

5. Resultados e Discussão

5.1. Estudos Eletrocinéticos

Para avaliar uma possível variação nas propriedades eletrocinéticas da biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes valores de pH, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a carga superficial da biomassa antes e após a bioadsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II). A carga superficial bacteriana é fortemente influenciada pelos grupos funcionais constituintes da parede celular. Diante deste fato, uma mudança de carga pode indicar uma possível interação entre as espécies metálicas e os sítios ativos na parede celular da biomassa.

A Figura 26 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH para *S. lunalinharesii* antes e após a bioadsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) para a faixa de pH de 3,0 a 8,0. Estes resultados mostram que a carga superficial da biomassa *S. lunalinharesii* se mostra negativa em toda faixa de pH não apresentando ponto isoelétrico (PIE). Por outro lado, pode-se observar que a carga superficial da biomassa sofreu mudança após a bioadsorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), gerando novos perfis de curvas de potencial zeta, indicando que o fenômeno de bioadsorção dos íons metálicos nos sítios ativos da superfície da biomassa *S. lunalinharesii* realmente ocorreu.

Na presença de Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pode-se observar que a carga superficial da biomassa deslocou-se para valores menos negativos, isto pode ser atribuído à adsorção eletrostática das espécies metálicas simples. Na Figura 26, os valores menos negativos obtidos para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram de -11,66 mV (pH 6,0), -14,04 mV (pH 5,0), e -16,54 mV (pH 5,0), respectivamente. A partir destes valores, a carga superficial se torna mais negativa, isto pode estar ligado ao início da formação dos primeiros hidróxidos dos respectivos metais.

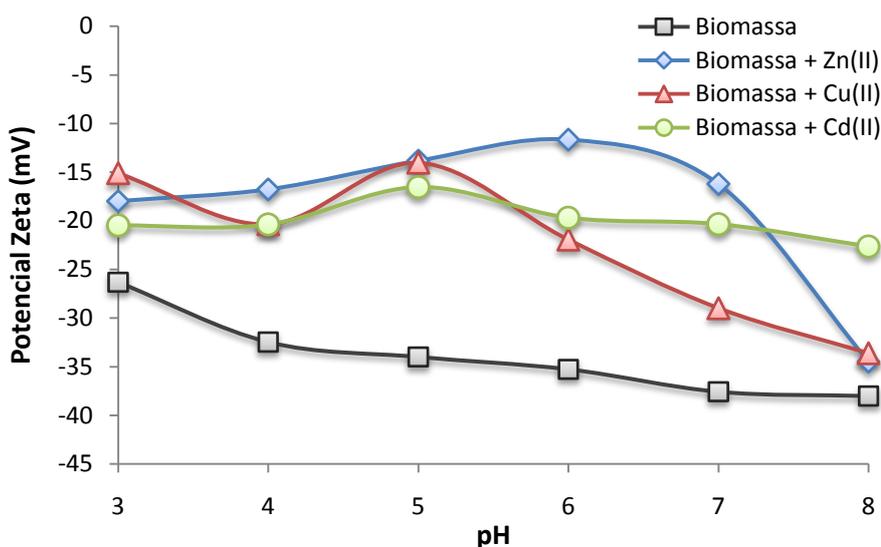


Figura 26. Potencial zeta da biomassa *S. lunalinharesii* antes e após a biossorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) (concentração inicial dos metais: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min)

5.2. Análises do espectro de infravermelho

Estudos sobre as capacidades de captação do metal, e a identificação de grupos funcionais responsáveis pela ligação do metal são indispensáveis. A fim de descobrir quais grupos funcionais foram responsáveis pela adsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), a análise de IV-FT da biomassa foi realizada. Os espectros de IV-FT podem dar alguma idéia sobre a natureza da parede celular e as possíveis interações da biomassa *S. lunalinharesii* com os íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II).

A parede celular de *Streptomyces* geralmente contém três componentes: peptidoglicano, ácido teicóico e proteína de superfície. Estes compostos podem conter diversos grupos funcionais (amino, carboxila, sulfato, hidroxila, etc) que podem desempenhar um papel importante no processo de biossorção (Yuan et al., 2009).

A Figura 27 mostra os espectros de IV-FT da biomassa *S. lunalinharesii* antes e após a biossorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹ e os vários grupos funcionais correspondentes às bandas de absorção.

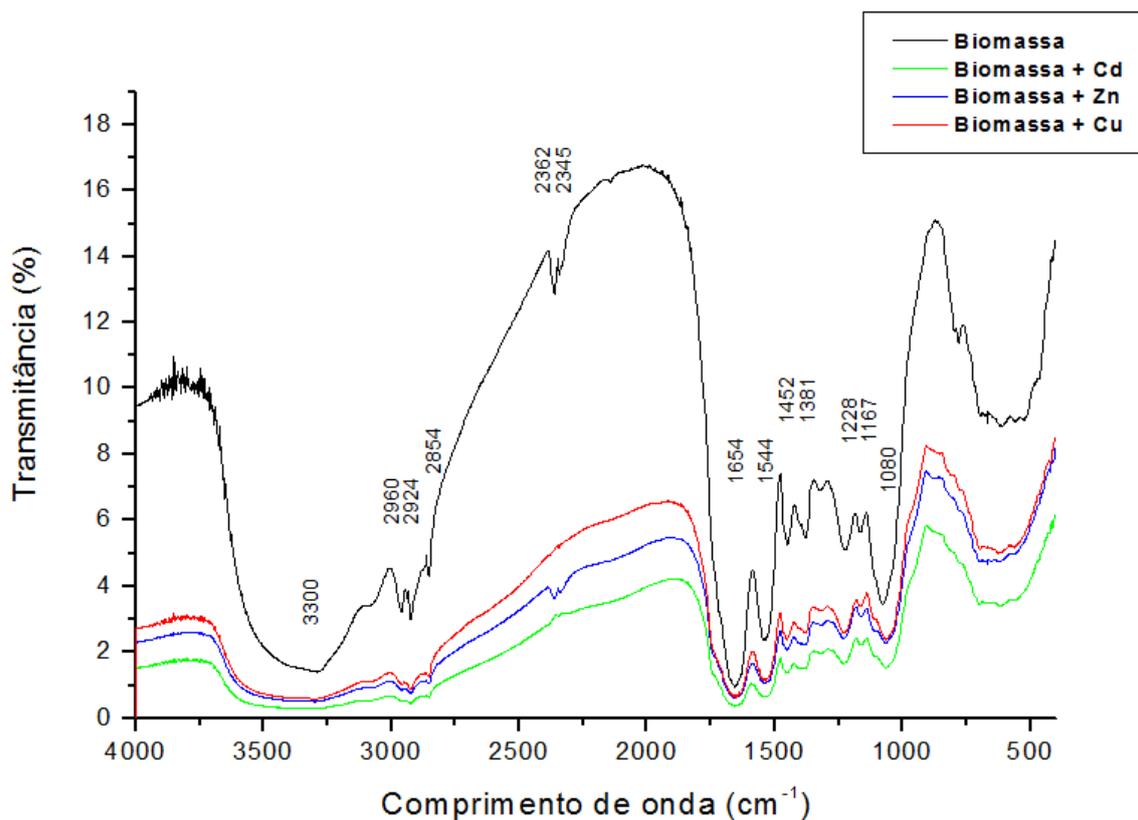


Figura 27. Espectros de IV-FT para a biomassa *S. lunalinharesii* antes e após bioacumulação com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) (concentração inicial dos metais: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

O espectro do infravermelho da biomassa *S.lunalinharesii* mostrou diferentes bandas de absorção. Podemos observar em primeiro lugar uma banda larga entre 3600 e 3115 cm⁻¹ característica à vibração do grupo O-H sobrepondo ao estiramento C-H, podendo ser atribuída ao ácido carboxílico. As bandas médias sobre 2960 cm⁻¹ e 2924 cm⁻¹ com picos duplos com metades quase equivalentes podem ser atribuídas à vibração N-H, correspondendo a amins e amidas primárias e secundárias. Logo em seguida um pequeno pico aparece em 2854 cm⁻¹, seguido por picos próximos a 2362 cm⁻¹ e 2345 cm⁻¹ podendo ser referentes à vibração C-H, correspondendo ao estiramento de alcanos. Segundo Bueno (2007), a região entre os picos 1654 cm⁻¹ e 1544 cm⁻¹ está associada à vibração dos grupos amida I e amida II, respectivamente. A banda de absorção para 1452 cm⁻¹ e 1381 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração dos grupos S=O e C-H, correspondendo a sulfonamidas e ao dobramento -CH₃, respectivamente. Segundo Pavia et al. (2010), a banda de absorção de 1300 a 1000 cm⁻¹ corresponde à vibração C-O, sendo assim, os picos em 1228 cm⁻¹ e 1167 cm⁻¹

podem ser atribuídos a alcoóis e ácidos carboxílicos. Tais picos podem ser também correspondentes à vibração P=O, referente ao estiramento simétrico do PO²⁻. A banda de 1350 a 1000 cm⁻¹ corresponde a vibração C-N (Paiva et al. 2010), sendo assim, o pico em 1080 cm⁻¹ pode ser atribuído as frações de proteínas.

Segundo Pravasant et al. (2006), vários grupos funcionais presentes na estrutura da alga *Caulerpa lentillifera*, tais como ácido carboxílico, amina, amida, amino, sulfonil e sulfonato. Na comparação entre a biomassa antes e após a ligação com os íons Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II), verificou-se que tais grupos modificaram o número de onda dos picos dominantes após a ligação com os metais. Estas mudanças no comprimento de onda mostram que houve um processo de ligação dos metais na superfície da alga.

No presente estudo, o espectro de IV-FT da biomassa *S. lunalinharesii* após a interação com os metais apresenta mudanças significativas em todos os picos citados acima. Podemos notar que os picos da biomassa diminuem de intensidade após a interação com os íons metálicos e apresentam uma tendência que parece seguir a seguinte ordem: Cu(II), Zn(II) e Cd(II). Este fato sugere que os grupos funcionais carboxila, amina, amida, fosfato e hidroxila presentes na parede celular da biomassa *S. lunalinharesii* são os possíveis responsáveis pela bioadsorção dos íons metálicos, e possivelmente a maior interação destes grupos (menor intensidade dos picos) irá ditar a preferência (maior remoção) pelos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II).

5.3. Análises de microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de avaliar morfológicamente e verificar a presença dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii*, foram realizadas análises com microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens da biomassa *S. lunalinharesii* são apresentadas na Figura 28 a diferentes aumentos, sendo a interação elétron-amostra realizada por meio de espalhamento inelástico. Nesta interação os elétrons do feixe perdem energia e são facilmente “arrancados” da amostra, passando a ser denominados como elétrons secundários.

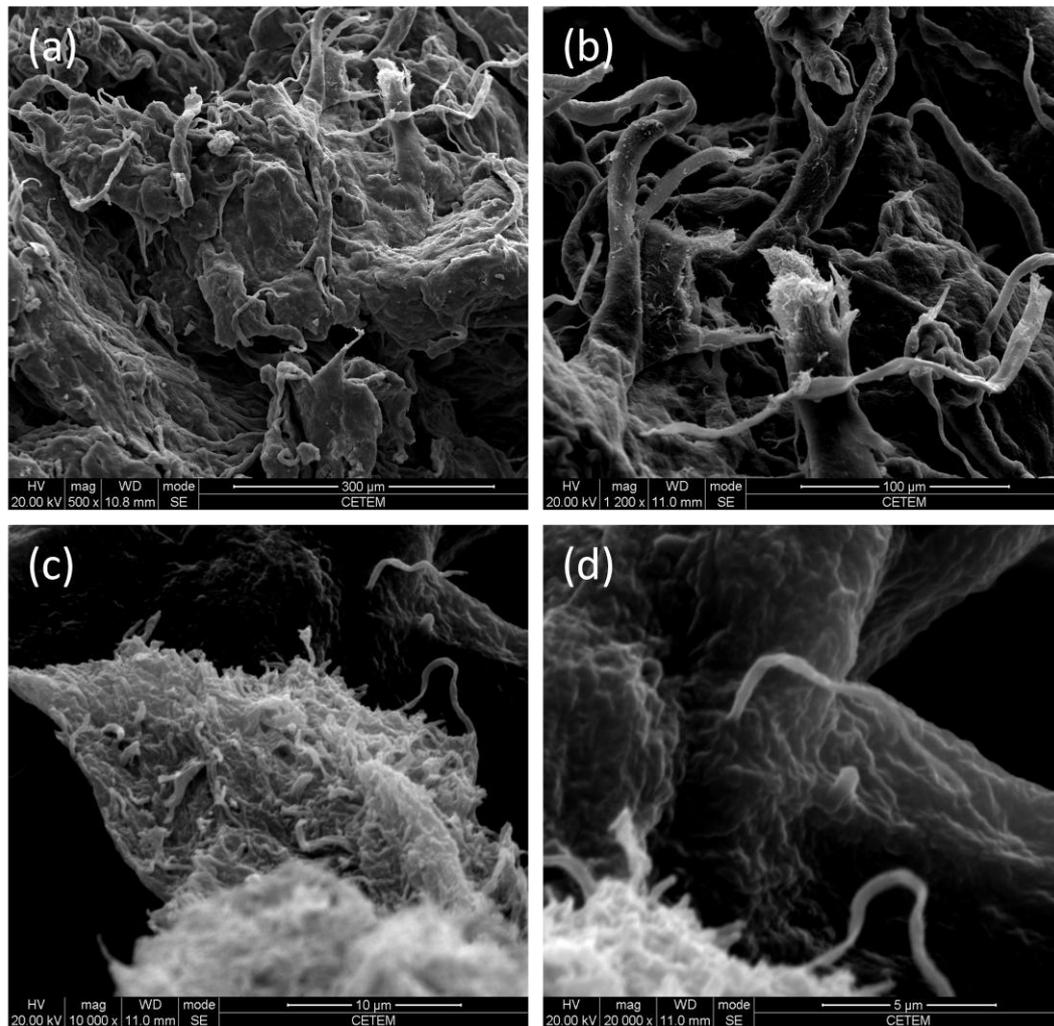


Figura 28. Imagens obtidas por MEV da biomassa *S. lunalinharesii* antes da adsorção com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) com aumento de: (a) 500 x; (b) 1200 x; (c) 10000 x; e (d) 20000 x.

Como podemos ver na Figura 29, o crescimento de *Streptomyces spp.* se inicia com a formação de um tubo germinativo que se ramifica, formando o micélio vegetativo seguido pelo formação de uma cadeia de esporos. A esporulação começa com a formação simultânea de septos na hifa aérea e termina com a liberação de esporos, fechando assim, o ciclo de vida.

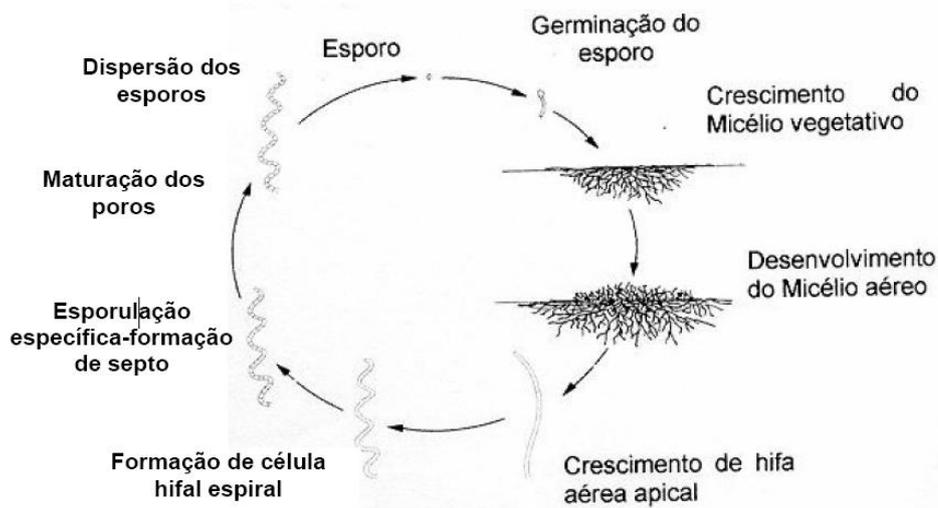


Figura 29. Ciclo de vida de *Streptomyces coelicolor* (Bonfim, 2008)

Na Figura 28(a) e (b) podemos observar que a biomassa *S. lunalinharesii* forma um micélio altamente ramificado característico do gênero, este atributo pode ser extremamente favorável para o processo de adsorção, uma vez que uma grande área superficial pode ser exposta aos íons metálicos. Na Figura 28(c) com um aumento de 10000x podemos notar uma série de formas de hifas fragmentadas no centro da imagem, e do lado direito acima podemos notar uma célula hifal com aproximadamente 5 μ m que é destacada com aumento de 20000x na Figura 28(d).

Com o objetivo de obter imagens que pudessem comprovar a adsorção dos íons metálicos a biomassa *S. lunalinharesii*, a interação por espalhamento elástico que acontece devido à interação entre os elétrons do feixe e os núcleos dos átomos referentes aos elementos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foi aplicada. Uma parcela dos elétrons é espalhada elásticamente o suficiente para voltar a energia da superfície da amostra, sendo coletada por um detetor de elétrons que gera um sinal elétrico com intensidade proporcional à quantidade de elétrons detectados. Podemos ver na Figura 30 (a), (b) e (c) que esta intensidade é representada pela coloração vermelha em vários pontos das imagens obtidas, mostrando que os elementos Cd(II), Cu(II) e Zn(II), respectivamente estão presentes com uma boa distribuição sobre as amostras da biomassa após os ensaios de bioadsorção.

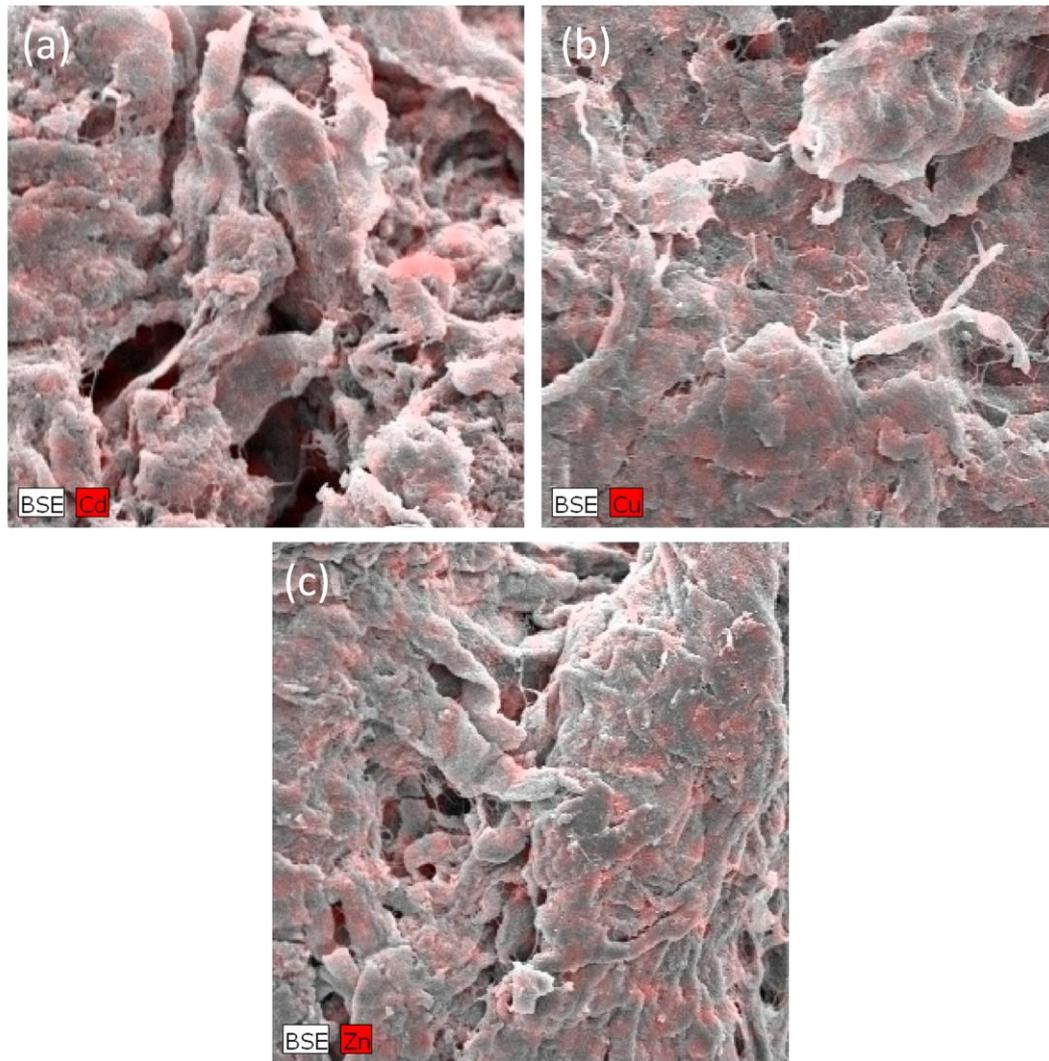


Figura 30. Imagens obtidas por MEV da biomassa *S. lunalinharesii* com aumento de 500x após adsorção com os íons: (a) Cd(II); (b) Cu(II); e (c) Zn(II).

