

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. OS METAIS E O MEIO AMBIENTE

Os metais estão presentes em diversas formas no meio ambiente, e a maioria é essencial às plantas, aos animais e ao ser humano. Em condições naturais, as principais fontes desses elementos são as rochas e os sedimentos. Fontes antropogênicas, incluindo emissões industriais, efluentes, bio-sólido, fertilizantes, condicionadores de solo e pesticidas, podem contribuir no aumento da concentração de metais pesados no meio ambiente. Na realidade, existe uma dificuldade em diferenciar o aumento nos níveis de metais no meio ambiente devido às fontes naturais ou antropogênicas.

A capacidade dos adsorventes em reter e fornecer metais é uma importante característica que pode ser usada para prever o impacto ambiental desses resíduos quando contaminados com metais pesados. Por exemplo, metais podem estar presentes no solo na forma de sais sólidos, tal como os bio-sólidos, possuindo a tendência de entrar em equilíbrio com este sistema. Esse equilíbrio é controlado pela velocidade de dissolução do composto metálico como podemos ver na figura 1 abaixo, que determina a capacidade de reação entre o metal e os compostos presentes no solo.

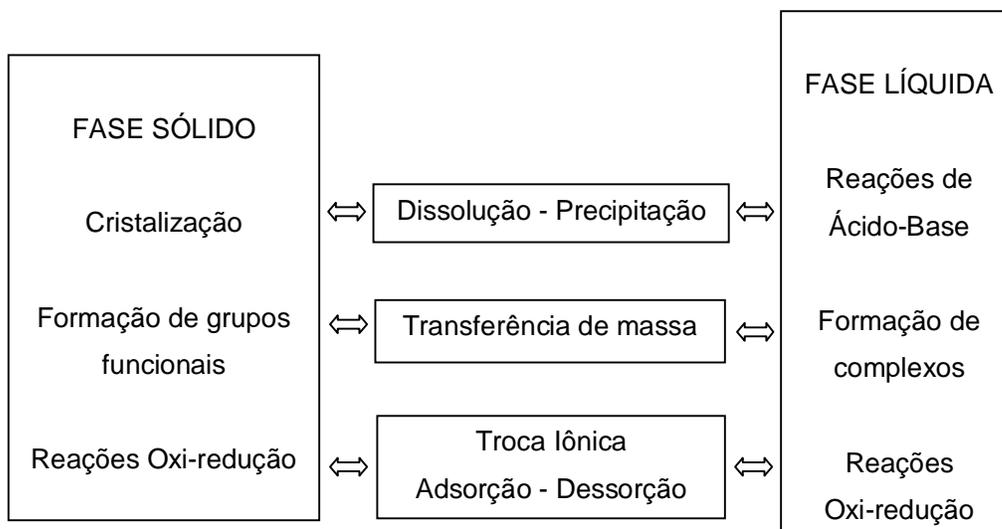


Figura 2. Tipos de interação e de reações entre as fases sólida e líquida da biosfera. Fonte adaptada de Mattigod e Page,1983.

Para avaliar o possível risco da presença dos metais no meio ambiente, é necessário conhecer a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais no biossólidos. A solubilidade dos metais é controlada por reações de adsorção – dessorção, precipitação – dissolução e complexação. Essas interações influenciam a partição de metais nas fases líquida e sólida da biosfera e são responsáveis pela mobilidade e biodisponibilidade dos metais na natureza.

A quantidade total de metais no meio ambiente é distribuída em diferentes frações. Os metais podem estar presentes como íons-livres e complexos organominerais solúvel ou adsorvidos às partículas sólidas, o movimento dos metais em solos contaminados com biossólidos depende da composição desse resíduo e as frações solúvel e trocável são as mais importantes em relação à poluição de lençol freático e a nutrição de plantas (Sastre et al.,2001). Por exemplo, biossólidos com elevada concentração de óxidos de ferro, podem apresentar menores riscos de contaminação do meio ambiente por metais pesados, devido à capacidade de retenção de metais exibida por esses componentes.

3.1.1. POLUIÇÃO POR METAIS TÓXICOS – INFLUÊNCIA NOS SERES HUMANOS

Metais pesados são aqueles cuja densidade relativa é maior que seis. Como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa, como metal pesado. A diferença da maioria dos produtos químicos orgânicos que podem ser metabolizados pelos tecidos por degradação metabólica, os metais pesados, uma vez absorvidos, persistem nos tecidos por um longo tempo.

No corpo humano os metais pesados estão presentes em diversas etapas do metabolismo celular, assim como em muitos outros seres vivos. Estes metais atuam em reações altamente específicas, enzimáticas em sua grande maioria, e qualquer alteração no sistema que envolve estas reações, alguns efeitos negativos podem ser observados. No caso das metaloenzimas, sua estrutura tridimensional é alterada se um metal diferente do esperado se liga ao seu sítio ativo. Além de eliminar um sítio ativo, impossibilita que o metal esperado se ligue aos demais sítios, devido à alteração tridimensional da enzima. Isso pode acarretar a inibição parcial ou total da reação em questão.

Os metais pesados têm a tendência a acumular-se no ecossistema através de sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados como elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais é maior que os níveis determinados pela legislação ambiental, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (Hayashi, 2001).

Devido aos problemas que estes metais podem causar ao ser humano e ao ambiente pode-se estabelecer uma problemática para a utilização destes componentes na indústria. No entanto, não se podem eliminar estes metais dos processos industriais e por essa razão, verifica-se a necessidade de estudos em

processos de remoção destes metais pesados dos efluentes de descarte e procedimentos para manuseio e utilização dos mesmos.

A Tabela 2 abaixo mostra o efeito tóxico de algumas espécies metálicas que foram selecionadas em relação a sua toxicidade.

Tabela 2. Efeito dos metais na saúde humana (Volesky, 1990).

Metal	Efeitos ao ser Humano
Mercúrio	Paralisação do cérebro, redução da visão.
Chumbo	Inibição enzimática, depressão, irritabilidade.
Cromo	Câncer
Cádmio	Fraturas múltiplas originadas da osteomalacia, proteinúria.
Arsênio/Antimônio	Perda de peso e apetite, distúrbio gastrointestinal, câncer de pele
Cobre	Wilson's disease.
Berílio	Problemas no coração
Níquel	Introdução de aberrações cromossomais em células

Os efeitos dos metais no ecossistema variam muito e são de grande importância na economia e na saúde pública. Conseqüentemente, o cuidado ambiental vem aumentando entre consumidores e industrialistas e os regulamentos legais estão se tornando cada vez mais restritos, o que leva à necessidade de um controle econômico e efetivo da emissão desses poluentes (Gadd e White, 1993).

