, microprecipitação). A tabela 13 apresenta as faixas de absorbância e os grupos funcionais correspondentes para cada pico.

Tabela 13. Bandas de absorção IR e possíveis grupos correspondentes

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional correspondente
3500-3200	Alongamento da ligação N-H ou O-H
3200-2800	Hidrocarboneto tipo alquila
2962, 2872; 2926, 2855	Alongamento simétrico e assimétrico da ligação CH_3 e CH_2 .
1750 - 1620	Alongamento do grupo carbonil, $\text{C}=\text{O}$.
1460 - 1455	Curvamento dos grupos CH_3 e CH_2
1250 - 1220	$\text{P}=\text{O}$ alongamento simétrico do PO_2^-
1075-1000; 1150-1075; 1210-1100	Alongamento C-O dos álcoois.
~ 720	C- CH_2 Rock

As macromoléculas presentes na parede celular estão associadas com os grupos funcionais que interagem com os íons metálicos. Segundo a literatura (Sharma et al, 2001; Parker et al, 1971; Deo et al, 2000), o espectro de infravermelho do *Rhodococcus opacus* esta em acordo com os picos atribuídos aos grupos funcionais presentes numa parede celular bacterial.

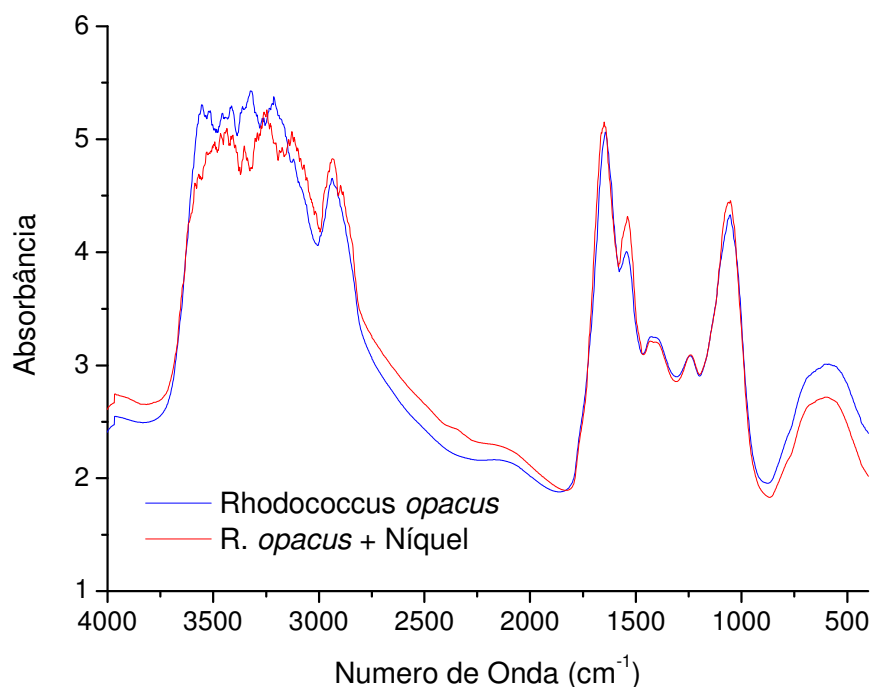


Figura 15. Espectro de Infravermelho (IVTF) *R. opacus* antes e após do contato com o níquel.

Na figura 15 pode-se observar uma banda a 3414 cm^{-1} correspondente à vibração do grupo OH (hidroxila), 3323 cm^{-1} e 3212 cm^{-1} correspondentes ao grupo NH_2 de uma amina primaria presente na glicose. A 2937 cm^{-1} temos a presença da vibração assimétrica dos radicais CH_2 devido à presença de peptidoglicana na biomassa. As bandas de absorção para 1642 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} podem ser assinadas às vibrações dos grupos C=O e N-H pertencentes para o grupo de amidas, as quais estão presentes nas proteínas (Ashkenazy et al, 1997). As bandas de absorção a, 1436 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} , 928 cm^{-1} curvamento no plano interno O-H, Alongamento C-O e curvamento no plano externo confirmam a presença do grupo carboxila no *Rhodococcus opacus*. A banda de absorção a 1237 cm^{-1} é correspondente ao grupo P=O (Smith, 1999).

A análise espectroscópica FTIR da biomassa indicaram mudanças na banda de vibração do grupo hidroxila de 3414 cm^{-1} para 3409 cm^{-1} depois da captação do níquel, às bandas do grupo amina primaria também sofrem mudanças de 3323 cm^{-1} e 3179 cm^{-1} para 3320 e 3181 cm^{-1} já no caso da primeira banda a 3323 cm^{-1} também sofre um decréscimo na absorbância. Segundo a literatura a absorbância esta correlacionada à concentração das moléculas presentes (proteínas) na amostra segundo a lei de Beer (Smith, 1996); o que poderíamos tomar em consideração, para dizer que a concentração dos grupos diminui possivelmente pela interação com o níquel. A presença de uma banda de vibração OH ampla a 3411 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} confirmam a presença de água na amostra. A banda do grupo C=O assinada a 1642 cm^{-1} sofre também um ligeiro deslocamento para 1650 cm^{-1} ; o mesmo acontece com a banda assinada a 1543 cm^{-1} diminuindo ligeiramente para 1538 cm^{-1} . Já para as bandas de vibração correspondentes ao grupo carboxila, apresentam-se mudanças mínimas, de 1436 cm^{-1} para 1433 cm^{-1} no curvamento do grupo interno da ligação O-H. Já o grupo fosfato não apresenta nenhuma ligação com o níquel. O grupo carboxilato no *Rhodococcus opacus* apresenta um deslocamento mínimo de 1617 cm^{-1} para 1613 cm^{-1} . Acredita-se que os possíveis grupos funcionais do *Rhodococcus opacus* que interagem o níquel são os grupos hidroxila, amida e carboxila. Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos por Botero et al, 2008 e Bueno et al, 2008 e Malkoc et al, 2006.

Na figura 16 temos o espectro do *Rhodococcus opacus* com o alumínio. Podemos observar a interação do grupo hidroxila devido ao deslocamento da banda de vibração de 3414 cm^{-1} para 3378 cm^{-1} . Podemos dizer também que o deslocamento das bandas assinadas a 3323 cm^{-1} e 3212 cm^{-1} para 3305 cm^{-1} e 3183 cm^{-1} , respectivamente, sendo devido à interação do alumínio e o nitrogênio presente nas aminas primaria. Temos uma ligeira variação da banda de alongamento assimétrica do grupo CH_2 de 2937 cm^{-1} para 2931 cm^{-1} . O alumínio poderia interagir também com o nitrogênio das amidas secundarias, estas apresentam dos grupos característicos C=O a uma banda de 1642 cm^{-1} e N-H a 1543 cm^{-1} os quais foram deslocados na presença do alumínio para 1652 cm^{-1} no caso do C=O e para 1553 no caso do N-H. A presença de uma banda de vibração OH ampla a 3411 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} confirmam a presença de água na amostra. As bandas assinadas pelos grupos carboxilas também apresentam um deslocamento de 1436 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} e 928 cm^{-1} para 1427 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} e 946 , respectivamente. As bandas assinadas pelo grupo fosfato também

apresentam um ligeiro deslocamento de 1237 cm^{-1} para 1243 cm^{-1} . Já as bandas assinadas pelo grupo carboxilato acreditam são as mais importantes, devido a que elas são formadas pelos grupos carboxílicos e um sal, porém estes apresentam um deslocamento meio de 1617 cm^{-1} para 1598 cm^{-1} . Segundo Pradhan et al, 2007; os íons metálicos tendem a formar ligações com os grupos que contenham átomos que possam doar elétrons. Os possíveis grupos funcionais do *Rhodococcus opacus* que interagem com o alumínio são os grupos hidroxila, amina primaria, amida secundaria, carboxila e carboxilato.

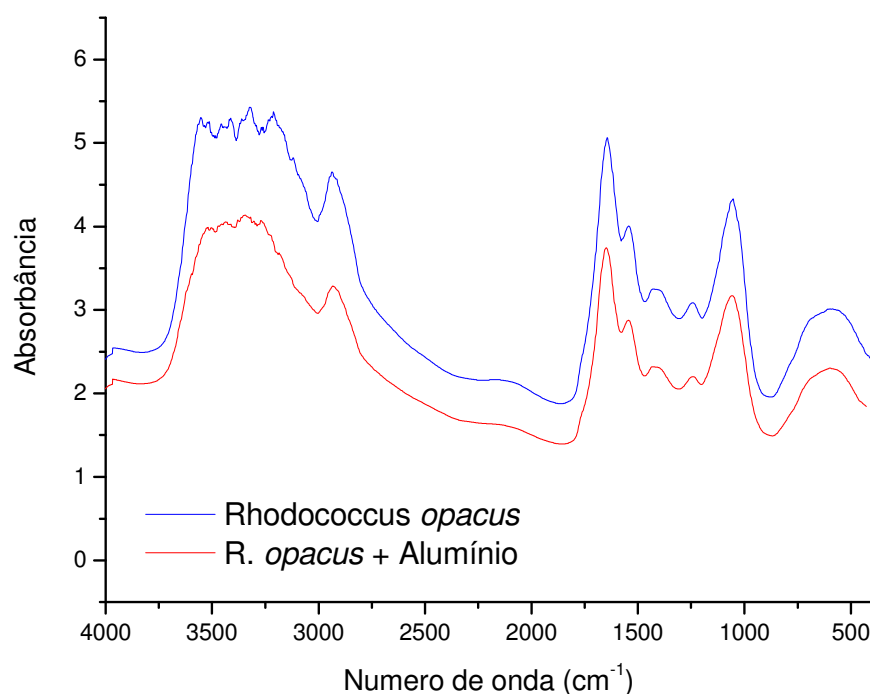


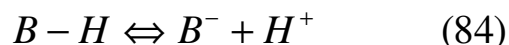
Figura 16. Espectro de Infravermelho (IVTF) do *R. opacus* antes e após do contato com o alumínio.

5.5. ENSAIOS DE BIORSORÇÃO

5.5.1. INFLUÊNCIA DO pH

É bem conhecido que o pH influencia a química do metal em solução aquosa (Warren et al, 1998; Corapcioglu et al, 1987; Stumm, 1996) assim como a carga superficial, devido aos grupos funcionais presentes na parede celular (Yang et al, 1999; Casas et al, 2000). O *Rhodococcus opacus*, apresenta um

elevado conteúdo de grupos ionizáveis como carboxila, hidroxila, fosfato, amina os quais serão determinados na sua vez pelas suas constantes de acidez - pK_a (Romera et al, 2007). A presença desses grupos também foi confirmada pelas análises de espectroscopia de infravermelho realizadas neste trabalho. Por conseguinte, o valor do pH do meio afeta o estado de equilíbrio do sistema, segundo as seguintes equações (84)-(86):



$$k_a = \frac{[B^-] \times [H^+]}{[B-H]} \quad (85)$$

$$pk_a - pH = \log \frac{[B-H]}{[B_-]} \quad (86)$$

Para valores de pH menores do que o pK_a , o equilíbrio (84) muda para a esquerda, consumindo prótons e incrementado o pH até que os dois tenham o mesmo valor. Quando o pH do meio é maior do que o pK_a , o contrario acontece, o equilíbrio (84) muda para a direita. Cada grupo funcional na parede celular possui diferentes constantes de acidez pK_a , assim para valores de pH maiores do que os pK_a os sítios encontram-se principalmente dissociados e poderão trocar prótons pelo íon metálico na solução aquosa. No entanto a valores de pH menores do que os pK_a , o fenômeno de complexação também poderia acontecer especialmente com os grupos carboxílicos (Espósito et al, 2002; Fourest et al, 1996). Na tabela 1 se apresentaram os pK_a para os diversos grupos de ligação que se encontram na parede celular dos microorganismos.

O efeito do pH poderá também ser explicado em termos do pH_{PCZ} (ponto de carga zero) do bioissorvente (Chang et al, 2007). Se nós temos um $pH < pH_{PCZ}$ a carga da superfície do bioissorvente é positiva, a superfície do bioissorvente será rodeada por prótons (H^+) os quais competem com os íons níquel pelos sítios de ligação do *Rhodococcus opacus*, minimizando a captação dos cátions metálicos. Um incremento no pH acima do pH_{PCZ} demonstra um incremento na adsorção, devido a que a superfície do bioissorvente é negativamente carregada, devido a uma desprotonação dos sítios de ligação do bioissorvente, porém os cátions metálicos serão facilmente adsorvidos. Na figura 17 apresenta-se o diagrama de especiação do níquel em solução aquosa, numa concentração de $10^{-4}M$.

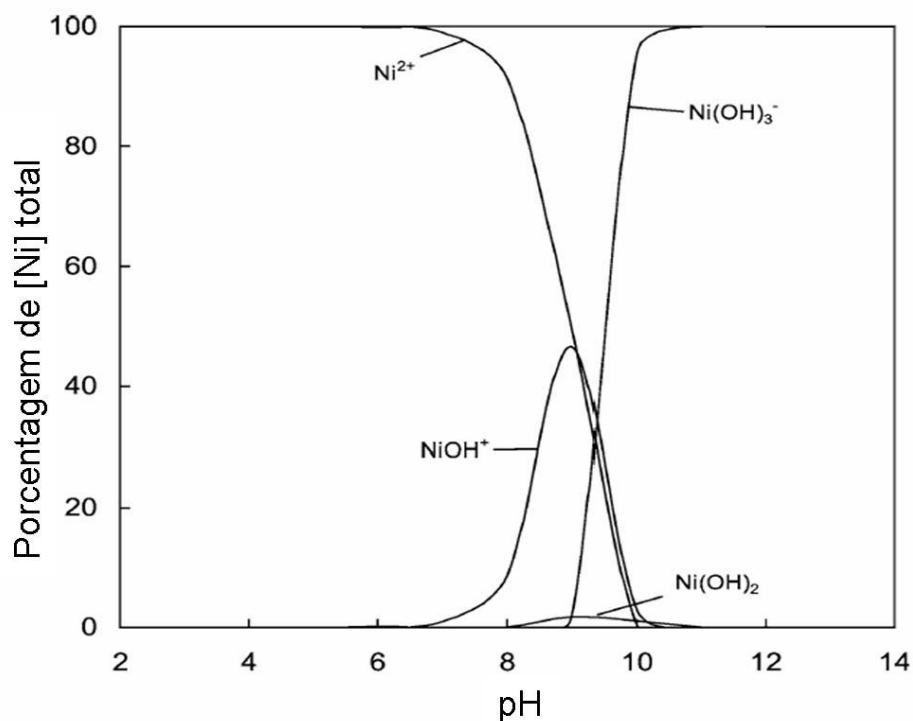


Figura 17. Diagrama de especiação do níquel em solução aquosa (Doyle et al, 2003).

A porcentagem de remoção do íon níquel (II) foi calculada mediante a seguinte equação:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (87)$$

A um pH 3 a remoção foi 19,8% enquanto a um pH 6 a remoção foi 32,2%. Um maior incremento no pH não foi intentado devido à possibilidade de precipitação. De forma semelhante à captação do íon níquel pelo biossorvente segue o mesmo padrão do pH, apresentando-se a maior captação a um pH 5 com uma remoção de 44,1%. No entanto para o níquel um aumento no valor do pH não produz um aumento tão pronunciado na porcentagem de remoção do metal como será observado para o alumínio. A remoção do íon níquel (II) em função do pH da solução é apresentada na figura 18.

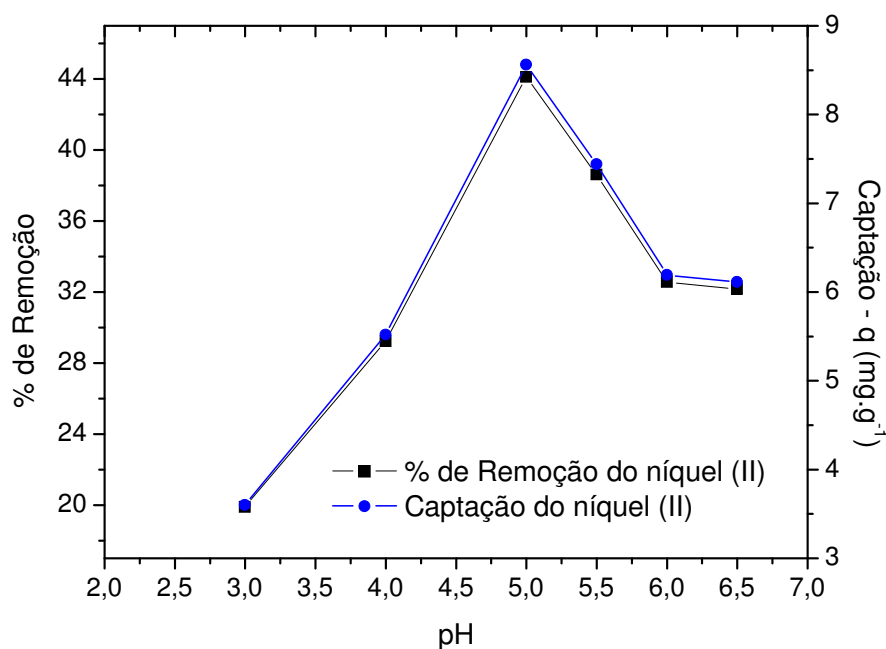


Figura 18. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do níquel.

O *Bacillus thuringiensis*, uma bactéria Gram-positiva (Öztürk et al, 2007), conseguiu fazer uma maior remoção entorno de um pH 6 a diferença do *Rhodococcus opacus*, isto acontece devido a que diversos mecanismos poderiam estar acontecendo no mesmo tempo; no entanto apresentam-se quase o mesmo perfil da curva (figura 19).

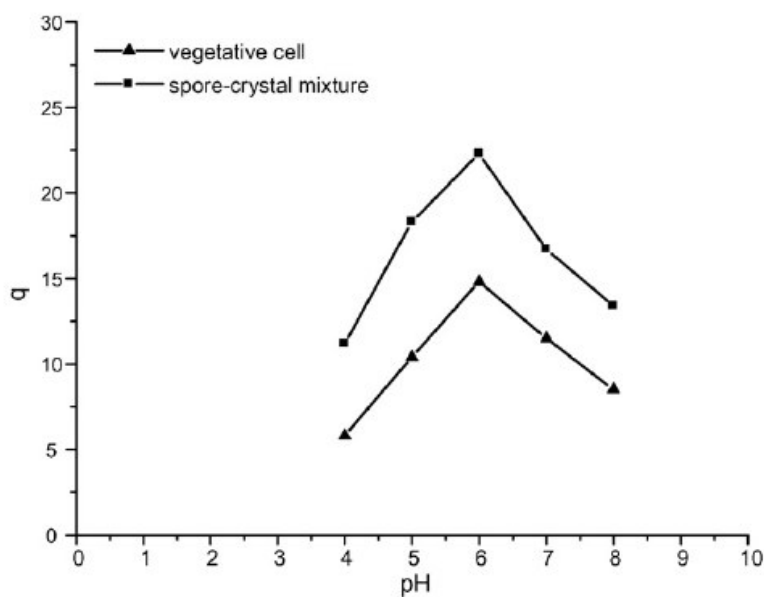


Figura 19. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do níquel com o *Bacillus thuringiensis* (Öztürk et al, 2007).

A remoção de níquel empregando, *Thuja orientalis* (Malkoc, 2006) e a *Cássia fistula* (Hanif et al, 2007) apresentam o mesmo perfil de curva só que o pH em que se encontra a máxima captação fica em torno de 4 para a *Thuja orientalis* e 6 para a *Cássia fistula*. A bioissorção do níquel (II) por *Alternanthera philoxeroides*, um macrofito, apresenta um incremento à medida que o pH da solução incrementa acima de 6 o qual poderia fazer uma precipitação do níquel (II) na superfície (Wang et al, 2006). Esse fenômeno acontece também na bioissorção de níquel (II) por *Pseudomonas fluorescens* 4F39 (López et al, 2000) e na Na-Rectorita, uma argila mineral, Chang et al, 2007), obtendo a maior remoção a um pH entorno de 11. De forma semelhante é observado na remoção do níquel (II) com Na-Mordenita (Wang et al, 2007), uma argila mineral, obtém-se a maior remoção a um pH 6. Sekhar et al (1998) empregou uma biomassa industrial e obteve a maior remoção do níquel na faixa de pH entre 5-7, onde é mantida constante. A bioissorção do níquel por um fungo, *Aspergillus sp.* (Congeevaram et al, 2007) apresenta a maior remoção a um pH 5 semelhante a este trabalho. A afinidade natural dos compostos biológicos, biomassas, por determinados íons metálicos, níquel (II), poderão contribuir melhor para uma maior purificação dos efluentes que contenham este íon metálico.

A mesma discussão será atribuída para a bioissorção do alumínio (Botero et al, 1980). Para valores de pH entre 3 e 4,5 se obteve uma remoção com valores entre 11 e 52%. Na figura 20 apresenta-se o diagrama de especiação do alumínio em solução aquosa numa concentração de 10^{-3} M.

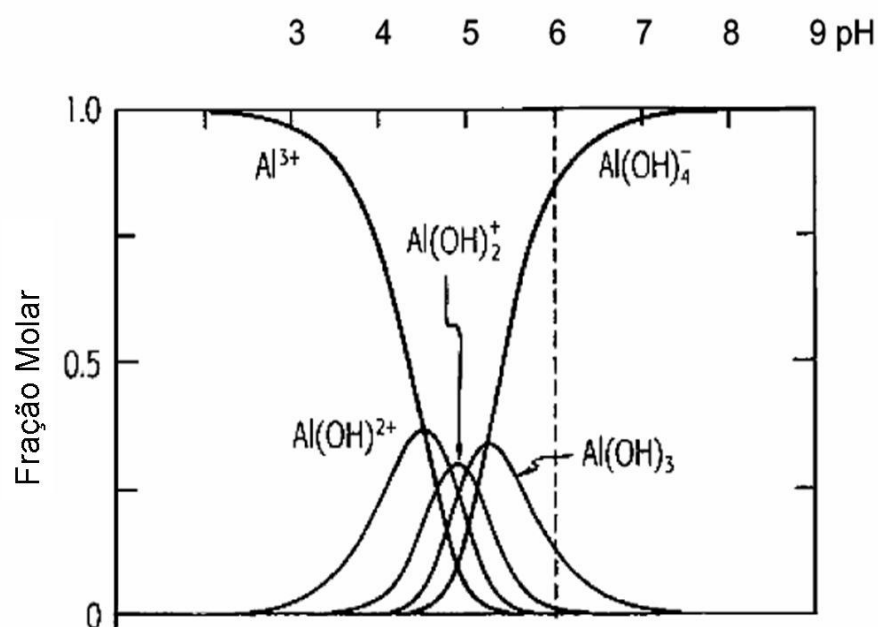


Figura 20. Diagrama de especiação do alumínio em solução aquosa (Priest et al, 2004).

No alumínio um incremento do pH leva a um incremento na porcentagem de remoção do metal, mais valores de pH elevados podem levar a precipitação do metal. A máxima porcentagem de alumínio recuperada encontra-se entorno de 99% correspondente a um pH de 6,5. A figura 21 mostra a remoção do íon alumínio (II) em função do pH da solução.