5.4. Experimentos de biossorção em batelada

Um estudo das principais variáveis que afetam o processo de biossorção foi avaliado para determinar as condições mais adequadas para obter a maior eficiência na remoção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) das soluções aquosas. O processo de biossorção foi investigado em testes em batelada.

5.4.1. Efeito do pH no processo de biossorção

Dentre os fatores que influenciam o processo de biossorção, o pH da solução desempenha um papel importante e afeta a química da solução de metais e da atividade dos grupos funcionais da biomassa. Foram realizados os testes de biossorção em diferentes valores de pH escolhidos dentro da faixa de solubilidade dos metais estudados.

Como visto, os diferentes valores de pH favoráveis a ligação para estas espécies metálicas podem ser atribuídos à natureza das interações eletrostáticas e químicas de cada espécie com as células microbianas. A Figura 31 mostra que a partir do pH 3,0 a eficiência de remoção é incrementada de 12% para 37% no valor do pH igual a 5,0. Na faixa de pH de 5,0 a 8,0 o efeito do pH na remoção, e captação de Zn(II) não apresentou diferenças significantes, mantendo-se na faixa de 45 a 48%. Entretanto, para valores de pH entre 2,0 e 3,0 os valores de remoção foram muito inferiores. Para baixos valores de pH, os prótons podem competir pelos sítios ativos de ligação com os íons metálicos, diminuindo assim a sorção do metal na biomassa.

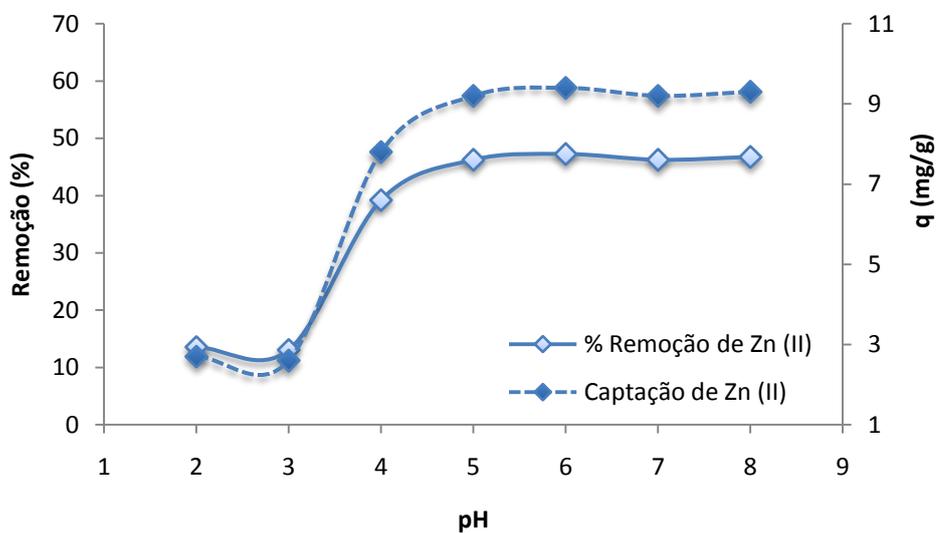


Figura 31. Efeito do pH na biossorção de Zn(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

Paknikar e Puranik (1997), estudando a sorção de zinco pela biomassa *Streptoverticillium cinnamoneum* concluíram que os resultados obtidos indicaram que o intervalo de pH ótimo para a biossorção estava entre 5,0 e 6,0.

Mameri et al. (1999), a fim de elucidar o mecanismo de biossorção de Zn(II) em *S. rimosus*, mediu a evolução do pH durante os testes realizados, verificando que o Zn(II) captado pela biomassa tende para um valor limite de 24,7 mg/g que corresponde ao pH 3,2. Este resultado sugere que um baixo pH pudesse limitar a adsorção de zinco pelo biomaterial, evidenciando que a capacidade de captação de Zn(II) era mínima em valores abaixo de pH (pH 3,0), e em valores mais elevados, a capacidade de captação de Zn(II) aumentava até atingir o pH 7,5. Observou-se também que a pH 8,0 ocorreu precipitação do Zn(II) na forma de hidróxido.

Na Figura 32 podemos observar que a remoção e captação de Cu(II) aumenta de acordo com o incremento do pH. A remoção começa com cerca de 23% a pH 2,0, e atinge uma máxima remoção de 55% a pH 7,0, a pH 8,0 ocorre uma ligeira queda na remoção para 53,4%. Esse comportamento pode ser atribuído a uma elevada afinidade entre os íons de Cu(II) e alguns grupos funcionais presentes na parede celular do *S. lunalinharesii*. Com a elevação do pH para uma faixa de 2,0 a 8,0, mais grupos funcionais tais como grupos carboxílicos e fosfato seriam expostos e carregados negativamente, com conseqüente atração de íons metálicos com carga positiva, levando a uma atração eletrostática entre cátions positivamente carregados como Cu(II) e sítios de ligação carregados negativamente.

É evidente que em valores de pH maiores que o pKa, prótons são liberados. Cada grupo funcional constituinte da parede celular possui diferentes constantes de acidez, como o ácido fosfórico que possui um $pK_1=2,12$ e $pK_2=7,21$ (Equações 36 e 37) e o ácido carboxílico com pKa entre 2,8 e 5,0 (Equação 34), assim para valores de pH maiores do que os pKa os sítios encontram-se dissociados, podendo assim trocar prótons com íon metálico na solução aquosa. No entanto a valores de pH menores do que os pKa, o fenômeno de complexação também poderia acontecer especialmente com os grupos carboxílicos (Espósito et al, 2002; Fourest e Volesky, 1996).

Estudos de biossorção realizados por Öztürk, et al. (2004), empregando a biomassa *S. coelicolor* A3(2) para a captação de íons Cu(II) em diferentes pH demonstraram que a capacidade máxima de íons Cu(II) se dava a pH 5,0.

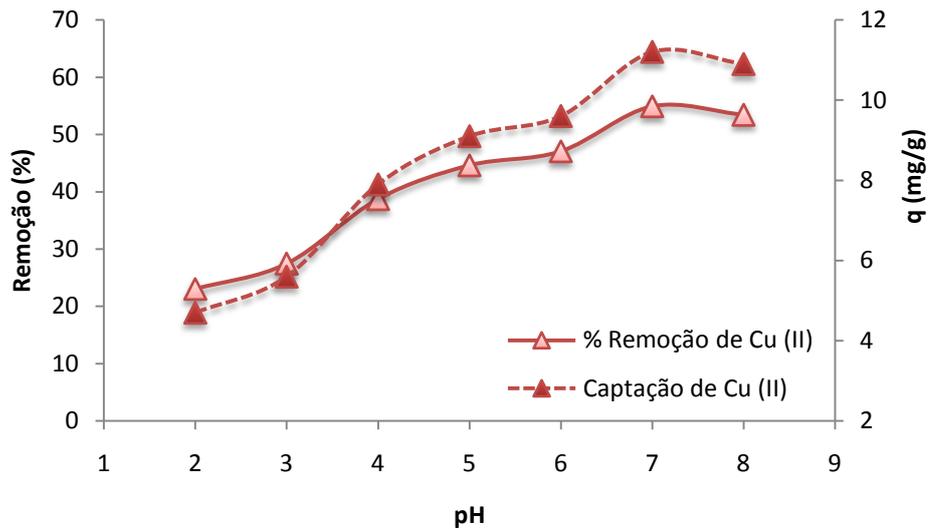


Figura 32. Efeito do pH na bioadsorção de Cu(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

Na Figura 33, observa-se que a medida em que se incrementa o valor do pH a remoção do Cd(II) cresce até atingir 54% para um valor de pH igual a 5,0. A partir deste valor, inicia-se um decréscimo na quantidade de Cd(II) captado, atingindo uma porcentagem de 50% para um valor de pH igual a 8,0. Para valores de pH ácidos, entre 2,0 e 4,0, observou-se porcentagens de remoção do metal entre 27 e 47% respectivamente.

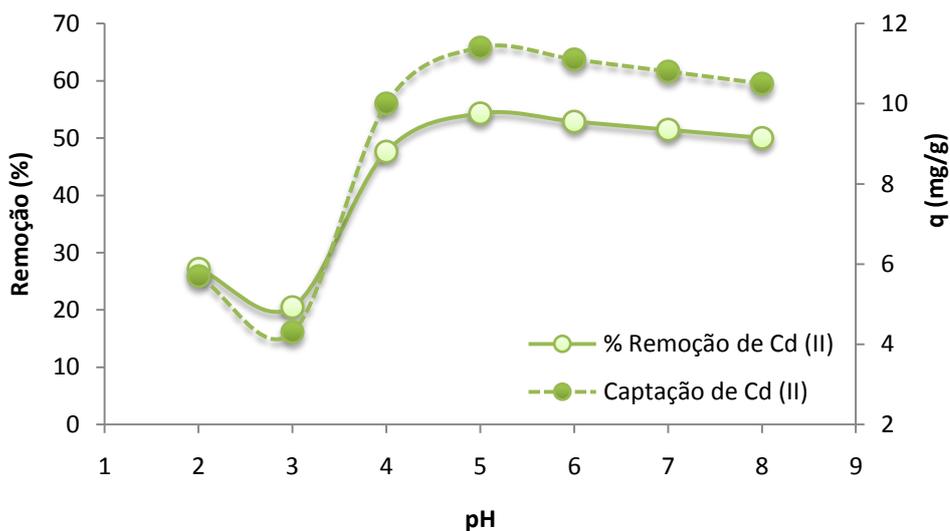


Figura 33. Efeito do pH na bioadsorção de Cd(II) por *S. lunalinharesii* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

Duas cepas de actinobactérias Gram-positivas (JL322 e AK61), foram isoladas de solos contaminados com metais tóxicos a fim de analisar a sua capacidade de remover cádmio. Os estudos referentes ao efeito do pH mostraram que abaixo do valor de pH 9,0, não foi observado precipitação espontânea do metal, embora a formação de compostos hidroxilados ao redor de núcleos complexos dentro da estrutura da parede das hifas não pode ser excluída (Zouboulis et al., 1999). Portanto, o estudo da sorção de metais que tendem a formar microprecipitados insolúveis como o cádmio, torna-se mais complicado, visto que a captação destas espécies metálicas poderão ser devido a um mecanismo de seqüestro direto. Foi também demonstrado que o pH neutro e levemente ácido melhorou consideravelmente as performances dos bioissorventes assim como a estabilidade dos complexos criados metal-bioissorvente. Isso pode ter ocorrido devido a ativação de sítios adicionais de ligação na parede das hifas entre os valores de pH 6,0 e 7,0, como os grupos fosfatos (Fourest et al., 1994).

Shaker (2007), estudando a adsorção de Co(II), Zn(II), Pb(II) e Hg(II) por *Pseudomonas* verificou que o pH ótimo para esses metais se encontravam em 4,0; 4,4; 3,6 e 4,7 respectivamente. A partir desses valores a captação diminuía drasticamente, podendo tal fenômeno ser atribuído a formação de microprecipitados.

Como já visto, a adsorção dos metais pode ser provocada pela ionização negativa de grupos funcionais moleculares que servem como sítios de ligação. Como os valores de pKa de muitas espécies moleculares bioorgânicas são maiores que 2,0, é evidente que abaixo ou ao redor de pH 2,0 a captação dos íons metálicos é muito baixa como de fato ocorreu no presente trabalho.

Segundo Hancock et al. (1995), o princípio do mecanismo para a ligação de cádmio é uma interação iônica entre os cátions metálicos e os repetidos grupos funcionais de carga negativa de ácidos teicóicos na parede celular do *Streptomyces clavuligerus*. Entre as cepas de *Streptomyces* analisadas por Butter et al. (1998), foi observada uma correlação entre a parede celular contendo ácido teicóico e a capacidade de captação de cádmio pela biomassa, sendo que a medida que a concentração de fósforo aumentava na parede celular, a constante $q_{máx}$ seguia a mesma tendência, chegando a um valor de 52,8 mg/g a pH 5,5. Golab e Breitenbach (1995), seguindo esta mesma tendência indicaram que os grupos carboxílicos da parede celular peptidoglicana de *Streptomyces pilosus* foram responsáveis pela ligação do metal.

Neste contexto podemos dizer que a sorção dos íons Cd(II) na biomassa parece estar mais associado a desprotonação do ácido carboxílico que ocorre entre o pH 2,8 e 5,0 que como consequência direta apresentou a melhor remoção a pH 5,0.

Selatnia et al. (2004), mostrou que um aumento na capacidade de bio-sorção de Cd(II) por unidade de peso do bio-sorvente *S. rimosus* era alcançado com o incremento de pH de 2,0 a 8,0. Em pH baixo (pH<3,0), os grupos funcionais da parede celular estavam intimamente associados com íons H⁺ e restritos a aproximação de cátions metálicos, como resultado da força repulsiva, já em pH 8,0 os íons Cd(II) foram totalmente adsorvidos na biomassa com uma captação de 31,8 mg/g de biomassa.

Yun et al, (2009), estudando a bio-sorção de Cd(II) por *Streptomyces* sp. K33 e HL-12 isolados do solo contaminado de uma mina verificou que a eficiência de remoção aumentou de forma constante com o pH, sendo este comportamento explicado pela alta concentração de prótons em baixos valores de pH, enquanto que um aumento de pH significa uma menor quantidade de prótons, causando uma diminuição na concorrência entre prótons e íons Cd(II), resultando em um aumento da capacidade de sorção.

Segundo Selatnia et al. (2007), no início de seus experimentos de adsorção dos íons Cu(II), Zn(II) e Cr(VI) por *S. rimosus*, o pH das soluções sofreram uma diminuição de 4,5 para 4,37, provavelmente devido a liberação de H⁺ da biomassa, realizando assim uma troca iônica entre prótons e íons metálicos. Em seguida, o pH da solução era estabilizado, o que implica em outros mecanismos de bio-sorção tais como complexação e atração eletrostática.

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



Onde Me representa o metal, n é sua carga e B os sítios ativos da biomassa. De acordo com esta reação, o pH pode influenciar a bio-sorção dos íons metálicos pela competição entre o metal e os íons H⁺ pelos sítios ativos.

O pH determina a especiação e solubilidade dos íons metálicos e também afeta as propriedades da biomassa (Xu et al., 2006). Assim como, a magnitude da carga negativa na superfície do material, por protonação ou desprotonação dos sítios de ligação da biomassa, sendo estes sítios disponíveis somente no

estado desprotonado (Ofomaja e Ho, 2007). Portanto, se o valor de pH for superior ao valor de pKa, os grupos foram desprotonados e disponíveis para os íons metálicos (Ofomaja e Ho, 2007).

As propriedades de ligação do metal nas bactérias Gram-positivas como actinomicetos (*Streptomyces*), são em grande parte devido à existência de determinados polímeros aniônicos na estrutura da parede celular composta principalmente de peptidoglicano, ácido teicóico ou teicurônico, conferindo assim, um alto conteúdo aniônico a estas bactérias que podem apresentar grande capacidade de sorção, o que pode ser um aspecto importante para a sua aplicação industrial como biossorvente (Öztürk, et al., 2004).

Grupos carboxílicos (-COOH) em polímeros biológicos têm valores de pKa variando de 3 a 5 (Hunt, 1986; Bower e Bates, 1963). O pKa de aminas saturadas tem um valor entre 8,5 e 12,5 (Stumm e Morgan, 1996). Outra estrutura da parede celular de *S. lunalinharesii* é o ácido teicóico constituído de glicerol-fosfato (pKa = 2,15) (Segel, 1976).

É conhecido que para baixos valores de pH, estes grupos não estão dissociados totalmente e não podem ser ligados aos íons metálicos na solução, embora eles possam tomar parte nas reações de complexação.

O incremento da captação de metal com o aumento do pH pode ser explicado usando a analogia entre a reação de hidrólise do metal e a reação entre os sítios ativos da biomassa e a espécie metálica, onde em ambas reações, a união ao hidrogênio é rompida e os íons hidrogênio são liberados e substituídos pelo metal (Tipping, 2002; Pagnanelli et al., 2003). Em geral, com o aumento do pH, aumenta a carga negativa global na superfície das células até que todos os grupos funcionais são desprotonados, o que favorece a atração eletroquímica e de adsorção de cátions (Vijayaraghavan e Yun, 2008). Porém, em muitos casos, os experimentos conduzidos em altos valores de pH foram citados como complicados na avaliação do potencial biossorvente como resultado da precipitação do metal (Selatnia et al., 2004b; Saeed e Iqbal, 2007).

As Figuras 34, 35 e 36 mostram os diagramas de especiação dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente em função do pH. Quando o pH aumenta de valores ácidos para valores neutros, várias espécies estão presentes. No diagrama de especiação do Zn(II) (Figura 34) pode se observar que a partir de um pH igual a 7,0 a espécie Zn^{2+} começa a diminuir dando lugar à formação das espécies de $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ conforme o pH aumenta. Para o Cu(II), segundo o diagrama mostrado na Figura 35 é observado que para valores de pH superiores a 6,0 o Cu^{2+} começa dar lugar a outras

espécies aniônicas e neutras como: CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ e para a solução de $\text{Cd}(\text{II})$ (Figura 36), em valores de pH superiores a 8,0 tem-se a predominância de espécies hidroxiladas como: CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$.

A química da solução afeta não só a química da superfície bacteriana, mas a especiação do metal. Íons metálicos em solução sofrem hidrólise, quando o pH aumenta. A seqüência habitual de hidrólise é a formação de espécies monoméricas hidroxiladas, seguido pela formação de espécies poliméricas, e em seguida uma precipitação (Baes e Mesmer, 1976).