3.1.2. MERCÚRIO

O mercúrio (Hg) tem atraído interesse científico e acadêmico desde a antigüidade por apresentar propriedades físico-químicas bem diferentes aos demais elementos do seu grupo. É um metal líquido em condições normais de

temperatura e pressão, possui dois estados iônicos mercúrio (I) e mercúrio (II) sendo os sais formados pelo mercúrio (II) mais comuns que os formados por mercúrio (I). Este elemento também apresenta compostos organometálicos muito utilizados tanto na indústria como na agricultura (Katzung, 1995; Who, 1989).

As fontes de Hg para o meio ambiente podem ser naturais (degaseificação da crosta terrestre e atividade vulcânica) e antropogênicas (atividades industrial e agrícola, queima de combustível fóssil, mineração etc.) (WHO, 1989).

Na Tabela 1 estão listadas algumas propriedades físico-químicas do mercúrio sendo que, sua propriedade mais importante do ponto de vista bioquímico é a afinidade por grupos sulfidrilas (ICPS, 1990).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do mercúrio

Propriedades Físico-químicas (Hg)	
Nº atômico	80
Peso atômico	200,59
Ponto de ebulição	356,9 °C
Ponto de fusão	-38,85 °C
Densidade	13,55 g(cm ³) ⁻¹ a 20 °C
Eletro-negatividade	1,92
Tensão superficial	480 dinas cm ⁻¹ a 20 °C
Viscosidade	1,554 cp a 20 °C
Resistividade	95,8 x 10 ⁻⁶ ohm cm ⁻¹ a 20 °C
Condutividade térmica	0,022 cal(seg cm ³ °C) ⁻¹

O mercúrio, que é um ácido, possui uma grande afinidade por grupos sulfidrílicos, presentes nas proteínas e por apresentar menos afinidade por aminocarbonila e pelos grupos hidroxilas presentes nas enzimas. A solubilidade do mercúrio orgânico e do metálico é maior nos lipídeos, o que ocasiona um aumento no transporte biológico e uma maior toxicidade ao longo da cadeia trófica (Who, 1976; Craig, 1985; Morel et al., 1998).

Do ponto de vista toxicológico, o composto organometálico mais importante está na subclasse dos alquilmercúricos de cadeia curta, no qual o mercúrio está ligado ao átomo de carbono de um radical metil, etil ou propil (Craig, 1985; Oms, 1989).

3.1.3. MERCÚRIO NO MEIO AMBIENTE

Entre as décadas de 50 e 60 o mercúrio revelou-se um sério problema de contaminação ambiental, na baía de Minamata no Japão. Uma indústria de acetaldeído lançou rejeitos contaminados por metil mercúrio. Cerca de seis mil pessoas, foram atingidas em decorrência da ingestão do pescado contaminado. Aproximadamente quinhentas pessoas, que viviam na aldeia de pescadores, morreram em períodos que variaram entre vinte dias a quatro anos depois da contaminação e outras tantas adquiriram deficiências físicas permanentes, tais conhecida ainda hoje como a doença de Minamata (Rimoli, 1988; Nakamura et al., 1999; Haraguchi, et al., 2000).

Posteriormente, centenas de casos fatais ocorreram no Iraque, quando sementes para plantio, tratadas com fungicidas a base de sais de mercúrio, foram usadas como alimentos. Outro caso conhecido ocorreu no Novo México quando uma família foi envenenada ao consumir carne de porco havia sido alimentado por sementes tratadas com fungicida a base de mercúrio, no que resultou o óbito de toda a família (Rimoli, 1988; Pfeiffer et al., 1990; Gochfeld et al., 2003).

Assim estima-se que em todo o mundo, mais de oitocentas pessoas já morreram e mais de oito mil já apresentaram alguma deficiência permanente devido, na maioria dos casos, à ingestão de gêneros alimentícios contaminados por mercúrio, particularmente peixe (Rimoli, 1988; Pfeiffer et al., 1990).

Por volta de 1966, cientistas começaram a alertar as autoridades governamentais, a respeito do uso indiscriminado de mercúrio bem como a descarga de mercúrio e seus compostos no meio ambiente, visto os prejuízos causados a saúde (Berry et al., 1974).

3.1.4. CICLO DO MERCÚRIO NO MEIO AMBIENTE

As fontes antropogênicas (agricultura, atividades industriais) embora introduzam cerca de 10.000 toneladas de mercúrio por ano ao meio ambiente, são as que representam maior risco a saúde humana dependendo da localização e da intensidade dos lançamentos (Ipcs, 1990; Boening et al., 2000).

O mercúrio é encontrado no sistema aquático sob três estados de oxidação: mercúrio elementar (Hg^0), íon mercurioso (Hg_2^{2+}) e íon mercúrico (Hg^{2+}). O íon mercurioso é o menos estável. Assim, a maioria das interações do metal, neste meio, ocorre via mercúrio elementar e íon mercúrico. O Hg^{2+} por estar associado a ligantes orgânicos e inorgânicos (Jardim, 1988).

No ecossistema aquático o mercúrio participa de inúmeras reações observadas na Figura 2 abaixo.

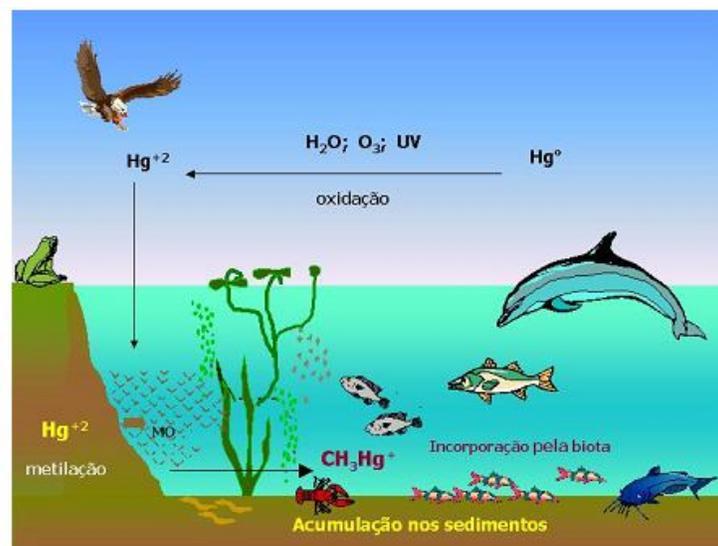


Figura 3: Ciclo simplificado do mercúrio no ambiente (Brandão, 2006).