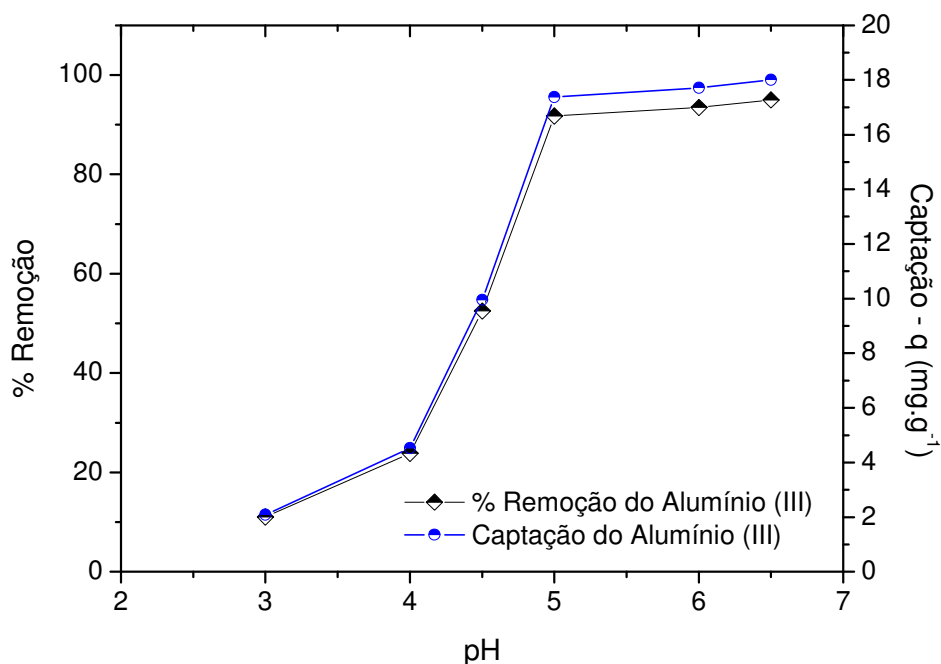


Figura 21. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do alumínio.

O valor ótimo foi achado a um pH em torno de 5 com uma remoção de 97%. Segundo o diagrama de especiação do alumínio em solução aquosa, o alumínio como íon Al^{3+} começa a formar complexos hidroxilados a um pH 3,5 e existe uma mistura de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, o qual nós leva para uma formação rápida de um $\text{Al}(\text{OH})_3$ insolúvel entre um pH 5 e 6 (Botero et al, 1980; Macdonald et al, 1988). Nenhuma precipitação acontece a um valor de pH 5. A máxima remoção do alumínio por *Chryseomonas luteola* TEM05 (Ozdemir et al, 2004) esta em acordo com o pH de bio sorção do alumínio por *Rhodococcus opacus*, tal que o perfil da curva como observado na figura 22 aumenta a medida que o pH é incrementado, onde acima desse pH percebe-se um decréscimo na porcentagem de remoção devido a presença de um precipitado, o hidróxido de alumínio.

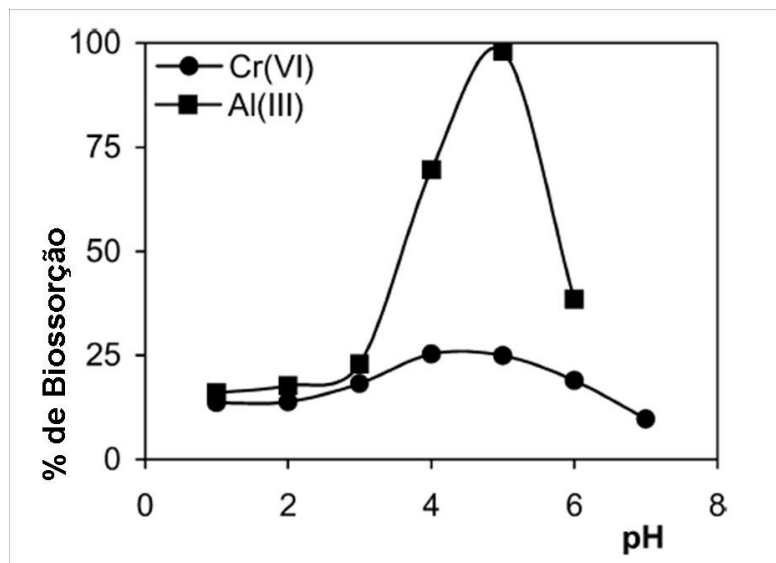


Figura 22. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do alumínio com o *Chryseomonas luteola*.

Na adsorção de alumínio por sorventes naturais (Choksi et al, 2007), o pH onde encontramos a máxima remoção encontra-se na faixa de 6 para 7,5, onde possivelmente a precipitação está participando na remoção do alumínio. Já a bioadsorção do alumínio em diferentes algas, *Sargassum fluitans* (Lee et al, 1999) e *Laminaria japonica* (Lee et al, 2004), apresentam a maior remoção do alumínio em um pH 4,5; onde o alumínio liga-se para a biomassa como diversos complexos hidroxilados.

5.5.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A concentração de bioadsorvente é uma variável importante, já que esta determina o nível de captação do metal da solução aquosa. A porcentagem de remoção e a capacidade de captação do níquel em função da concentração do bioadsorvente será observado na figura 23.

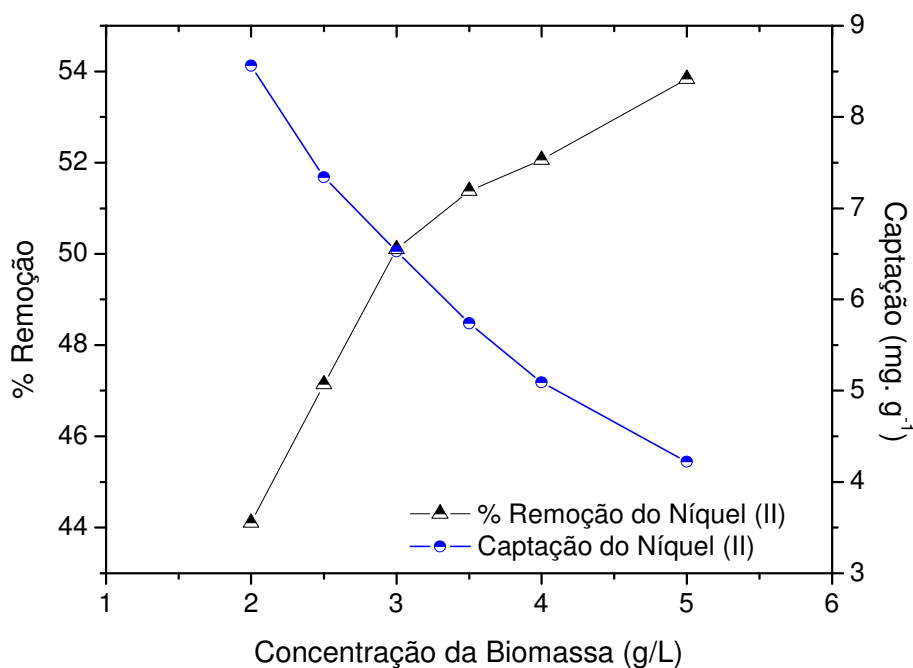


Figura 23. Efeito da concentração do biossorvente na captação do níquel.

É observado que à medida que a concentração do biossorvente aumenta de 2 para 5g.L⁻¹, a porcentagem de remoção apresenta também um incremento, obtendo-se uma relação diretamente proporcional entre as duas. Numa concentração de biossorvente de 5g.L⁻¹ se tem uma porcentagem de remoção em torno de 53,8%. No entanto a capacidade de captação específica diminui à medida que a concentração de biossorvente incrementa.

No caso do níquel, a capacidade de captação específica numa concentração de 2g.L⁻¹ de biossorvente é 8,6mg.g⁻¹ enquanto a uma concentração de 5g.L⁻¹ de biossorvente é 4,2mg.g⁻¹ sendo duas vezes menor. Evidentemente, a capacidade de sorção no equilíbrio e a porcentagem de remoção são sensíveis para a mudança na dose de biossorvente. Tem sido observado que a uma determinada concentração de equilíbrio, menores densidades celulares, maiores quantidades de íons metálicos são adsorvidos pelo biossorvente, a diferença do que a maiores densidades celulares (Itoh et al, 1975; de Rome et al, 1987; Luef et al, 1991; Gadd et al, 1992; Pons et al, 1993).

Sekhar et al. (1998) tem reportado observações similares, onde a porcentagem de remoção incrementa com o aumento da concentração de biossorvente, no entanto a capacidade de captação específica diminui entorno de quatro vezes (figura 24).

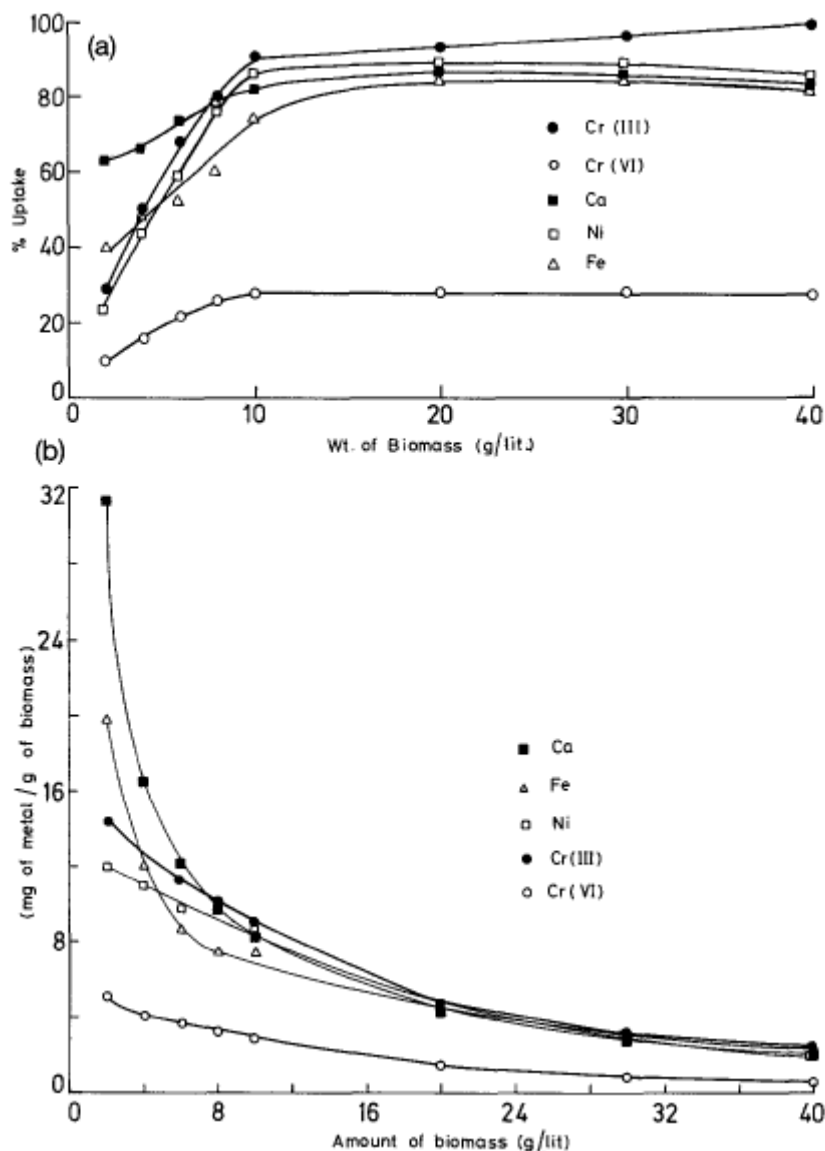


Figura 24. Efeito da concentração do bioissorvente (biomassa industrial) na captação de diversos íons metálicos (Sekhar et al, 1998).

Segundo Dönmez et al. (1999) concentrações elevadas de bioissorvente, formam-se agregados durante a bioissorção, os quais reduzem a área de adsorção específica. De fato, na presença de uma concentração elevada de bioissorvente existe uma adsorção superficial muito rápida sobre a parede celular o que produz uma concentração mínima de níquel em solução aquosa, a diferença de quando a concentração de bioissorvente é mínima. Esse fenômeno será devido a que maior concentração de bioissorvente proporciona uma maior área de superfície. Observações semelhantes foram reportadas por Wang et al. (2007) onde a remoção incrementa de 36,3% até 62,5% com um incremento da concentração de bioissorvente de 1g.L^{-1} até 5g.L^{-1} , diminuindo a capacidade de captação específica de $14,5\text{mg.g}^{-1}$ para $4,99\text{mg.g}^{-1}$, quase três vezes menor.

O estudo realizado por Ho et al (1995) também apresentou semelhança, onde a remoção incrementa de 16% para 66,2% com um incremento da concentração de bioissorvente de 4g.L^{-1} até 40g.L^{-1} , diminuindo a capacidade de captação específica de $8,5\text{mg.g}^{-1}$ para $3,4\text{mg.g}^{-1}$, quase duas vezes menor.

O alumínio apresentou uma fenomenologia diferente à medida que a dose do bioissorvente foi incrementando de 2g.L^{-1} para 5g.L^{-1} , a capacidade de sorção no equilíbrio diminui de $21,9\text{mg.g}^{-1}$ para $7,2\text{mg.g}^{-1}$. No entanto a eficiência de remoção do íon alumínio diminui de 95% para 75,5%, com o incremento da biomassa, o que leva a ter uma relação inversamente proporcional entre a porcentagem de remoção e a concentração do bioissorvente o qual será mostrado na figura 25.

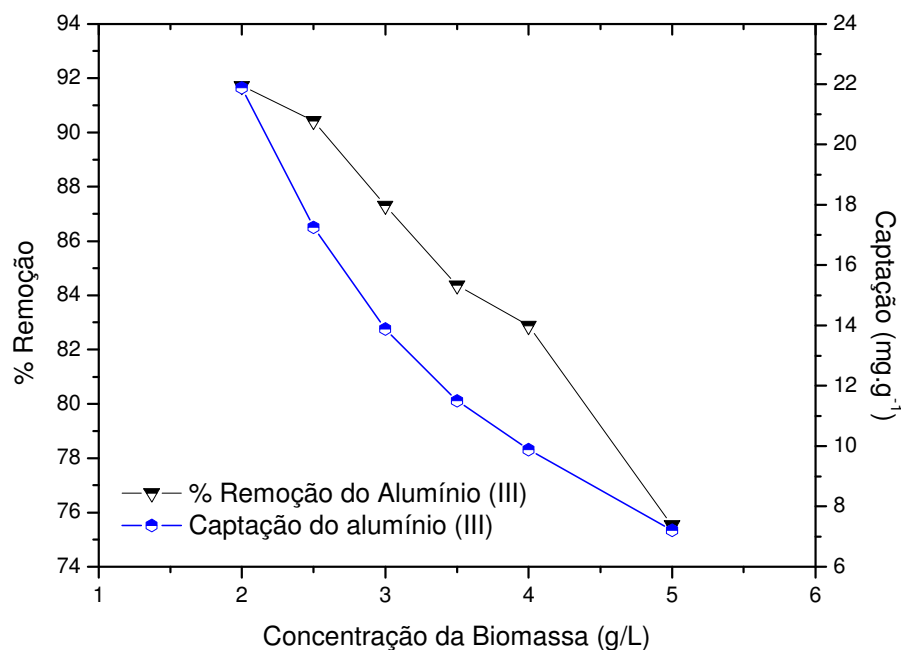


Figura 25. Efeito da concentração do bioissorvente na captação do alumínio.

À medida que temos um incremento na concentração do bioissorvente, poderemos ter a presença de interações eletrostáticas entre as células do *Rhodococcus opacus*, isto será um fator importante já que se tem uma dependência entre a captação do metal e a concentração do bioissorvente, uma maior quantidade de cátions poderá ser adsorvido quando a distancia entre as células seja maior (Itoh et al, 1975). À medida que nos reduzamos à concentração de bioissorvente, a uma determinada concentração de alumínio, nós teremos um incremento na capacidade de captação específica, assim como

na porcentagem de remoção (Pons et al, 1993). Estudos apresentando fenomenologia semelhante tem sido reportados, empregando uma bactéria Gram-negativa, *Pseudomonas sp.*, para a remoção de cromo (VI) (Ziagova et al, 2007) o qual será observado na figura 26.

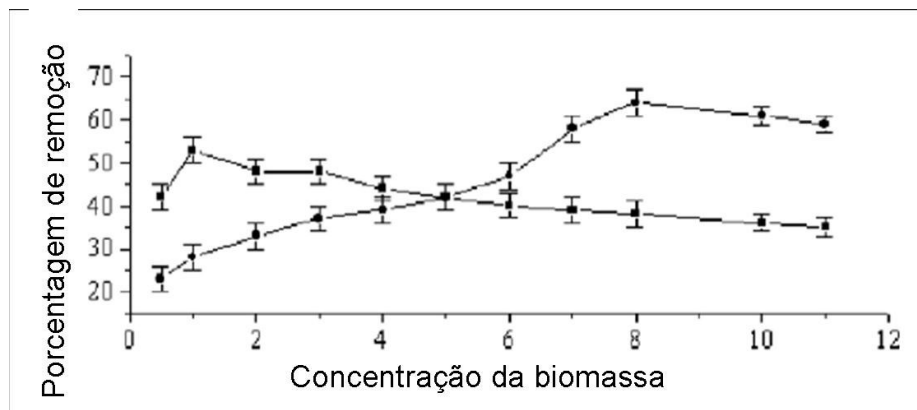


Figura 26. Efeito da concentração do bioissorvente (*Pseudomonas sp.*) na captação do cromo (Ziagova et al, 2007).

Onde a bactéria *Pseudomonas sp.* apresenta a porcentagem máxima de remoção a 1g.L^{-1} de bioissorvente, após um incremento do bioissorvente possivelmente diferentes grupos presentes na parede celular interagem formando agregados os quais minimizam a área superficial de adsorção, porém minimizando a remoção do cromo (VI).

5.5.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ÍON METÁLICO

A taxa de adsorção é uma função da concentração inicial dos íons metálicos, o qual faz com que seja uma variável importante para realizar uma bioissorção efetiva (Ahalja et al, 2005). Em geral, os dados revelam que a capacidade de adsorção incrementa com um incremento na concentração do íon metálico (níquel e alumínio) (Hanif et al, 2007). A modelagem e análise dos dados de equilíbrio são fundamentais para desenvolver equações, isotermas de adsorção, que sejam empregadas para comparar diferentes materiais sob às mesmas condições operacionais e para projetar e aperfeiçoar o procedimento de operação (Parab et al, 2006; Wang et al, 2007).

Uma isoterma de adsorção é caracterizada por determinadas constantes, as quais expressam as propriedades de superfície, a afinidade do bioissorvente e serão também empregadas para comparar a capacidade de captação da biomassa, *Rhodococcus opacus*, para diferentes espécies metálicas. Para

avaliar o melhor ajuste dos dados, diversos modelos têm sido aplicados (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Redlich-Peterson, Sips).

Visando demonstrar que a linearização de uma equação tem embutido um erro dentro da função, porém nos parâmetros calculados dela; neste estudo comparamos os modelos linearizados tanto como não linearizados. Para o ajuste dos dados foram empregadas regressões lineares e não lineares baseadas no método de mínimos quadrados para determinar os parâmetros das isotermas linearizadas e originais. O ajuste dos dados experimentais foi avaliado pelo coeficiente de regressão R^2 que será definido pela seguinte expressão:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{obs_i} - Y_{calc_i})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{obs_i} - \bar{Y}_{obs})^2} \quad (88)$$

Onde:

Y_{obs} : Valores de q_e obtidos experimentalmente

$\bar{Y}_{obs}$: A média dos valores de q_e obtidos experimentalmente

Y_{calc} : Valores de q_e calculados do modelo

E pelo erro da raiz quadrada média residual (RMSE) definido pela seguinte expressão:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^m (Y_{obs_i} - Y_{calc_i})^2} \quad (89)$$

Onde:

Y_{obs} : Valores de q_e obtidos experimentalmente

Y_{calc} : Valores de q_e calculados do modelo

A um valor de R^2 mais próximo para um, melhor será o ajuste do modelo e para um valor RSME menor indica o melhor ajuste da curva. Os parâmetros dos modelos foram obtidos empregando o Software MATHLAB 7.0 e os gráficos foram realizados com o Software OriginPro 7.5 SR0.

Na figura 27 se apresenta a relação da capacidade de captação do bioissorvente em função da concentração de equilíbrio do níquel e do alumínio.

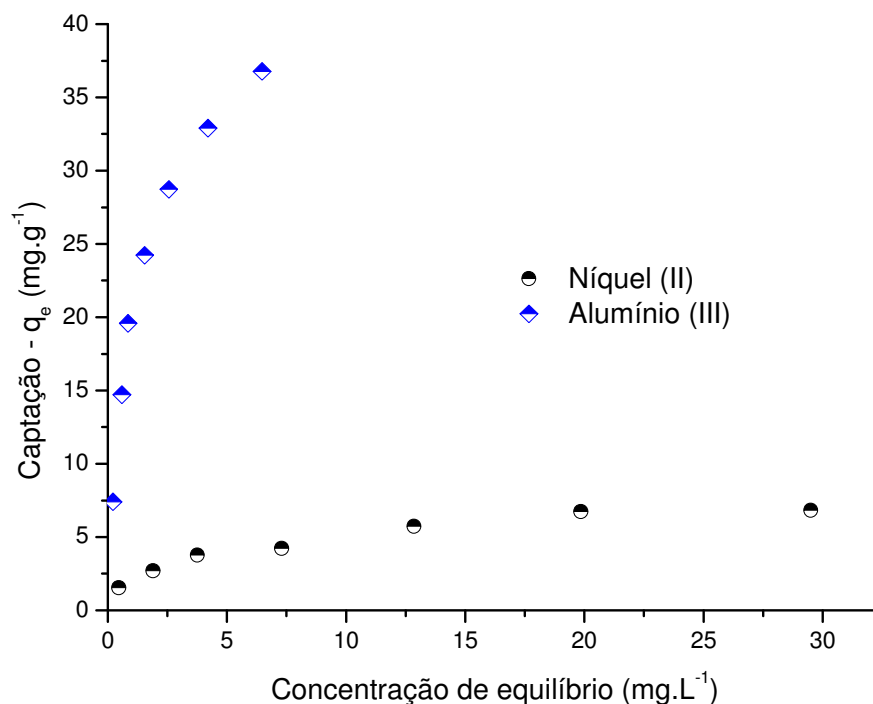


Figura 27. Efeito da capacidade de bioissorção em função da concentração de equilíbrio (final) do níquel e do alumínio.

A capacidade de captação de um bioissorvente é limitada pela afinidade ao metal assim como o número fixo dos sítios ativos presentes no bioissorventes, podendo ser observado na figura um plateau o qual pode representar a capacidade de captação máxima.

ISOTERMA DE LANGMUIR Tem sido tradicionalmente usada para quantificar assim como para comparar o desempenho de diferentes bioissorventes, e tem sido aplicada a uma ampla diversidade de dados experimentais. Este modelo possui a facilidade de calcular a capacidade de captação máxima do metal no bioissorvente " q_{max} " (o qual não é atingido no equilíbrio) e a afinidade entre o bioissorvente e o íon metálico " b ". O plot de da isoterma de Langmuir não linearizada para os dados experimentais do níquel e do alumínio serão apresentados na figura 28 e 29, respectivamente.