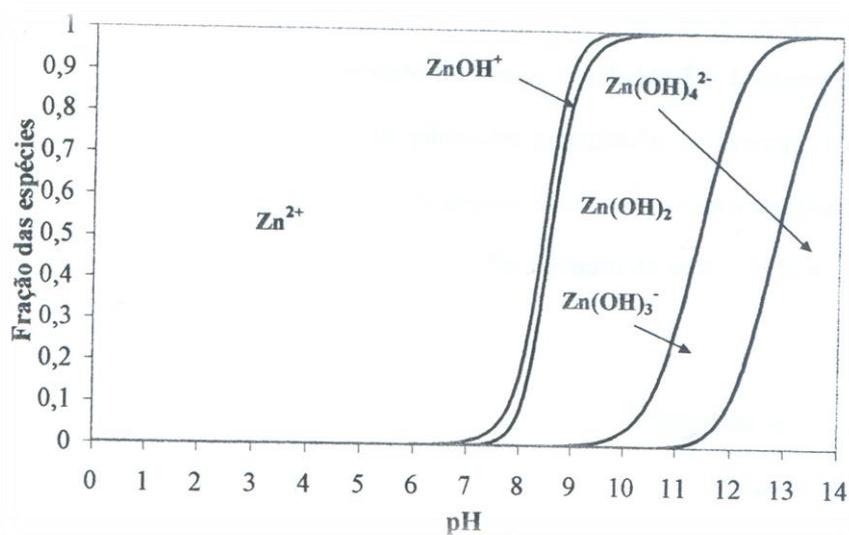


Figura 34. Diagrama de especiação da fração de espécies de $\text{Zn}(\text{II})$ em função do pH ($[\text{Zn}^{2+}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$)

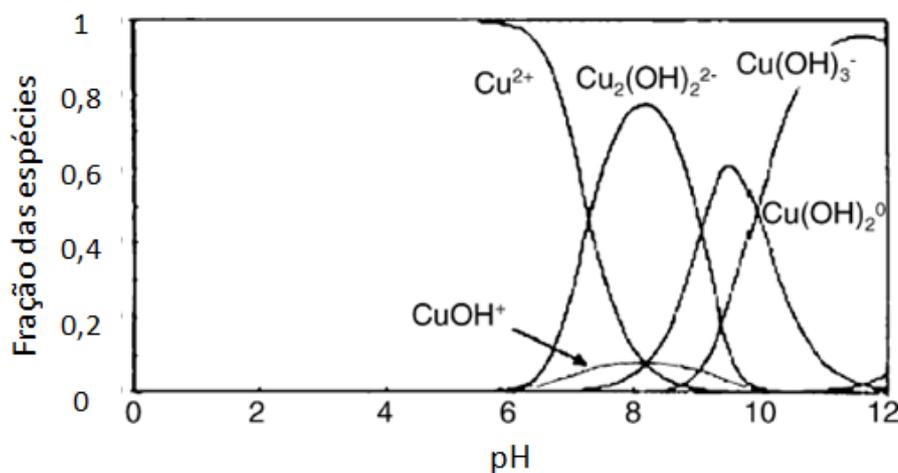


Figura 35. Diagrama de especiação da fração de espécies de Cobre em função do pH ($[\text{Cu}^{2+}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$)

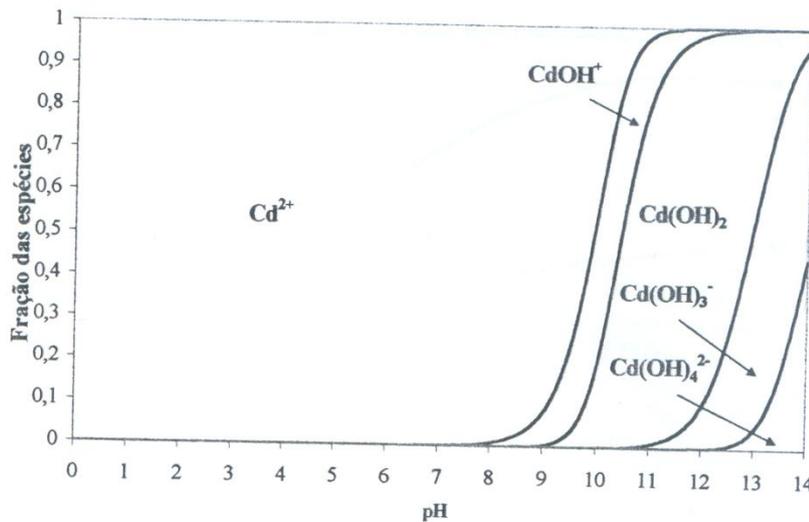


Figura 36. Diagrama de especiação da fração de espécies de Cádmi em função do pH ($[Cd^{2+}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$)

Levando em consideração a distribuição das espécies em função do pH, com um incremento adicional do pH a solubilidade dos metais diminui suficientemente ocorrendo a precipitação. Isto deve ser evitado durante os testes de biossorção onde é necessária a distinção entre a remoção por adsorção e precipitação. Diante disto, foi observado que os melhores resultados de biossorção na biomassa *S. lunalinharesii* ocorreram em pH 6,0 para o Zn(II) e pH 5,0 para o Cu(II) e Cd(II), onde cerca de 47%, 45% e 55% de remoção e 9,4 mg.g^{-1} , 9,1 mg.g^{-1} e 11,4 mg.g^{-1} de captação das espécies metálicas pela biomassa foi observado respectivamente.

Segundo Vieira e Volesky (2000), que concluíram que as paredes das células bacterianas são carregadas negativamente sob condições de pH levemente ácido, exibindo assim, grupos funcionais com alta afinidade por íons metálicos em solução. Outro aspecto importante a ser levado em consideração é que a maior parte das águas residuais industriais contendo metais pesados têm um pH ácido (Macchi et al., 1993), podendo assim, serem facilmente ajustadas as melhores condições para o processo de biossorção.

5.4.2. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* no processo de biossorção

O efeito da concentração de biossorvente na taxa inicial de captação dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) é mostrada nas Figuras 37, 38 e 39. A concentração inicial de biomassa foi avaliada de 1,0 a 5,0 g/L para determinar o efeito desta no processo de biossorção.

A dosagem de um biossorvente influencia fortemente a extensão da biossorção. Em muitos casos, doses menores de biossorvente causam maior rendimento na captação e a uma menor eficiência na porcentagem de remoção (Asku e Çağatay, 2006; Vijayaraghavan et al., 2006). Além disso, como sugerido por Gadd et al. (1988), a interferência entre os sítios de ligação devido ao aumento de doses de biossorventes não pode ser anulada, pois isso irá resultar em uma baixa captação específica.

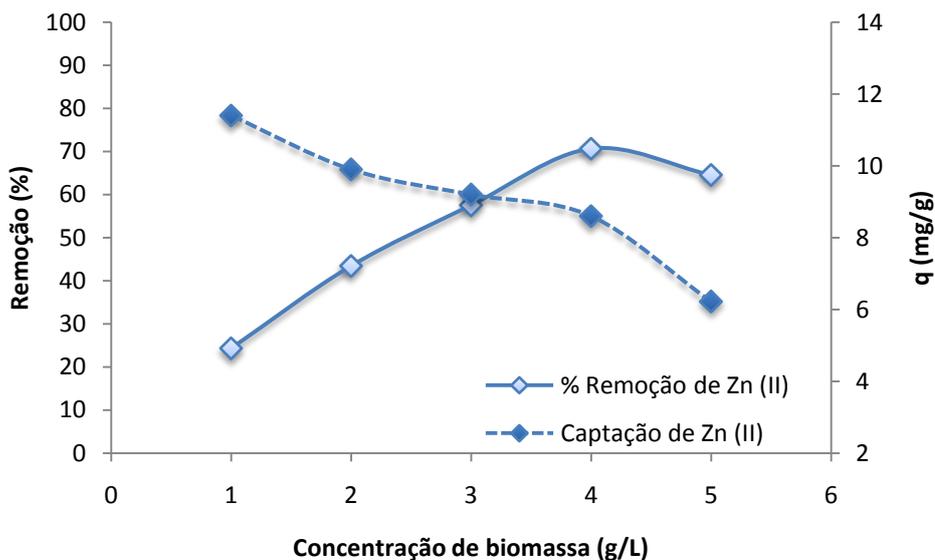


Figura 37. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Zn(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 6,0; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

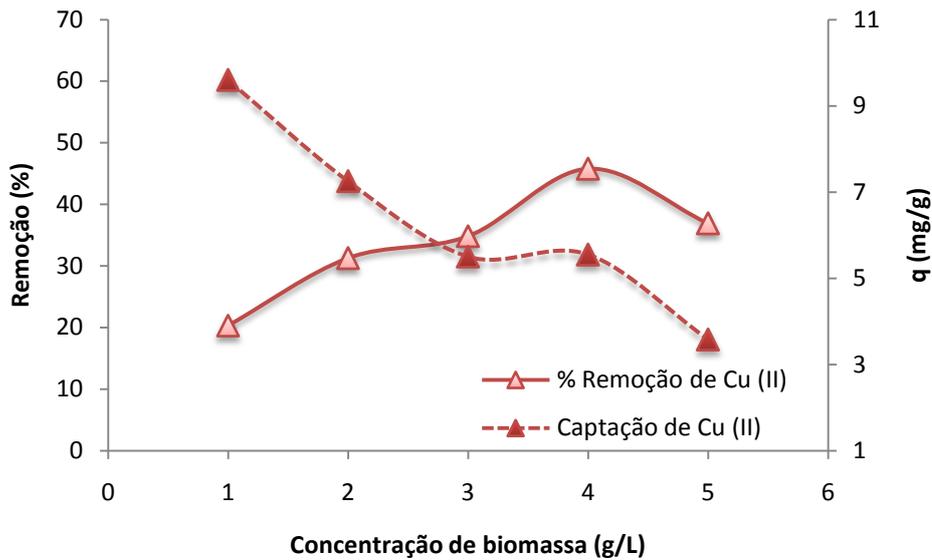


Figura 38. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Cu(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 5,0; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

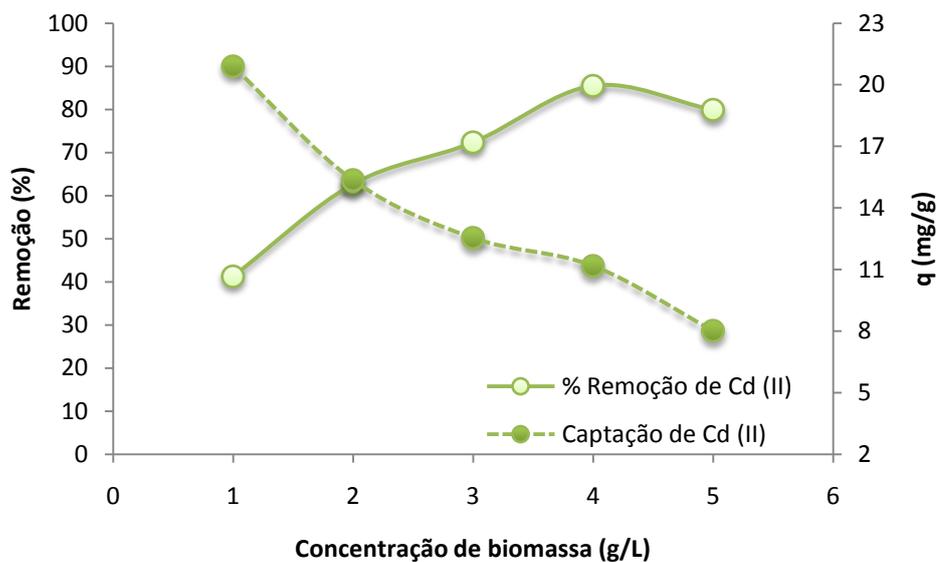


Figura 39. Efeito da concentração inicial de *S. lunalinharesii* na biossorção de Cd(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 5,0; velocidade de agitação: 120 rpm; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

Nas Figuras 37, 38 e 39, observa-se que o efeito da concentração de biomassa na biossorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) segue uma tendência similar. Aumentando a concentração de biomassa a remoção foi incrementada até a concentração de 4g/L, atingindo os valores de 71%, 46% e 85% de remoção

para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) respectivamente. De acordo com Beveridge (1989), as bactérias são bioSORVENTES excelentes devido à alta área superficial para o volume e um alto conteúdo de sítios de sorção potencialmente ativos em suas paredes celulares, justificando este comportamento. Após a concentração de 4g/L houve um decréscimo na remoção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) chegando a valores de 64%, 37% e 80%, respectivamente a concentração de 5g/L.

Selatnia et al. (2004) estudando a bioSORÇÃO de Cd(II), Ni(II), Fe(III) e Pb(II) por *S. rimosus* obteve resultados semelhantes. Com um aumento na concentração inicial de biomassa, a remoção destes íons metálicos aumentava. Porém, uma diminuição aparente inicia-se com uma concentração de biomassa de 3g/L. Este fenômeno foi atribuído a uma agregação parcial de células que ocorre em altas concentrações de biomassa, provocando assim uma diminuição de sítios ativos disponíveis.

A concentração de biomassa em solução parece influenciar a captação específica. Para baixos valores de concentração de biomassa, há um aumento na captação específica (Fourest e Roux, 1992 ; Gadd et al., 1988). No presente estudo, com a concentração de biomassa de 1g/L foram atingidas as maiores capacidades de captação: 11mg de Zn/g, 10mg de Cu/g e 21mg de Cd/g. A medida que a concentração inicial de biomassa é incrementada o “*q*” de captação dos íons decrescem drasticamente. Segundo Rome e Gadd (1987), o aumento da concentração inicial de biomassa realmente pode afetar a eficiência de bioSORÇÃO com uma redução do “*q*” de captação por unidade de peso da biomassa. Gadd et al. (1988), sugeriu que um aumento na concentração de biomassa leva a interferência entre os sítios de ligação. Fourest e Roux (1992), invalidando esta hipótese atribuíram a responsabilidade do decréscimo da captação específica à pequena concentração de metais em solução.

Vijayaraghavan et al. (2006), a partir da análise dos dados experimentais obtidos para os íons metálicos Cu(II) e Co(II) por partículas de pó de caranguejo observou o mesmo comportamento, atribuindo este comportamento a interações complexas de diversos fatores, um destes fatores é que em altas dosagens de sorvente os íons metálicos disponíveis são insuficientes para cobrir todos os sítios de ligação no bioSORVENTE resultando na baixa captação do metal por unidade de bioSORVENTE. Vários pesquisadores observaram esta tendência durante os experimentos de bioSORÇÃO. Tangaromsuk et al. (2002), observaram que a eficiência de remoção de cádmio pela biomassa *Sphingomonas paucimobilis* aumentou com o incremento da concentração de biomassa, mas a capacidade de captação diminuiu em concentrações mais elevadas da

biomassa. Bhainsa e D`Souza (2008), estudando a variação da dose de biomassa *Rhizopus oryzae* (0,4 a 3,0g/L) para remoção de íons cobre observou também este fenômeno, com o aumento da quantidade de biomassa a capacidade de captação diminui obtendo uma remoção máxima de 24% com uma concentração de biomassa de 3g/L e concentração inicial de Cu(II) de 100 mg/L.

A capacidade de captação e eficiência de remoção de metal são igualmente importantes no processo de biossorção. Levando isso em consideração, a dose de biossorvente de 3g/L para Zn(II) e Cu(II), e 2g/L para Cd(II) foram selecionadas para os estudos seguintes, uma vez que apresentaram uma boa relação entre eficiência de remoção e de captação.

5.4.3. Efeito da velocidade de agitação no processo de biossorção

O efeito da velocidade de agitação na remoção e captação dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) é mostrada nas Figuras 40, 41 e 42. A velocidade de agitação foi avaliada de 100 a 200rpm para determinar a melhor condição para os estudos seguintes de biossorção.

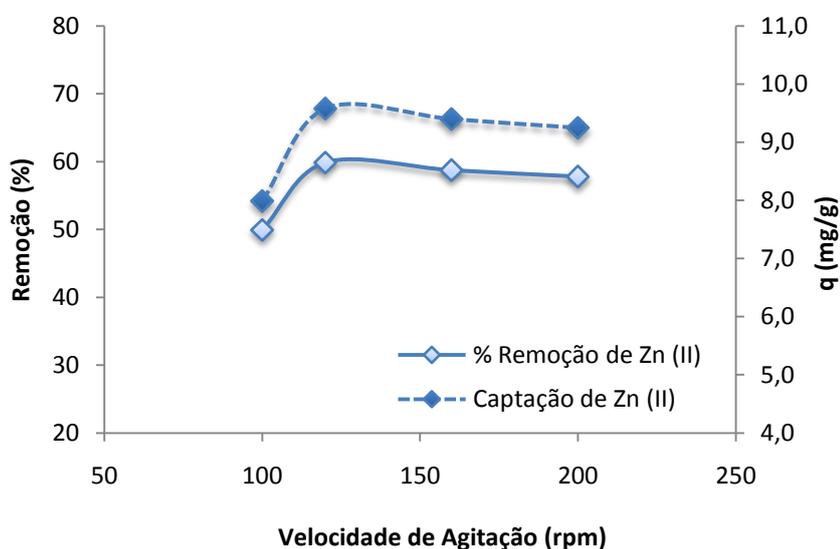


Figura 40. Efeito da velocidade de agitação na biossorção de Zn(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L⁻¹; pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 240 min).

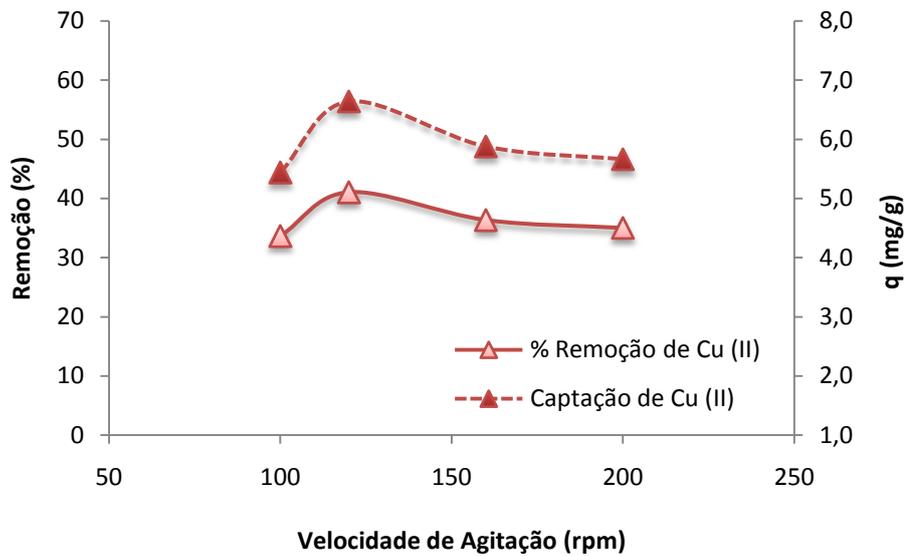


Figura 41. Efeito da velocidade de agitação na bio-sorção de Cu(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L^{-1} ; pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3 g.L^{-1} ; temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; e tempo de contato: 240 min).

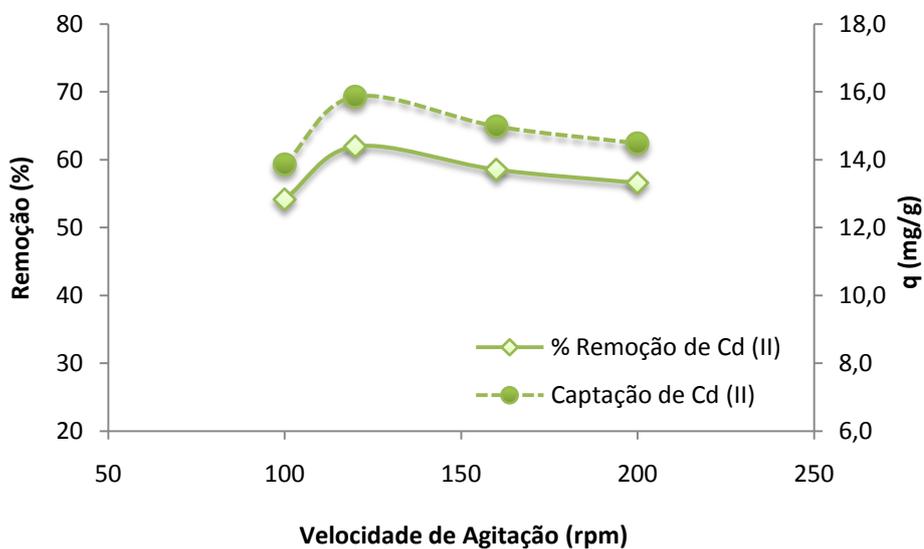


Figura 42. Efeito da velocidade de agitação na bio-sorção de Cd(II) (concentração inicial de metal: 50 mg.L^{-1} ; pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2 g.L^{-1} ; temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; e tempo de contato: 240 min).

Analisando os resultados obtidos, parece que a influência da velocidade de agitação é semelhante em todos os três ensaios realizados. Na velocidade de agitação de 100rpm foram obtidos as remoções menos expressivas, 50% para Zn(II), 34% para Cu(II) e 54% para Cd(II), a velocidades iguais ou superiores a 160rpm os resultados não foram menores que os descritos a 100rpm, porém, não se caracterizaram como as melhores velocidades para o processo de biossorção. Os melhores resultados de remoção foram obtidos em uma velocidade de agitação mediana, apresentando remoções de 60% para Zn(II), 41% para Cu(II) e 62% para Cd(II). Este comportamento sugere que existe um tipo de gradiente de velocidade limite, ou seja, um valor ótimo que se atinge a 120rpm que favorece a colisão entre sorvente e sorvato, aumentando assim a taxa de difusão e evitando a ação de cisalhamento hidrodinâmico.

O efeito da velocidade de agitação sobre a capacidade de adsorção de íons Fe(II), Pb(II), Cd(II) e Ni(II) na biomassa *S. rimosus* foi estudada na faixa de 100 a 550rpm, após os estudos de Selatnia et al. (2004 a,b,c,d), concluiu que uma velocidade moderada (250 rpm) obteve uma melhor homogeneidade da mistura em suspensão. Já a velocidades de agitação altas ocorriam fenômenos de vórtice e a suspensão não se distribuía homogeneamente fazendo com que a adsorção dos íons metálicos ocorresse em menores proporções.

Nos estudos conduzidos por Mameri et al. (1999), a influência da velocidade de agitação na capacidade de biossorção de Zn(II) empregando também *S. rimosus* mostrou que um valor ótimo também foi obtido a 250rpm. Já a velocidades de agitação abaixo de 250rpm, a biomassa aglomerava e demorava muito mais tempo para alcançar o equilíbrio. Selatnia et al. (2007), estudando a biossorção simultânea de Cu(II), Zn(II) e Cr(II) por *S. rimosus* determinou que a velocidade de agitação de 250rpm foi ótima para a capacidade de adsorção dos metais. Esse valor representou um ajuste entre as velocidades mais baixas, incapazes de assegurar uma dispersão eficaz de partículas da biomassa em meio líquido, aumentando assim a resistência a transferência externa de massa, e as velocidades maiores que criava-se o fenômeno negativo de vórtice.