O mercúrio participa de importantes reações no meio ambiente. Primeiramente ocorre a oxidação do mercúrio metálico, sob condições específicas, produzidas por bactérias (Who, 1989). Um segundo caso envolve a conversão do mercúrio nos compostos metilmercúrio e dimetilmercúrio e as interconversões entre estes compostos. Estas reações representam um importante papel no chamado “ciclo local” do mercúrio. Elas ocorrem naturalmente, mas podem ser intensificadas à medida que o teor de mercúrio

aumenta na água e no sedimento, tanto em meio aeróbico quanto anaeróbico (Kehrig, 2002).

3.2. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Sobre o passar das últimas décadas, as legislações ambientais como a resolução conama, EPA, tornam-se mais restritas, devido à descarga de grandes quantidades de efluentes contaminados com metais pesados em nossos afluentes, precisando a melhoria da qualidade do efluente tratado para descarte adequado que no caso para mercúrio é de 0,0002 mg/L para rios de classe 1 e 2 e de 0,002 mg/L para rios de classe 3, vejamos na figura abaixo um esquema básico do uso de água gerando os efluentes industriais:

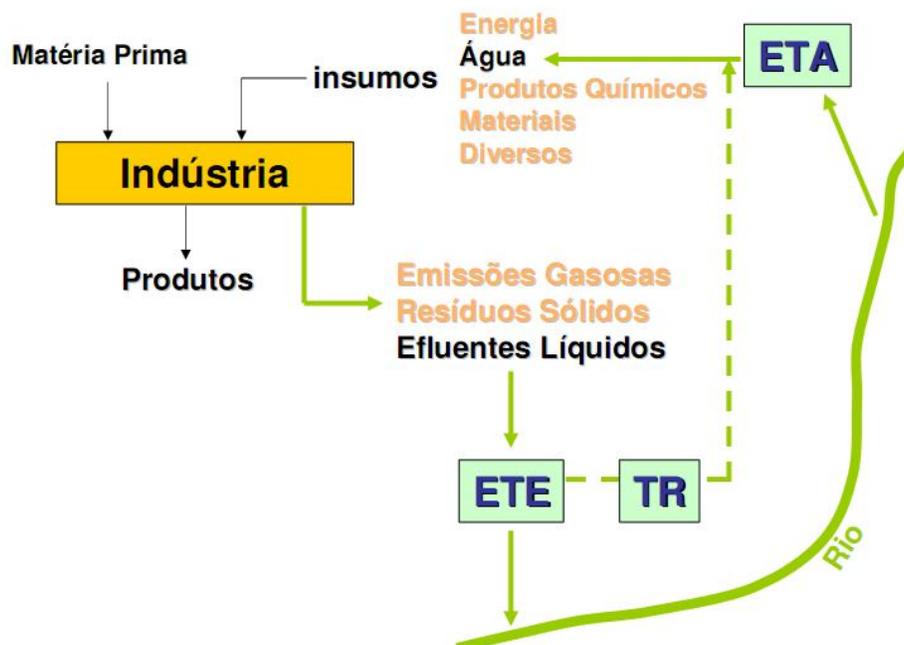


Figura 4. Uso de água e geração de efluentes na indústria

Legislação referente a efluentes industriais

A resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) define os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores. As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes. De acordo com esta solução, os efluentes não podem

apresentar efeito tóxico a organismos aquáticos em estudos feitos no próprio efluente, e, dependendo da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado, também não podem conferir toxicidade ao corpo receptor, devido a combinações e, ou alterações de substâncias contidas nestes efluentes.

A resolução CONAMA nº 357/2005 proíbe o lançamento de efluentes em desacordo com os padrões estabelecidos. No entanto, se a fonte geradora for de relevante interesse público, ou se atende ao enquadramento e às metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias e, ou mediante a realização de Estudo de Impacto Ambiental - EIA, o padrão de lançamento poderá ser reavaliado. Cabe então aos órgãos federais, estaduais e, ou municipais estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento destas substâncias, seja por meio de norma específica ou por licença de operação.

Devido à elevada solubilidade nos ambientes aquáticos, os metais os pesados serão adsorvidos pelos organismos vivos; uma vez que eles ingressam na cadeia alimentícia, maiores concentrações destes acumulam se no corpo humano (Panda et al, 2006; Chang et al, 2007; Malkoc, 2006). Se os metais são ingeridos fora das concentrações permitidas, eles poderiam causar sérios problemas na saúde humana e também na fauna e flora.

Nos recentes anos, diversas tecnologias de tratamento para efluentes carregados com metais pesados têm sido desenvolvidas (kurniawan et al, 2006; Mogens, 2002; Tchobanoglous et al, 2003), para diminuir a quantidade de resíduo produzido e para melhorar a qualidade do efluente tratado, todas elas apresentando suas vantagens, desvantagens e limitações na aplicação do processo; dentro de todas as técnicas de tratamento de efluentes destacamos aquelas que são essências então temos:

3.2.1. PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

É o processo de remoção de metais mais utilizado. As espécies em solução são precipitadas através de uma mudança no pH, utilizando geralmente algum produto químico. O processo visa incrementar o tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lamas residuais.

3.2.2. COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

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

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

3.2.3. FLOTAÇÃO

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

Com isso, verifica-se que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva. O importante nesse processo é que ele representa exatamente o inverso daquele que deveria ocorrer espontaneamente: a sedimentação das partículas. A ocorrência do fenômeno se deve à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas (DeSousa e cols., 2003). As principais técnicas de flotação são classificadas como:

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

Entre os vários tipos de flotação, a Flotação por Ar Dissolvido é a mais empregada para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados (Rubio et al, 2007).

3.2.4. FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS

Uma membrana é um filtro absoluto que elimina todos os compostos maiores do que seu peso molecular de corte. Os processos de membranas mais apropriados para obter uma água de qualidade desejável, dependem dos compostos a serem eliminados da água bruta. O emprego de filtração por membranas é dividido em quatro categorias, de acordo com seus pontos de cortes. Estes são: Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose Reversa. Os dois primeiros processos requerem uma pressão de serviço menor que 5 bars e são principalmente aconselhados para separação sólido/líquido e eliminação de partículas. A ultrafiltração detém partículas minerais e orgânicas e partículas biológicas equivalente a algas, bactérias e vírus. Contudo, junto com adsorção sobre carvão ativado em pó, a ultrafiltração pode também ser usada para eliminar moléculas orgânicas dissolvidas. A Nanofiltração e a Osmose Reversa, por outro lado, podem deter partículas do tamanho de um íon. A nanofiltração é normalmente usada para abrandamentos e, em parte, para desmineralizar água salobra ou pouco salina e a osmose reversa para desalinizar a água do mar ou águas salobras (Masterton,1985 e Volesk, 2004).