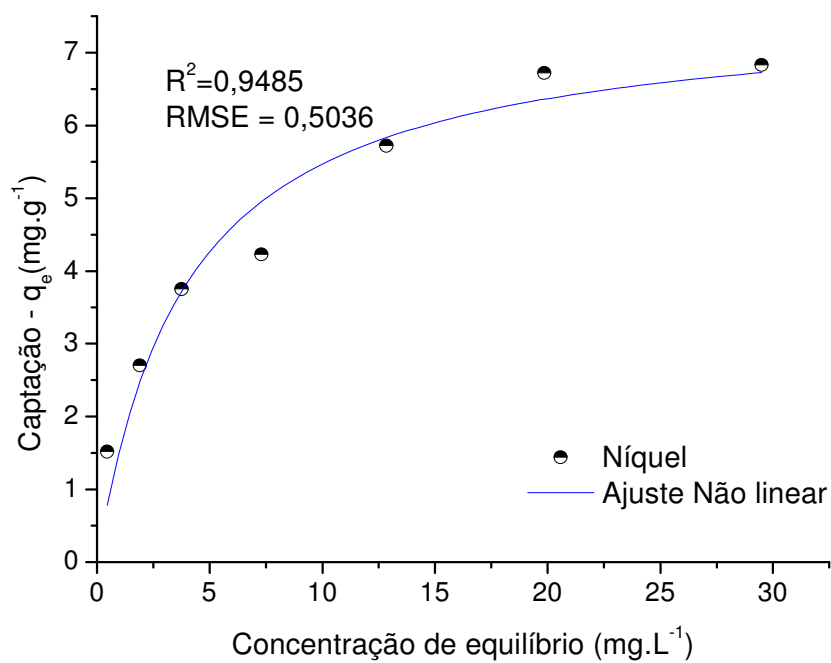


Figura 28. Isoterma de Langmuir para o níquel não linearizada.

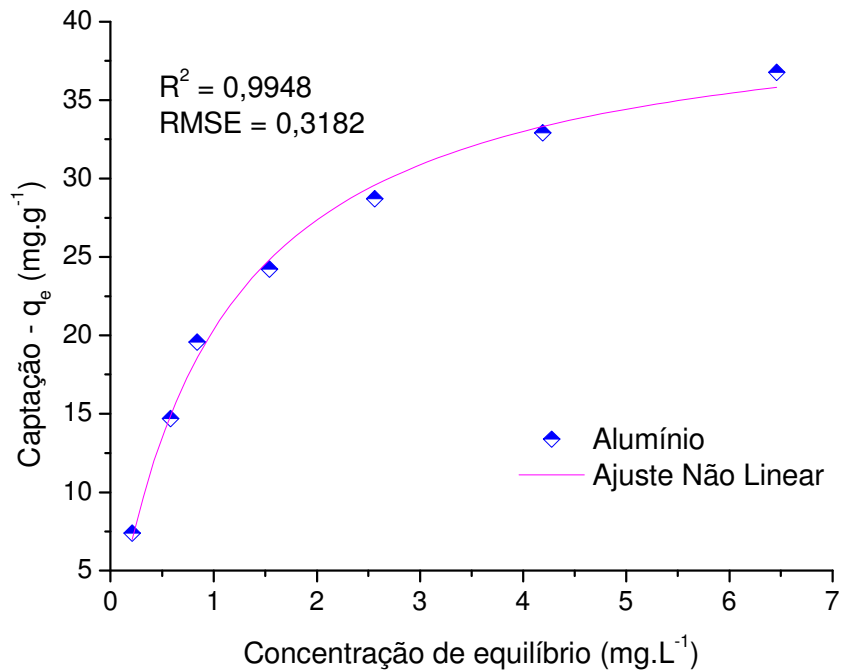


Figura 29. Isoterma de Langmuir para o alumínio não linearizada.

A equação (90) expressa a isoterma de Langmuir na forma linearizada.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (90)$$

Pelo plot de (C_e/q_e) em função de C_e , $q_{\max}$ e b serão determinados se uma linha reta é obtida. O plot da isoterma linearizada de Langmuir para os dados experimentais do níquel e do alumínio será apresentado na figura 30 e 31, respectivamente.

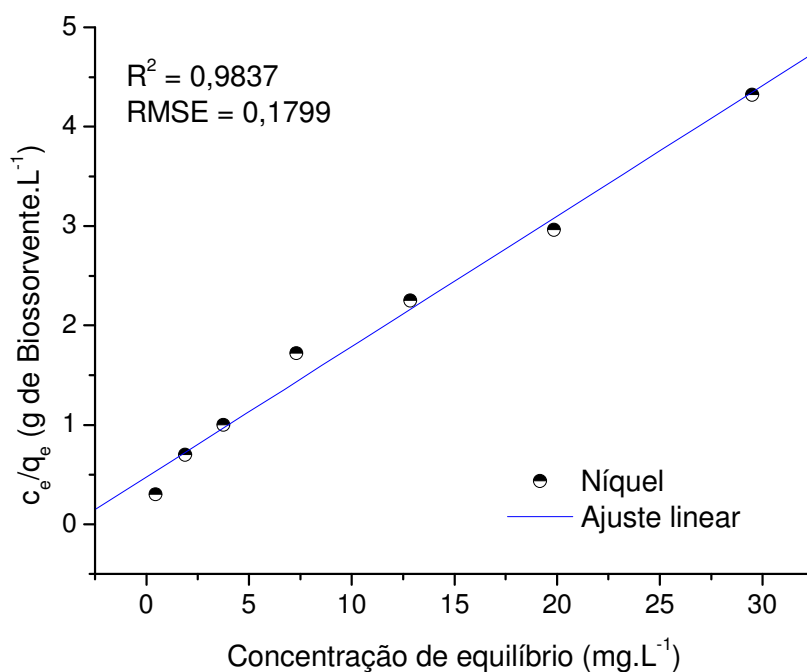


Figura 30. Isotherma de Langmuir para o níquel na forma linearizada.

Nas tabelas 14 e 15 apresentam-se os valores das constantes do modelo de Langmuir assim como o R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio.

Tabela 14. Constantes de adsorção de Langmuir para o níquel a 25 °C.

Isoterma de Langmuir	$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	RMSE
Ajuste Linear	7,620	0,276	0,9837	0,1799
Ajuste Não Linear	7,622	0,254	0,9485	0,5036

Tabela 15. Constantes de adsorção de Langmuir para o alumínio a 25 °C.

Isoterma de Langmuir	$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	RMSE
Ajuste Linear	40,77	1,02	0,9979	0,0033
Ajuste Não Linear	41,59	0,9611	0,9948	0,3182

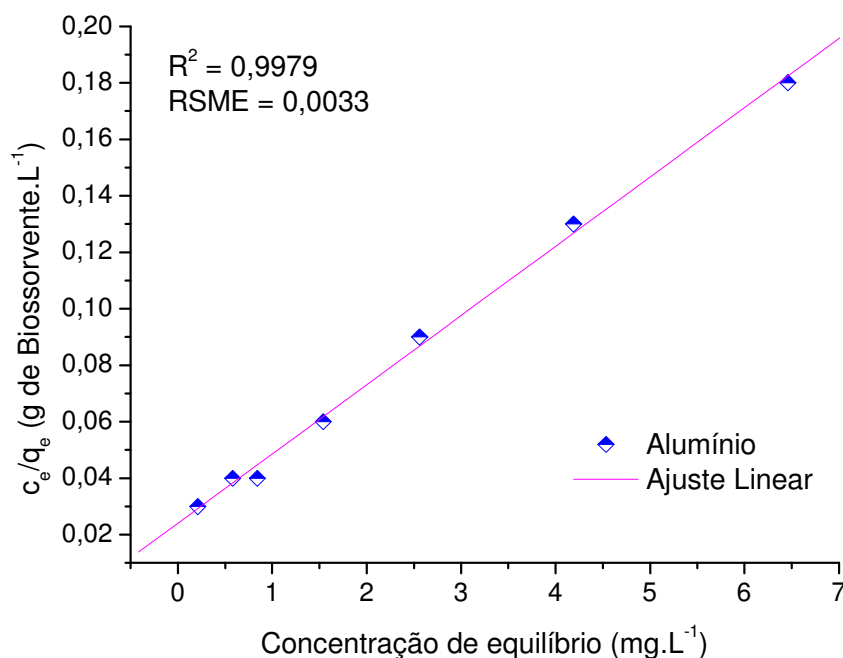


Figura 31. Isoterma de Langmuir para o alumínio na forma linearizada.

O valor da capacidade máxima de captação do níquel ($q_{\max}$ igual a 7,62 mg.g⁻¹) encontrada neste trabalho foi significativamente maior dos que foram encontrados na literatura. Ouki et al (1999) estudou a adsorção do níquel em zeolitas naturais, Chabazita e Clinoptilolita, e encontrou que a capacidade máxima de captação foi 4,5 mg.g⁻¹ e 0,9 mg.g⁻¹, respectivamente. Cabral et al (1992) estudou a biossorção do níquel na biomassa, *Pseudomonas syringae*, e encontrou que a capacidade máxima de captação foi 6 mg.g⁻¹. Wang et al (2007) estudou a adsorção do níquel numa argila mineral, Na-Mordenita, e encontrou uma capacidade de captação de 5,32 mg.g⁻¹. No entanto apresentam-se outros biossorventes os quais possuem uma capacidade de captação maior como por exemplo o *Ascopphyllum nodosum* apresenta uma capacidade de captação máxima de 70 mg.g⁻¹ (Holan et al, 1994), a *Chlorella vulgaris* apresenta uma capacidade de captação máxima de 42,3 mg.g⁻¹.

Uma Característica essencial da isoterma de Langmuir será expressa em termos de uma constante adimensional, conhecida como o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , este indica a forma da isoterma e a natureza do processo de sorção se é favorável ou não, e será expressa mediante a seguinte equação.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (91)$$

Onde: “b” é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial do metal. Este parâmetro indica a forma da isoterma segundo a tabela 16 (Hall et al, 1966; Ho et al, 2003).

Tabela 16. Valores do parâmetro de equilíbrio R_L .

Valores de R_L	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Os valores de R_L do níquel e do alumínio para o *Rhodococcus opacus*, foram calculados da equação (91), a uma temperatura de 25°C e serão apresentados nas tabelas 17 e 18.

Tabela 17. Valores de R_L para a bioadsorção de níquel sobre *R. opacus*.

Temperatura (°C)	Concentração inicial				
	15 mg.L ⁻¹	20 mg.L ⁻¹	30 mg.L ⁻¹	40 mg.L ⁻¹	50 mg.L ⁻¹
25	0.195	0.153	0.108	0.083	0.068

Tabela 18. Valores de R_L para a bioadsorção de alumínio sobre *R. opacus*.

Temperatura (°C)	Concentração inicial				
	40 mg.L ⁻¹	50 mg.L ⁻¹	60 mg.L ⁻¹	70 mg.L ⁻¹	80 mg.L ⁻¹
25	0.024	0.019	0.016	0.014	0.012

Segundo Wang et al (2007) e McKay et al (1982) valores de R_L entre 0 e 1 sugerem uma adsorção favorável, os valores de R_L para o níquel e alumínio encontram-se na faixa de 0 até 1 o qual é indicativo de uma adsorção favorável, e estão em acordo com os resultados obtidos na literatura.

ISOTERMA DE FREUNDLICH assume que os sítios que possuem sítios de ligação com maior afinidade são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com um incremento do nível de ocupação dos sítios. O ploteio da

isoterma de Freundlich não linearizada para os dados experimentais do níquel e do alumínio serão apresentadas na figura 32 e 33, respectivamente.

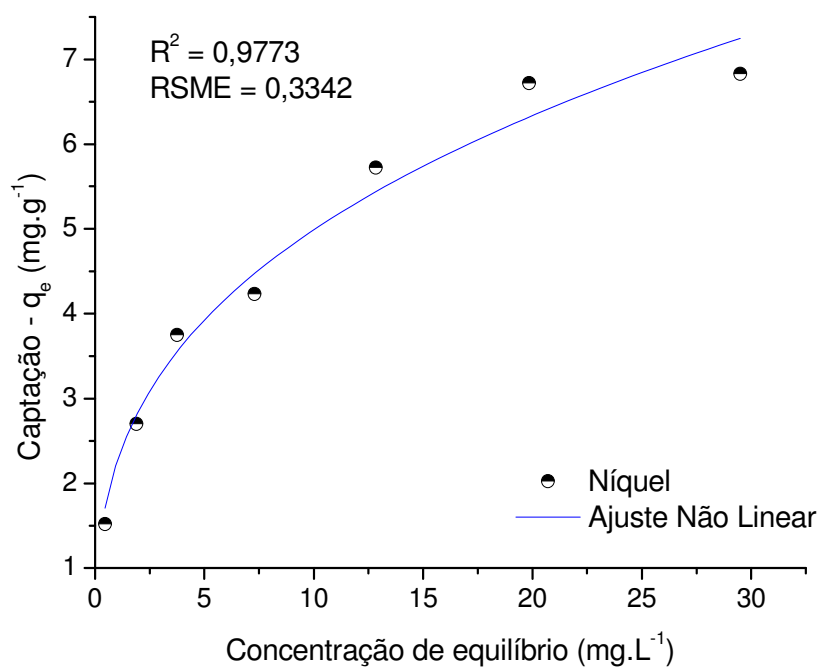


Figura 32. Isoterma de Freundlich não linearizada para o níquel.

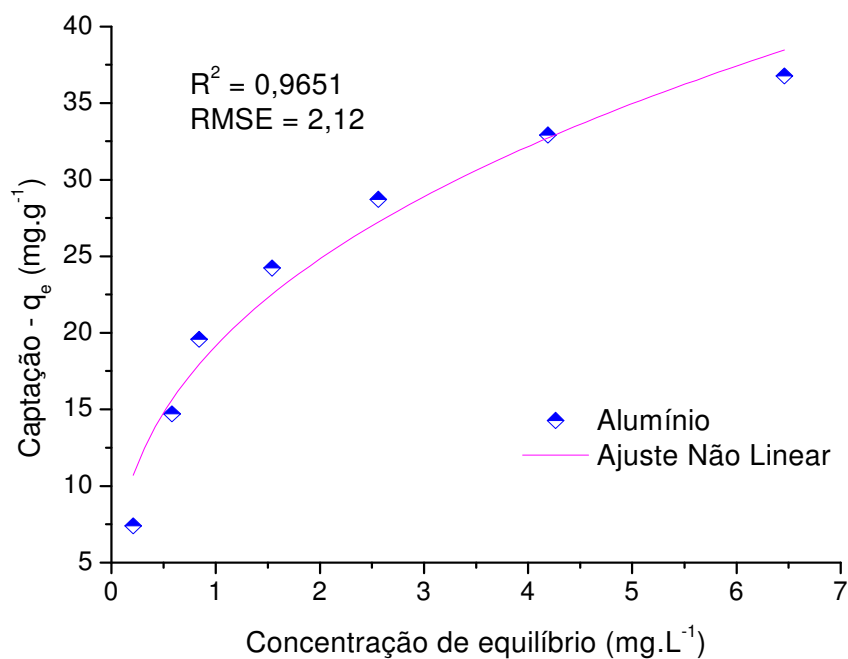


Figura 33. Isoterma de Freundlich não linearizada para o alumínio.

A equação (92) expressa a isoterma de Freundlich na forma linearizada.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (92)$$

Pelo plot de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, K_F e n serão determinados do intercepto e da pendente se uma linha reta é obtida. As figuras 34 e 35 mostram as isotermas de Freundlich linearizada para o níquel e o alumínio, respectivamente.

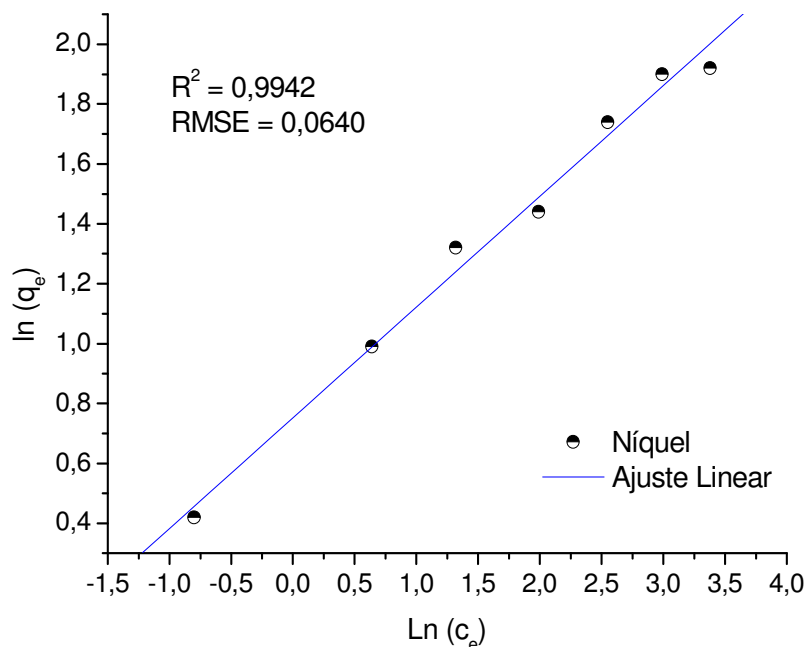


Figura 34. Isoterma de Freundlich para o níquel na forma linearizada.

Na tabela 19 e 20 apresentam-se os valores das constantes do modelo de Freundlich assim como o R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio.

Tabela 19. Constantes de adsorção de Freundlich para o níquel a 25 °C.

Isoterma de Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2	RMSE
Ajuste Linear	2,122	2,704	0,9884	0,0640
Ajuste Não Linear	2,251	2,894	0,9773	0,3342

Tabela 20. Constantes de adsorção de Freundlich para o alumínio a 25 °C.

Isoterma de Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2	RMSE
Ajuste Linear	17,977	2,211	0,9480	0,1387
Ajuste Não Linear	19,160	2,677	0,9651	2,12

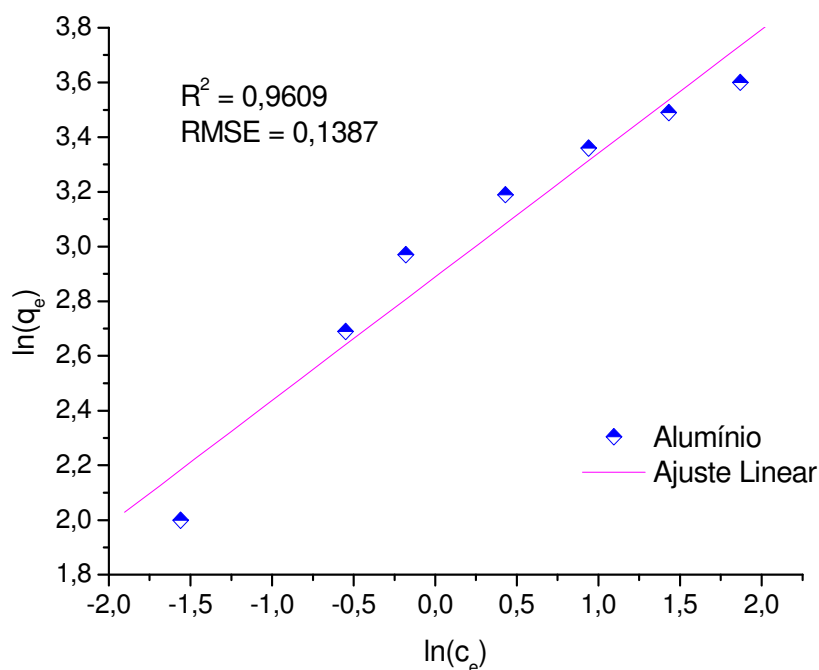


Figura 35. Isoterma de Freundlich para o níquel na forma linearizada.

O expoente “n” foi maior do que a unidade o que quer dizer que o *Rhodococcus opacus* apresenta uma afinidade pelo níquel conseguindo um processo de bioadsorção favorável. Segundo o R^2 e o RMSE a bioadsorção do níquel sobre *Rhodococcus opacus* ajusta-se melhor ao modelo de Freundlich. Segundo a literatura resultados com a constante “n” de Freundlich acima de 1 tem sido reportados, indicando a maior afinidade do bioadsorvente pela espécie metálica (Malkoc et al, 2006; Wang et al, 2007).

O alumínio também apresenta um valor de “n” maior do que 1 o que quer dizer que a bioadsorção do alumínio será favorável. Ozdemir estudou a bioadsorção de alumínio no *Chryseomonas luteola* mais achou um valor “n” abaixo de 1, indicando um processo menos favorável e uma menor afinidade do bioadsorvente pela espécie metálica.

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH Esta é outra equação comum para a análise dos dados experimentais assumindo que a curva de adsorção característica é relacionada para a estrutura porosa do bioadsorvente. O plot da isoterma de Dubinin-Radushkevich não linearizada para os dados experimentais do níquel e do alumínio será apresentada na figura 36 e 37.

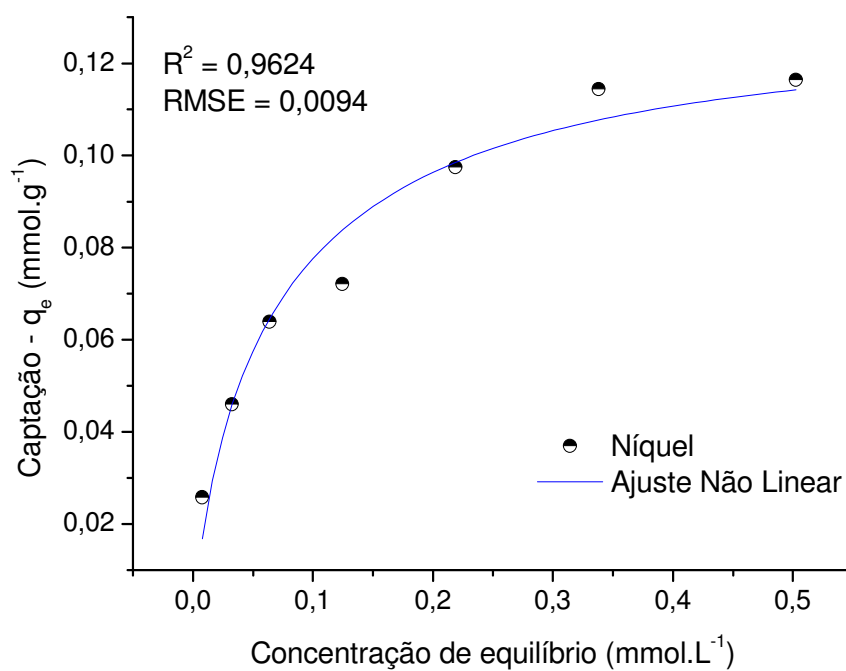


Figura 36. Isotherma de Dubinin-Radushkevich não linearizada para o níquel.