5.4.4. Efeito da concentração inicial de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) no processo de biossorção

A taxa de adsorção nos processos de biossorção são muitas vezes uma função da concentração inicial dos íons metálicos, o qual faz com que seja uma variável importante para realizar uma biossorção efetiva, ou seja, apresentando uma boa capacidade de remoção e captação de íons metálicos. Foram realizados ensaios para diferentes concentrações iniciais de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) onde a capacidade de remoção e de captação da biomassa foram observadas.

A Tabela 20 mostra os valores de remoção e captação dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em função das diferentes concentrações iniciais empregadas no processo de biossorção mediante *S. lunalinharesii* a pH 6 para Zn(II), e 5 para Cu(II) e Cd(II); concentração de biomassa de 3g/L para Zn(II) e Cu(II), e 2g/L para Cd(II); velocidade de agitação de 120rpm; tempo de contato de 240min; e temperatura de 25 °C.

Tabela 20. Efeito da concentração inicial de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) no processo de biossorção mediante *S. lunalinharesii*

Conc. Inicial (mg/L)	Zn (II)		Cu (II)		Cd (II)	
	Remoção (%)	q(mg/g)	Remoção (%)	q(mg/g)	Remoção (%)	q(mg/g)
5	87,0	1,5	61,3	1,0	89,4	2,6
10	58,4	2,3	60,2	2,0	87,2	5,0
15	56,0	3,0	56,8	2,8	76,4	5,8
20	61,7	4,5	44,6	3,0	63,6	6,7
30	51,1	5,9	45,1	4,4	72,4	12,2
50	36,3	6,8	44,2	7,2	62,0	15,9
75	30,3	8,4	22,4	5,5	43,1	17,8
100	27,8	10,6	19,9	6,4	35,9	20,0
150	19,3	10,8	21,9	10,3	28,4	22,7
200	18,6	12,5	16,3	10,6	21,7	23,3

Os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) apresentam um comportamento similar como pode ser visto acima, a medida que a concentração inicial de metal é incrementada, a porcentagem de remoção diminui drasticamente e a captação aumenta. A máxima porcentagem de remoção dos íons metálicos foram obtidas na menor concentração inicial (5 mg/L), obtendo os valores de 87%, 61% e 89% para Zn(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente. Já as melhores captações de Zn(II),

Cu(II) e Cd(II) foram observadas na concentração inicial de 200 mg/L que foram de 12,5 mg/g, 10,6 mg/g e 23,3 mg/g, respectivamente. Isto pode ser explicado porque possivelmente, em baixas concentrações das espécies metálicas se tem maior disponibilidade de sítios ativos na superfície da biomassa para remover o metal, então a probabilidade de captação dos íons é elevada e a remoção é alta pois a relação molar inicial de soluto para sítios ativos na superfície é baixa. Quando a concentração inicial metálica é elevada os sítios ativos são esgotados rapidamente e a percentagem de remoção decai (Chandra et al., 2003).

Muitos pesquisadores tem reportado comportamentos semelhantes, aparentemente a concentração inicial de soluto parece ter impacto significativo sobre a bioissorção. Uma concentração mais elevada resulta em uma alta captação de soluto, mas baixas eficiências de remoção (Ho e McKay, 1999b; Ho e McKay, 2000; Binupriya et al., 2007). Porém, outros pesquisadores como Puranik et al. (1999), estudando a bioissorção de Pb(II) e Zn(II) em diferentes biomassas concluíram que a captação de metal durante o curso inteiro de bioissorção era independente das concentrações iniciais de metais usadas. Foram citadas observações semelhantes nos estudos com captação de Cu(II) através de *Aspergillus carbonarius* e bioissorção de Ni(II) através de *Pseudomonas sp.* para concentrações de metal que variam de 25 a 400 mg/L e de 1-120 mg/L, respectivamente (Al-Asheh, S. e Duvnjak, 1995 ; Bordons e Jofre, 1987).

Segundo Vijayaraghavan et al. (2006), para ambos os íons metálicos Cu(II) e Co(II) o aumento da concentração inicial de soluto aumentou a captação e diminuiu a porcentagem de remoção destes íons. Por exemplo, uma mudança de concentração de Cu(II) inicial de 500 para 2000 mg/L, a captação aumentou de 75,41 para 197,7 mg/g em pH 6, mas a eficiência de remoção diminuiu de 75,4% para 49,4%.

Paknikar e Puranik (1997), reportou que a captação de Zn(II) pela biomassa *Streptoverticillium cinnamoneum* aumenta com o aumento da concentração do metal na solução. Selatnia et al. (2007) mostraram em seus estudos que a quantidade adsorvida de Cu(II), Zn(II) e Cr(II) por unidade de biomassa *S. rimosus* tratada com NaOH aumentou com o aumento da concentração inicial dos íons.

É sempre necessário identificar o potencial máximo de saturação de um bioissorvente, para que as experiências sejam realizadas no mais alto nível possível de concentração inicial de soluto. Segundo Mukhopadhyay et al. (2007), a concentração inicial de Cu(II) teve um forte efeito sobre a capacidade de

bioadsorção da biomassa *Aspergillus niger*. À medida que a concentração de íons metálicos aumentaram, a capacidade de captação também aumentou e atingiu um valor de saturação. Este valor de captação máxima de saturação pode ser calculado por meio de isothermas de adsorção.

5.4.5. Estudo de equilíbrio - Isothermas de adsorção

O estudo de equilíbrio é importante visto que estabelece dados importantes para desenvolver equações de projeto (Ramírez, 2005). Mediante a construção das isothermas é possível observar a relação existente entre a quantidade de sorvato presente na superfície da biomassa e a quantidade de sorvato em equilíbrio com a solução.

Os experimentos foram realizados em concentrações iniciais de 5 até 200 mg/L para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) a fim de se obter a capacidade máxima de saturação da biomassa *S. lunalinharesii*. A Figura 43 mostra a quantidade de íon metálico adsorvido (q em mg/g) em função da concentração destes íons em solução.

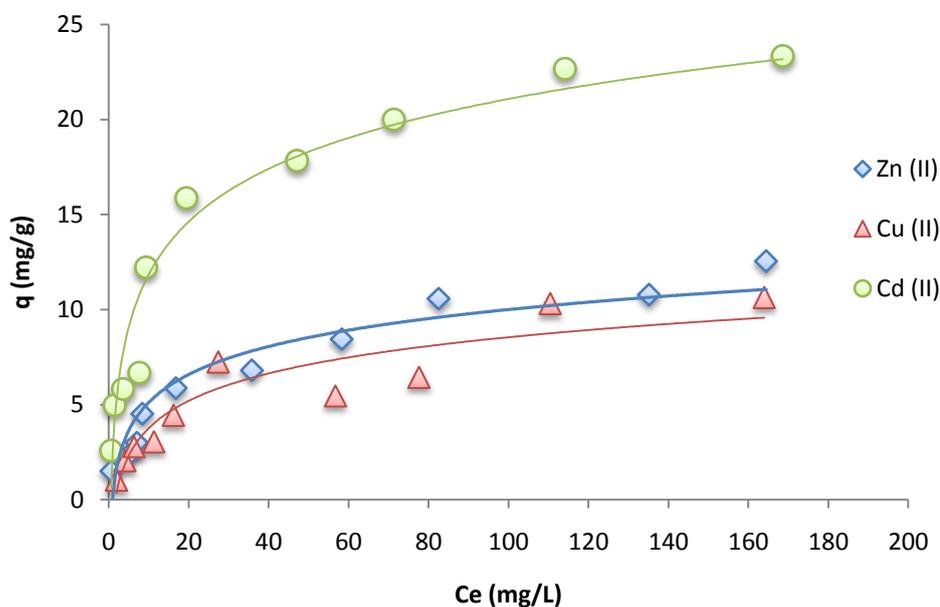


Figura 43. Isothermas de adsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; e tempo de contato: 240 min).

De forma geral, as isotermas de adsorção para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) apresentaram-se com um formato convexo e tendendo a formação de um platô a medida que as concentrações iniciais de íons metálicos são incrementadas. O formato inicial das curvas indica uma adsorção favorável, porém, a medida que os sítios disponíveis na biomassa são ocupados, fica cada vez mais difícil para as espécies metálicas que ainda estão na solução encontrarem sítios vazios para adsorção.

Os dados experimentais apresentados na Figura 43 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, através das Equações 14 e 17, respectivamente. As Figuras 44 e 45 apresentam as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) nas formas linearizadas. A Tabela 21 mostra os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, assim como os seus respectivos coeficientes de correlação.

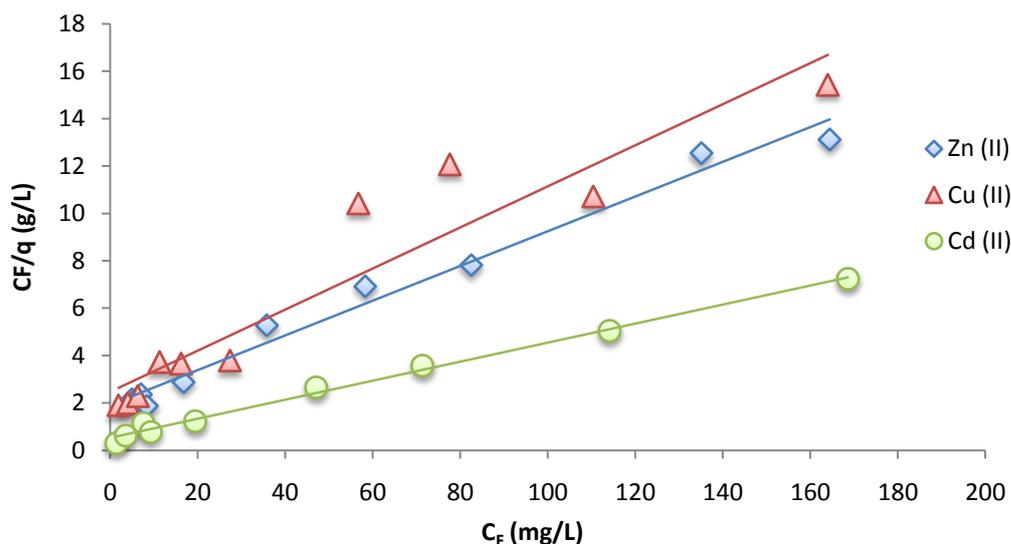


Figura 44. Isoterma de Langmuir linearizada para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: $25\text{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

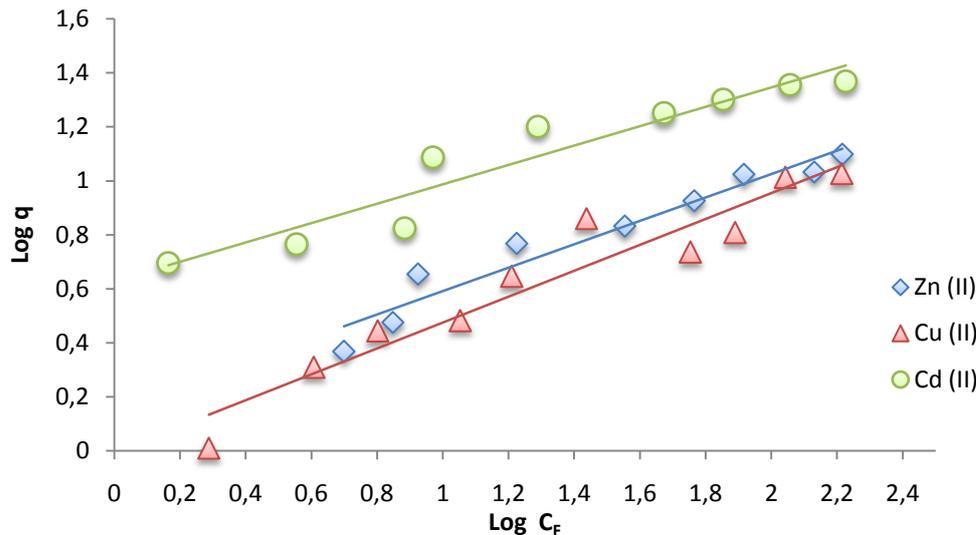


Figura 45. Isoterma de Freundlich linearizada para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II); velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C; e tempo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

Tabela 21. Constantes de adsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em *S. lunalinharesii*.

Metal	Isoterma					
	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_{ads} (L/mg)	R^2	K_F (L/mg)	n	R^2
Zn (II)	13,643	0,038	0,981	1,439	2,307	0,942
Cu (II)	11,534	0,035	0,895	0,992	2,086	0,919
Cd (II)	24,876	0,077	0,993	4,255	2,788	0,916

Os valores de q_{max} representam a capacidade máxima de adsorção quando a superfície é totalmente coberta com os íons metálicos. Um valor elevado de K_{ads} indica uma alta capacidade de ligação de íons metálicos a biomassa. Segundo Davis et al. (2003), altos valores de K_{ads} são refletidos em uma curva inicial de isoterma íngreme, indicando uma alta afinidade. Assim, para bons biossorventes, em geral um q_{max} alto e uma isoterma inicial íngreme (K_{ads} elevado) são desejáveis.

Os valores apresentados na Tabela 21 mostram que os dados experimentais obtidos ajustam-se bem ao modelo de Langmuir para os íons Zn(II) e Cd(II) com valores de R^2 de 0,981 e 0,993, respectivamente. Os valores de q_{max} obtidos para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram de 13,6 mg/g, 11,5 mg/g

e 24,8 mg/g, respectivamente. Pasavant et al. (2006), utilizando a microalga *Caulerpa lentillifera* para biossorção de Cu(II), Cd(II), e Zn(II) mostrou que o coeficiente de correlação R^2 para todos os metais estudados foram extremamente elevados para isoterma de Langmuir, obtendo valores de q_{max} de 5,57 mg/g, 4,69 mg/g e 2,66 mg/g, e K_{ads} de 0,076 L/mg, 0,0742 L/mg e 0,0671 L/mg, respectivamente. Segundo Wang et al. (2006), para ambos os íons Cd(II) e Pb(II), o modelo de Langmuir se ajustava muito bem as condições experimentais utilizadas, o que implica em uma adsorção em monocamada. Dursun et al. (2006), estudando a biossorção de Cu(II) por *Aspergillus niger* encontrou um valor de q_{max} igual a 33,23 mg/g e K_{ads} igual a 0,015.

Como visto no item 3.8.1., o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio " R_L " indica a forma da isoterma e a natureza do processo de sorção. Os valores de R_L dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) para a biomassa *S. lunalinharesii* foram calculados pela Equação 15 a temperatura de 25°C e apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Valores de R_L para a biossorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em *S. lunalinharesii*

Metal	Concentração Inicial (mg/L)									
	5	10	15	20	30	50	75	100	150	200
	R_L									
Zn (II)	0,835	0,685	0,620	0,543	0,431	0,317	0,238	0,186	0,135	0,114
Cu (II)	0,850	0,736	0,659	0,582	0,491	0,366	0,280	0,227	0,167	0,127
Cd (II)	0,693	0,534	0,461	0,383	0,279	0,203	0,136	0,105	0,076	0,057

Segundo Wang et al (2007) e McKay et al (1982), valores de R_L entre 0 e 1 sugerem uma adsorção favorável. Todos valores de R_L obtidos para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) nas diferentes concentrações iniciais de metais estudadas apresentam-se entre a faixa ($0 < R_L < 1$). Podemos então dizer que as isotermas de adsorção para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) são favoráveis de acordo com os resultados obtidos, pois encontram-se neste intervalo.

No modelo de Freundlich " K_F " representa uma medida relativa da capacidade de adsorção, e " n " está relacionada à intensidade de adsorção. Neste estudo, observa-se um bom ajuste dos dados experimentais para o íon Cu(II), ao modelo de Freundlich apresentando um coeficiente de correlação R^2 de 0,919. Embora os íons Zn(II) e Cd(II) não tenham apresentado um bom coeficiente de correlação, quando comparados aos obtidos com o modelo de

Langmuir, o valor da constante n de Freundlich demonstra uma boa distribuição de íons adsorvidos nos sítios ativos da biomassa *S. lunalinharessi*. Os valores da constante n de Freundlich foram 2,307 para Zn(II), 2,086 para Cu(II) e 2,788 para Cd(II), sendo todos os valores maiores que 1, indicando que os íons são favoravelmente adsorvidos. Os valores de K_F encontrados foram de 1,439 mg/g para Zn(II), 0,992 mg/g para Cu(II) e 4,255 mg/g para Cd(II).

Dursun et al. (2006), estudando a bioadsorção de Cu(II) por *Aspergillus niger* encontrou um valor de K_F igual a 1,95 mg/g e n igual a 2,09. Vijayaraghavan et al. (2006), encontrou um valor de K_F igual a 6,29 mg/g e n igual a 2,05 para o pó de casca de caranguejo a pH 5,0. Wang et al. (2006), utilizando lodo ativado para remoção de Cd(II) obteve um K_F de 2,12 mg/g e um n de 1,17. Luo et al. (2006), utilizando também a biomassa lodo ativado para remoção de Cu(II), Zn(II) e Cd(II) mostrou que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos íons Cu(II) e Cd(II), com K_F de 3,71 mg/g e 2,67 mg/g, e valores de n igual a 2,37 e 2,51, respectivamente. Pavasant et al. (2006), utilizando a microalga *Caulerpa lentillifera* para bioadsorção de Cu(II), Cd(II), e Zn(II) obteve valores de K_F de 10,44 mg/g, 5,54 mg/g e 3,13 mg/g, e valores de n iguais a 1,27, 2,21 e 1,54, respectivamente. Como podemos observar, os valores das constantes de Freundlich obtidas com o emprego da biomassa *S. lunalinharessi* apresentam-se como representativos, uma vez que vários estudos obtiveram resultados semelhantes.

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados obtidos experimentalmente para íons Zn(II) e Cd(II), enquanto que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais dos íons Cu(II). Nos dois modelos, de Langmuir e Freundlich as preferências de captação foram as mesmas: Cd>Zn>Cu. Os valores das constantes q_{max} de Langmuir e n de Freundlich mostram que a biomassa possui além de uma alta captação, uma alta afinidade e intensidade de sorção.

5.4.6. Estudos cinéticos de bioadsorção

Os parâmetros cinéticos são necessários para determinar as melhores condições operacionais no processo de bioadsorção, pois uma vez que o sistema atinge o equilíbrio, não ocorre sorção adicional. Uma das principais informações que podemos obter nos estudos cinéticos de bioadsorção é a taxa de adsorção. A cinética do sistema de bioadsorção determina o tempo de residência do adsorvato na interface sólido/solução, possibilitando o dimensionamento de reatores.

O efeito do tempo de contato na biossorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) por *S. lunalinharesii* é mostrado nas Figuras 46, 47 e 48. Foi observado que a remoção e captação dos íons Zn(II), Cu(II) e Zn(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* foi rápida nos primeiros 5 minutos do processo, sendo que, remoções superiores a 90% foram atingidas nos primeiros 100 minutos para Zn(II), 50 minutos para Cu(II) e 100 minutos para Cd(II). Realmente tem sido relatado que a biossorção requer poucos minutos para conseguir uma captação superior a 90%. Por exemplo, no caso de *M. miehei* o tempo necessário para uma remoção >90% de urânio foi de 15 min (Guibal et al., 1992). Fourest e Roux (1992) mostraram que em 20 min houve uma captação >90% de Zn(II) e Ni(II) por *R. arrizus*.

Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008), tempos de contato muito curtos geralmente eram suficientes para atingir o equilíbrio entre metal/biomassa bacteriana. Isso ocorre geralmente porque a maioria das biomassas são usadas tanto na forma de pó fino ou de células úmidas, onde as resistências de transferência de massa são geralmente insignificantes.