3.2.5. TROCA IÔNICA

Este processo baseia-se no emprego de resinas sintéticas de troca iônica. As resinas seqüestram os íons presentes na solução por meio de uma reação

química, acumulando-os. Por este motivo, periodicamente, as resinas precisam ser regeneradas com ácido ou soda cáustica (reação química reversa) para remover os íons incorporados, permitindo o emprego das resinas em um novo ciclo de produção (Volesk, 2004).

3.2.6. TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

Segundo Bruggen, Janssen E Kurniawan este processo baseia-se em desestabilizar os contaminantes presentes num meio aquoso, mediante a passagem de uma corrente elétrica através do mesmo. Esta corrente provoca reações químicas que conduzem os contaminantes a um estado estável visando sua precipitação e posterior remoção por eletroflotação . Dentro das principais técnicas de tratamento temos:

- Eletrodialise
- Eletrólise de Membrana
- Precipitação Eletroquímica

3.2.7. ADSORÇÃO

É o processo pelo qual as moléculas aderem-se a uma superfície sólida. A atração baseia-se geralmente nas cargas eletrostáticas. (Volesk, 2004).

Tem-se tornado, recentemente uma das técnicas de tratamento, alternativas, para efluentes carregados com metais pesados. Fundamentalmente, é um processo de transferência de massa pelo qual uma substância é transferida da fase líquida para a superfície do sólido, e torna-se ligada por interações físicas e/ou químicas (Táoth J, 2002; Richard M, 1996).

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

Embora muitas técnicas são empregadas para o tratamento de efluentes carregados com metais pesados, é importante observar que a escolha do tratamento mais conveniente, para o efluente contaminado com o metal depende de algumas características:

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

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

3.2.8. TRATAMENTO BIOLÓGICO

A biossorção é um processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, é independentemente da energia o tratamento biológico de efluente assim como a biorremediação se dá através do uso de microrganismos, como bactérias, fungos filamentosos e leveduras, capazes de tratar o efluente adequando seus parâmetros de acordo com a legislação vigente e exigida pelos órgãos ambientais obtendo resultados rápidos, sem o uso de produtos químicos agressivos ou perigosos, sendo de fácil aplicação e apresentando uma ótima relação custo x benefício (Kurniawan et al, 2006).

Tabela 4. Principais técnicas de tratamento de efluentes indústrias e algumas de suas vantagens e desvantagens.

Métodos de Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Simples, baixo custo	Conc. Altas, produz lamas.
Oxidação e redução biológica	Mineralização	Quando sistemas biológicos são utilizados / sensível ao clima.
Oxidação e redução química	Mineralização	Requer agentes químicos.
Tratamento eletroquímico	Possibilita a recuperação dos metais	Para altas concentrações / custo elevado.
Osmose Reversa	Efluente puro (para reciclagem)	Altas pressões / custo elevado.
Troca iônica	Efetivo, possível recuperação do metal	Sensível à presença de partículas / resinas de custo elevado.
Adsorção	Sorventes convencionais (carvão)	Não efetivo para alguns metais.
Evaporação	Obtenção do efluente puro	Requer fonte de energia / Custo elevado / Produz lamas.

3.3. BIOSSORÇÃO

A bioissorção é um processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, é independentemente da energia.

Compreende na ligação de metais à biomassa por um processo que não envolva energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando a biomassa viva for usada, pois a bioissorção pode ocorrer com biomassa viva ou morta (Cossich e Tavares, 2000).

“Embora células vivas e mortas sejam capazes de acumular metais, pode haver diferenças nos mecanismos envolvidos em cada caso, dependendo da extensão da dependência metabólica” (Gadd, 1990).

A capacidade de certos microrganismos concentrarem metais pesados é bem conhecida. Entretanto, somente durante as duas últimas décadas é que os microrganismos estão sendo usados como uma alternativa para a remoção e recuperação de metais (Cossich e Tavares, 2000).

A biossorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. A biossorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky & Holan, 1995).

Desde a década de 80 que a capacidade de alguns microrganismos concentrarem metais pesados a partir de soluções aquosas, tem sido explorada no sentido de se desenvolver sistemas de tratamento de águas residuais (Cossich e Tavares, 2000).

Segundo Volesky (1986) apud Del Rio (1994), a biossorção pode ser definida como sendo a retenção seletiva de íons metálicos de soluções aquosas por metais sólidos de origem natural. Este processo alternativo de remoção de metais é utilizado no tratamento de elevados caudais de efluentes líquidos contendo baixas concentrações de íons metálicos e este processo, poderá substituir os convencionais processos de tratamento, tendo em conta o seu baixo custo e as suas elevadas eficiências. Dentro das novas tecnologias de remediação ambiental, de baixo custo e fácil implementação, aparece recentemente a biossorção que tem revelado ser bastante promissora na fixação de diferentes metais.

De acordo com Tavares (2000) a vantagem dos tratamentos biológicos é a eliminação do poluente e não a sua simples mudança de fase. Uma grande variedade de microrganismos aeróbicos tem sido descrita como degradadora dos mais variados poluentes, em tempos classificados como não

biodegradáveis. Diversos microrganismos têm sido testados no sentido de se aprofundar os conhecimentos dos mecanismos que contribuem ou estão na origem do processo de bioissorção. Há vários grupos químicos que poderiam atrair e reter metais na biomassa: grupos acetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato em ácidos nucléicos, amido, sulfidril e carboxila em proteínas, grupo hidroxilas em polissacarídeos, e principalmente carboxila e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a sorção (Volesky & Holan, 1995).

Conforme Cossich (2000) o entendimento dos mecanismos pelos quais microrganismos acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas ou fisiológicas durante a bioissorção metálica poderia possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação metálica. Uma grande variedade de microrganismos pode ligar-se a metais. Entretanto, há grandes diferenças nas respostas das espécies microbianas quando expostas as soluções metálicas.

As paredes de bactérias, algas e fungos são eficientes bioissorventes metálicos, e em muitos casos a ligação inicial pode ser seguida pela deposição inorgânica de quantidades crescentes de metal. Ligações covalentes e iônicas podem estar envolvidas na bioissorção, com constituintes tais como proteínas e polissacarídeos (Pinto, et al., 2004).

Em várias espécies, a bioissorção pode ser a maior proporção da retenção total, isto é, especialmente verdadeiro para metais pesados como chumbo e alumínio, e radioativos como: urânio e tório (Del Rio, 2004).