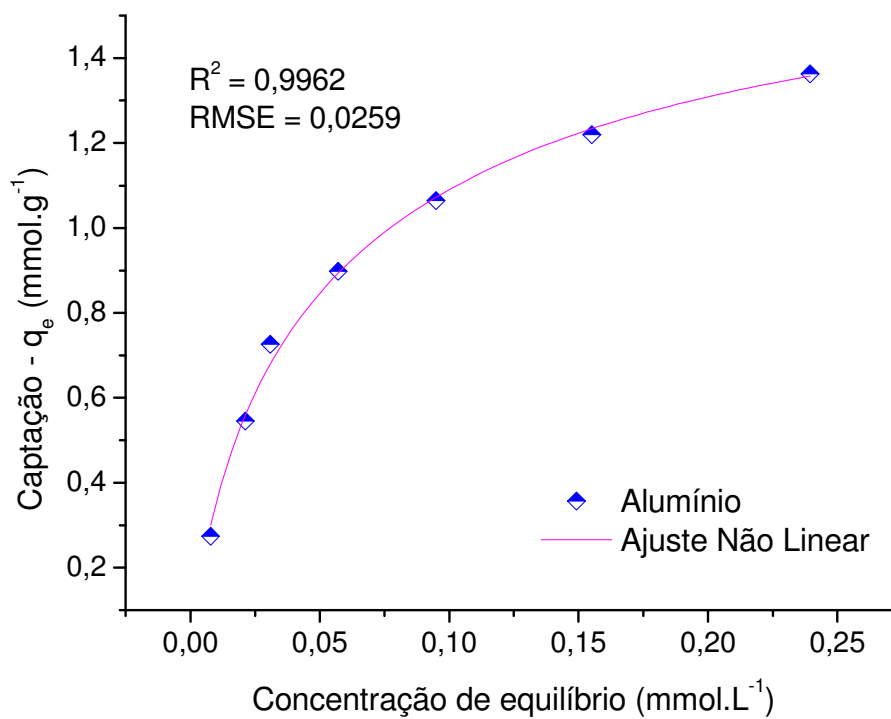


Figura 37. Isotherma não linearizada de Dubinin-Radushkevich para o alumínio.

A equação (94) expressa a isoterma de Dubinin-Radushkevich na forma linearizada.

$$q_e = q_{\max} \exp \left[-\beta \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \right] \quad (93)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (94)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta F^2 \quad (95)$$

As figuras 38 e 39 apresentam os ploteos da isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich para os dados experimentais do níquel e do alumínio, respectivamente.

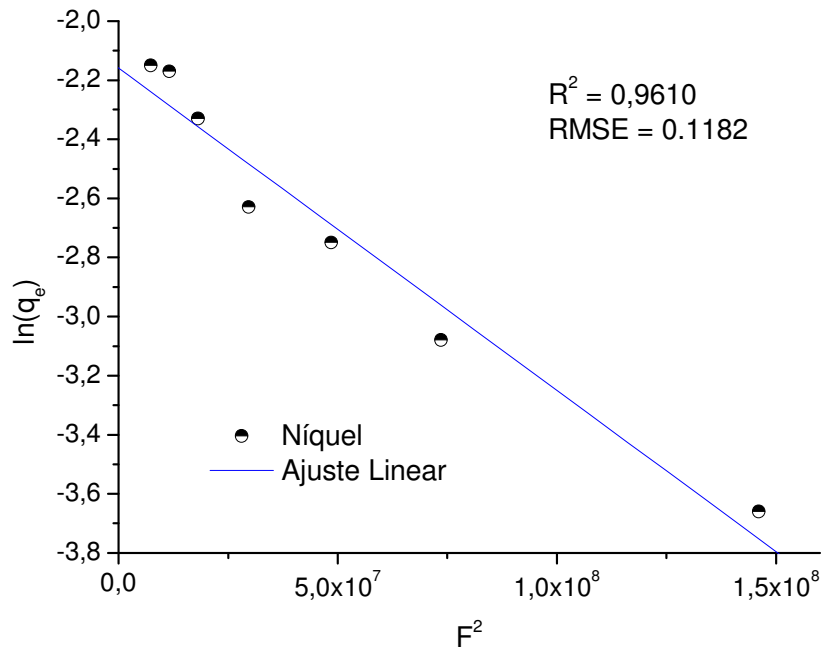


Figura 38. Isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich para o níquel.

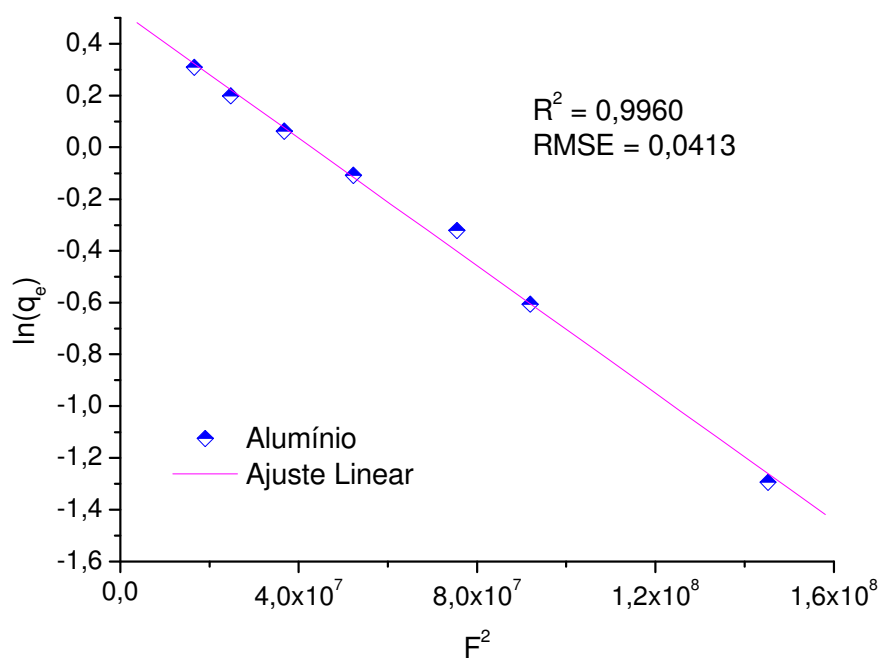


Figura 39. Isotherma linearizada de Dubinin-Radushkevich para o alumínio.

Na tabela 21 e 22 apresentam-se os valores das constantes do modelo de Dubinin-Radushkevich assim como o R^2 e RMSE.

Tabela 21. Constantes de adsorção de Dubinin-Radushkevich para o níquel a 25 °C.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	β (mmol ² .KJ ⁻²)	R^2	RMSE
Ajuste Linear	0,1153	$1,09 \times 10^{-5}$	0,961	0,1182
Ajuste Não Linear	0,1250	$2,503 \times 10^{-6}$	0,9624	0,0073

Tabela 22. Constantes de adsorção de Dubinin-Radushkevich para o alumínio a 25 °C.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	β (mmol ² .KJ ⁻²)	R^2	RSME
Ajuste Linear	1,693	$1,230 \times 10^{-5}$	0,9884	0,0640
Ajuste Não Linear	1,65	$2,211 \times 10^{-6}$	0,9962	0,0260

Os valores da energia de bioissorção são apresentados na tabela 23, segundo o modelo de D-R (Ahmad et al, 2005).

Tabela 23. Valores da energia de Bioissorção do níquel e alumínio.

Temperatura (25 °C)	Níquel	Alumínio
E_s (KJ.mol ⁻¹)	14,13	15,04

Os valores obtidos segundo a relação de Dubinin-Radushkevich sugerem que o mecanismo pelas quais, as espécies metálicas, níquel e alumínio, foram adsorvidas foi a troca iônica. Segundo Wang et al (2007) e Malkoc et al (2006) obtiveram valores semelhantes aos deste trabalho, indicando que a troca iônica será um dos mecanismos principais na bioissorção.

ISOTERMA DE TEMKIN assume que a queda no calor de adsorção é linear e não logarítmica como implicado na isoterma de Freundlich.

As figuras 40 e 41 apresentam a aplicação da isoterma de Temkin aos dados experimentais do níquel e do alumínio, respectivamente.

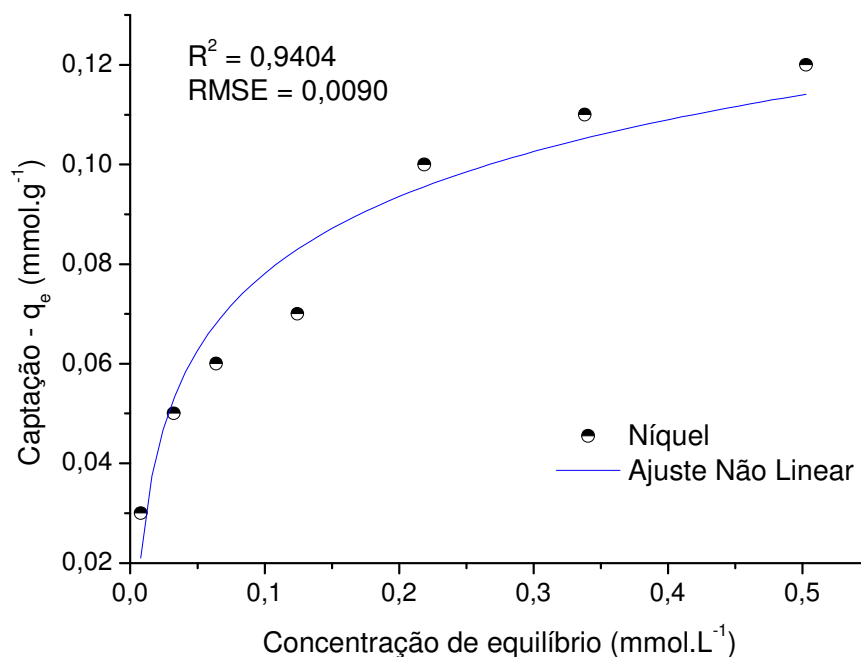


Figura 40. Isoterma não linearizada de Temkin para o níquel.

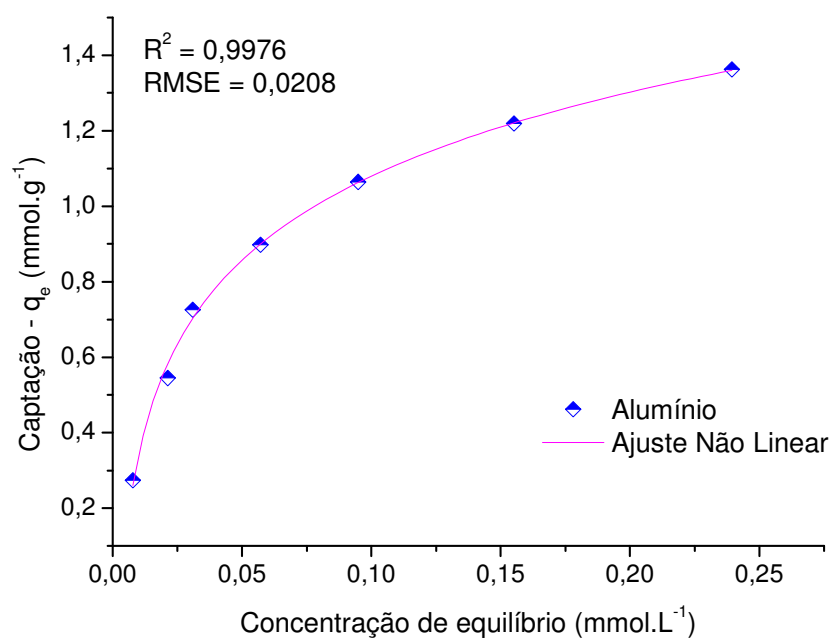


Figura 41. Isotherma não linearizada de Temkin para o alumínio.

A equação (97) expressa a isoterma de Temkin na forma linearizada, o ploteo dos dados experimentais apresentado nas figuras 42 e 43.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (97)$$

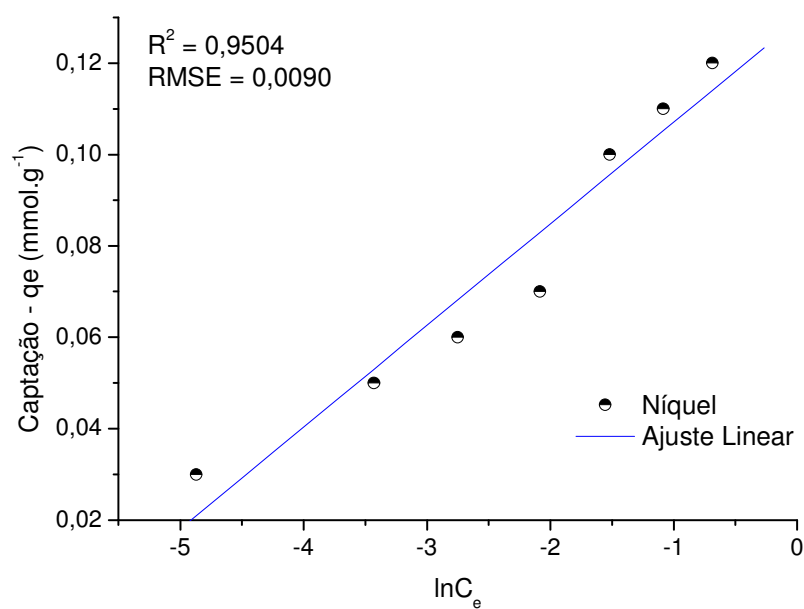


Figura 42. Isotherma linearizada de Temkin para o níquel.

Na tabela 24 apresentam-se os valores das constantes do modelo de Temkin assim como o R^2 e RMSE para o níquel.

Tabela 24. Constantes de adsorção de Temkin para o níquel a 25 °C.

Isoterma de Temkin	b	A (L.mol ⁻¹)	R ²	RSME
Ajuste Linear	0,0223	0,335	0,9504	0,0090
Ajuste Não Linear	0,0223	0,334	0,9400	0,0090

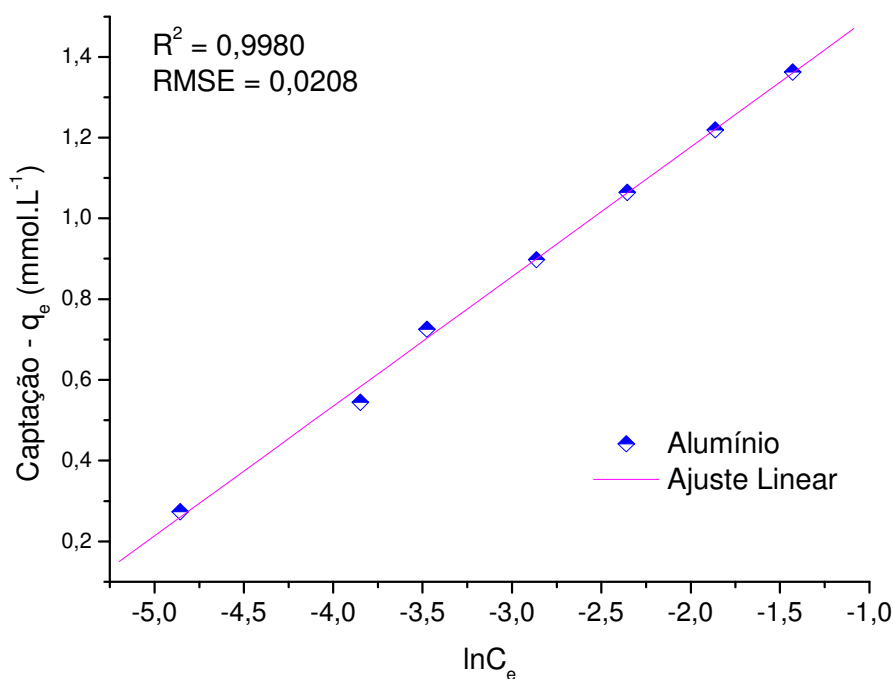


Figura 43. Isotherma linearizada de Temkin para o alumínio.

Na tabela 25 apresentam-se os valores das constantes do modelo de Temkin assim como o R^2 e RMSE para o alumínio.

Tabela 25. Constantes de adsorção de Temkin para o alumínio a 25 °C.

Isoterma de Temkin	b	A (L.mol ⁻¹)	R ²	RSME
Ajuste Linear	0,3210	0,289	0,9980	0,0208
Ajuste Não Linear	0,3211	0,289	0,9976	0,0208

Segundo a literatura (Lee et al, 1999; Lee et al, 2007; Ozdemir et al, 2004) a bioadsorção de alumínio nas diversas biomassas, o modelo que melhor descreve a bioadsorção será o modelo de Langmuir; No entanto os dados

experimentais do alumínio ajustam-se a este modelo. Isso nós sugere que na biossorção teremos a presença de interações adsorvato - adsorvato.

ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON será expressa na equação (98) (Jossens et al, 1978).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (98)$$

As figuras 44 e 45 mostram as isotermas de Redlich-Peterson não linearizada para o níquel e o alumínio, respectivamente.

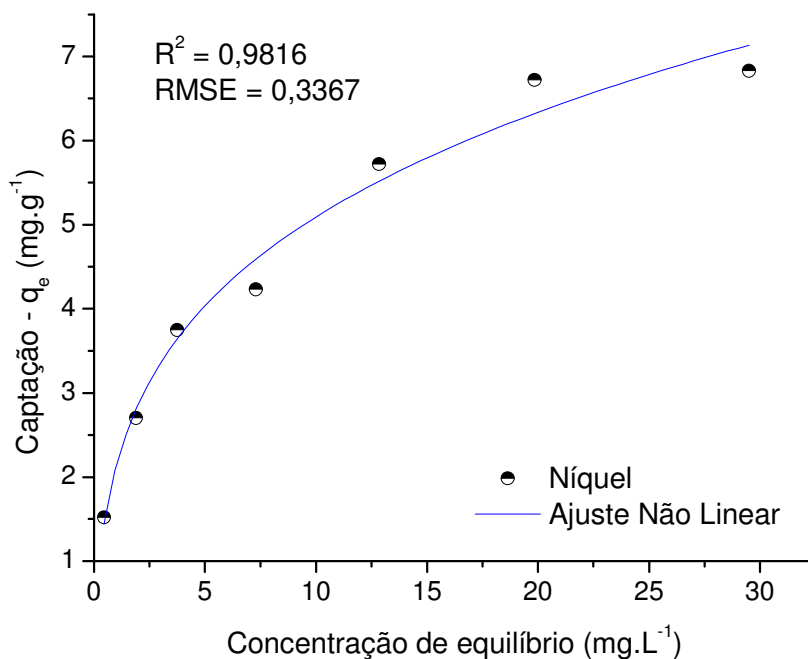


Figura 44. Isotherma não linearizada de Redlich-Peterson para o níquel.

Na tabela 26 e 27 apresentam-se os valores das constantes de adsorção do modelo de Redlich-Peterson não linearizada e linearizada assim como o R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio, respectivamente.

Tabela 26. Constantes de adsorção de Redlich-Peterson não linearizada a 25 °C.

Sistema	K_{RP} (L.g ⁻¹)	a_{RP} (L.mg ⁻¹)	β	R^2	RMSE
Níquel	8,875	3,152	0,7171	0,9816	0,3367
Alumínio	49,59	1,45	0,899	0,9976	0,6173

Tabela 27. Constantes de adsorção de Redlich-Peterson linearizada a 25 °C.

Sistema	K_{RP} (L.g ⁻¹)	a_{RP} (L.mg ⁻¹)	β	R^2	RMSE
Níquel	8,874	1,6273	0,3169	0,9966	0,0295
Alumínio	49,59	1,490	0,8698	0,9964	0,0687

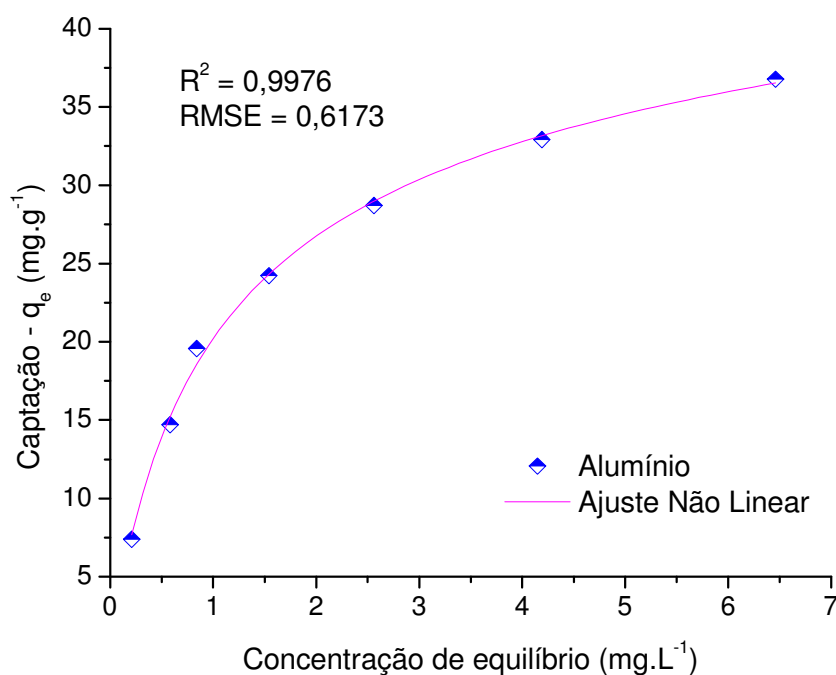


Figura 45. Isotherma não linearizada de Redlich-Peterson para o alumínio.

A equação (99) expressa a isoterma de Redlich-Peterson na forma linearizada.

$$\ln[q_e(1 + a_{RP}C_e^\beta)] = \ln K_{RP} + \beta \ln C_e \quad (99)$$

Embora o plot de $\ln[q_e(1 + a_{RP}C_e^\beta)]$ em função de $\ln C_e$, para obter as constantes a_{RP} , K_{RP} e β não será possível já que temos três constantes desconhecidas. As constantes serão avaliadas de um plot pseudolinear representado pela equação (99), empregando um método de otimização de tentativa – erro. As figuras 46 e 47 mostram as isotermas de Redlich-Peterson linearizadas para o níquel e o alumínio, respectivamente.

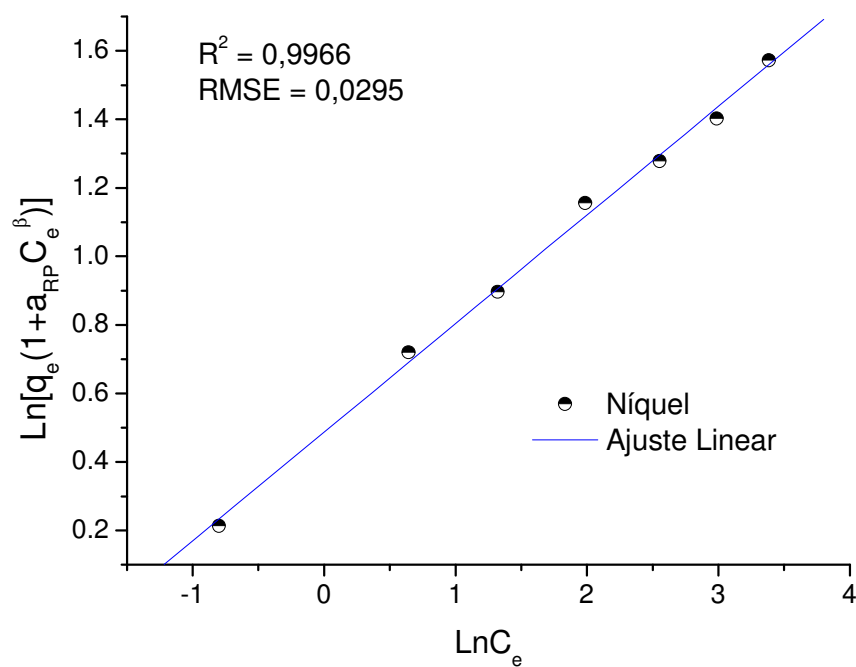


Figura 46. Isoterma linearizada de Redlich-Peterson para o níquel.