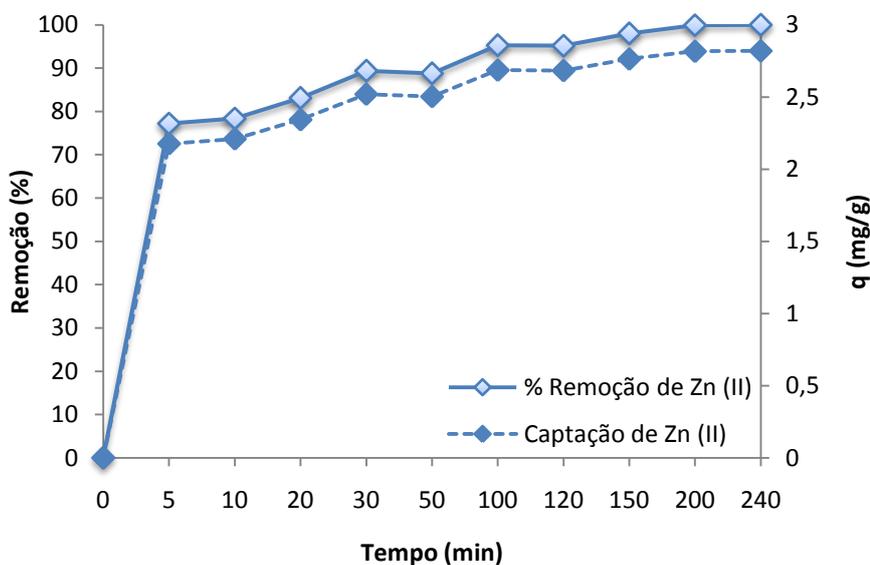


Figura 46. Efeito do tempo de contato para Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; e temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

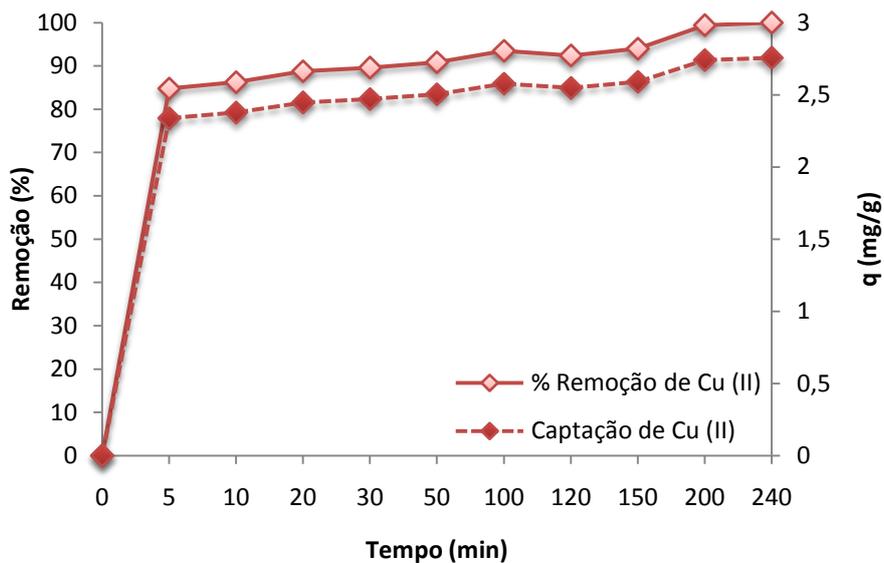


Figura 47. Efeito do tempo de contato para Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; e temperatura: 25 °C).

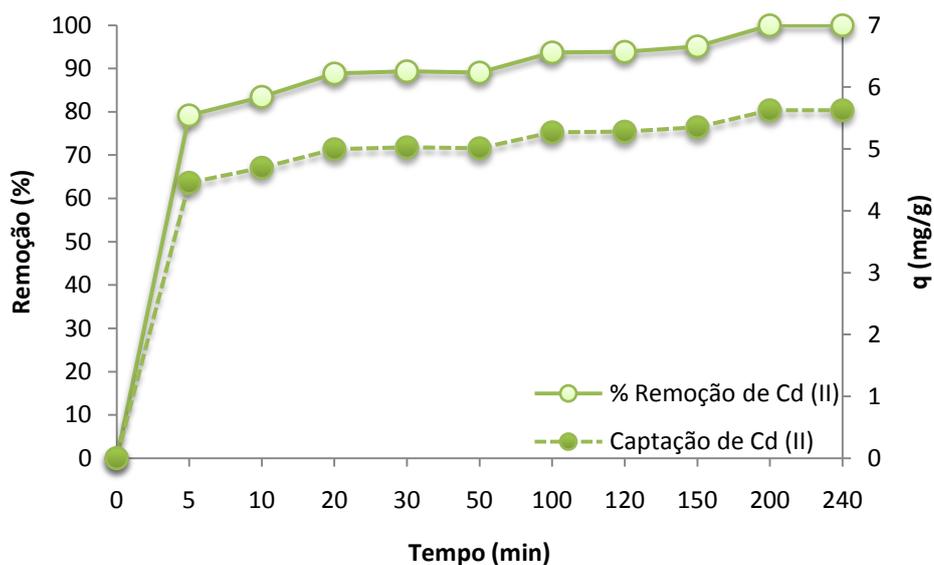


Figura 48. Efeito do tempo de contato para Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; e temperatura: 25 °C).

As captações máximas dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram atingidas em 200 minutos, correspondendo a 2,82 mg/L, 2,74 mg/L e 5,62 mg/L, respectivamente. Aparentemente, o processo de biossorção atinge um certo equilíbrio após os 100 minutos iniciais, apresentando uma variação menor que 6% após este tempo. Similar tendência foi observada em muitos estudos

realizados com diferentes biomassas para a remoção de diferentes íons metálicos.

Puranik et al. (1999), estudando a cinética de bioadsorção de Pb(II) e Zn(II) em diferentes biomassas concluíram que em todos os casos a concentração de metal na solução diminuiu rapidamente durante os primeiros 10 min e permaneceu praticamente inalterada após 30 min de contato. Isto sugeriu que a bioadsorção dos metais pelas biomassas microbianas de diferentes origens foi rápida, chegando a um estado de equilíbrio em 30 min de contato.

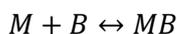
Mameri et al. (1999), estudando a bioadsorção de Zn(II) na biomassa *S. rimosus* observou que o valor limitante de Zn(II) captado pela biomassa foi alcançado depois de 240 min. Selatnia et al. (2007), observou que a cinética de bioadsorção de Cu(II), Zn(II) e Cr(VI) para a biomassa *S. rimosus* foi muito rápida, sugerindo fenômenos muito ativos na superfície da biomassa, sendo o equilíbrio alcançado após cerca de 90 min, 120 min e 150 min, respectivamente. Tsuruta (2004), mostrou que a quantidade de urânio adsorvido por células de *S. levoris* apresentou um rápido aumento durante os primeiros 5 min de bioadsorção. Yuan et al. (2009), observou que a adsorção de Cd(II) por *Streptomyces sp.* K33 e HL-12 aumentou rapidamente nos primeiros 30 min, atingindo o equilíbrio na faixa entre 30 a 60 min, tornando-se menos significativa após este período.

Este fato é completamente normal visto que a bioadsorção é considerada como um processo espontâneo, ocorrendo assim muito rapidamente (Volesky, 2001). Paknikar e Puranik (1997), mostram claramente que a adsorção de Pb(II) alcança o equilíbrio em 30 min e Zn(II) em 15 minutos, sendo interessante notar que para ambos os metais, a taxa de captação foi muito rápida nos primeiros 5 min de contato contribuindo com a adsorção de 76% de Pb(II) e 96% de Zn(II). Em outro estudo o Cu(II) foi removido da solução por *Pseudomonas putida* imobilizada em 3 minutos (Wong et al., 1993). Segundo Vijayaraghavan et al. (2006), para ambos os íons metálicos Cu(II) e Co(II), a taxa de bioadsorção foi rápida e a maior parte do processo foi concluída em 120 min, seguida de uma reação lenta até o equilíbrio. Selatnia et al. (2004), empregando a biomassa *S. rimosus* para remoção de Cd(II) verificou que a quantidade de 16,8 mg/g era alcançada após 240 min, após este período de tempo, a concentração residual de Cd(II) era constante.

Os resultados obtidos sugerem que o processo de bio sorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) por *S. lunalinharesii* é um fenômeno rápido, representando assim, um aspecto vantajoso no desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes integrados como bio sorção/bioflotação.

5.4.7. Determinação da ordem e a velocidade da reação de bio sorção

Toda reação química é tributária do tempo, ela representa a sucessão de dois estágios que resultam na progressão da reação. Em nenhum caso essa progressão é imediata, ela tem uma certa duração indicada pela relação entre a transformação química e o tempo, isto é, a velocidade da reação. Desta maneira, a velocidade de uma reação será dada pela medida da quantidade de um dos reagentes que desaparece em um dado intervalo de tempo, podendo ser expressa em unidades de massa por unidade de tempo. Neste estudo podemos dizer que nosso reagente “*M*” que desaparece ao longo do tempo serão os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em solução, e o reagente “*B*” a biomassa *S. lunalinharesii*, gerando assim um produto “*MB*” que é a biomassa carregada com os íons metálicos, sendo a reação dada por:



A ordem de uma reação é considerada uma grandeza determinada experimentalmente, nem sempre positiva, podendo mesmo ser negativa, fracionária, ou não existir. A ordem da reação, ou mais exatamente a forma de expressão de sua velocidade, resulta do mecanismo segundo o qual se efetua o reagrupamento dos átomos e das ligações. Foram realizados testes empregando as Equações 23, 25 e 27 para determinação da ordem de reação pelo método integral de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, respectivamente. As Figuras 49, 50 e 51 mostram os gráficos gerados para ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, respectivamente.

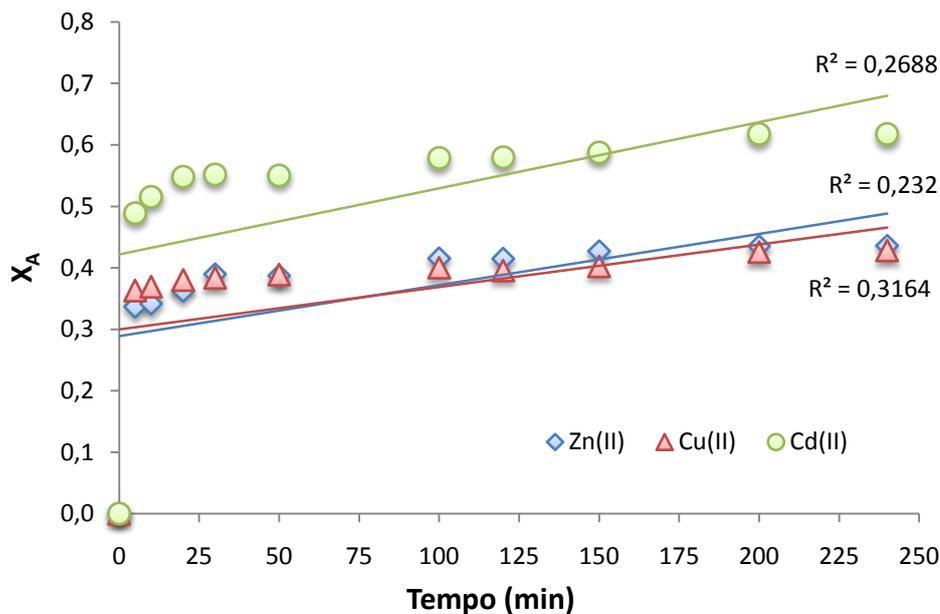


Figura 49. Reação de ordem zero para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 240 min).

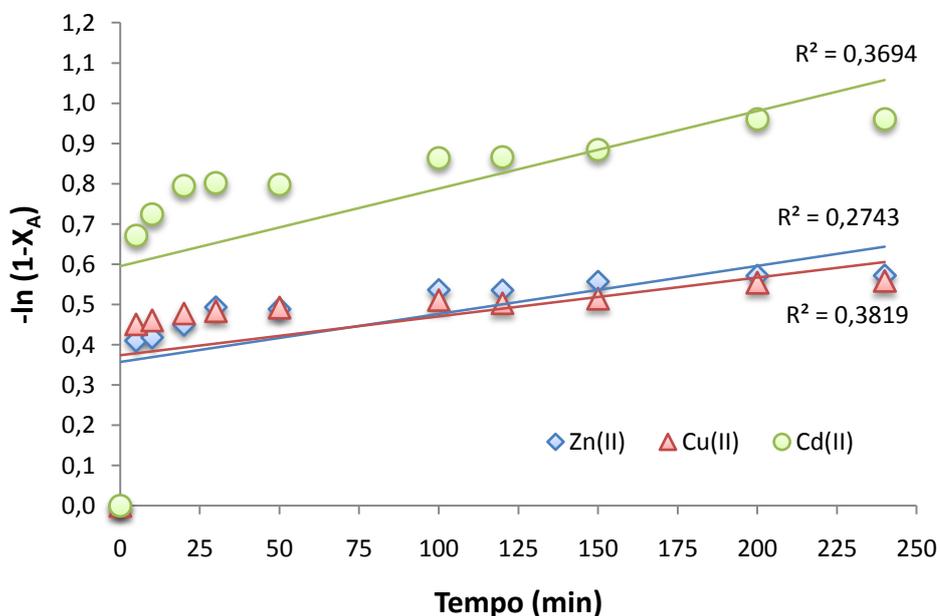


Figura 50. Reação de primeira ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 240 min).

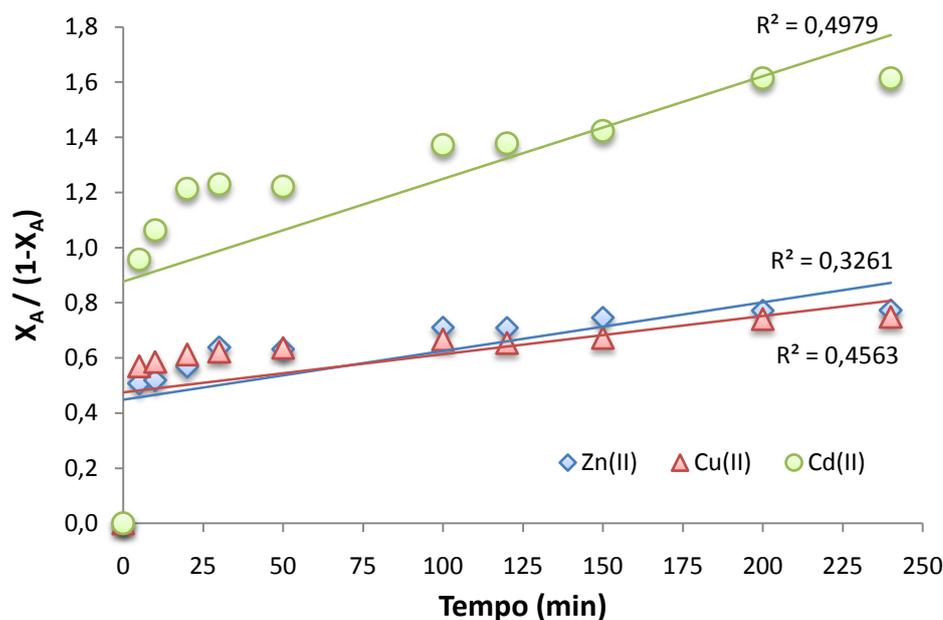


Figura 51. Reação de segunda ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹ para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L⁻¹ para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 240 min).

Em todas as tentativas apresentadas anteriormente podemos observar que não foram atingidos coeficientes de correlação linear significativos que pudessem determinar a ordem da reação de bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii*. Diante destes resultados, foram testados os modelos linearizados de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem dados pelas Equações 30 e 33, respectivamente. As Figuras 52 e 53 mostram os modelos linearizados de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente para o processo de bioissorção Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii*.

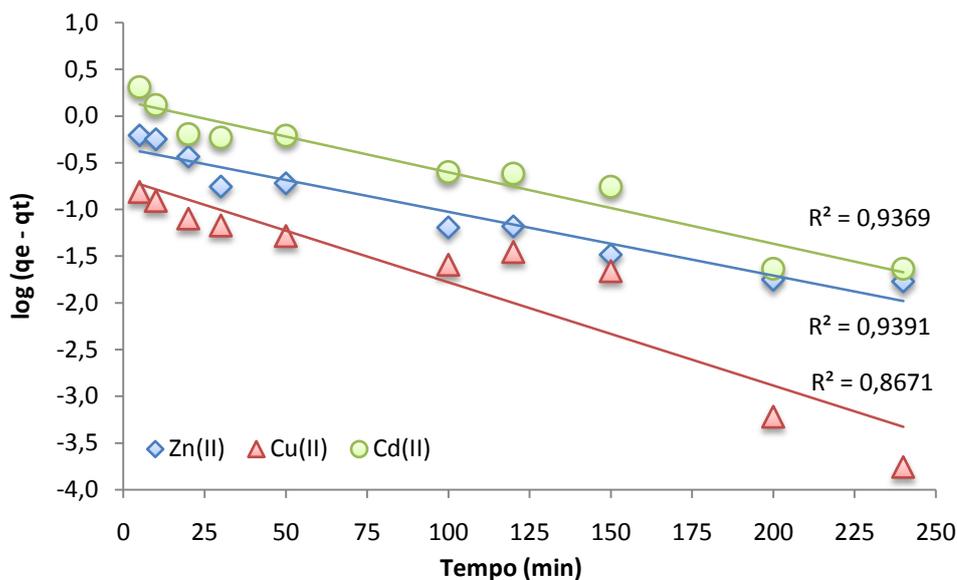


Figura 52. Reação de pseudo primeira ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade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

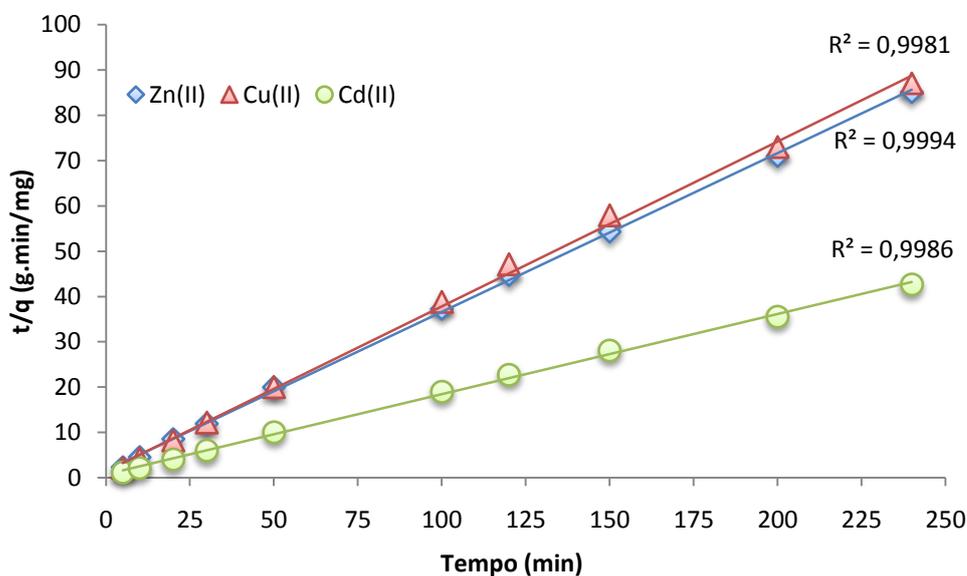


Figura 53. Reação de pseudo segunda ordem para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0 para Zn(II), e 5,0 para Cu(II) e Cd(II); concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} para Zn(II) e Cu(II), e 2g.L^{-1} para Cd(II); concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de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

Em muitos casos, a Equação de Lagergreen do modelo cinético de pseudo primeira ordem não se ajusta a todos os dados ao longo do tempo, geralmente ele se mostra aplicável somente na etapa inicial do processo de adsorção, e assume-se que a etapa limitante pode ser a adsorção química (Ho e McKay, 1999; Srivastava et al., 2006). Vários pesquisadores relataram que a sorção de espécies metálicas divalentes em sorventes heterogêneos seguem um mecanismo cinético de pseudo segunda ordem (Reddad et al., 2002; Ho, 2004).

Antunes et al. (2003), estudando a remoção de Cu(II) pela biomassa *Sargassum sp.* Observou que o modelo de pseudo segunda ordem apresentou os coeficientes de correlação iguais a 1 em todas as temperaturas, tendo o valor experimental de q_e bem próximo dos obtidos pelo modelo cinético.

Abu Al-Rub et al. (2006), usando algas *Chlorella vulgaris* em pó para a biossorção de Cu(II), verificou que os dados obtidos dos estudos cinéticos revelaram que a biossorção seguia uma cinética de pseudo segunda ordem.

Wang et al. (2006), verificou que a adsorção dos íons Cd(II) em uma solução contendo 20mg/L se ajustava ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, com um R^2 de 0,995. Tendo os valores de q_e calculado e q_e experimental bem próximos: 9,8mg/g e 9,5mg/g, respectivamente.

No presente estudo, os parâmetros cinéticos obtidos utilizando o modelo de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são apresentados na Tabela 23. Podemos verificar que os dados cinéticos obtidos se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo primeira ordem quando comparados com os modelos de reação de ordem zero, primeira e segunda ordem, apresentando um R^2 de 0,9391 para Zn(II), 0,8671 para Cu(II) e 0,9369 para Cd(II), mas os valores de q_e calculados não apresentaram uma boa correlação. Sendo assim, podemos verificar que os melhores ajustes foram obtidos empregando o modelo cinético de pseudo segunda ordem, que apresentou um R^2 de 0,9994 para Zn(II), 0,9981 para Cu(II) e 0,9986 para Cd(II). Os valores calculados de q_e obtidos com o modelo de pseudo segunda ordem de 2,85 mg/g para Zn(II), 2,75mg/g para Cu(II) e 5,65mg/g para Cd(II), concordaram bem com os valores de q_{exp} obtidos para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) de 2,99 mg/g, 2,78mg/g e 5,82mg/g, respectivamente.