As variações na composição das paredes celulares das células microbianas, que podem ser influenciadas pelas condições de cultura, podem resultar em variações consideráveis na capacidade bioissorativa e permitir algum grau de acumulação seletiva (Gadd, 1990) e (Cossich, 2000).

3.3.1. CLASSES DE BIOMASSA – BIOSORVENTES

Existem diversos tipos de biomassas como a floresta, plâncton, algas, peixes, co-produtos industriais e todos os seres vivos, incluindo animais e de fato os humanos são biomassas (Gupta, 2000, Babel et al, 2003).

A utilidade de determinadas classes de biomassas, renováveis, para aplicações não comuns se tornam, mas estudadas pelo homem (Sekhar et al, 1998; Godlewska, 2006). As características mais procuradas nos bioissorventes são: capacidade, seletividade, que sejam regeneráveis, compatibilidade e principalmente de baixo custo. Raramente um bioissorvente será ótimo em todos estes aspectos. No entanto a identificação dos sítios de ligação nos bioissorventes eficientes será útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes através de processos químicos ou biológicos (Volesky, 2003).

As pesquisas recentes apontaram que as seguintes biomassas encontram-se dentro das principais utilizadas em processo de bioissorção de metais pesados:

Fungos: os fungos são biomassas facilmente disponíveis como co-produtos industriais (Khatabb et al, 2007; Wang et al, 2006).

A parede celular dos fungos é o sítio principal de deposição dos íons metálicos nos fungos (Bishnoi et al, 2005).

Bactérias: esta poderá ser obtida como co-produto das indústrias de fermentação o qual faz desta uma biomassa sem custo, mas geralmente contém alguns resíduos químicos que poderiam afetar a capacidade de ligação da biomassa (Volesky, 2001; Chowdhury et al, 2005). Por outro lado se tem isolado e cultivado bactérias de solos como a *Rhodococcus opacus* apresentando também uma elevada seletividade sem apresentar um custo elevado na sua obtenção (Srivastava et al, 2005). As bactérias Gram positivas apresentam uma maior capacidade de ligação dos metais, comparadas com as Gram negativas (devido aos componentes da suas paredes celulares). A parede celular de uma bactéria Gram positiva caracteriza-se por ter uma espessura de camada entre 20-30nm.

Algas: as principais algas utilizadas no processo de biossorção são as da água de mar (algas vermelhas e as marrons) e as de água doce (algas verdes). Além de serem facilmente disponíveis, apresentam três vantagens no seu uso como biossorvente:

- Possuem grandes quantidades de biopolímeros que podem ligar metais.
- Encontram-se melhor definidas, porém oferecem uma qualidade constante.
- Apresentam um maior tamanho de tal forma que elas não requerem tratamentos complicados de granulação.

A Biossorção em algas tem sido atribuída principalmente para sua parede celular onde atração eletrostática e complexação desempenham um papel importante (Romera et al, 2007; Schmitt et al, 2001). No entanto é importante conhecer as características das paredes celulares dos diversos grupos das algas para escolher a espécie, mas promissora para os estudos de Biossorção.

Tabela 5. Algumas das diversas biomassas já estudadas.

Biomassas	Referências
<i>Streptomyces l.</i>	Huang et al. 1990
<i>Saccharomyces cer.</i>	Alimohamadi et al. 2005
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Mattuschka e Straube, 1983
<i>S. noursei</i>	Yan e Viraghavan, 2000
<i>Mucor Rouxii</i>	Selatnia et al., 2004
<i>Streptomyces rimosus</i>	Tunali et al., 2005
<i>Bacillus sp. (ATS-1)</i>	Kiran et al., 2005
<i>Neurospora crassa</i>	Akar e Tunali, 2006
<i>Aspergillus flavus</i>	Volesky e Holan, 1995
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Matheickal e Yu, 1997
<i>Phellinus badius</i>	Pagnanelli et al. 2003
<i>Sphaerotilus natans</i>	Akar et al, 2005

3.3.2. CARGA ELÉTRICA DE SUPERFÍCIE

A interação dos sólidos com água gera uma carga de superfície uma região de heterogeneidade elétrica na interface água/sólido como um resultado da interação das moléculas da água com a matriz (Dobiás et al, 1999). Porém o fenômeno elétrico num sistema bactéria/ água é semelhante (Ohshima et al,

1998). A superfície celular bacteriana é uma superfície, maiormente dinâmica e responde fortemente às mudanças do meio através da adsorção de íons e compostos macromoleculares (Poortinga et al, 2002). As cepas bacterianas são classificadas em Gram-positivas e Gram-negativas e serão distinguidas pela coloração de Gram (Vasquez et al, 2005). A composição da parede celular de uma bactéria Gram-positiva se diferencia consideravelmente de uma bactéria Gram-negativa. A parede celular de uma bactéria Gram-positiva consiste de uma camada rígida de uma espessura de 15 – 80nm de peptidoglicana no topo da membrana citoplasmática, que na sua vez é rica em fosfolipídios (Vander Wal et al, 1997).

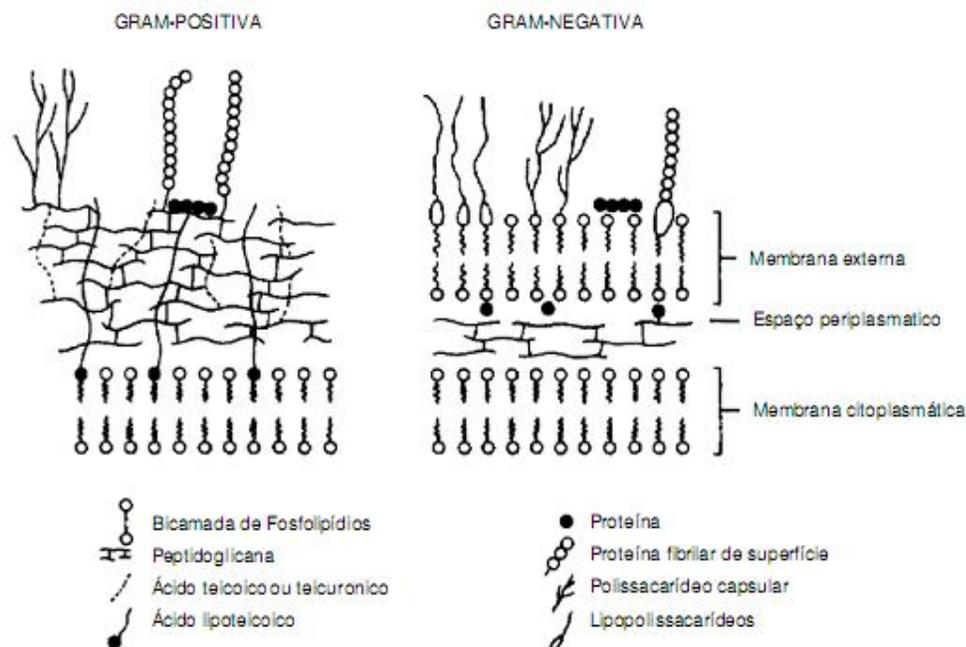


Figura 5. Parede celular das bactérias a) Gram-positivas e b) Gram-negativas (Poortinga et al, 2002).