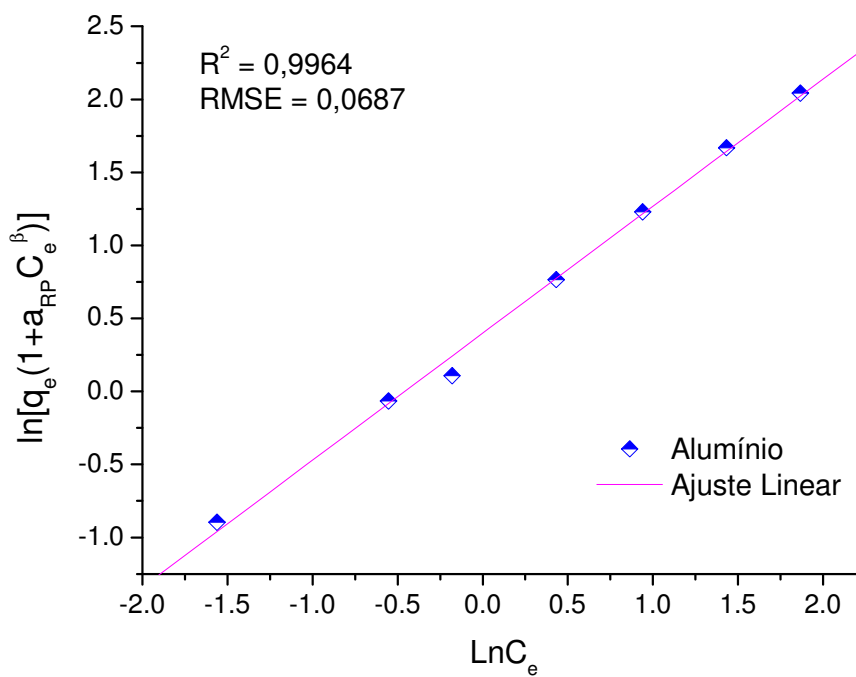


Figura 47. Isoterma linearizada de Redlich-Peterson para o alumínio.

ISOTERMA DE SIPS será expressa na equação (100).

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (100)$$

Similar para as constantes do modelo de Redlich-Peterson, a mesma orientação foi observada para as constantes do modelo de Sips. À medida que o valor do expoente β_s aproxima-se a 1 aproxima-se mais a uma isoterma de Langmuir. As figuras 48 e 49 mostram as isotermas de Sips não linearizadas para o níquel e o alumínio, respectivamente.

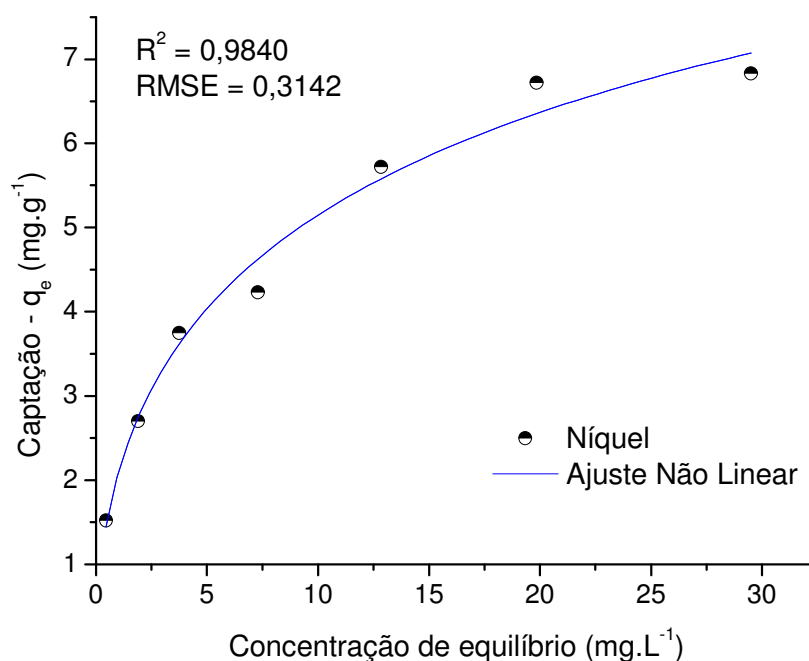


Figura 48. Isoterma não linearizada de Sips para o níquel.

Na tabela 28 apresenta-se os valores das constantes de adsorção do modelo de Sips não linearizada assim como o R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio, respectivamente.

Tabela 28. Constantes de adsorção do modelo de Sips não linearizada a 25 °C.

Sistema	K_s (L.g ⁻¹)	a_s (L.mg ⁻¹)	β_s	R^2	RMSE
Níquel	2,45	0,1758	0,5225	0,9840	0,3142
Alumínio	36,18	0,7972	0,865	0,9967	0,724

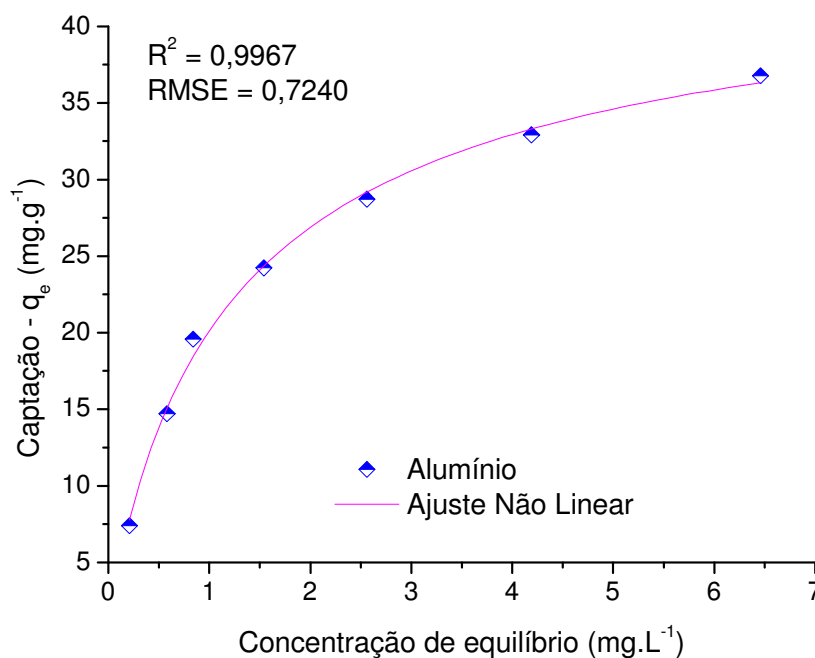


Figura 49. Isotherma não linearizada de Sips para o alumínio.

A equação (101) expressa a isoterma de Sips na forma linearizada.

$$\ln[q_e(1 + a_s C_e^{\beta_s})] = \ln K_s + \beta_s \ln C_e \quad (101)$$

Embora o plot de $\ln[q_e(1 + a_s C_e^{\beta_s})]$ em função de $\ln C_e$, para obter as constantes a_s , K_s e β_s não será possível já que temos três constantes desconhecidas. As constantes serão avaliadas de um plot pseudolinear representado na equação (101), empregando um método de otimização de tentativa – erro. As figuras 50 e 51 mostram as isotermas de Sips linearizadas para o níquel e o alumínio, respectivamente.

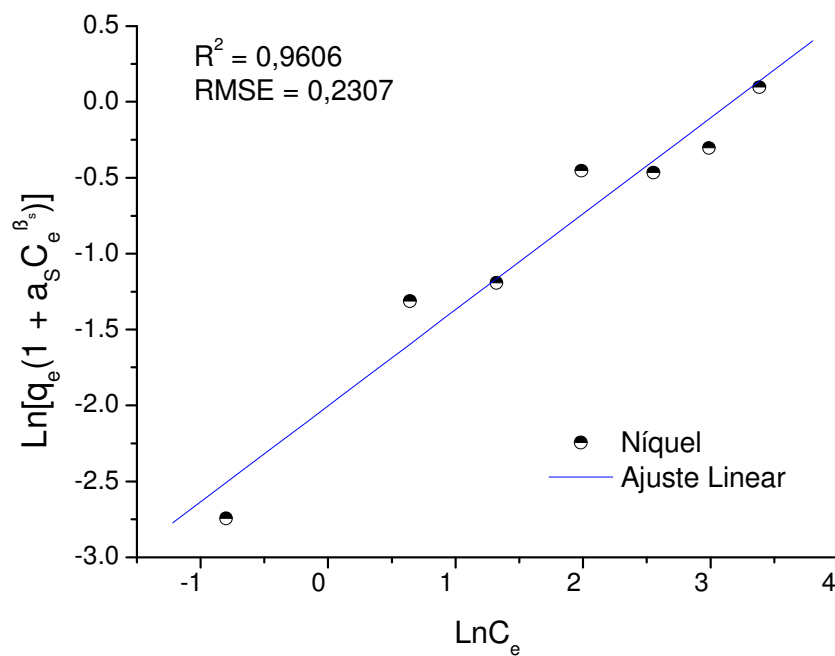


Figura 50. Isoterma linearizada de Sips para o níquel.

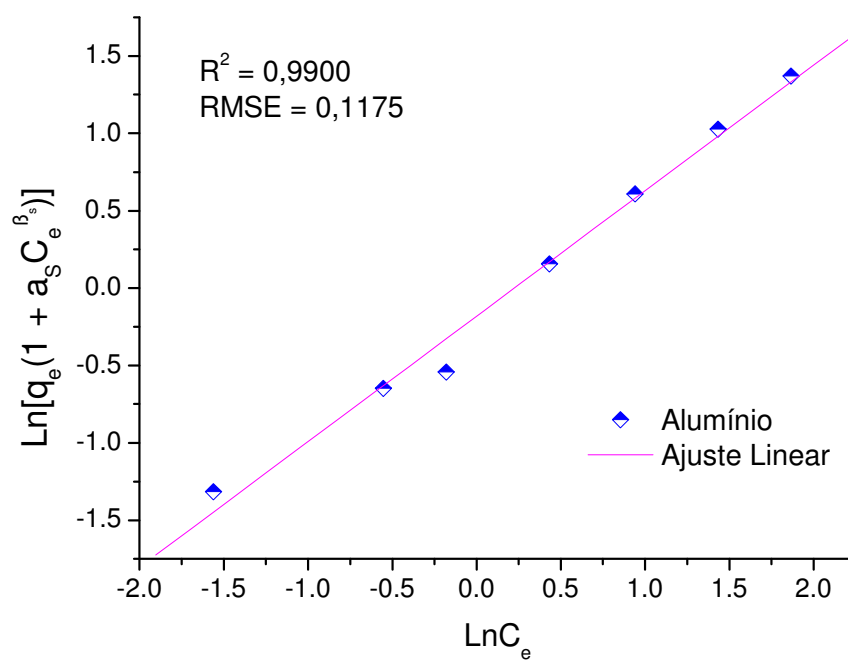


Figura 51. Isoterma linearizada de Sips para o alumínio.

Na tabela 29 apresenta-se os valores das constantes de adsorção do modelo de Sips linearizada assim como o R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio, respectivamente.

Tabela 29. Constantes de adsorção do modelo de Sips não linearizada a 25 °C.

Sistema	K_S (L.g ⁻¹)	a_S (L.mg ⁻¹)	β_S	R^2	RMSE
Níquel	2,45	0,1349	0,6326	0,9606	0,2307
Alumínio	36,18	0,8342	0,8114	0,9900	0,1175

5.5.4. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO E TEMPO DE EQUILÍBRIO

Os ensaios de cinética de bioadsorção foram realizados para avaliar os mecanismos de adsorção assim como o processo controlador da taxa, seja como transporte de massa e processos de reação química. Mais do que isso, informação da cinética de captação do metal é precisa para escolher as condições ótimas em um processo de remoção do metal em batelada. O estudo cinético para o níquel e o alumínio foi realizado por retirar amostras de uma solução a uma concentração fixa do metal e do bioadsorvente a diferentes intervalos de tempo. Os resultados obtidos para o níquel e o alumínio serão apresentados nas figuras 52 e 53, respectivamente.

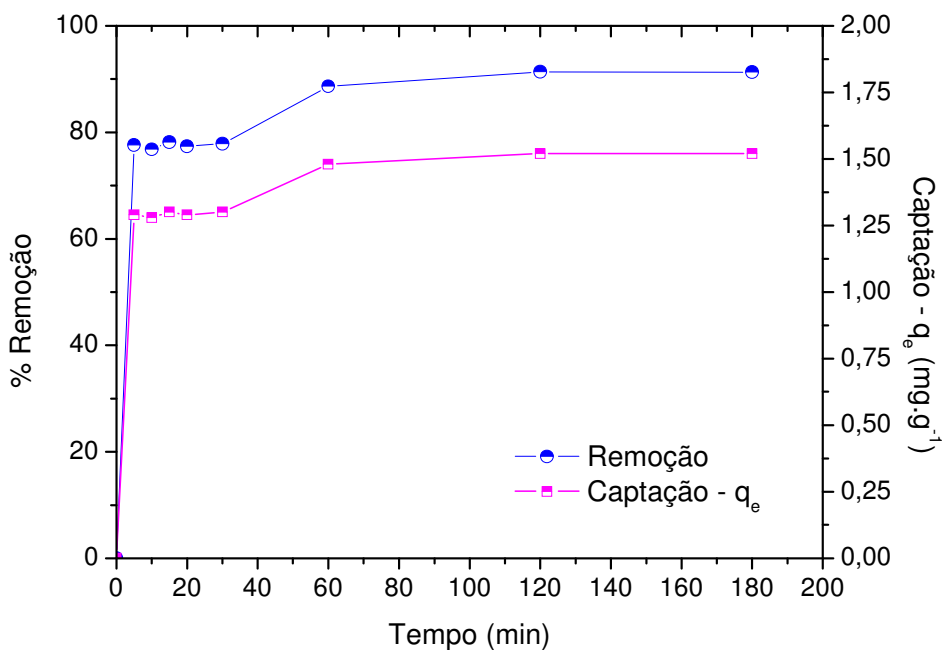


Figura 52. Variação da capacidade de bioadsorção do níquel em função do tempo (dose de bioadsorvente, 3g.L⁻¹; concentração inicial, 5mg.L⁻¹; pH 5).

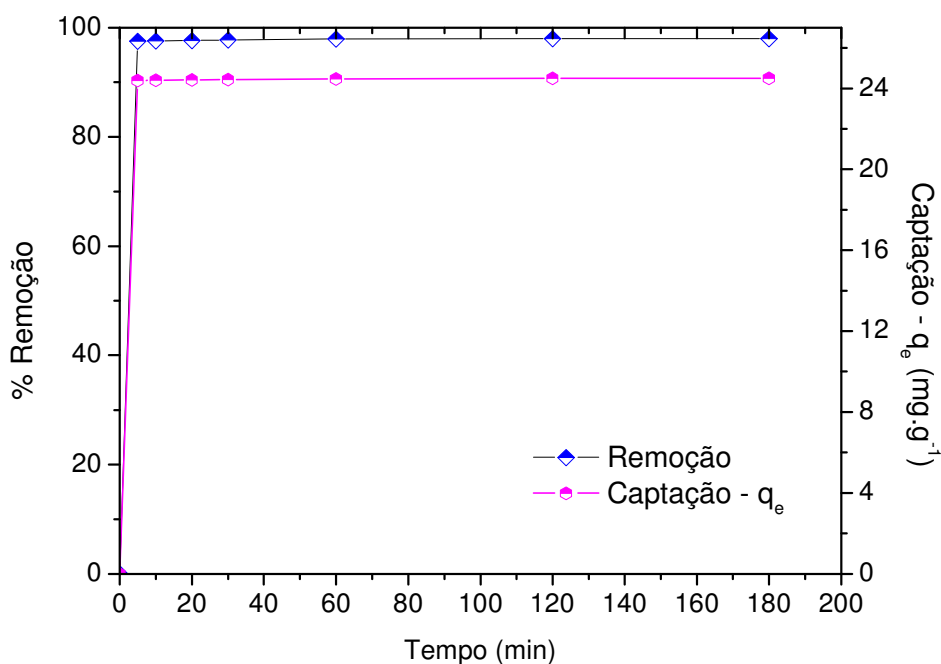


Figura 53. Variação da capacidade de bioadsorção do alumínio em função do tempo (dose de bioadsorvente, 2g.L⁻¹; concentração inicial, 50mg.L⁻¹; pH 5).

É observado nas figuras 52 e 53 que a bioadsorção acontece em dois estágios. Para o níquel o primeiro estágio é rápido nos primeiros 5 minutos onde acontece maior bioadsorção, e um segundo estágio mais lento o qual continua até 20 minutos no caso do alumínio e 60 minutos no caso do níquel. O equilíbrio foi atingido nos primeiros 60 minutos no caso do níquel e 20 minutos no caso do alumínio. Um maior incremento no tempo de contato não apresenta maior bioadsorção. As condições experimentais foram pré-estabelecidas no capítulo 4. De forma a investigar os mecanismos de sorção e a taxa na qual os íons metálicos são removidos da solução, os seguintes modelos cinéticos foram empregados para testar os dados experimentais.

Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem, também conhecida como modelo cinético de Lagergren será expressa na equação 102.

$$q = q_e \left(1 - e^{-K_1 \times t}\right) \quad (102)$$

A figura 54 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do níquel e do alumínio ao modelo proposto de uma forma não linearizada.

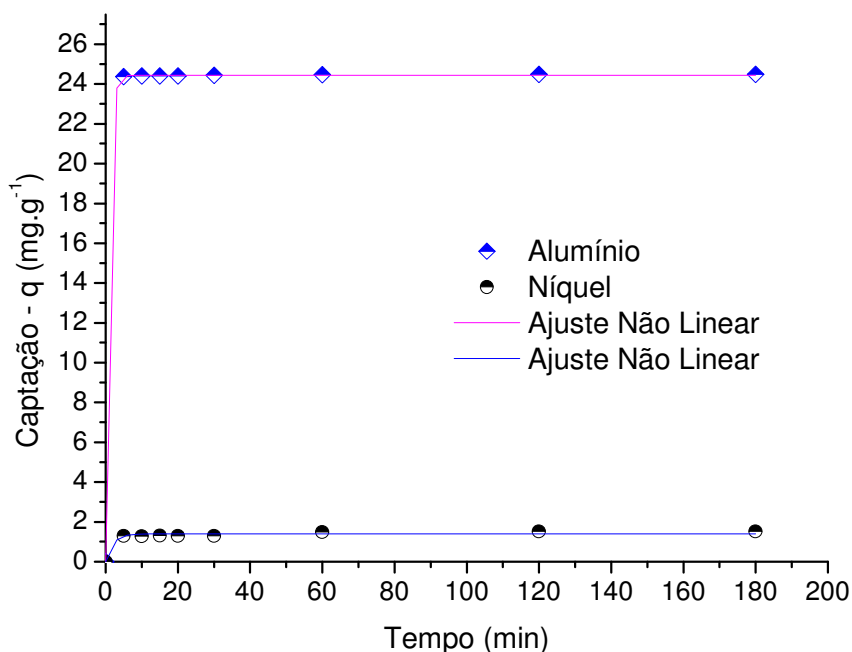


Figura 54. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem não linearizado aplicado a biossorção do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Na tabela 30 apresentam-se os valores obtidos dos parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem não linearizada assim como R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio.

Tabela 30. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem não linearizado.

Sistema	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	RMSE
Níquel	1,388	0,5034	0,9550	0,1057
Alumínio	24,45	1,1750	0,9998	0,0367

A linearização da equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem será expressa na equação (103).

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - K_1 \times t \quad (103)$$

Uma linha reta de $\ln(q_e - q)$ em função de t sugere a aplicabilidade do modelo cinético. Os parâmetros q_e e K_1 serão determinados do intercepto e da pendente do ploteio. A figura 55 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do níquel e do alumínio ao modelo proposto de uma forma linearizada.

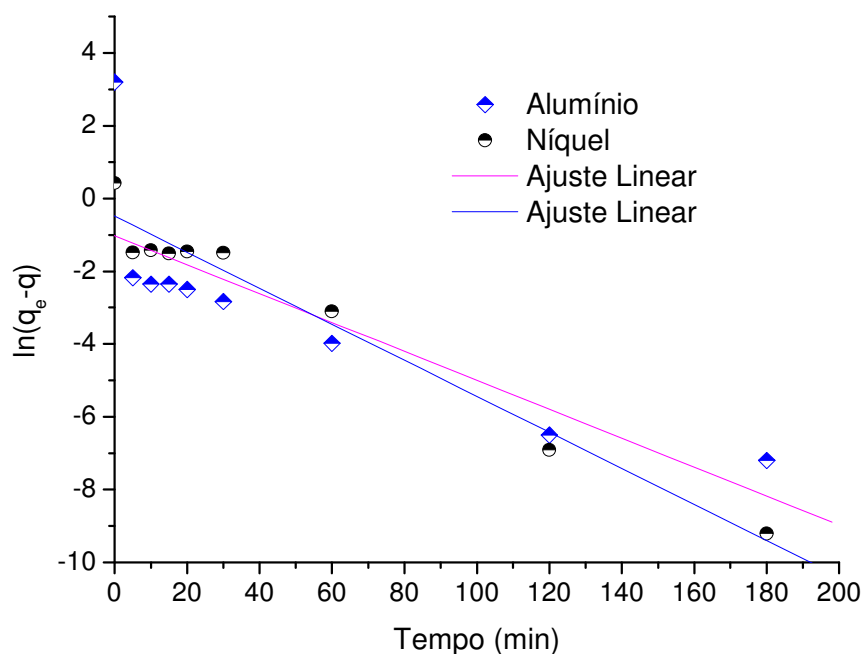


Figura 55. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado aplicado a biossorção do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Na tabela 31 apresentam-se os valores obtidos dos parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado assim como R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio.

Tabela 31. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem linearizado.

Sistema	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	RMSE
Níquel	0,6152	0,0495	0,9851	0,5704
Alumínio	0,3602	0,0407	0,8286	1,804

A diferença das isotermas de adsorção, os modelos cinéticos apresentam maior diferença nos valores dos seus parâmetros assim como os valores dos coeficientes estatísticos demonstrando que se tem um erro na aplicação dos modelos lineares. Concluindo que os modelos de ajuste não lineares são os melhores para os dados experimentais.

Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem, foi o primeiro modelo cinético de adsorção derivado, baseando-se na capacidade de adsorção, para as fases líquido/sólido (Ho et al, 1999). Embora muitos dos dados experimentais

dos sistemas de adsorção não conseguiram se ajustar a este modelo. A equação (104) representa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

$$q = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (104)$$

A figura 56 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do níquel e do alumínio ao modelo proposto de uma forma não linearizada.