Tabela 23. Parâmetros cinéticos obtidos dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a bioissorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) por *S. lunalinharesii*.

Metal	Pseudo Primeira Ordem		Pseudo Segunda ordem		q_{exp} (mg.g ⁻¹)
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	
Zn(II)	0,653	0,009	2,853	0,080	2,99
Cu(II)	0,509	0,011	2,749	0,094	2,78
Cd(II)	1,173	0,008	5,647	0,043	5,82

Os resultados obtidos sugerem que a cinética de adsorção dos íons metálicos na biomassa *S. lunalinharesii* seguem o modelo de pseudo segunda ordem. Segundo Okieimen et al. (1985), a diferença no nível máximo de captação dos íons tem sido explicada em termos da diferença do tamanho iônico, da natureza e a distribuição dos sítios ativos no bioissorvente, e da interação entre os íons metálicos e o bioissorvente. A velocidades reacionais mais altas, os sítios ativos da biomassa são ocupados mais rapidamente. Como podemos observar, a velocidade de reação, expressa pela constante da reação k_2 mostra que a sorção dos íons metálicos pela biomassa segue uma ordem: Cu(II)>Zn(II)>Cd(II).

Como o melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudo segunda ordem, pode-se sugerir que a taxa limitante da sorção é a sorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou seja, troca iônica entre cátions metálicos e os sítios ativos no bioissorvente.

5.4.8. Efeito da temperatura no processo de bioissorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II)

Sendo estabelecido que toda reação química é acompanhada de alguma troca de calor, e que este fato tem considerável importância, tanto no laboratório quanto nas operações industriais, estudos foram realizados para determinar a influência desta variável no processo de bioissorção. O efeito da temperatura no processo de bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) é mostrado nas Figuras 54, 55 e 56, respectivamente. A temperatura foi avaliada ao longo do tempo no intervalo de 25 a 45 °C e expressa por meio da captação dos íons metálicos para determinar a melhor condição para os estudos seguintes de bioissorção.

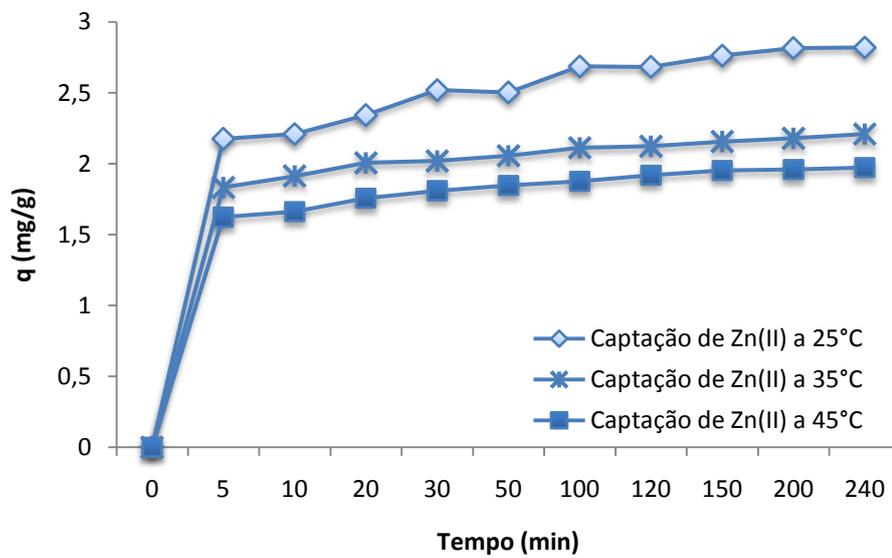


Figura 54. Efeito da temperatura no processo de bioissorção de Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; e tempo de contato: 240min).

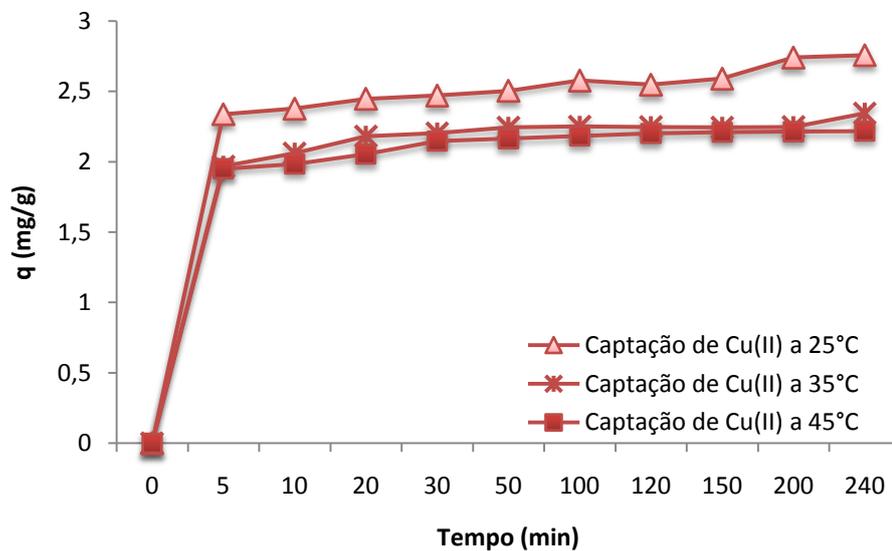


Figura 55. Efeito da temperatura no processo de bioissorção de Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

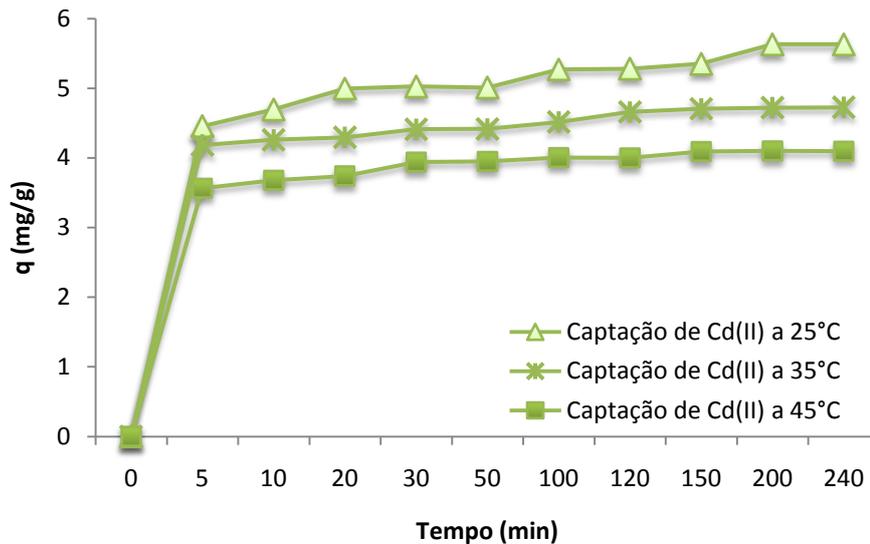


Figura 56. Efeito da temperatura no processo de biossorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

Como podemos notar, a biossorção de todos os três íons metálicos estudados apresentam um comportamento semelhante frente aos estudos realizados em diferentes temperaturas. Observa-se que a quantidade de capturação dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) decrescem a medida que a temperatura é incrementada. As capturações máximas alcançada para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram de 2,82 mg/g, 2,76 mg/g e 5,63 mg/g, respectivamente. As remoções diminuem de 43,6% (25 °C) para 34,2% (45 °C) para os íons Zn(II), de 42,8% (25 °C) para 40,3% (45 °C) para os íons Cu(II) e de 61,7% (25 °C) para 47,1% (45 °C) para os íons Cd(II). Diante destes dados, podemos notar que a diminuição na remoção é significativa principalmente para os íons Cd(II), apresentando uma queda de 14,6%, acompanhado pelos íons Zn(II) de 9,4% e dos íons Cu(II) que apresentam a menor queda na remoção, 9,4%.

Temperaturas mais altas geralmente melhoram a sorção devido ao aumento da atividade de superfície e energia cinética do soluto (Sag e Kutsal, 2000; Vijayaraghavan e Yun, 2007b), porém, os danos físicos para o biossorvente podem ser esperados em altas temperaturas. Devido à natureza exotérmica de alguns processos de adsorção, um aumento de temperatura reduz a capacidade de biossorção da biomassa (Mameri et al., 1999; Suhasini et al., 1999).

Este resultado pode ser explicado pelo fato que os fenômenos de adsorção são em muitos casos processos exotérmicos (Weber e Smith, 1987), embora

alguns pesquisadores relatam que a biossorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção, sendo fortemente influenciada pelo tipo de biossorvente utilizado (Tsezos e Volesky, 1981; Aksu e Kutsal, 1991; Kuyucak e Volesky, 1989). Porém, neste estudo, o comportamento observado dos íons metálicos frente a biomassa *S. lunalinharessi*, sugere que a reação seja exotérmica.

Padmavathy (2008), estudando a sorção de Ni(II) em uma levedura verificou que um aumento na temperatura resultou em uma diminuição na capacidade de adsorção, considerando que a adsorção de Ni(II) sobre a levedura como um processo exotérmico. Com a mudança de temperatura de 27 °C a 60 °C, a capacidade de sorção dos íons Ni(II) diminuíram de 8,2 para 4,9 mg/g, respectivamente. Esta diminuição da capacidade de sorção em altas temperaturas foi atribuída a possíveis danos nos sítios ativos de ligação da biomassa protonada.

A captação de Cu(II) pela biomassa *Rhizopus oryzae* foi afetada pela mudança de temperatura na faixa de 8 a 55 °C. A captação a 8 °C foi menor que a captação exibida em 21 °C (melhor captação), podendo ser considerada uma reação endotérmica, porém a partir desta temperatura (21 °C) houve uma diminuição significativa na captação de Cu(II) nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C (Bhainsa e D`Souza, 2008).

Wang et al. (2006), estudando a biossorção de Cd(II) e Pb(II) em lodo ativado mostrou que a quantidade destes metais adsorvidos diminuíram com o aumento da temperatura do sistema, indicando assim que a biossorção de Cd (II) e Pb (II) em lodo ativado é um reação exotérmica. Uma explicação razoável seria que uma real fixação dos íons metálicos na superfície celular não inclui apenas o fenômeno de quimissorção e troca iônica, mas também adsorção física. No caso de cátions o aumento de temperatura faz com que os vários elétrons vibrem aumentando assim a repulsão eletrostática.

A adsorção de Cu(II) utilizando como biomassa serragem de cedro diminui progressivamente com o aumento da temperatura 25 a 45 °C, indicando que o processo de sorção em serragem de cedro é exotérmico. O aumento da temperatura diminui as forças físicas responsáveis pela sorção. Segundo Febrianto et al. (2009), na adsorção física, a ligação entre metais pesados e sítios ativos do biossorvente enfraquece em elevadas temperaturas.

Porém alguns pesquisadores obtiveram resultados diferentes, Yuan et al. (2009) estudando o efeito da temperatura sobre a biossorção de Cd(II) pela biomassa *Streptomyces sp.* K33 e HL-12 observou que na faixa de 20 a 40 °C,

as capacidades de bioissorção não apresentaram diferenças significativas com o aumento da temperatura. Butter et al. (1998), demonstrou em seus estudos que não houve variações na remoção de Cd(II) entre as temperatura de 15 a 35 °C. Veglio e Beolchini (1997), relataram que a temperatura parece não influenciar o desempenho da bioissorção no intervalo de 20 a 35 °C. Dursun (2006), estudando o efeito da temperatura sobre a captação de Cu(II) e Pb(II) por *Aspergillus niger* demonstrou que a remoção dos íons metálicos aumentaram com o aumento da temperatura de 20 a 35 °C. Portanto, a bioissorção de Cu(II) e Pb(II) foi endotérmica, podendo envolver não apenas sorção física, mas também química.

De acordo com os estudos cinéticos apresentados no item 5.4.7, o modelo cinético de pseudo segunda ordem se ajusta bem as dados experimentais obtidos nos ensaios de bioissorção dos íons metálicos. Nas Figuras 57, 58, e 59 foram apresentados os dados cinéticos empregando o modelo de pseudo segunda ordem em diferentes temperaturas na bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II). A Tabela 24 apresenta os valores dos parâmetros obtidos do modelo cinético de pseudo segunda ordem linearizados para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II).

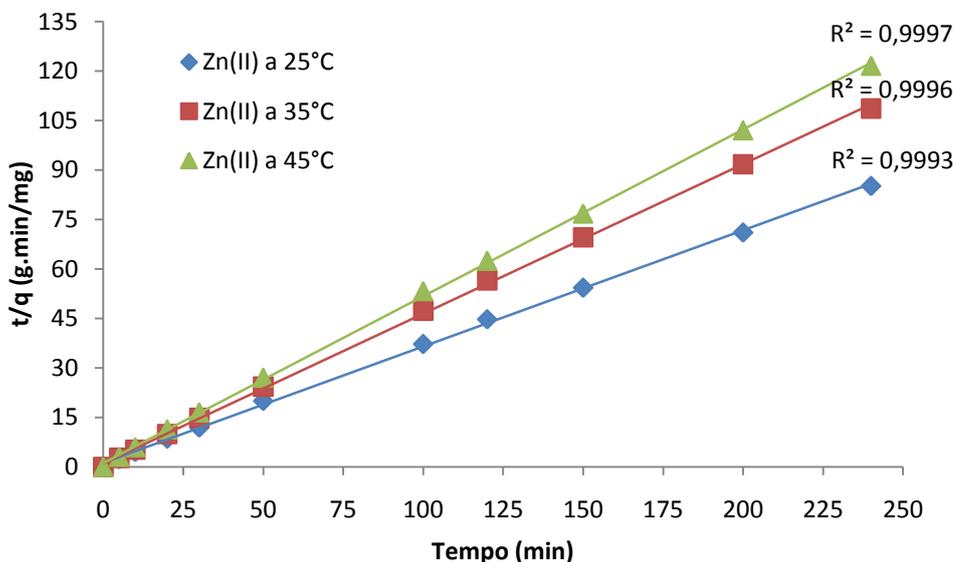


Figura 57. Modelo cinético de pseudo segunda ordem aplicado a bioissorção de Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240 min).

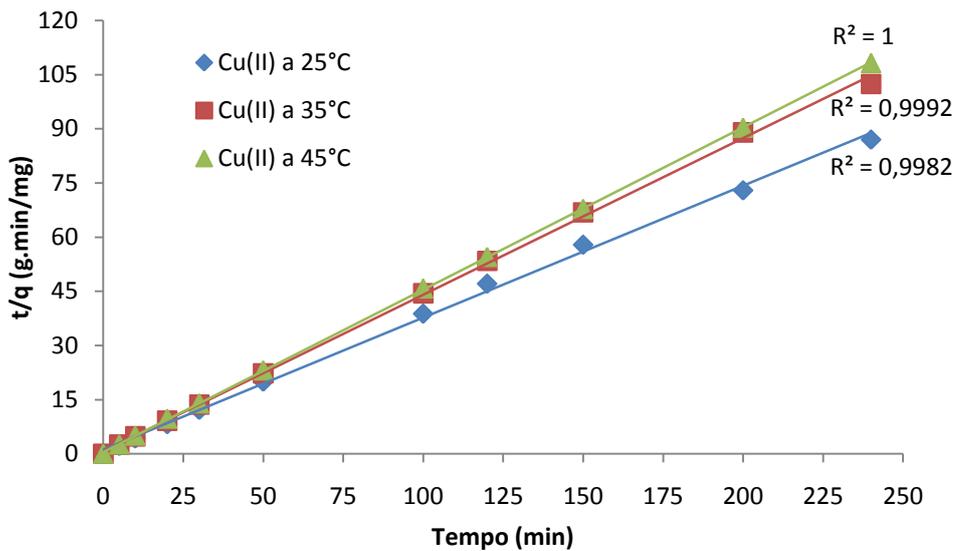


Figura 58. Modelo cinético de pseudo segunda ordem aplicado a biossorção de Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

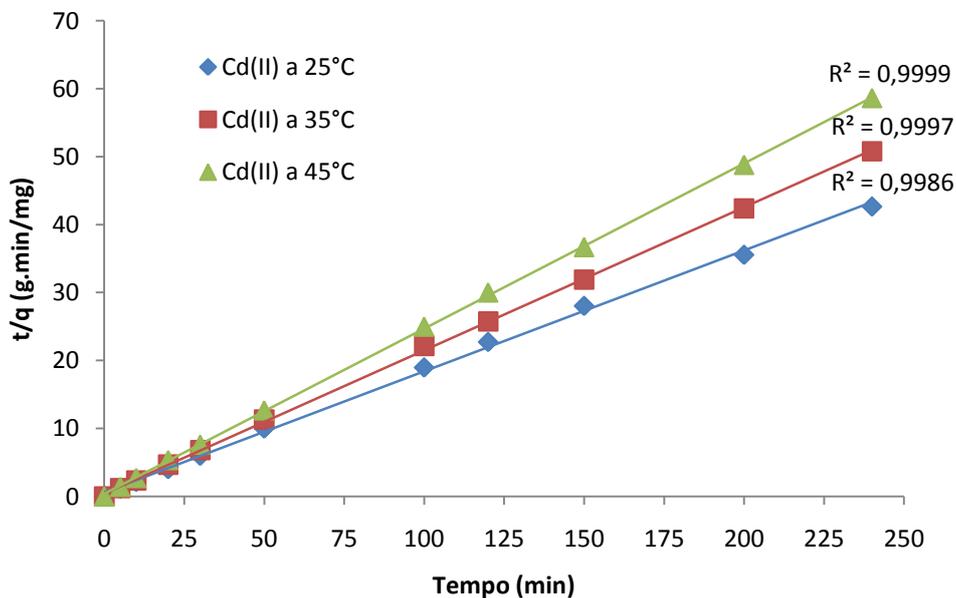


Figura 59. Modelo cinético de pseudo segunda ordem aplicado a biossorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

Tabela 24. Efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos obtidos do modelo cinético de pseudo segunda ordem para a biossorção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) por *S. lunalinharesii*.

Temperatura (°C)	Pseudo Segunda Ordem					
	q_e (mg.g ⁻¹)			k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)		
	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
25	2,853	2,749	5,647	0,080	0,094	0,043
35	2,204	2,303	4,744	0,205	0,297	0,113
45	1,979	2,224	4,110	0,219	0,422	0,174

Os dados obtidos empregando o modelo de pseudo segunda ordem em diferentes temperaturas mostram que a constante de reação k_2 correlaciona-se positivamente com o efeito da temperatura no processo de biossorção. Os valores das constantes de reação aumentaram a medida que a temperatura era incrementada para todos os íons metálicos. Os valores de k_2 obtidos para Zn(II) foram de 0,219 para 0,080 g.mg⁻¹.min⁻¹, para Cu(II) foram de 0,422 para 0,092 g.mg⁻¹.min⁻¹, e para Cd(II) de 0,174 para 0,043 g.mg⁻¹.min⁻¹, sugerindo que a adsorção é mais rápida com o aumento da temperatura nos estudos apresentados. Segundo Djeribi e Hamdaoui (2008), com o aumento da temperatura, incrementa-se a taxa de difusão do sorvato em toda a camada limite externa e no interior dos poros do sorvente. Mckay et al. (1997), relata que o aumento de temperatura geralmente incrementa a taxa de aproximação ao equilíbrio, mas diminui a captação. Isto também pode ser observado no presente estudo, uma vez que as constantes de reação apresentaram um aumento a temperaturas maiores, porém, a capacidade de captação das espécies metálicas diminuíram com o incremento da temperatura de 25 para 45 °C.

Constata-se que uma simples elevação de temperatura geralmente exerce uma influência sobre a velocidade das reações, exaltando os movimentos intermoleculares e intramoleculares, facilitando os reagrupamentos dos constituintes do sistema em novas moléculas. As novas moléculas do sistema, mesmo aquelas cuja transformação se faz com desprendimento de calor, geralmente têm necessidade de uma certa energia de ativação (Adamian e Almendra, 2002). Para determinar a energia de ativação dos sistemas de adsorção estudados, empregou-se a equação de Arrhenius (Equação 19) que fornece uma correlação entre a constante de velocidade da reação k_2 com a temperatura. As Figuras 60, 61 e 62 representam graficamente a relação entre k_2 e T na forma da Equação de Arrhenius.