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

e na maioria dos casos desempenha um papel importante nos processos de adsorção (Hunter, 1981).

3.3.3. POTENCIAL ZETA

Quando as partículas são colocadas em um meio aquoso a carga desenvolvida na sua superfície afeta a distribuição dos íons situados nas proximidades da região interfacial, induzindo ao aumento da concentração de contra íons na superfície. Os contra-íons são íons de carga contrária à da superfície da partícula. Por causa da aproximação dos contra-íons à superfície ao redor de cada partícula existirá uma atmosfera iônica ou dupla camada elétrica (DCE), que é uma superfície carregada rodeada por contra-íons. Na atmosfera iônica que envolve cada partícula são definidas duas zonas. A primeira delimitada por um plano imaginário que passa pelo centro dos íons que se encontram relativamente mais próximos à superfície (plano interno de Helmholtz). A segunda mais afastada onde a distribuição dos íons é governada pelo balanço das forças eletrostáticas e pelo movimento térmico aleatório (plano da camada difusa)

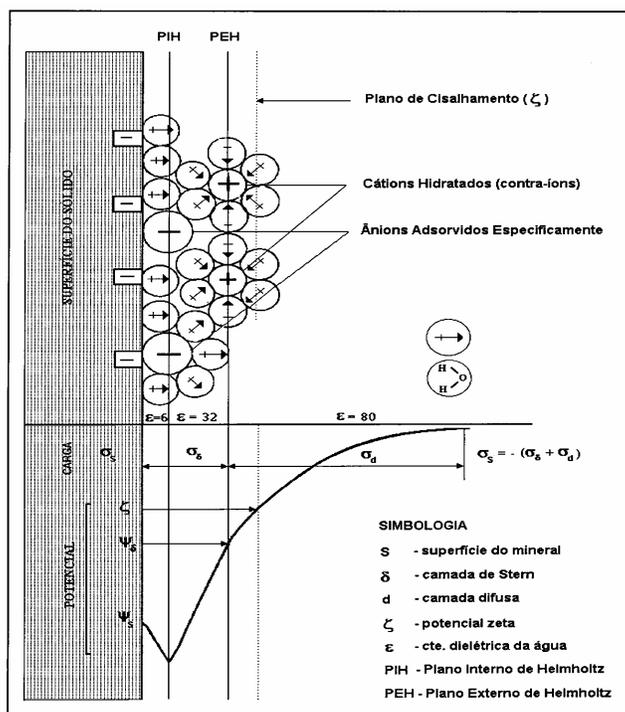


Figura 6. Modelo da Dupla Camada (Bockris e Reddy apud, Luz et al., 2002)

A gradiente de potencial da partícula decresce com a distância medida desde a superfície até algum ponto situado na solução, podendo chegar ao valor zero a uma distância infinita. Uma partícula individual e seus íons mais próximos se movimentam dentro da solução como uma única unidade e o potencial medido no limite desta unidade (plano de cisalhamento) é denominado de potencial zeta. O plano de cisalhamento é um plano imaginário que separa a partícula com sua atmosfera iônica do meio aquoso que a rodeia (Montes, 2001).

O potencial Zeta é a medida do potencial associado ao plano de cisalhamento. Sua medida é obtida a partir de técnicas baseadas em fenômenos eletrocinéticos, decorrentes da movimentação das partículas em relação ao meio em que estão dispersas, provocando o rompimento da DCE, no plano de cisalhamento. Os tipos de técnicas empregadas na obtenção do potencial zeta são a eletroforese, eletro osmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação (Hunter,1991).

Tabela 6. Valores de PIE para diferentes espécies de bactérias (Rijnaarts et al., 1995).

Tipo de Bactéria	PIE
Arthobacter SP	1,7
Pseudomonas olecorants	1,7
Pseudomonas SP	2,2
Pseudomonas putida	3,2
Coryneform SP	2,6
Rhodococcus erytropolis	2,8
Rhodococcus SP	3,0
Gordona sp	3,4

3.4. RHODOCOCCUS OPACUS

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

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

Os membros da família Rhodococcus são não esporulados e podem transformar diferentes hidrocarbonetos em lipídeos. A acumulação de lipídeos é utilizada como fonte endógena de carbono e energia para manter a viabilidade celular durante os períodos de limitação de nutrientes (Alvarez et al., 2004).

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

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

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

3.5. MECANISMOS DE ACUMULAÇÃO DE METAIS POR MICRORGANISMOS

Segundo Veglio e Beolchini (1997), devido à complexidade da estrutura dos microrganismos, o processo de biossorção implica na existência de muitos caminhos para as células capturarem o íon metálico. Quando há a dependência

do metabolismo celular, a captação envolve o transporte ativo de metais através do envoltório celular para o interior da célula. Do contrário, os metais são capturados na superfície do microrganismo.

De acordo com o sítio ativo onde o metal é removido, a bioissorção pode ocorrer conforme a classificação apresentada a seguir.

Processo de acumulação extracelular, que é a sorção na superfície da célula acompanhada de precipitação e acumulação intracelular (Muraleedharan, Iyengar e Venkobachar, 1991). Este último processo depende do metabolismo celular e toma lugar nas células viáveis. Normalmente isto se associa com o sistema de defesa de microrganismo os quais reagem na presença de metais tóxicos. Neste caso, a bioissorção não é imediata, é um processo lento (Veglio e Beolchini 1997).

No caso em que ocorrem interações entre o metal e os grupos funcionais presentes na superfície celular, baseada na adsorção química, troca iônica e complexação, tem –se uma sorção na superfície da célula, onde às vezes não depende do metabolismo (Veglio e Beolchini 1997).

A parede celular da biomassa microbiana é composta principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídeos que oferecem abundantes grupos funcionais para se ligarem com os íons metálicos tais como grupos carboxilas, fosfatos, hidroxilas, sulfatos e grupos amino. O fenômeno físico – químico na bioissorção metálica é um mecanismo que não depende do metabolismo celular, é relativamente rápido e pode ser reversível permitindo a dessorção e re – uso da biomassa.