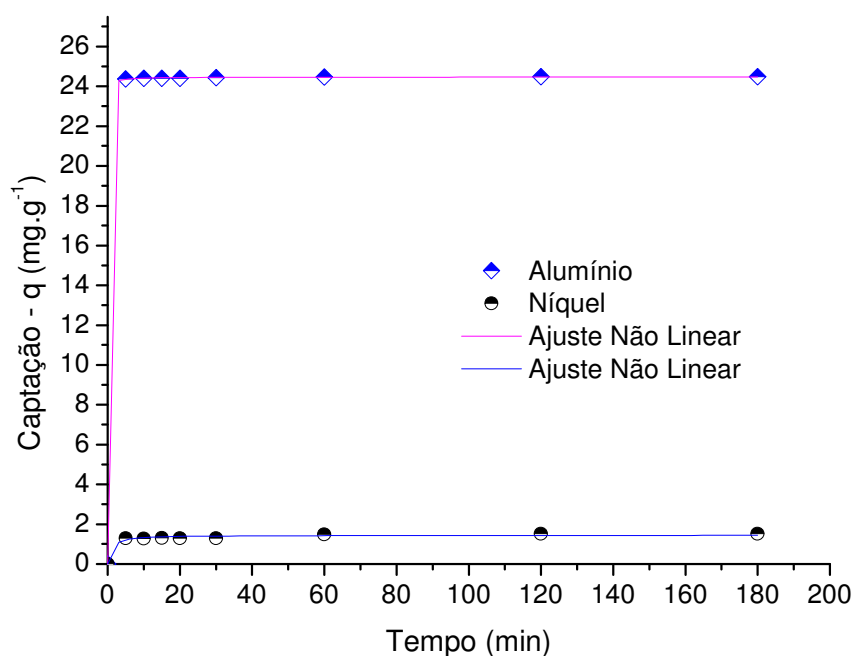


Figura 56. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizado aplicado a biossorção do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Na tabela 32 apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizada.

Tabela 32. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem não linearizado.

Sistema	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	RMSE
Níquel	1,388	0,6736	0,9729	0,0957
Alumínio	24,45	1,8288	0,9999	0,0267

A linearização da equação do modelo de pseudo-segunda ordem será expressa na equação (105).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (105)$$

Uma linha reta de t/q função de t sugere a aplicabilidade do modelo cinético. Os parâmetros q_e e K_2 serão determinados do intercepto e da pendente do ploteio. A figura 57 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do níquel e do alumínio ao modelo proposto de uma forma linearizada.

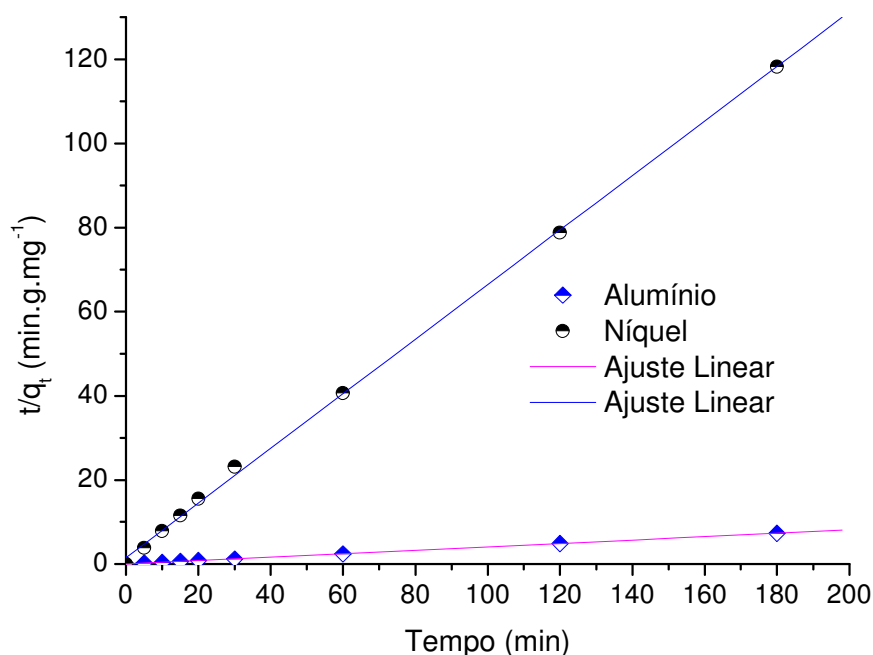


Figura 57. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado aplicado a biossorção do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Na tabela 33 apresentam-se os valores obtidos dos parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizada.

Tabela 33. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem linearizado.

Sistema	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	RMSE
Níquel	1,541	0,6315	0,9996	1,145
Alumínio	24,5	0,5497	1,0000	0,0028

Parab et al (2006) e Ho et al (1999) reportou que adsorção do níquel em um resíduo sólido proveniente da agricultura, se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, do que aos outros modelos, o que esta em acordo com o obtido neste trabalho.

Modelo de Difusão Intrapartícula, Além da adsorção na camada externa de superfície do bioissorvente, existe também a possibilidade dos íons metálicos na superfície externa ingressem nos poros do material bioissorvente, conhecida como difusão intrapartícula. Também é observado, que na maioria de sistemas a difusão de camada limite (transporte de massa) é o processo dominante da taxa no começo da adsorção, captação inicial dos íons metálicos, então gradualmente a taxa de adsorção se torna controlada pela difusão intrapartícula à medida que a superfície externa do bioissorvente se torna carregada com os íons metálicos. A possibilidade de difusão intrapartícula será estudada pelo emprego da equação (106) (Ho et al, 1999; Furusawa et al, 1974).

$$q = K_{ip} \times t^{0,5} \quad (106)$$

A figura 58 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do níquel e do alumínio ao modelo proposto de uma forma não linearizada.

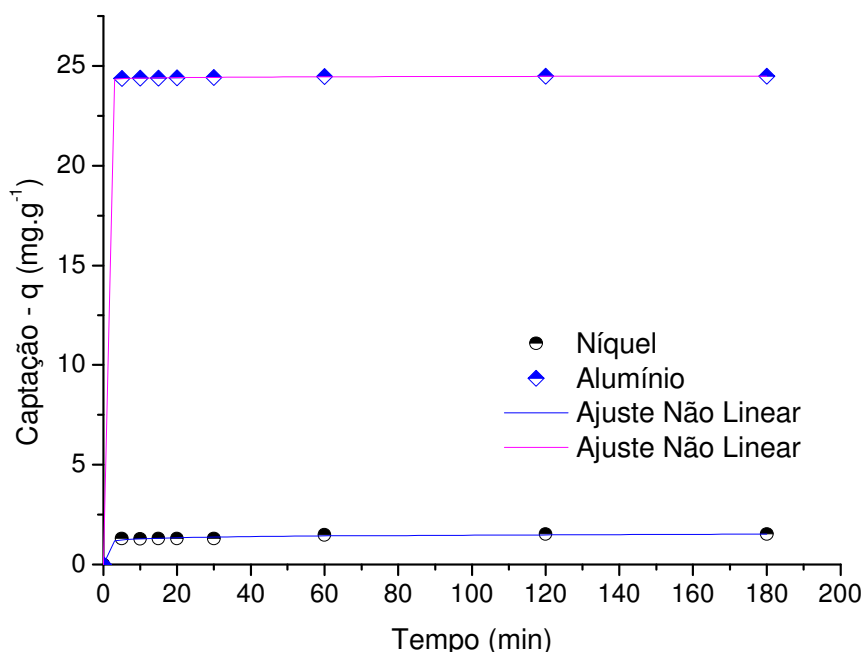


Figura 58. Modelo cinético de difusão intrapartícula não linearizado aplicado a bioissorção do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Segundo o modelo cinético, o valor do expoente ao qual o tempo está elevado, deve ser igual a 0,5, no entanto o valor obtido de acordo ao modelo não linearizado diverge de 0,5 o que quer dizer que outros mecanismos estão acontecendo paralelamente, o qual está em acordo com a literatura (Oubagaranadin et al, 2007).

Na tabela 34 apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos do modelo cinético de difusão intrapartícula não linearizado.

Tabela 34. Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula não linearizado.

Sistema	A	K_{ip} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	R ²	RMSE
Níquel	0,0604	1,1163	0,9914	0,1057
Alumínio	0,0014	24,3165	1,0000	0,0367

Uma linha reta de q em função de $t^{0,5}$ sugere a aplicabilidade do modelo cinético. Os parâmetros K_{ip} e “c” serão determinados do intercepto e da pendente do ploteio. A figura 59 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do níquel ao modelo proposto de uma forma linearizada.

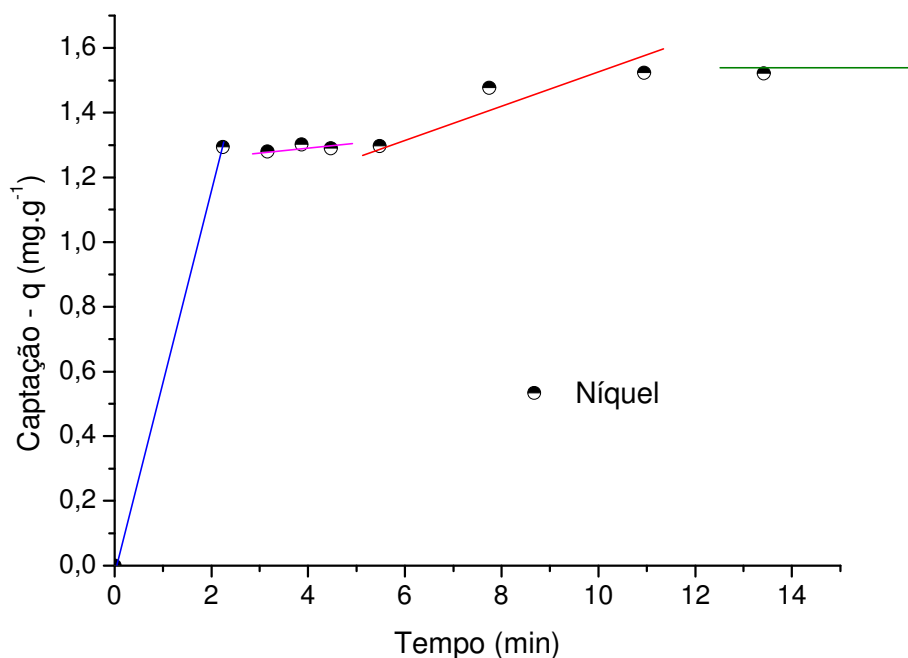


Figura 59. Modelo cinético de difusão intrapartícula linearizado aplicado a biossorção do níquel sobre o *Rhodococcus opacus*.

Teoricamente, q em função de $t^{0.5}$ deveria demonstrar pelo menos quatro regiões lineares que representam a difusão de camada limite seguida pela difusão intrapartícula em macro, meso e micro poros (Ho et al, 1998; Weber et al, 1963). Essas quatro regiões são seguidas por uma linha horizontal representando o equilíbrio do sistema. Da figura 67 é observado que existem quatro regiões lineares. No começo da biossorção existe uma região linear, uma carga de superfície rápida seguida por outra região linear onde a taxa total poderia ser controlada por ambos mecanismos, difusão de filme e difusão de poro, a continuação apresenta-se uma região curva representando a difusão de poro e finalmente uma região linear horizontal representando o equilíbrio. A taxa de difusão intrapartícula, K_{ip} é determinada da pendente da terceira região linear enquanto o intercepto é proporcional para a espessura da camada limite. A natureza multilinear do ploteo do modelo de difusão intrapartícula sugere a predominância de transferência de massa externa do níquel no começo da biossorção (Medley et al, 1959; Morris et al, 1964). O valor do intercepto nos proporciona informação entorno da espessura da camada limite, isto é a resistência para a transferência de massa externa. Maior o intercepto maior é a resistência externa. No figura 60 apresenta-se o ploteo de q em função de $t^{0.5}$ para obter a taxa de difusão intrapartícula do níquel a partir da terceira região linear.

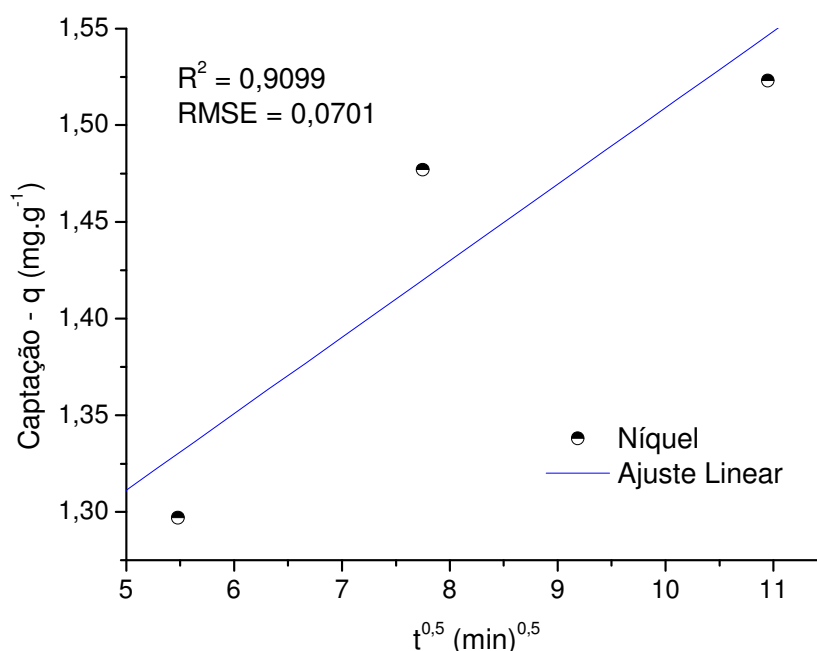


Figura 60. Obtenção da taxa de difusão intrapartícula a partir da terceira região estabelecida na figura 59.

A figura 61 ilustra a aplicação dos resultados experimentais do alumínio ao modelo proposto.

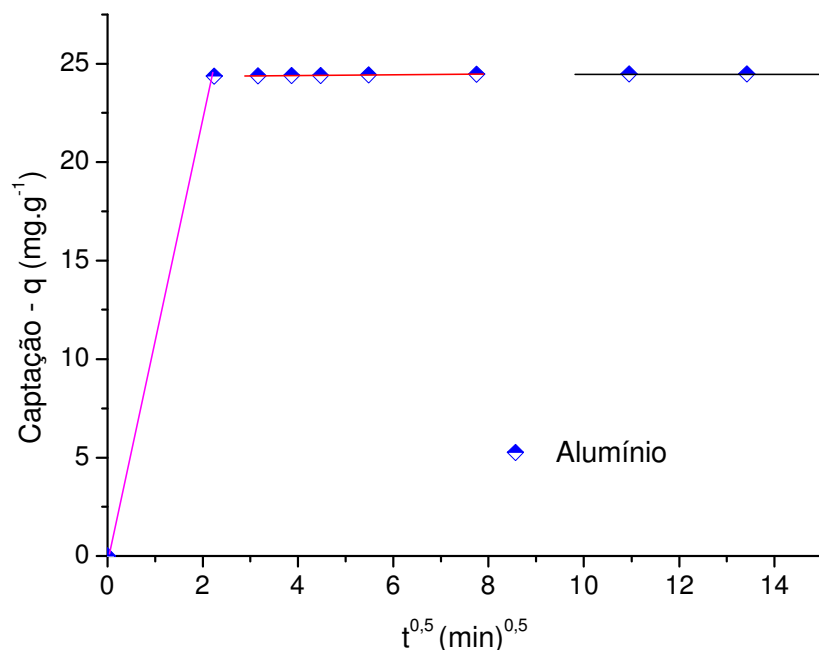


Figura 61. Modelo cinético de difusão intrapartícula linearizado aplicado a biossorção do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Já no caso do alumínio nós podemos observar a presença de três regiões lineares. No começo da biossorção uma região linear, uma carga de superfície rápida, transferência de massa, seguida por outra região linear onde a taxa total poderia ser controlada por ambos mecanismos, difusão de filme e difusão de poro e uma região linear horizontal que representa o equilíbrio. Neste caso a taxa de difusão intrapartícula K_{ip} é determinada da pendente da segunda região linear enquanto o intercepto é proporcional para a espessura da camada limite.

Na tabela 35 apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos do modelo de difusão intrapartícula linearizado assim como R^2 e RMSE para o níquel e o alumínio.

Tabela 35. Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula linearizado.

Sistema	Intercessão	$K_{ip} \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	R^2	RMSE
Níquel	1,1346	0,0396	0,9099	0,0701
Alumínio	24,3422	0,0158	0,9875	0,0036

No figura 62 apresenta-se o ploteo de q em função de $t^{0,5}$ para obter a taxa de difusão intrapartícula do alumínio a partir da segunda região linear.

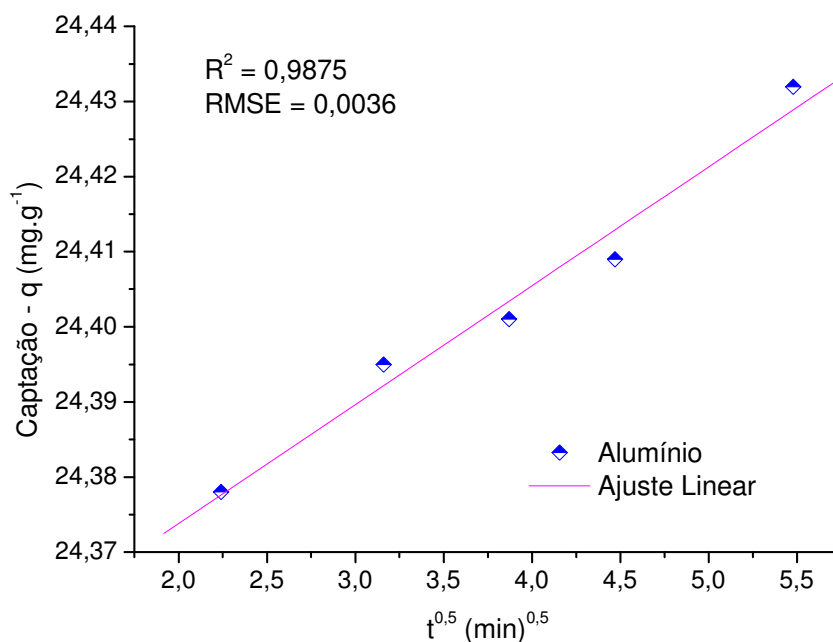


Figura 62. Obtenção da taxa de difusão intrapartícula a partir da terceira região estabelecida na figura 61.

Segundo Reichenberg et al (1952) para avaliarmos qual é o processo controlador da taxa se a difusão intrapartícula ou a difusão de filme nós aplicaremos a equação de Boyd et al. (1947) que será expressa como segue.

$$B = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (107)$$

Onde $F = q_t / q_e$ e B é uma função matemática de “F” a qual será calculada para cada valor de F . Segundo Basha et al. (2007) a linearidade do ploteo, B em função de t (min) será empregado para distinguir se o transporte externo (difusão de filme) ou a difusão intrapartícula (difusão de poro) controlam a taxa de bioissorção. Uma linha reta que passa através da origem é indicativo que a bioissorção é primariamente controlada pela difusão intrapartícula.

Caso contrario a bioissorção será controlada pela difusão de filme (Ahmad et al, 2005). Na figura 63 é apresentando o diagrama de B em função de t para avaliar se os dados do níquel seguem uma difusão de filme ou intrapartícula.

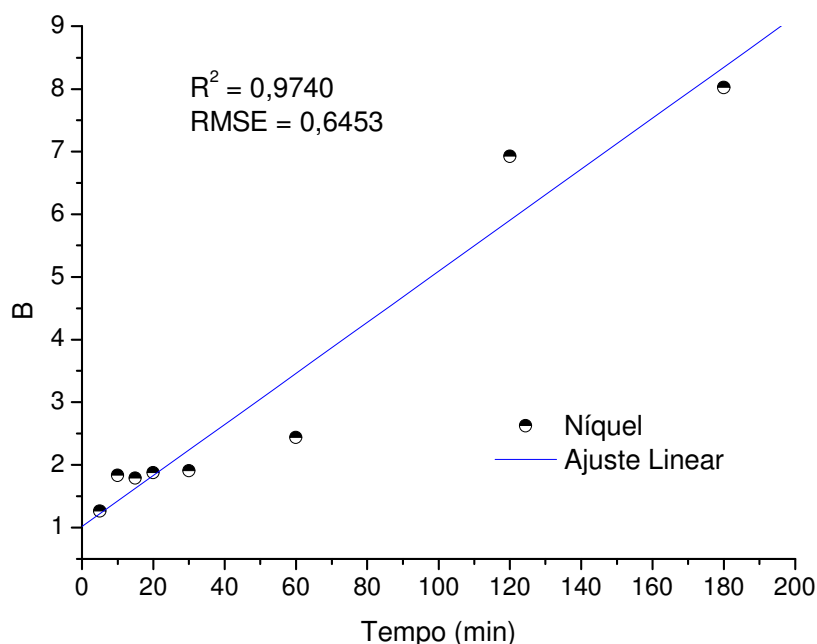


Figura 63. Modelo de Boyd aplicado para bioabsorção de níquel sobre *R. opacus*.

No caso do níquel a referida curva não passou pela origem nem foi exatamente linear, o gráfico é linear no período inicial de bioabsorção mais não passa através da origem, o que indica que a transferência de massa externa (difusão de filme) é o processo limitante no começo da bioabsorção. No entanto após o período inicial o processo limitante da taxa poderia ser a difusão intrapartícula. Embora maiores estudos sejam requeridos para poder estabelecer isto.

Na figura 64 é apresentando o ploteo de B em função de t para avaliar se os dados do alumínio seguem uma difusão de filme ou intrapartícula.

O gráfico para os dados do alumínio nem passaram pela origem nem foi exatamente linear, o ploteo é linear no período inicial de bioabsorção mais não passa através da origem, o que indica que a transferência de massa externa (difusão de filme) é o processo limitante no começo da bioabsorção. Isto quer dizer que após o período inicial o processo controlador da taxa poderia ser seria uma mistura de difusão de filme no período inicial continuado pela difusão intrapartícula.

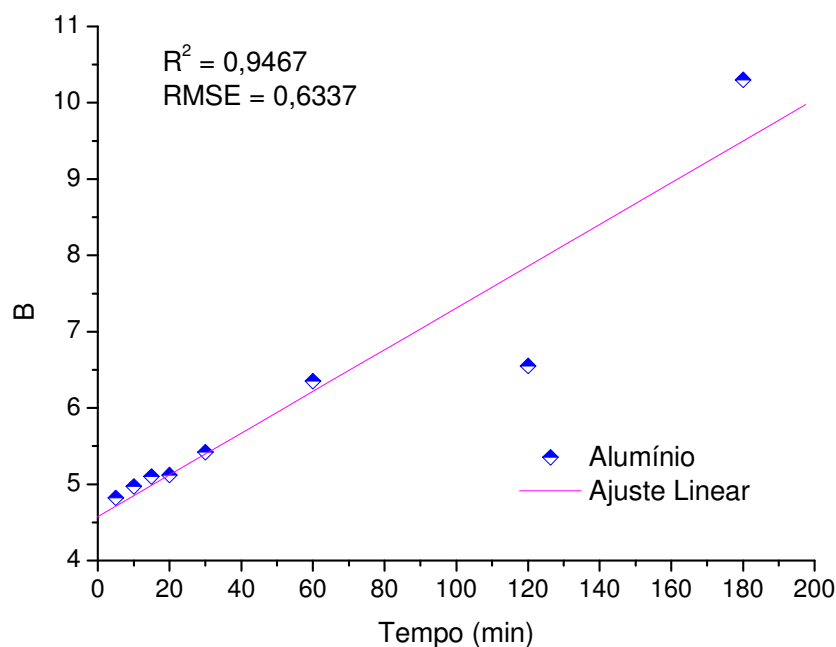


Figura 64. Modelo de Boyd aplicado para biossorção de alumínio sobre *R. opacus*.