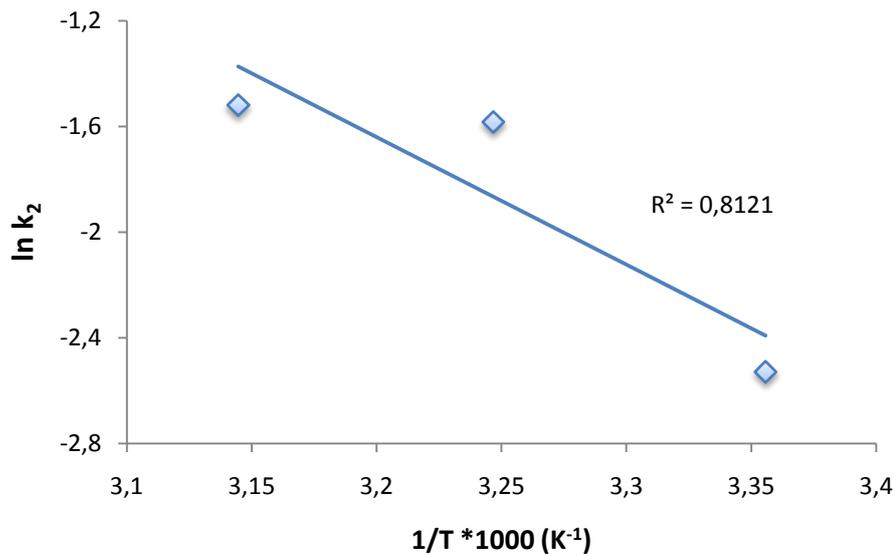


Figura 60. Relação entre k_2 e T pela equação de Arrhenius na bioadsorção de Zn(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

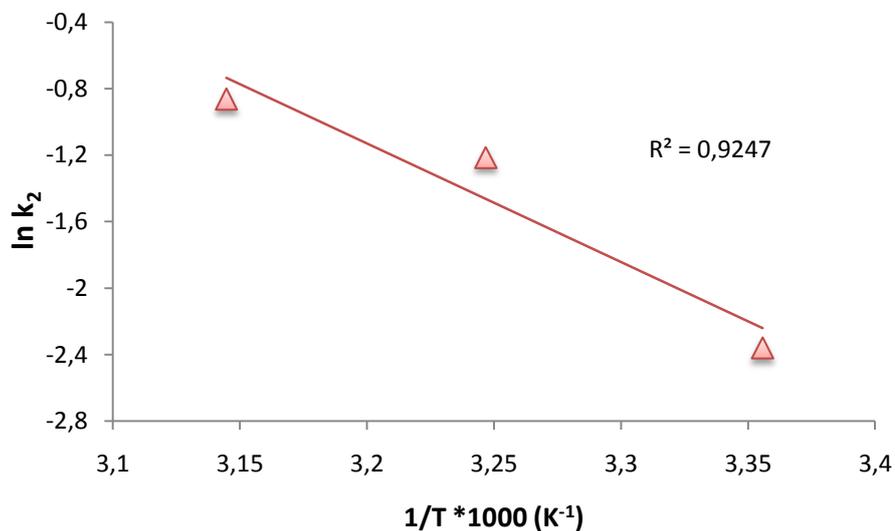


Figura 61. Relação entre k_2 e T pela equação de Arrhenius na bioadsorção de Cu(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

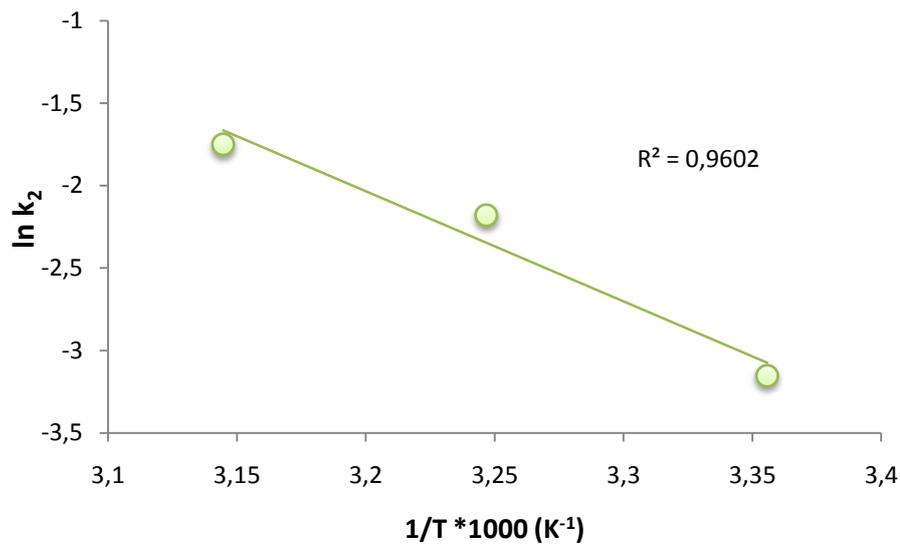


Figura 62. Relação entre k_2 e T pela equação de Arrhenius na biossorção de Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii* em diferentes temperaturas (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm e tempo de contato: 240min).

A energia de ativação representa a energia que deve ser fornecida aos reagentes, neste caso os íons metálicos e a biomassa, para permitir-lhes transpor a barreira de potencial que se opõe à sua reorganização, no sentido de dar origem ao produto da reação de biossorção, ou seja, a biomassa carregada com os metais. Na Tabela 25 são apresentados os resultados para a constante da reação de biossorção (k_0) e a energia de ativação (E_A) para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii*.

Segundo Smith et al. (1981), a magnitude da energia de ativação poderia dar uma idéia sobre 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 a uma necessidade baixa de energia. A energia de ativação para a adsorção física não é maior que 4,2 kJ.mol⁻¹, já que as forças envolvidas na adsorção física são fracas. A adsorção química é específica e implica em forças mais fortes do que a adsorção física na ordem de 8,4 a 83,7 kJ.mol⁻¹ (Sağ e Kutsal, 2000).

Tabela 25. Parâmetros obtidos pela equação de Arrhenius para a biossorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) na biomassa *S. lunalinharesii*.

Metal	E_A (kJ.mol ⁻¹)	k_o (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Zn(II)	40,11	$9,81 \times 10^5$
Cu(II)	59,27	$2,6 \times 10^9$
Cd(II)	55,51	$2,48 \times 10^8$

Na Tabela 25, observamos os valores da energia de ativação para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), os quais foram de 40,11 kJ.mol⁻¹, 59,27 kJ.mol⁻¹ e 55,51 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Estes resultados sugerem que a adsorção destes íons pela biomassa *S. lunalinharesii* seja predominantemente um mecanismo de quimissorção, ou seja, que predominam forças específicas mais fortes, tais como as que se manifestam durante a formação de ligações químicas. Na adsorção química somente são possíveis camadas adsorvidas monomoleculares, sendo relativamente lento e pouco reversível. Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção, em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e pode-se ter situações intermediárias.

5.5. Estudos de Bioflotação

Entre os processos de separação sólido-líquido o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido sugerido, por alguns autores, como aplicável no tratamento de efluentes. Com a finalidade de estudar a aplicação deste processo na separação da biomassa carregada com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) da solução, foram realizados ensaios para determinar as melhores condições para emprego da FAD.

A bioflotação, assim como a flotação de partículas sorventes (FPS) emprega partículas como adsorvente de materiais poluentes, estes adsorventes podem ser minerais, resinas poliméricas, carvão ativado, subprodutos, biomassa ou microrganismos, devendo ter características como uma alta área superficial, alta reatividade com o poluente a ser removido e boas características de coagulação/floculação e flotação.

O processo FPS inclui basicamente as seguintes etapas: (a) adsorção dos contaminantes; (b) floculação ou adsorção do coletor (opcional) ou hidrofobização do sólido sorvente carregado; (c) interações partícula-bolha (ou flocos) e (d) flotação do sorvente carregado (Féris et al., 2004). A complexação interfacial entre as espécies hidrolisadas, e a superfície carregada negativamente de hidróxidos precipitados são consideradas os aspectos mais importantes neste processo.

5.5.1. Efeito da pressão de saturação na bioflotação

A pressão de saturação é uma variável muito importante no processo de FAD, pois possui uma relação com o tamanho das bolhas. Na FAD, as bolhas de menor tamanho apresentam algumas vantagens, como, maior número de bolhas produzidas para um determinado volume de ar dissolvido, maior facilidade de penetração nos espaços vazios dos flocos, menor velocidade ascensional, que proporciona um aumento do tempo de retenção da bolha no tanque de flotação e das chances de contato com os flocos. As Figuras 63, 64 e 65 mostram o efeito da pressão de saturação no processo de bioflotação.

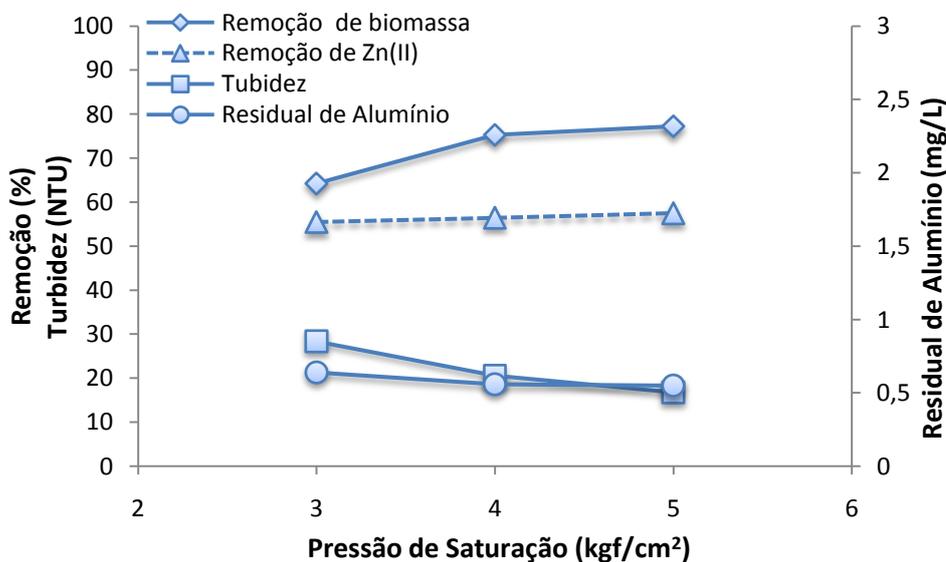


Figura 63. Efeito da pressão de saturação na bioflotação de Zn(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e concentração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

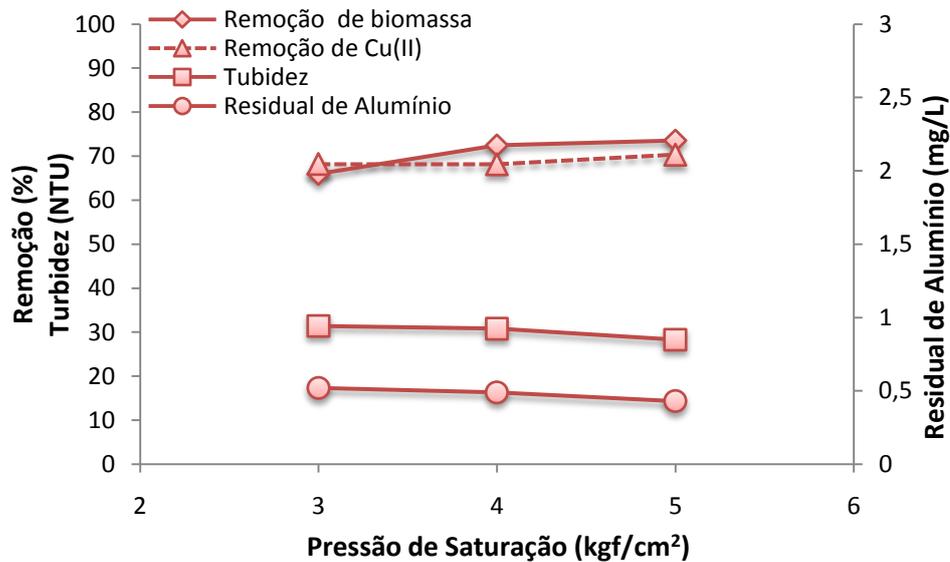


Figura 64. Efeito da pressão de saturação na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e concentração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

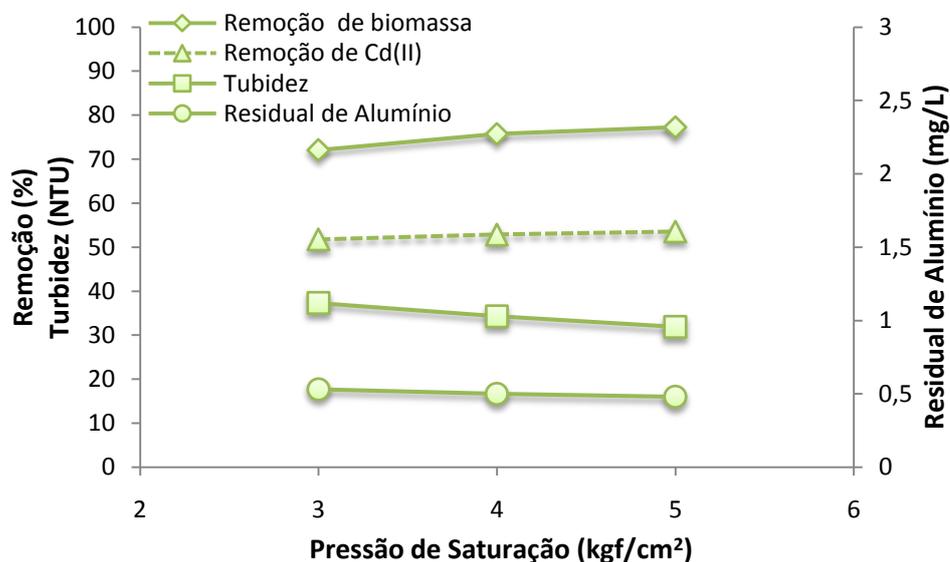


Figura 65. Efeito da pressão de saturação na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e concentração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

Nas Figuras 63, 64 e 65 podemos notar que o aumento da pressão foi favorável a remoção de biomassa carregada com os íons metálicos em estudo. Nos três casos a pressão de 5Kgf/cm² foi a que apresentou os melhores resultados, obtendo remoções de biomassa de 77,25%, 73,57% e 77,25% para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente. Segundo Couto e Massarani (2004), o diâmetro das bolhas diminui com o aumento da pressão de saturação. Diante deste fato, é de se esperar que a maiores pressões de saturação, menor será o diâmetro das bolhas geradas. Segundo Edzwald (1995), o diâmetro médio das bolhas produzidas no sistema de FAD é de 40 µm, podendo estar dentro da faixa de 10 a 100 µm. A Tabela 26 mostra o efeito da pressão de saturação na concentração de ar no tanque de saturação e no número de microbolhas geradas admitindo um diâmetro médio das bolhas de 40 µm, eficiência de saturação na tanque de 80% e taxa de reciclo de 30%.

Tabela 26. Efeito da pressão de saturação na concentração de ar no tanque de saturação e no número de microbolhas geradas

Pressão Saturação (Kgf/cm²)	Concentração de Ar (mg/L)	Nº de microbolhas (bolhas/mL)
3	10,63	273.425
4	14,51	373.152
5	18,39	472.879

Como podemos notar, a medida que a pressão de saturação é incrementada, a concentração de ar e o número de microbolhas geradas aumenta proporcionalmente. Fica evidente que na pressão de 5 Kgf/cm² uma maior concentração de ar (18,39 mg.L⁻¹) é gerada no tanque de saturação, conseqüentemente, um número maior de microbolhas é liberada no flotor.

A principal função das microbolhas de ar no processo FAD é diminuir a densidade dos agregados em relação à densidade da água, dessa forma, quanto maior o volume de bolhas adsorvidas aos agregados formados pela biomassa carregada com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), menor a densidade relativa e maior a velocidade ascendente dos agregados. Com um número maior de bolhas produzidas para um determinado volume de ar dissolvido, maior será a facilidade de penetração nos espaços vazios dos agregados, e menor será a velocidade ascensional, que possibilita um aumento do tempo de retenção da bolha no tanque de flotação e das chances de contato com os agregados.

A remoção de íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* foi de 57,5%, 70,3 e 53,5%, respectivamente. A concentração residual de alumínio foi monitorada a fim de não ultrapassar o limite de descarte de 3mg.L^{-1} estabelecido pela NT-202 R-10 que estabelece os critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos na estado de Rio de Janeiro. A turbidez proveniente da biomassa também foi monitorada a fim de se estabelecer a remoção da mesma. Segundo Edzwald (2010), a FAD é recomendada para remoção de turbidez mineral <50 NTU e não minerais <200 NTU. O valor inicial de turbidez de todos os ensaios de bioflotação realizados foram sempre >1000 NTU. Após os estudos realizados com a pressão de saturação de 5Kgf/cm^2 com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) os valores de turbidez diminuíram para 31,9 NTU, 28,3 NTU e 16,8 NTU, justificando assim o emprego da FAD em tratamentos de águas e efluentes com altos índices de turbidez.

5.5.2. Efeito da concentração de coagulante

A questão da hidrofobicidade não é um pré-requisito na FAD visto que alguns pesquisadores observaram que a flotação por microbolhas em sólidos hidrofílicos foi possível através do aprisionamento das bolhas nas estruturas físicas dos flocos e, portanto, que a agregação de partículas foi o fator chave na separação sólido-líquido por FAD.

De acordo com Leppinen (2000), as cargas elétricas das partículas e das microbolhas são fatores muito importantes na FAD. Como visto anteriormente, um fator importante deve ser levado em consideração na FAD, o potencial zeta da biomassa carregada com os íons metálicos e o das bolhas de ar geradas.

Segundo Al-Shamrani et al. (2002), estudando a remoção de óleo por FAD verificou que com a adição de sulfato de alumínio houve uma reversão de carga, isto é, quando o potencial zeta, inicialmente, com valores negativos passou a ter valores positivos, onde foram obtidos os melhores resultados de remoção.

Como demonstrado na Figura 26, o potencial zeta da biomassa *S. lunalinharesii* após a bioadsorção dos íons metálicos nos valores de pH estabelecidos no processo de bioadsorção de 5,0 para Cu(II) e Cd(II), e 6,0 para Zn(II) apresenta carga superficial negativa, ao ponto que o mesmo comportamento pode ser atribuído as bolhas de ar, que se mostram com carga negativa em uma ampla faixa de pH. Han et al. (2006) demonstrou que bolhas de carga positiva podem ser produzida a partir de precipitados de hidróxidos de alumínio e de magnésio.

Visto que a estabilidade eletrostática do sistema é fundamental para a adesão das microbolhas aos agregados, foram realizados estudos com dosagem de um coagulante (sulfato de alumínio) visando a neutralização, ou mesmo a inversão de carga da biomassa carregada com os íons metálicos para que aja uma interação eletrostática mais favorável entre agregado e microbolhas. As Figuras 66, 67 e 68 mostram o efeito da concentração de coagulante no processo de bioflotação.

Podemos notar que a bioflotação foi afetada com a adição de concentrações maiores de coagulante, a remoção da biomassa foi mais eficiente a medida que a dosagem de coagulante foi incrementada de 15 mg/L para 45mg/L, apresentando os seguintes resultados para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II): 77,2% para 80,5%; 73,5% para 85,5%; e 77,2% para 81,1%, respectivamente.