Quando há a precipitação, a classificação não é única, podendo ocorrer a precipitação do metal na solução ou na superfície celular. O microrganismo, na presença do metal tóxico, pode produzir compostos que favorecem a precipitação das espécies metálicas, convertendo num mecanismo dependente. Além disso, a precipitação pode acontecer pela interação do metal com grupos funcionais presentes na superfície celular. Nas figuras 7 e 8 abaixo podemos observar um esquema da classificação dos mecanismos de bioissorção.

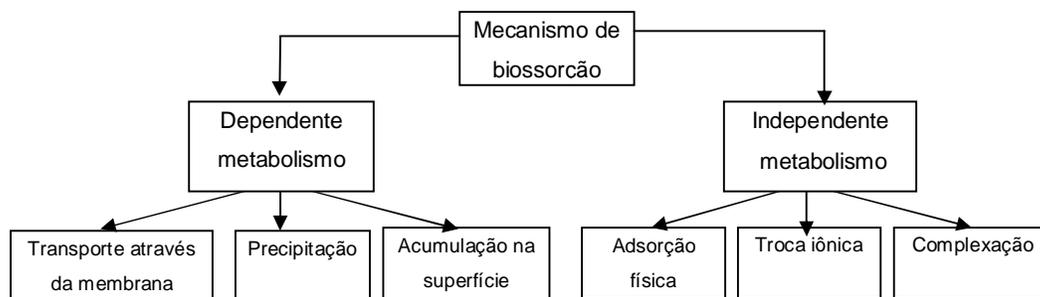


Figura 7. Mecanismos de Bioacumulação: classificação de acordo com dependência do metabolismo celular (Veglio et al, 1997).

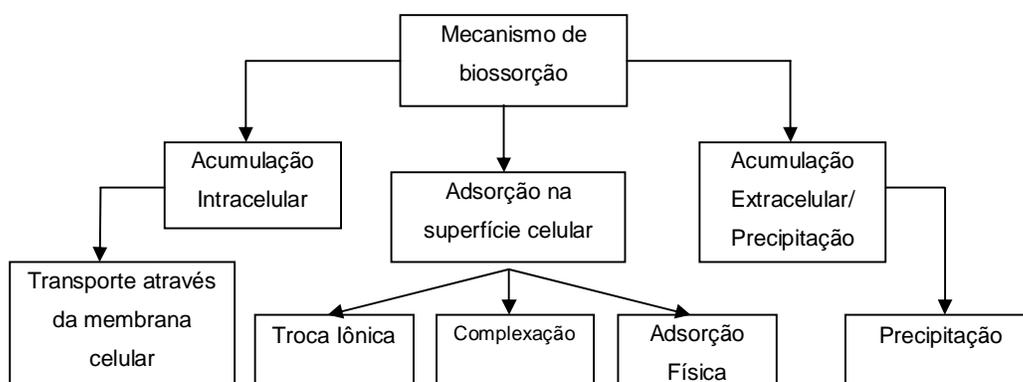


Figura 8. Mecanismos de Bioacumulação: classificação de acordo com o sítio ativo onde o metal é removido (Veglio et al, 1997).

3.5.1. TRANSPORTE ATRAVÉS DA MEMBRANA CELULAR

Como se mencionou anteriormente, este é um fenômeno associado com metabolismo celular. A toxicidade dos metais pesados não permite que se trabalhe com elevadas concentrações, por isso o processo é dificilmente estudado e empregado. O mecanismo exato é difícil de ser identificado, pois o metal é transportado através da membrana celular e pode sofrer o mesmo processo que os metais essenciais tais como o potássio, magnésio e sódio (Vegilio e Beolchini, 1997).

3.5.2. ADSORÇÃO

Dentre os mecanismos anteriormente mencionados, o mais comum para a explicação do fenômeno de bioadsorção é a adsorção.

A adsorção é um processo no qual substâncias solúveis presentes em solução são captadas em uma interface apropriada, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida. Em geral, a adsorção inclui a acumulação de moléculas de soluto em uma interface, neste caso, líquido – sólido (Tobin, White e Gadd, 1994).

Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos devem estar livres para aceitar íons metálicos; interações do tipo covalente e do tipo iônico.

Dependendo da energia de adsorção o processo pode ser classificado em termos químicos como fisissorção e quimissorção (Pmpel e Schinner, 1997).

Sorção física: deve-se a forças intermoleculares, possui uma energia de adsorção menor do que 10 Kcal /mol, pode-se dizer que é um processo de natureza reversível e pouco seletivo.

Sorção química: basicamente se deve a interações interatômicas de curto alcance, a energia de adsorção é maior do que 10 Kcal /mol, pode não ser reversível.

3.5.3. TROCA IÔNICA

Em geral, a troca iônica ocorre em todas as dimensões do sólido plimérico. Os compostos com cargas positivas, cátions, ou negativas, ânions, presentes na fase fluída, deslocam íons não semelhantes com o mesmo tipo de carga que inicialmente se encontravam na fase sólida. O trocador iônico contém permanentemente pares iônicos (Volesky, 1990).

Na parede celular dos microrganismos encontram-se polissacarídeos que são basicamente blocos que contêm os ânions e cátions responsáveis pela troca iônica.

Neste mecanismo não é necessário que os sítios ativos para a biossorção estejam livres, pelo contrário, este é baseado na troca de íons com diferentes afinidades pelo bioadsorvente. Existem íons de maior e menor afinidade que se encontram ligados ao bioadsorvente. Dependendo das condições do meio, íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com o íon do sítio ativo, realizando-se assim a troca de íons. Igualmente na adsorção, podem apresentar-se dois tipos de interações, tanto covalentes como iônicas, entre a biomassa e o íon metálico.

3.5.4. COMPLEXAÇÃO E PRECIPITAÇÃO

A remoção do íon metálico da solução pode ocorrer através da formação de um complexo na superfície da célula depois da interação entre o metal e grupos ativos (Veglio e Beolchini, 1997). Este mecanismo envolve a coordenação de um íon metálico com um grupo funcional da parede celular como, por exemplo, o ácido carboxílico. Este fenômeno pode trocar os estados de oxidação dos metais tanto para torná-los solúveis como insolúveis. Na figura 5 abaixo se apresenta a complexação de um íon metálico mediante um ácido carboxílico.