Nós empregaremos a relação da equação de Boyd et al (1947) para calcular o coeficiente de difusão efetiva, que é expresso mediante a seguinte formula:

$$B_b = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (108)$$

Aqui, B_b será calculado da pendente do gráfico anterior de B em função de t , D_i é o coeficiente de difusão efetivo (cm^2s^{-1}) do níquel no *Rhodococcus opacus* e r é radio médio do *Rhodococcus opacus* supondo que apresenta uma forma esférica. Segundo Singh et al. (2005) um valor de D_i na ordem de $10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ é indicativo de que a difusão intrapartícula é o processo limitante da taxa.

Na tabela 36 apresentam-se os valores da pendente B_b e do coeficiente de difusão efetivo D_i .

Tabela 36. Valores dos parâmetros da equação de Boyd para o níquel e o alumínio.

Radio do <i>Rhodococcus opacus</i> = 2 μm (Botero et al, 2007).		
	$B_b \text{ (s}^{-1}\text{)}$	D_i
Níquel	0,0407	$1,6495 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
Alumínio	0,0274	$1,1105 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Segundo o valor do coeficiente de difusão efetiva para o níquel e alumínio a difusão intrapartícula não será o processo controlador da taxa, o que esta em acordo com a literatura (Oubagaranadin et al, 2007; Wang et al, 2007).

5.5.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura tem dois efeitos principais no processo de bioadsorção. Um incremento na temperatura incrementara a taxa de difusão das moléculas de adsorvato (íons metálicos) através da camada limite externa para dentro dos poros. Isto é o resultado de diminuir a viscosidade da solução. Mais do que isso a variação na temperatura modificara a capacidade de equilíbrio do bioadsorvente para um adsorvato (íon metálico, níquel ou alumínio) em particular. Na figura 65 observa-se que a quantidade de níquel removido pelo bioadsorvente aumenta com um incremento da temperatura apresenta uma leve variação a 25°C a remoção de níquel será entorno de 91,4% a 35°C a remoção de níquel será 92,9% e a 45°C a remoção de níquel será entorno de 93,6%.

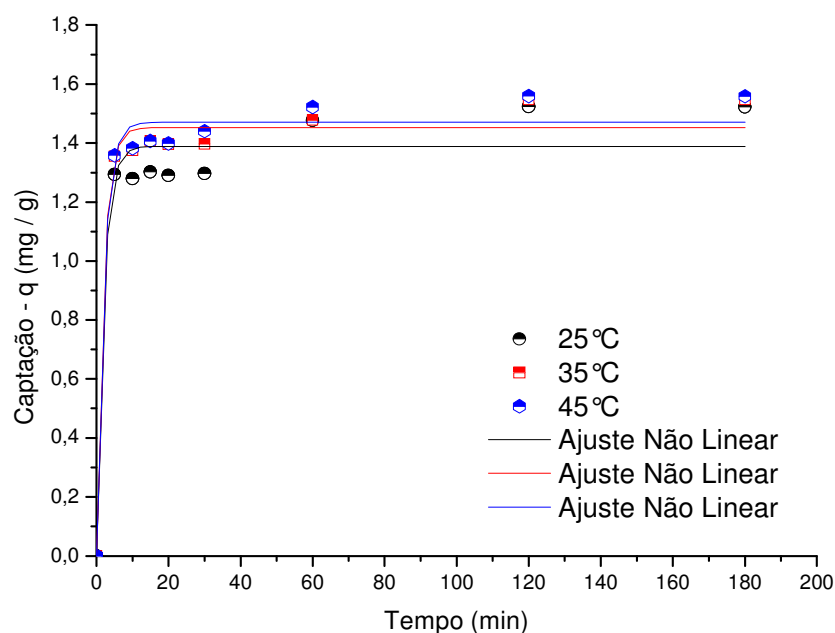


Figura 65. Variação da porcentagem de remoção do níquel em função do tempo (dose de bioadsorvente, 3g.L⁻¹; concentração inicial, 5mg.L⁻¹; pH 5) a diferentes temperaturas.

Pelo contrario um incremento da temperatura na bioadsorção do alumínio poderia estar degradando os grupos funcionais responsáveis pela captação do mesmo apresentando, porém um decréscimo na remoção; figura 66.

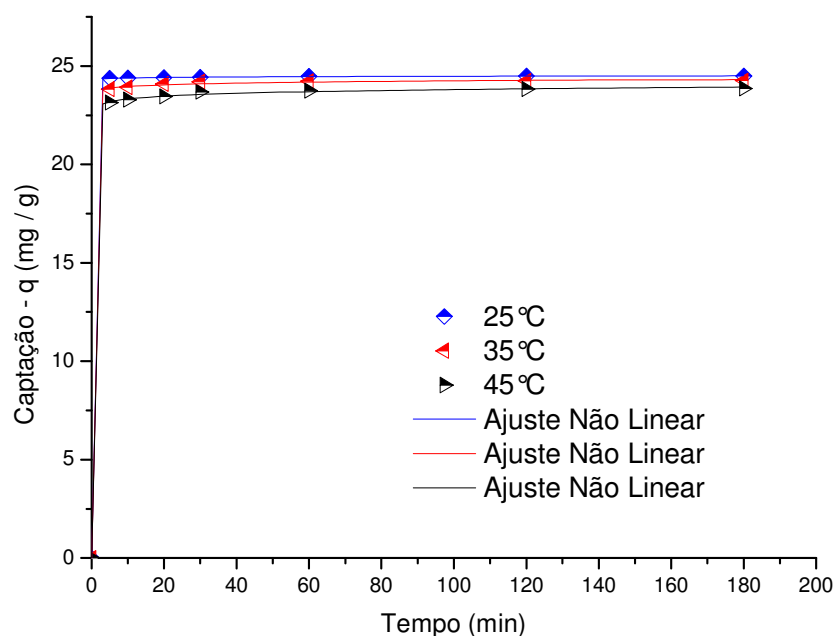


Figura 66. Variação da porcentagem de remoção do alumínio em função do tempo (dose de bioadsorvente, 2g.L^{-1} ; concentração inicial, 50mg.L^{-1} ; pH 5) a diferentes temperaturas.

Na figura 67 e 68 observaremos a variação da temperatura na bioadsorção do níquel em função do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

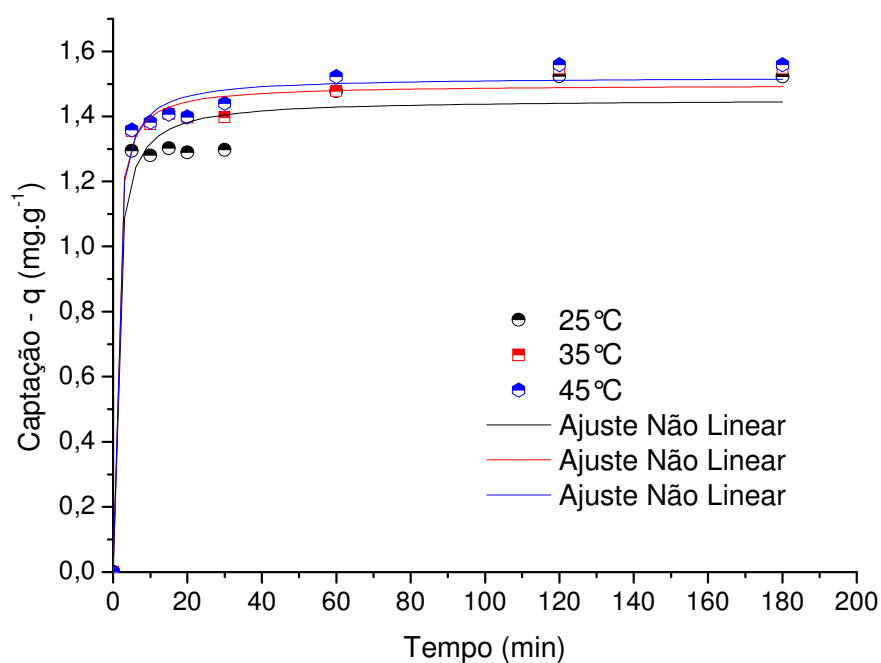


Figura 67. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizado aplicado a bioadsorção do níquel sobre o *Rhodococcus opacus* a diferentes temperaturas.

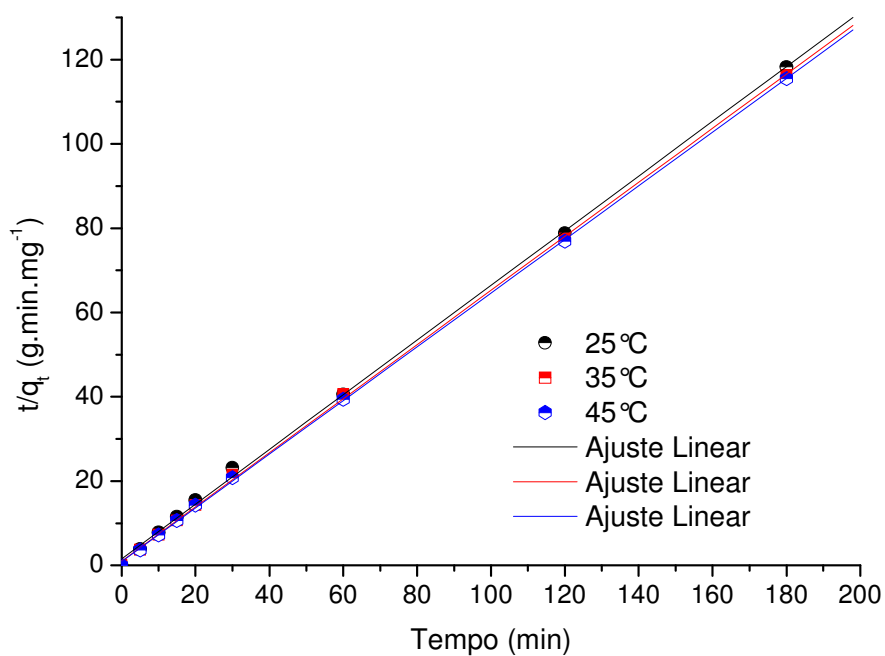


Figura 68. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizada aplicado a bioadsorção do níquel sobre o *Rhodococcus opacus* a diferentes temperaturas.

Nas figuras 69 e 70 observaremos a variação da temperatura na bioadsorção do alumínio em função do modelo cinético de pseudo-segunda.

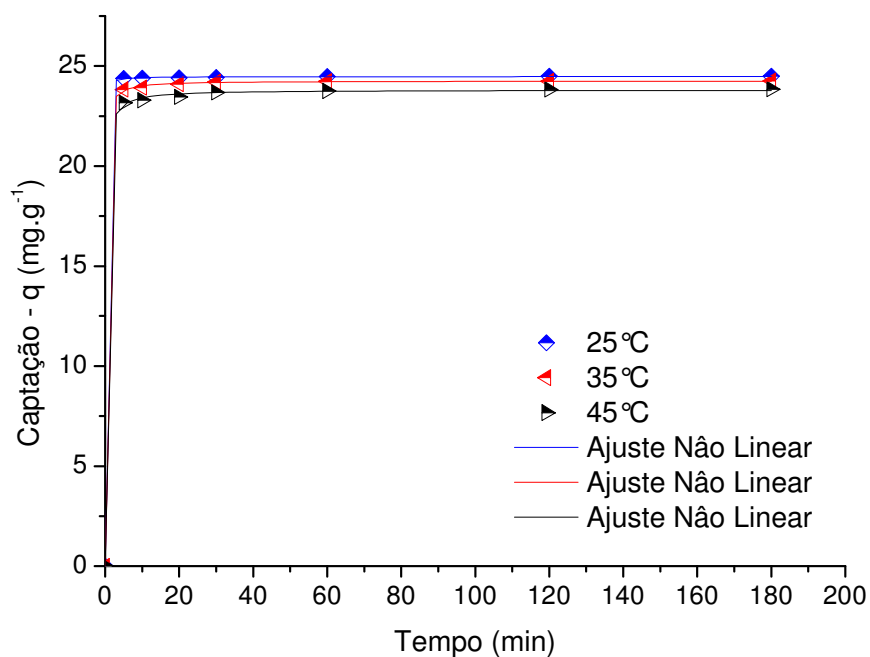


Figura 69. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizada aplicado a bioadsorção do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus* a diferentes temperaturas.

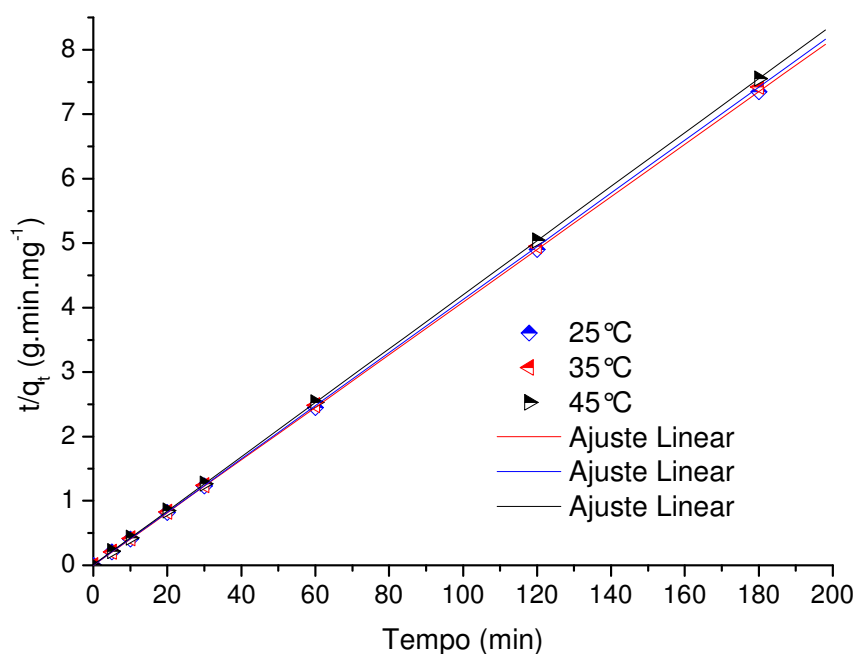


Figura 70. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizada aplicado a biossorção do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus* a diferentes temperaturas.

Nas tabelas 37, 38, 39 e 40 listam-se os valores dos parâmetros obtidos dos modelos cinéticos, não linearizados e linearizados, do níquel e do alumínio respectivamente, os quais indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem é o melhor modelo para descrever a cinética de biossorção.

Tabela 37. Parâmetros cinéticos dos modelos não linearizados para o níquel.

Temperatura (K)	K_1 (min^{-1})	R^2_1	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2_2	K_{ip} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	R^2_{ip}
298	0,5034	0,9550	0,6736	0,9729	1,116	0,9913
308	0,5187	0,9831	0,8086	0,9913	1,244	0,9984
318	0,5248	0,9821	0,9392	0,9923	1,249	0,9989

Tabela 38. Parâmetros cinéticos dos modelos linearizados para o níquel.

Temperatura (K)	K_1 (min^{-1})	R^2_1	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2_2	K_{ip} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	R^2_{ip}
298	0,0495	0,9851	0,6315	0,9996	0,0729	0,6666
308	0,0637	0,9694	1,3750	0,9998	0,0697	0,6173
318	0,0829	0,9819	1,7840	0,9999	0,071	0,6220

Tabela 39. Parâmetros cinéticos dos modelos não linearizados para o alumínio.

Temperatura (K)	K_1 (min ⁻¹)	R^2_1	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2_2	K_{ip} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	R^2_{ip}
298	1,1750	0,9998	1,8288	0,9999	24,32	1
308	0,8527	0,9996	0,4156	0,9999	23,68	1
318	0,7694	0,9995	0,2630	0,9998	22,86	0,9999

Tabela 40. Parâmetros cinéticos dos modelos linearizados para o alumínio.

Temperatura (K)	K_1 (min ⁻¹)	R^2_1	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2_2	K_{ip} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	R^2_{ip}
298	0,0407	0,8286	0,5497	1	1,0189	0,5337
308	0,0412	0,8643	0,3506	1	1,022	0,5427
318	0,042	0,9096	0,1781	1	1,018	0,5529

Os dados listados na tabela seguinte mostram que a taxa inicial de sorção correlaciona-se positivamente com a temperatura. Os valores das constantes de taxa diminuíram de 1,8288 para 0,2630 g.mg⁻¹.min⁻¹ para o alumínio, mas no caso do níquel os valores da taxa incrementam de 0,6736 para 0,9392 g.mg⁻¹.min⁻¹ como o aumento da temperatura de 298K para 318K, sugerindo que a adsorção é mais rápida com o aumento da temperatura no caso do níquel a diferença do alumínio que é o contrario. No entanto a capacidade de bioadsorção no equilíbrio é pouco afetada pelo incremento de temperatura. Em sistemas convencionais de fisissorção, o aumento de temperatura incrementa usualmente a taxa de aproximação ao equilíbrio, mas diminui a capacidade de equilíbrio (Mckay et al, 1997). O aumento da constante de taxa com o incremento da temperatura pode ser descrito pela equação (109).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (109)$$

Onde k é a constante de taxa da sorção (g mg⁻¹ min⁻¹), k_0 é o fator independente da temperatura (g.mg⁻¹.min⁻¹), E_A é a energia de ativação da adsorção (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 será observado nas figuras 71 e 72 se tem uma correlação linear entre a constante da taxa do modelo de pseudo-segunda ordem e o recíproco da temperatura absoluta com um coeficiente de regressão (R^2) de 0,9984 e 0,9565; para o níquel e o alumínio, respectivamente.

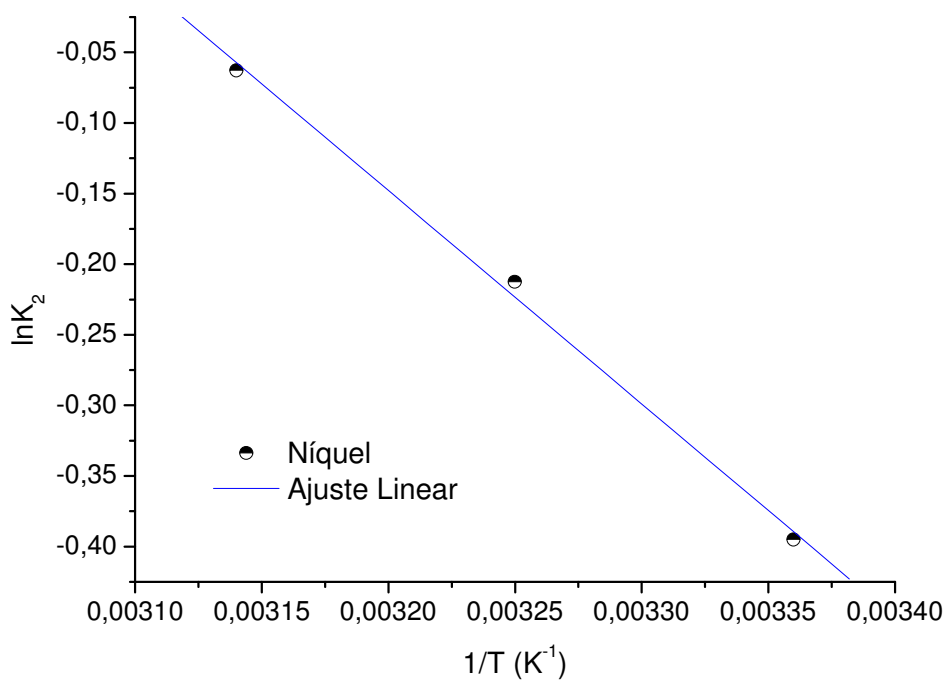


Figura 71. Curva de Arrhenius ($\ln K_2$ em função de $1/T$) para o níquel.

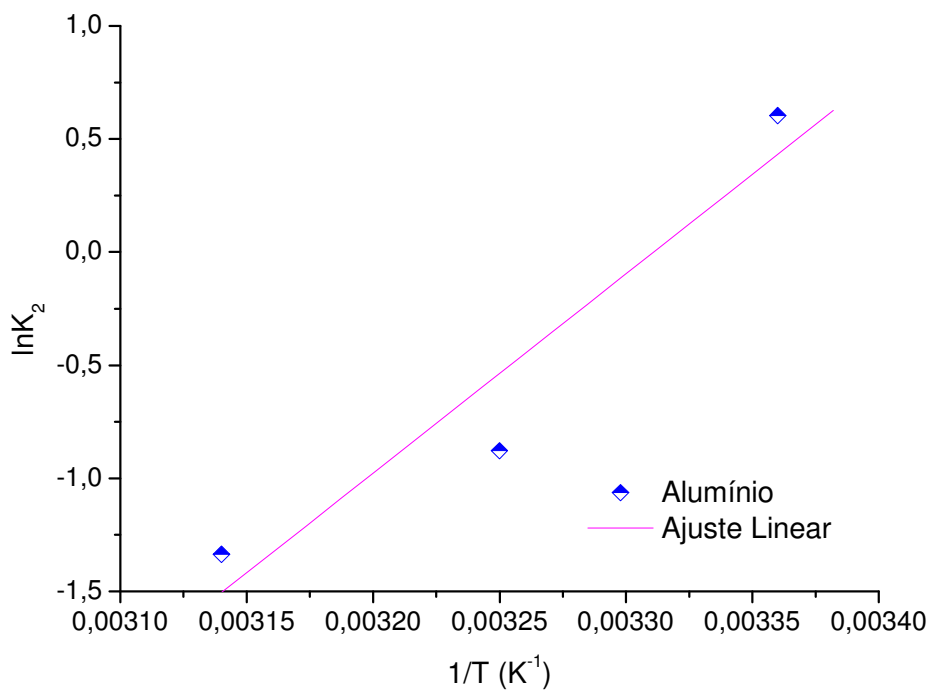


Figura 72. Curva de Arrhenius ($\ln K_2$ em função de $1/T$) para o alumínio.

Na tabela 41 são listados os resultados para a constante de taxa de bioissorção (k_0) e a energia de ativação (E_A) para o níquel e o alumínio.

Tabela 41. Parâmetros obtidos da equação de Arrhenius.

	K_0 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	E_A (KJ.mol ⁻¹)
Níquel	$1,09 \times 10^2$	12,56
Alumínio	$2,11 \times 10^{-13}$	-73,29

Segundo Smith et al, 1981, magnitude da energia de ativação poderia dar uma idéia acerca do tipo de adsorção. Dois principais tipos de adsorção poderiam estar acontecendo, adsorção física e química. Na adsorção física o equilíbrio é rapidamente obtido e facilmente reversível, devido que o requerimento de energia é mínimo. A energia de ativação para a adsorção física não é mais do que 4,2 KJ.mol⁻¹, já que as forças implicadas na adsorção física são fracas. A adsorção química é específica e implica forças mais fortes do que a adsorção física. Dois tipos de adsorção química será encontrada, a ativada e a menos freqüente não ativada. Adsorção química ativada significa que a taxa varia com a temperatura segundo a energia de ativação finita na equação de Arrhenius (entre 8,4 e 83,7 KJ.mol⁻¹). A adsorção química não ativada, a quimissorção acontece muito rápida, sugerindo que a energia de ativação é próxima de zero. Assim na figura 72 poderíamos observar um caso particular da quimissorção não ativada e da curva de Arrhenius o qual esta em acordo com os estudos realizados com Akzu et al, 2002.

Por conseguinte os resultados do efeito da temperatura sugerem que a etapa controladora da taxa de bioadsorção para sorção do níquel em *Rhodococcus opacus* é de natureza química. Já no caso do alumínio, estes resultados mostram que a bioadsorção do alumínio pelo *Rhodococcus opacus* será exotérmica o valor mínimo da energia de ativação sugere a existência de uma bioadsorção por forças físicas (Van der Waals ou ligação de hidrogênio), no entanto o processo real seja mais complexo (Nacèra et al, 2006).