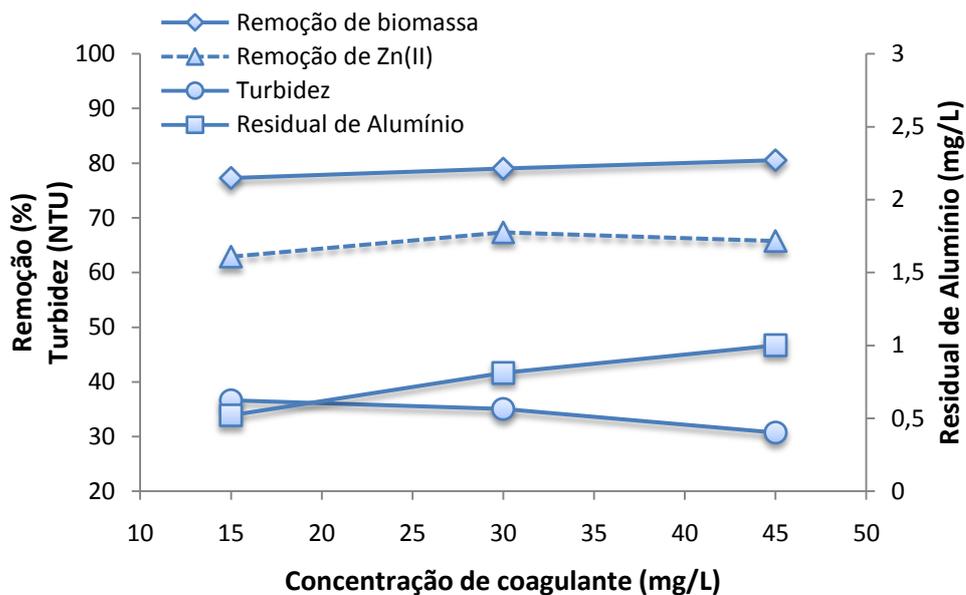


Figura 66. Efeito da concentração de coagulante na bioflotação de Zn(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L⁻¹; concentração inicial de metal: 15mg.L⁻¹; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C; taxa de reciclo: 30% e pressão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

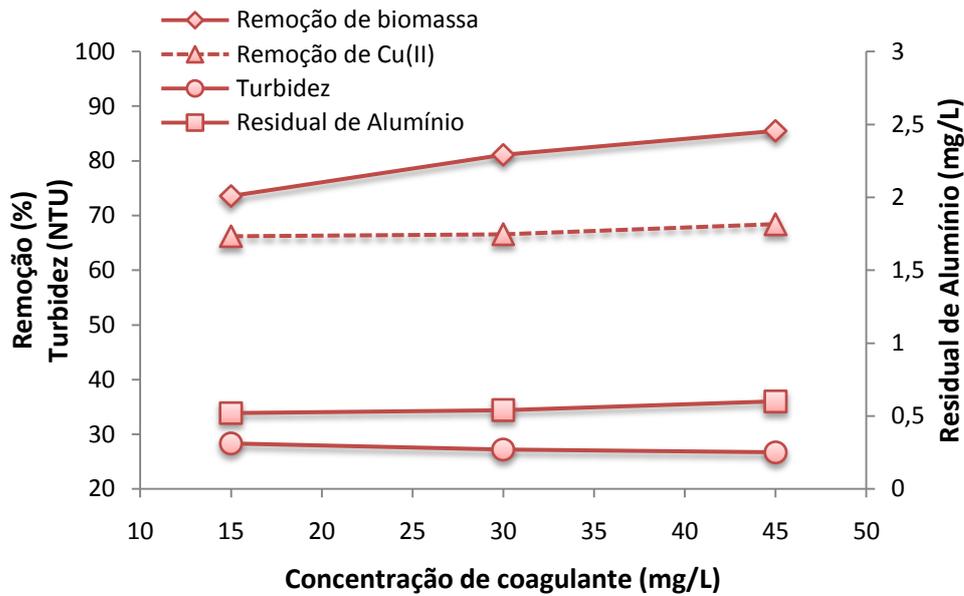


Figura 67. Efeito da concentração de coagulante na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; taxa de reciclo: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

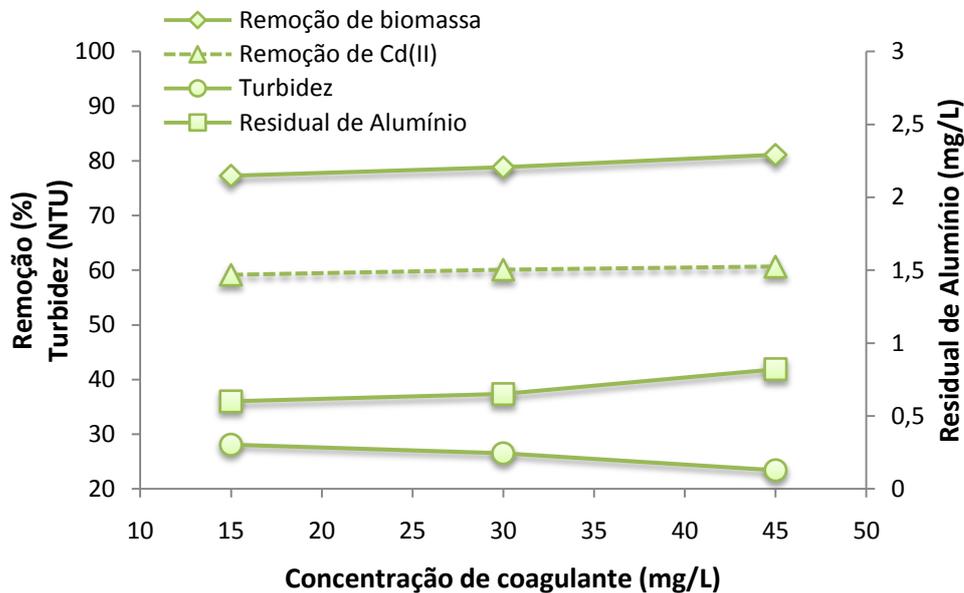


Figura 68. Efeito da concentração de coagulante na bioflotação de Cd(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; taxa de reciclo: 30% e pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2})

A remoção média de íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* foi de 65,3%, 67,0% e 60%, respectivamente. A concentração residual de alumínio como era de se esperar, aumentou a medida que a concentração de coagulante era incrementada na bioflotação atingindo os valores de 1 mg/L para Zn(II), 0,6 mg/L para Cu(II) e 0,82 mg/L para Cd(II) quando aplicada a concentração de 45 mg/L. A turbidez por sua vez diminuiu progressivamente com o aumento da concentração de coagulante atingindo os valores de 30,7 NTU para Zn(II), 26,7NTU para Cu(II) e 23,4 NTU para Cd(II).

Dupre et al. (1998), relatou que alguns usuários de FAD observaram uma redução nos diâmetros das bolhas nos reservatórios quando se usava "polieletrólitos", no entanto, nenhuma abordagem ou menção sobre os fenômenos de transferência de energia na formação das bolhas foram considerados.

Nordin et al. (1967), demonstrou que quantidades molares de NaCl podem reduzir o potencial zeta de *Chlorella sp.* de -90 mV para valores próximos a zero e que a adição de 10^{-4} kmol/m³ de FeCl₃ modificava a carga de negativa para positiva.

Rubio e Tessele (1997), estudando a remoção de íons Zn, Cu e Ni pelo processo de FAD empregando como material sorvente uma Zeolita, concluiu após seus estudos com diferentes agentes de flotação, que os melhores resultados para a separação do sorvente carregado com os íons foram obtidos utilizando o coagulante FeCl₃. Segundo o autor, a maioria dos agregados formados com Cu, Zeolita e Fe(OH)₃ (Figura 73) são razoavelmente grandes, bem estruturados e assim, são facilmente removidos pela FAD.

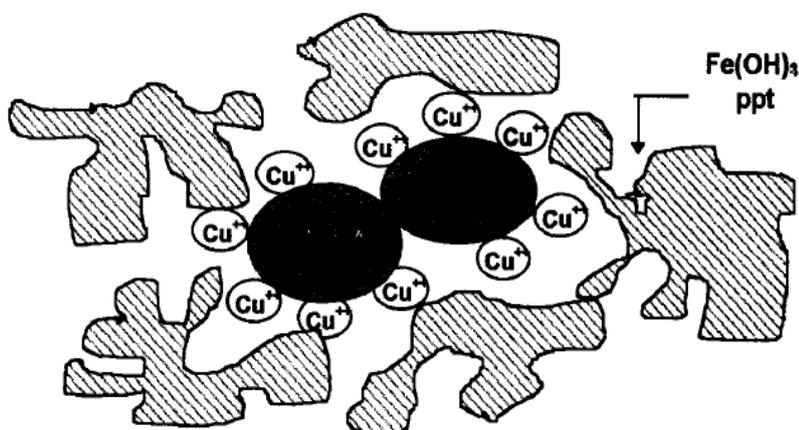


Figura 69. Agregados Flotáveis formados com Cu, Zeolita e precipitados de Fe(OH)₃ (Rubio e Tessele, 1997).

No presente estudo, com a adição de sulfato de alumínio pode estar ocorrendo uma diminuição do potencial zeta da biomassa carregada com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), isto pode estar atribuído ao aumento da concentração iônica na solução ou pela neutralização de carga, fazendo com que haja uma contração da dupla camada elétrica e permitindo com isso a formação de agregados formados pela biomassa já carregada com os íons metálicos e espécies poliméricas de alumínio. Em seguida, pode ocorrer a formação de um precipitado de hidróxido de alumínio amorfo que capta a biomassa carregada tornando-se um agregado flotável.

5.5.3. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação

Com o objetivo de comprovar a eficiência das condições determinadas previamente, foram realizados estudos empregando variações de taxa de reciclo de 15%, 30% e 50% uma vez que estes valores estão compreendidos no intervalo de taxa de reciclo normalmente utilizadas para tratamento de águas de abastecimento e de águas residuais (Malley e Edzwald, 1991; Eckenfelder, 2000; De Pinho et al., 2000).

Edzwald et al. (1992), estudando diferentes taxas de reciclo (2 a 10%) verificou que 8% é um bom valor para remoção de argila, ácidos fúlvicos e algas. Vlaski et al. (1997), relatou que taxas de reciclo baixas como 8%, o volume de bolhas já excede o volume de partículas. Já Schofield (2001) recomendou valores de taxa de reciclo entre 6 e 10%.

Féris et al. (1998), estudando a remoção de Cu, Zn e Ni pelo processo FPS-FAD empregou duas taxas de reciclo (20 e 30%) obtendo remoções maiores que 93% dos íons metálicos. Zouboulis e Avranas (2000), investigando o tratamento de um efluente sintético contendo emulsões de óleo e água pelo processo FAD, determinaram que as condições ótimas experimentais foram obtidas com uma razão de reciclo de 30%. As Figuras 70, 71 e 72 mostram o efeito da taxa de reciclo na bioflotação dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II).

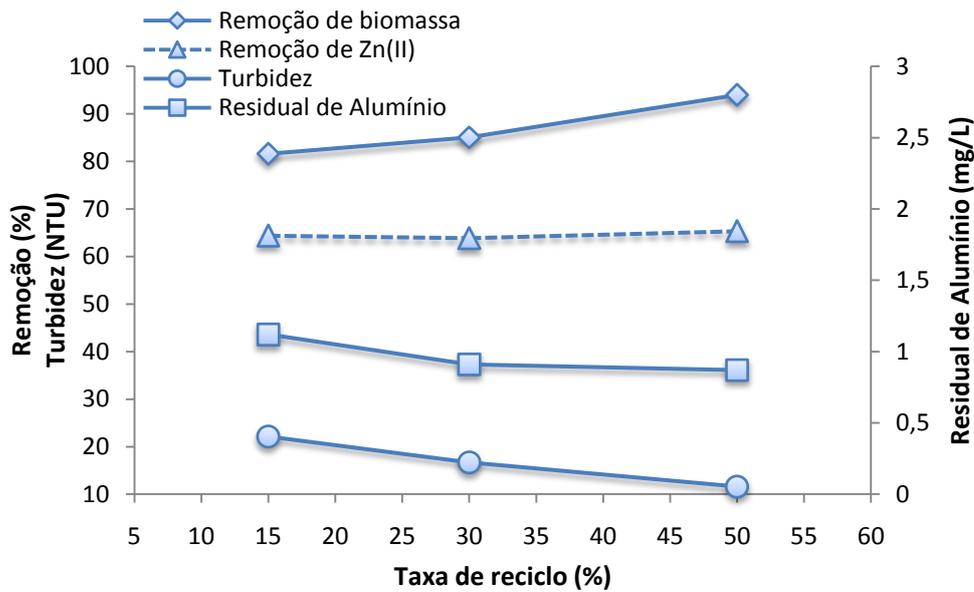


Figura 70. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação de Zn(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 6,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2}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

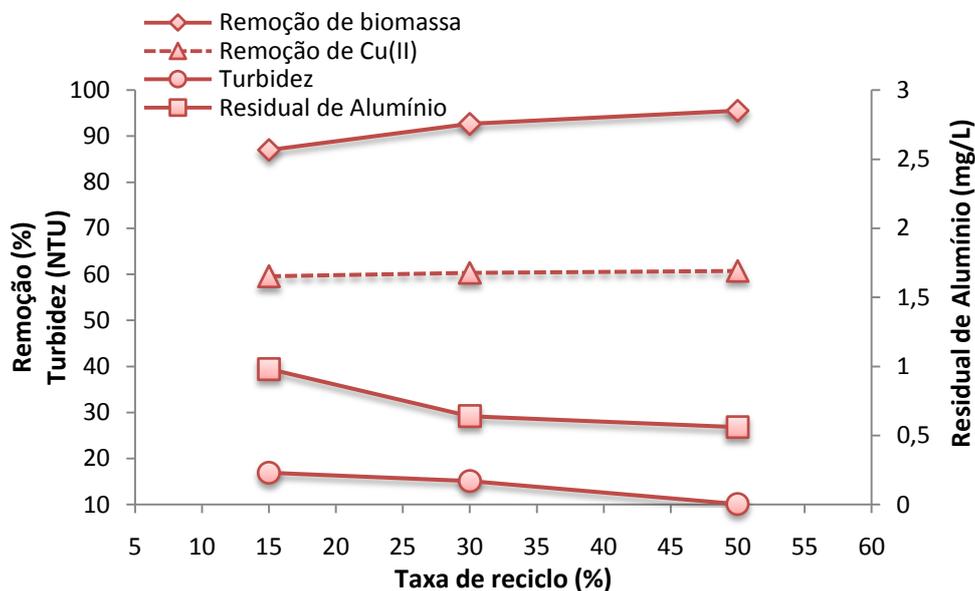


Figura 71. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação de Cu(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 3g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2}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

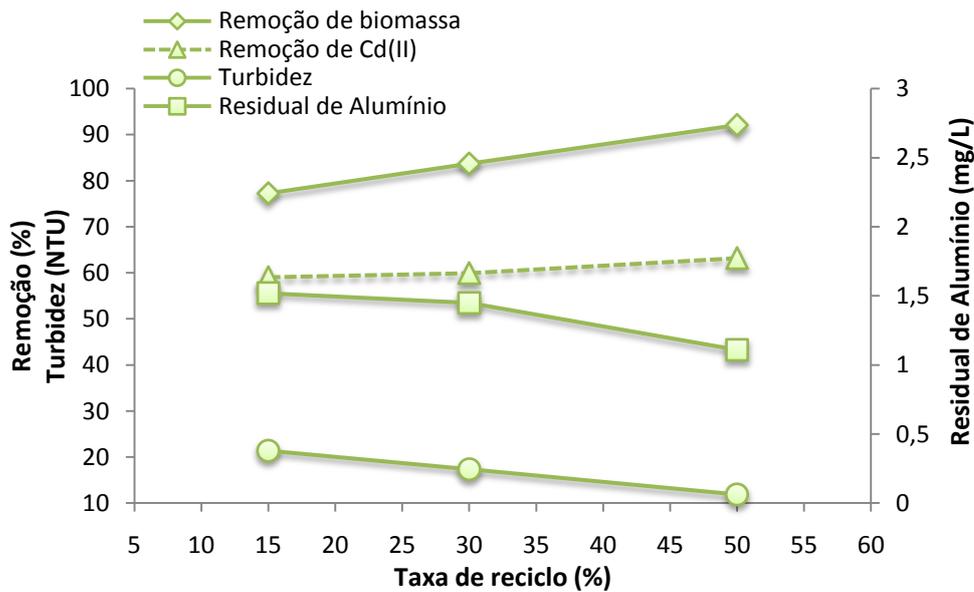


Figura 72. Efeito da taxa de reciclo na bioflotação de Cd(II) pela biomassa *S. lunalinharesii* (pH: 5,0; concentração inicial de biomassa: 2g.L^{-1} ; concentração inicial de metal: 15mg.L^{-1} ; velocidade de agitação: 120rpm; tempo de contato: 200min; temperatura: 25°C ; pressão de saturação: 5Kgf.cm^{-2}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

Tassel et al. (1997), estudando o efeito da taxa de reciclo de 17%, 25% e 30% na remoção de mercúrio por FAD contendo uma concentração inicial de 10.520 ppb, observou que a remoção de mercúrio era maior a medida que a taxa de reciclo era incrementada. Segundo o autor, em altas taxas de reciclo mais bolhas de ar estão disponíveis para a flotação, o que aumenta a captação total dos agregados.

Nos estudos realizados nota-se um comportamento semelhante, a medida que a taxa de reciclo é incrementada, a remoção de biomassa carregada com os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) também aumenta atingindo os valores de 94%, 95,5% e 92,1% respectivamente, quando aplicado uma taxa de reciclo de 50%. Este comportamento pode estar associado ao aumento no número e do tempo de residência das bolhas, havendo assim um melhor contato entre bolha-agregado. Quanto maior a taxa de reciclo, menos provável será a ocorrência do fenômeno de eclosão das bolhas, aumentando a probabilidade destas atingirem a superfície da célula de flotação transportando assim os agregados formados.

Em algumas plantas de tratamento de água envolvendo a FAD, evita-se taxas de reciclo altas uma vez que isso implica em uma maior relação A/S,

necessitando assim de uma maior câmara de saturação e uma elevada potência de bomba a ser instalada, encarecendo assim o sistema.

Uma remoção considerável de turbidez foi obtida com o aumento da taxa de reciclo. Os valores iniciais de turbidez para os ensaios de bioflotação eram de 1043 NTU para Zn(II), 1017 NTU para Cu(II) e 1125 NTU para Cd(II), apresentando uma solução com aspecto branco leitoso (Figura 73a), após a bioflotação empregando uma taxa de reciclo de 50%, pressão de saturação de 5 kgf/cm² e concentração de coagulante de 45 mg/L, os valores de turbidez diminuíram para 11,6 NTU para Zn(II), 10,1 NTU para Cu(II) e 11,9 NTU para Cd(II), obtendo assim uma solução de aspecto claro (Figura 73b).

A remoção dos íons pelo processo de bioadsorção atingiram os valores médios de 64,5% para Zn(II), 60,2(%) para Cu(II) e 60,7(%) para Cd(II). O residual de alumínio apresentou um decréscimo a medida que a taxa de reciclo era aumentada, os menores valores foram de 0,87 mg/L para Z(II), 0,56 mg/L para Cu(II) e 1,11 mg/L para Cd(II). Estes valores estão de acordo com os padrões estabelecidos para descarte de efluentes contendo alumínio referidos como 3 mg/L.

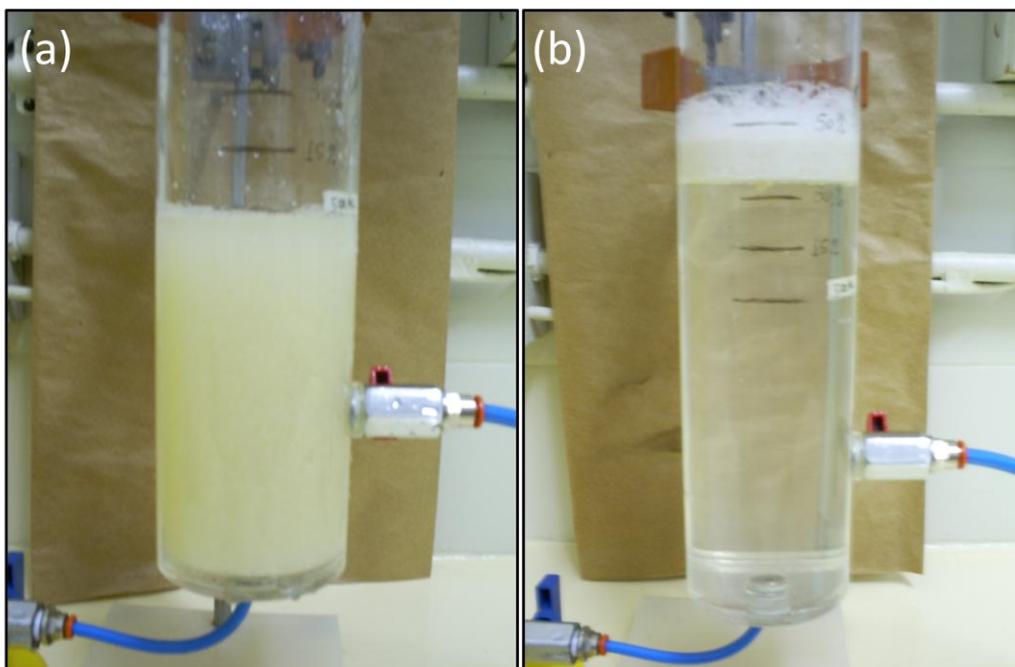


Figura 73. Bioflotação aplicando o processo de FAD: (a) início do ensaio; (b) término do ensaio.

Os resultados apresentados correspondem a uma real remoção pelo processo integrado de bioflotação de $9,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn(II), $8,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cu(II) e $8,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd(II), partindo de uma pressão de saturação de 5 kgf.cm^{-2} , concentração de coagulante de 45 mg.L^{-1} e taxa de reciclo de 50%.