O valor de K (constante de equilíbrio) é empregado na equação (110) para determinar a energia livre de Gibbs da bioadsorção (ΔG°) para diferentes temperaturas.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (110)$$

A energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo, e quanto mais negativo seja este valor a bioadsorção será mais favorecida energeticamente. A constante de equilíbrio pode também ser expressa em termos da variação da entalpia de bioadsorção (ΔH°), variação da entropia (ΔS°) e em função da temperatura mediante a equação de Van't Hoff.

$$\ln K^{\circ} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (111)$$

ΔH° e ΔS° podem ser obtidos do intercepto e da inclinação do plot de $\ln K^{\circ}$ em função de $1/T$ (Smith et al, 1987). Onde R é a constante universal dos gases, $8,314 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$, T a temperatura absoluta (K).

A entalpia de biossorção é um parâmetro utilizado para indicar a intensidade de interação entre o biossorvente e o adsorvato. 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 de Van der Waals envolvidas. O fenômeno de quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre a superfície do biossorvente e o adsorvato, sendo a entalpia de biossorção 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, e a termodinâmica do processo de biossorção foi também estudada. Porém a determinação da entalpia de biossorção dos íons níquel e alumínio sobre o *Rhodococcus opacus* contribui também para a determinação do mecanismo em estudo (Bartell et al, 1951).

Na tabela 42 apresenta-se os valores das energias livres obtidos para o níquel e o alumínio.

Tabela 42. Parâmetros termodinâmicos na biossorção do níquel e o alumínio.

	Níquel			Alumínio		
	298K	308K	318K	298K	308K	318K
$b \text{ (L.mg}^{-1})$	0,254	0,208	0,169	0,961	0,3998	0,235
$\ln K^{\circ}$	1,60	1,73	1,94	4,10	3,00	2,60
$\Delta G^{\circ} \text{ (KJ.mol}^{-1})$	-3,96	-4,43	-5,13	-10,06	-7,61	-6,87

Na biossorção do níquel por *Rhodococcus opacus* a maior capacidade de captação ($q_{\max}$ igual a $12,29 \text{ mg.g}^{-1}$) foi verificada na temperatura de 318K. Já para o alumínio a maior capacidade de captação ($q_{\max}$ igual a $41,59 \text{ mg.g}^{-1}$) foi verificada na temperatura de 298K.

A entalpia de biossorção pode ser determinada através da equação de Van't Hoff pelo gráfico $\ln K^{\circ}$ em função de $1/T$ apresentado na figura 73 e 74 para o níquel e o alumínio, respectivamente.

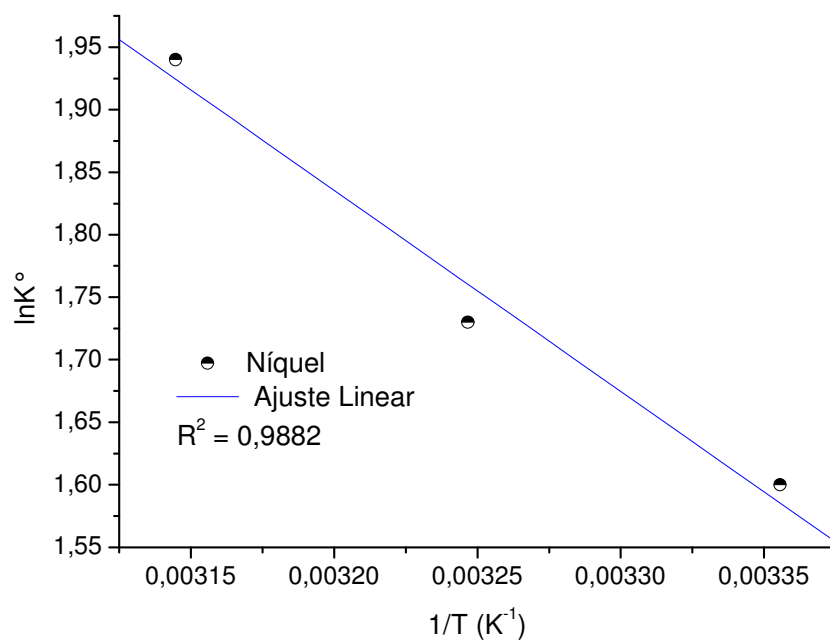


Figura 73. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do níquel em *R. opacus*.

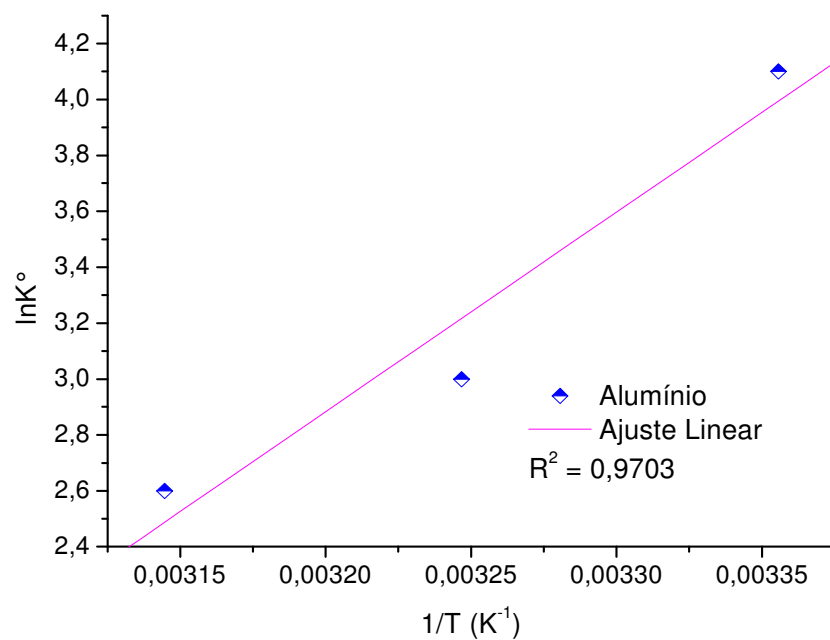


Figura 74. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do alumínio em *R. opacus*.

Na tabela 43 apresentam-se os valores de ΔH° e ΔS° na biossorção do níquel e do alumínio.

Tabela 43. Valores dos parâmetros termodinâmicos na bio sorção com *R. opacus*.

	Níquel	Alumínio
ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	13,355	-59,370
ΔS° (KJ.mol ⁻¹)	0,058	-0,166

Já no caso do níquel o valor positivo da ΔH° sugere a natureza endotérmica do processo de bio sorção e o valor positivo da ΔS° confirma a alteração da estrutura do bio sorvente. O alumínio, no entanto apresenta um valor negativo da ΔH° sugerindo a natureza exotérmica do processo de bio sorção e o valor da ΔS° confirma que na terá alteração da estrutura do bio sorvente. Akzu et al, 2002 reportou resultados similares no seu estudo sobre a captação de íons níquel sobre *Chlorella vulgaris*, onde 11,1 KJ.mol⁻¹ e 0,039 KJ.mol⁻¹ foram os valores determinados para ΔH° e ΔS° , sonde confirma – se que o processo é endotérmico.

5.5.6. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA

A força iônica tem um impacto importante na captação do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*, e será representada na figura 75 e 76.

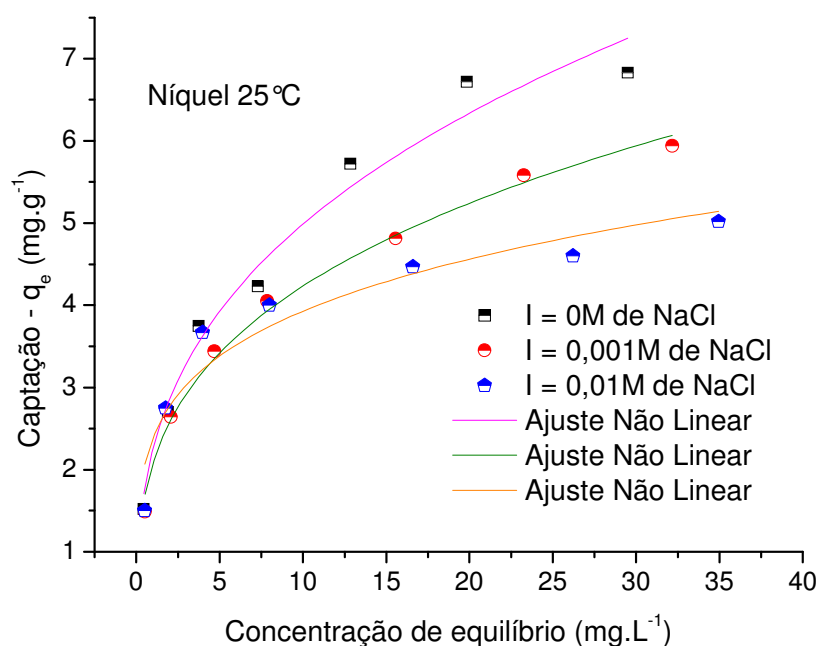


Figura 75. Isoterma de Freundlich na ausência e presença de diferentes concentrações do eletrólito NaCl a um pH 5 e 25°C.

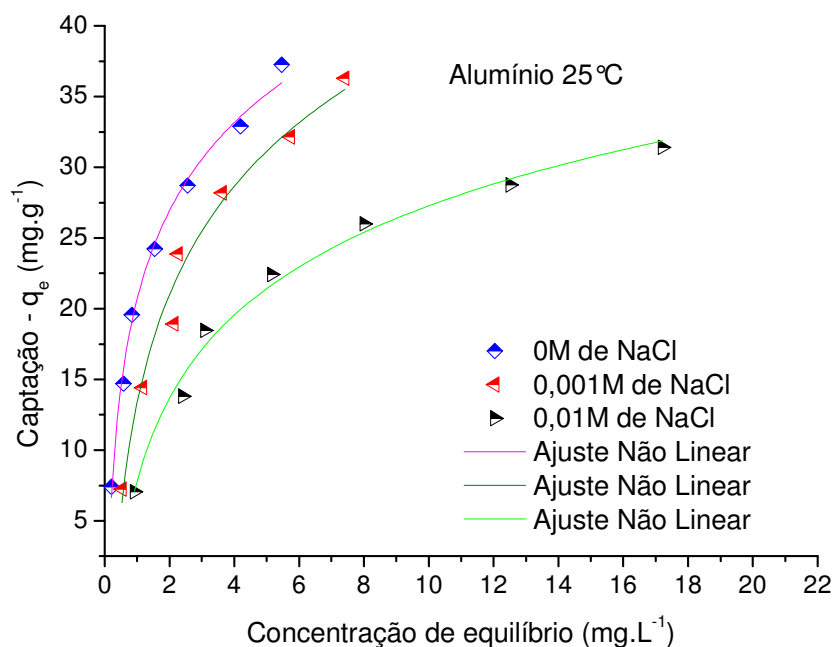


Figura 76. Isoterma de Temkin na ausência e presença de diferentes concentrações do eletrólito NaCl a um pH 5 e 25°C.

Na presença de NaCl numa concentração de 0,001M e 0,01M, as capacidades de captação máximas para o níquel e alumínio apresentam um decréscimo com o incremento na força iônica. Isto pode ser explicado em duas formas. Primeiro a competição dos íons Na^+ com os íons níquel e alumínio pelos sítios de adsorção no *Rhodococcus opacus*, resultando o decréscimo da capacidade de captação máxima. Segundo a adsorção é sensível para a variação na força iônica se a atração eletrostática é um mecanismo significativo. Assim os resultados mostram que a atração eletrostática desempenha um papel importante na biossorção do níquel e do alumínio sobre o *Rhodococcus opacus*.

Quando um adsorvente sólido está em contato com as espécies metálicas em solução, estas são ligadas e estão rodeadas pela dupla camada elétrica difusa, espessura da qual é expandida pela presença de eletrólito. Tal expansão inibe ao adsorvente e ao níquel e alumínio se aproximarem, devido à diminuição da atração eletrostática, resultando no decréscimo da captação dos íons níquel e alumínio (Krishnan et al, 2003).

5.5.7. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO BIOSSORTIVA

A flotação é utilizada como processo de separação sólido/líquido e também é utilizada no tratamento de efluentes; Neste trabalho foi empregada a flotação para separação do *Rhodococcus opacus* carregado com Níquel e alumínio em sistemas simples. Na figura 77 apresenta-se a linha flotação empregada.

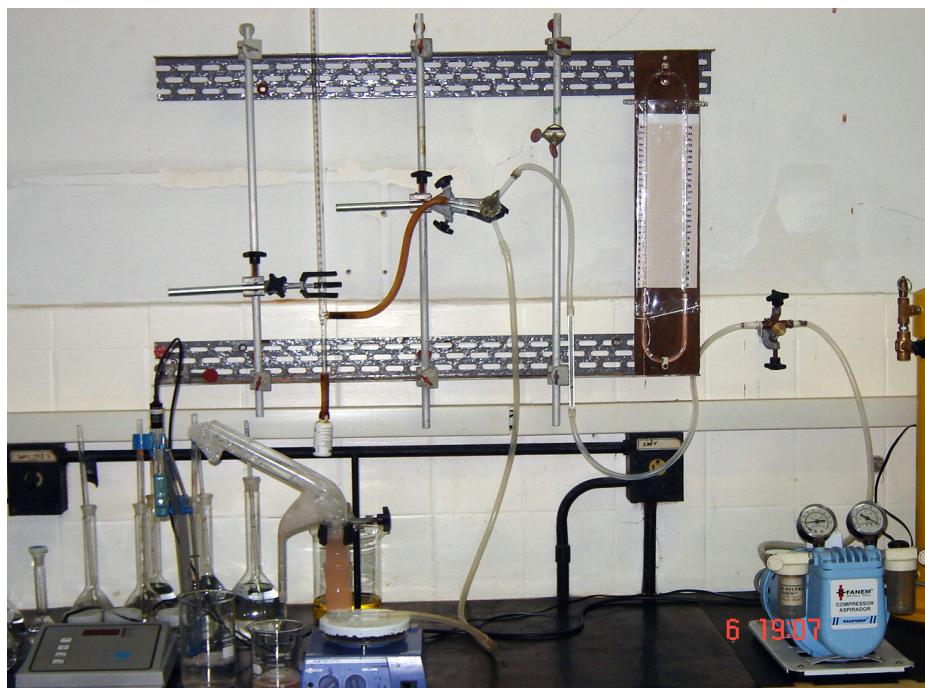


Figura 77. Esquema de montagem para os experimentos de microflotação em Tubo de Hallimond.

Na figura 78 mostra-se o efeito do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com as espécies metálicas: Ni(II) e Al(III) respectivamente, pode-se destacar que para todas as espécies metálicas estudadas a cinética do processo de flotação é muito rápida atingindo 72%, 90% de remoção nos primeiros 10 minutos, respectivamente. Isto é uma vantagem específica do processo combinado, flotação bioassortiva, pela rapidez de separação e custo relativamente menor, devido ao menor tempo de residência.

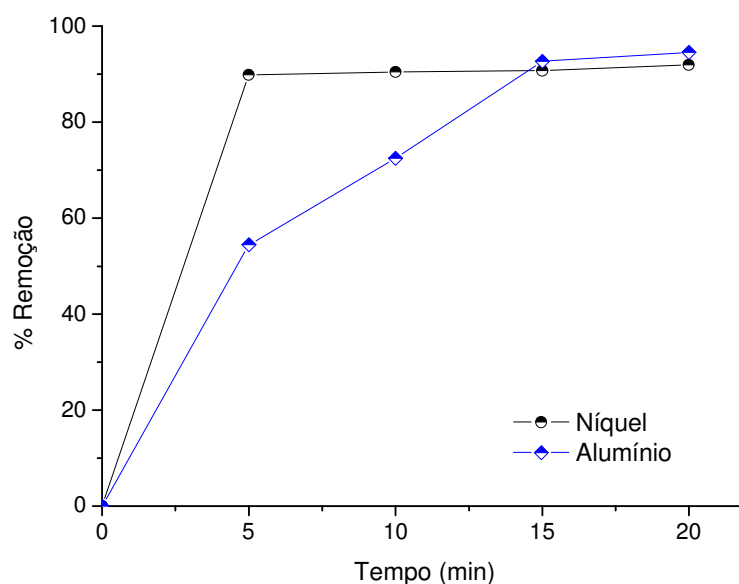


Figura 78. Influência do tempo de flotação na porcentagem de separação da biomassa carregada com metais por flotação em tubo de Hallimond Modificado.

A boa remoção das espécies metálicas da solução aquosa por flotação está relacionada à presença de certas moléculas, principalmente ácidos micólicos na parede celular do *Rhodococcus opacus* que outorgam propriedades hidrofóbicas. Bendinger et al, 1993; estabeleceu alta capacidade de aderência do *Rhodococcus sp* para as superfícies de teflon, altamente hidrofóbica.

No início do processo de flotação a espuma apresentou formas esféricas, conforme passava o tempo elas tomavam formas poliédricas de tipo hexagonal. Este fenômeno está em acordo com o publicado por Casqueira e Torem, 2003 onde afirmam que, na maioria das espumas, as bolhas de gás são inicialmente esféricas, mas se arranjam em estruturas compactas onde as bolhas individuais estão separadas por um filme fino de líquido (ou lamelas). Com o passar do tempo, a diferença de pressão através das interfaces é, geralmente, muito pequena tornando as bolhas de espuma esféricas em forma poliédricas, como se apresentou neste trabalho, figura 79.



Figura 79. Formação de espuma na flotação do Níquel mediante *R. opacus*, no tubo de Hallimond.

Segundo Wills, 1997; são recomendáveis espumas estáveis pouco molhadas para melhorar a concentração do metal, por isso o microorganismo apresentou excelente comportamento como agente espumante.

Na flotação biossortiva a biomassa se comportou como um excelente coletor com propriedades espumantes sem ter a necessidade de adição de outros reagentes. 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 das biomassas carregadas com Zn, Cu, Ni e Ca. Este fato comparado com o trabalho aqui feito confirma a viabilidade do uso do *R. opacus* como agente coletor (Bueno et al, 2008; Calfa et al, 2008).

Com relação à variação da vazão de ar na recuperação de Níquel e alumínio observou-se que este parâmetro não exerceu tanta influência na recuperação como na velocidade da flotação biossortiva, as figuras 80 e 81

mostram o porcentagem de remoção em função da vazão de ar, para a flotação biossortiva do níquel e do alumínio, respectivamente.

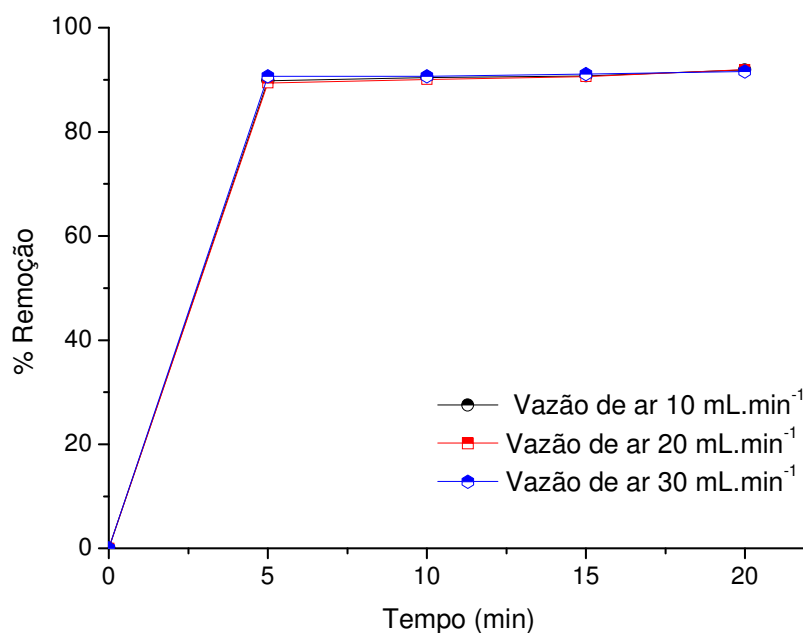


Figura 80. . Flotação biossortiva do níquel mediante *R. opacus*, em função do tempo para diferentes vazões de ar.

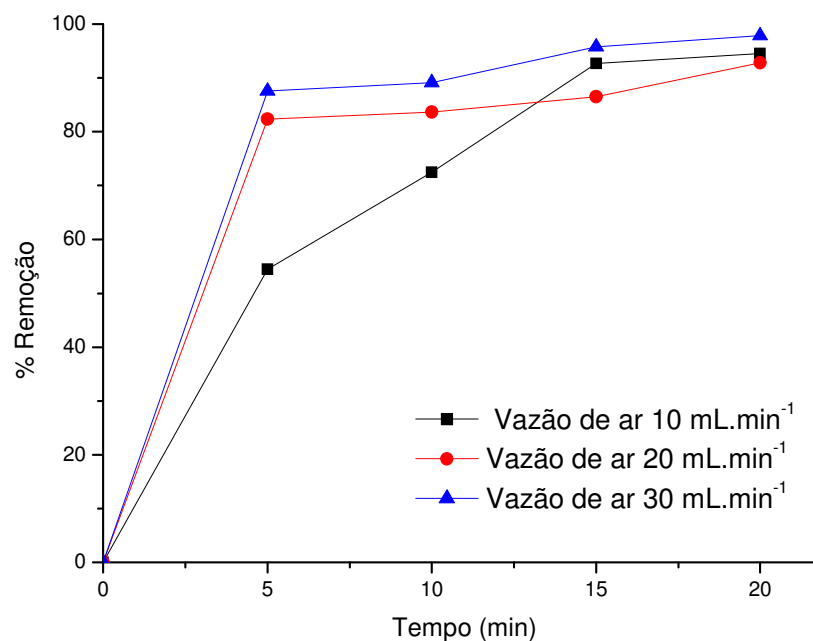


Figura 81. Flotação biossortiva do alumínio mediante *R. opacus*, em função do tempo para diferentes vazões de ar.

A literatura reporta que à medida que o fluxo de gás aumenta a recuperação das espécies torna-se mais rápida, entretanto, em altas taxas de aeração, a remoção dos metais torna-se incompleta devido a tendência das bolhas coalescerem pela turbulência gerada na solução e a formação excessiva de espuma. Por outro lado, taxas de aeração baixas precisam de tempo de retenção maior devido a diminuição na probabilidade de choque partícula bolha (Scorzelli et al, 1999; Zouboulis et al, 1990).

Matis et al, 2002 observou que um aumento na vazão de ar durante a flotação melhora os resultados na recuperação de metais na flotação. Kefala et al, 1999 realizou um estudo de bioflotação de cádmio empregando como bioissorvente diversas células mortas de diferentes cepas de actinomicetes (JL322 e AK61) onde obteve uma recuperação em torno de 95%.

A velocidade de flotação para as diferentes vazões foi rápida. A recuperação máxima foi atingida após 20 min do início do processo, para as diversas vazões avaliadas neste estudo. Este resultado está de acordo com a literatura que revela que o processo de flotação bioSORTIVA é recomendado para sistemas de separação por sua rapidez e tempo de retenção menores.

Os resultados aqui apresentados mostram que o *Rhodococcus opacus* apresentou características importantes na bioSORÇÃO tanto como na flotação bioSORTIVA.