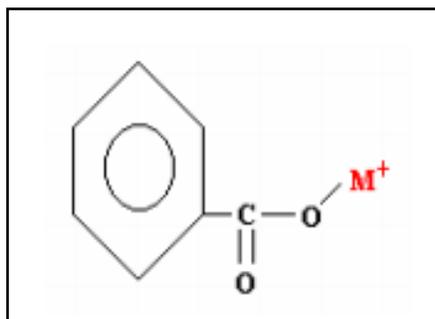


Figura 9. Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (Vásquez, 1995).

3.5.5. QUELAÇÃO

É baseado na existência de um grande quelante, o qual é um composto que tem a facilidade de ter dois átomos diferentes coordenados com o íon metálico, facilitando a formação de um semi-anel que seqüestra o íon de

interesse. Alguns exemplos de agentes quelantes são: citrato de sódio, politrifosfato de sódio, NTA e EDTA. Na figura 6 seguinte tem se a formação de um anel entre um grupo carboxílico, uma hidroxila e um íon metálico.

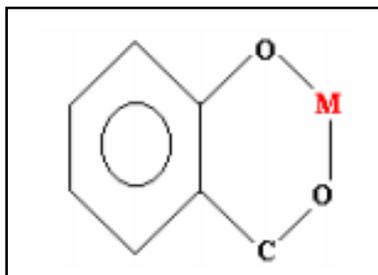


Figura 10. Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico (Vásquez, 1995).

3.6. BIOSSORÇÃO USANDO VARIADOS TIPOS DE BIOMASSAS

A contaminação dos efluentes líquidos com metais pesados é uma ameaça ambiental comum, já que estes íons metálicos tóxicos encontram-se dissolvidos, atingindo eventualmente o topo da cadeia alimentar e assim se tornar um fator de risco para a saúde humana e ambiente. Com isso estudos muito bem realizados pelo grupo de tecnologia mineral e ambiental da PUC rio, onde diversos metais, em especial neste trabalho o íon metálico mercúrio que é altamente tóxico.

Nos trabalhos foram avaliadas em especial dois sorventes a cepa bacteriana *Rhodococcus opacus* e o pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*) como potenciais sorventes para a remoção de diversos metais como Ni(II), Al(III), Pb, Cr, Cu, Cd, Zn ambos para a cepa bacteriana *Rhodococcus opacus* e As(V), Cd, Cr(III), Cr(VI), Ni, Zn, Pb e Mn para o pó da casca de Coco verde (*Cocos nucifera*) ambos em soluções aquosas por flotação biossorbitiva, através de ensaios em batelada. Podemos observar nas tabelas abaixo alguns resultados obtidos pelo grupo de pesquisa mineral e ambiental da PUC rio.

Tabela 7. Melhores taxas de remoção de íons metálicos feito por pesquisadores do grupo utilizando a cepa bacteriana *Rhodococcus opacus*.

Metais	Biossorvente	Remoção %
Níquel	<i>Rhodococcus opacus</i>	90
Alumínio	<i>Rhodococcus opacus</i>	95
Chumbo	<i>Rhodococcus opacus</i>	94
Cromo (III)	<i>Rhodococcus opacus</i>	54
Cobre (II)	<i>Rhodococcus opacus</i>	43
Cádmio	<i>Rhodococcus opacus</i>	60
Zinco	<i>Rhodococcus opacus</i>	83

Tabela 8. Melhores taxas de remoção de íons metálicos feito por pesquisadores do grupo utilizando o pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*).

Metais	Biossorvente	Remoção %
Arsênio (V)	<i>Cocos nucifera</i>	Considerável baixa
Cádmio	<i>Cocos nucifera</i>	98
Cromo (III)	<i>Cocos nucifera</i>	89
Cromo (VI)	<i>Cocos nucifera</i>	74
Níquel	<i>Cocos nucifera</i>	Considerável baixa
Zinco	<i>Cocos nucifera</i>	Considerável baixa

3.7. ALGUMAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A BISSORÇÃO

3.7.1. EFEITO DO pH

O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a sorção de metais pesados. Segundo Volesky a sorção aumenta com o aumento do valor de pH, devido ao aumento da densidade de carga negativa na solução, gerando sítios ativos para interação com o metal pesado. A exceção é feita para íons metálicos presentes como espécies aniônicas, onde a biossorção é favorecida pelo decréscimo do valor do pH.

Além de mudar o estado dos sítios ativos da ligação metálica, valores extremos de pH, como os usados na regeneração (dessorção), podem danificar

a estrutura do material biossorvente. O pH afeta também a especificidade do íon metálico na solução, uma vez que ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH. Isto pode impor limitações na faixa do pH viável para estudo da biossorção. Como a adsorção não depende somente da atração do sorbato pela superfície do sólido, mas também do comportamento liofóbico (a sorção aumenta com o decréscimo da solubilidade), para a maioria dos metais isto significa que a adsorção aumenta com o aumento do pH. Por outro lado, valores muito altos do pH, que causam precipitação dos complexos metálicos, devem ser evitados durante experimentos de sorção, pois a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (Schiewer e Volesky, 1995).

Segundo Belenia Bueno encontrou que a biossorção com *Rhodococcus opacus* alcançava valores de até 95 % de remoção para chumbo, 52% para cobre e 70% para cromo num pH 5 para o chumbo e pH 6 para cobre e cromo, quando o pH das soluções aumentou a remoção caiu para chumbo e cromo e para cobre aumentou.

3.7.2. EFEITO DA TEMPERATURA

A biossorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para a biossorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C e é função do tipo de biossorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que as faixas entre 25 a 45 °C a temperatura exerce pouco efeito sobre a biossorção em meio aquoso.

3.7.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON METÁLICO

Um dos fatores mais importantes que influenciam na remoção metálica é a concentração do metal pesado presente na solução. Biossorção pode ser aplicada em uma ampla faixa de concentração metálica. Com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de biossorção (mg de metal por grama de biomassa) aumenta e a eficiência de biossorção diminui. A capacidade de sorção é limitada pelo número de sítios ligantes na biomassa.

Para baixas concentrações do metal pesado, como ocorre em águas de produção da indústria de petróleo, são necessárias pequenas concentrações de biomassa para atingir a capacidade máxima de remoção metálica (Barros, 2001).

3.7.4. EFEITO DAS CONDIÇÕES DO BIOSORVENTE

A redução do tamanho das partículas em sistemas de adsorção ou troca iônica, em geral, favorece a transferência de massa em função do aumento da área de transferência e da redução do caminho a ser percorrido pelo íon até o sítio de troca ou adsorção presente no interior do biossorvente.

3.7.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (W em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 7 abaixo. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (Dornellas, 2000).

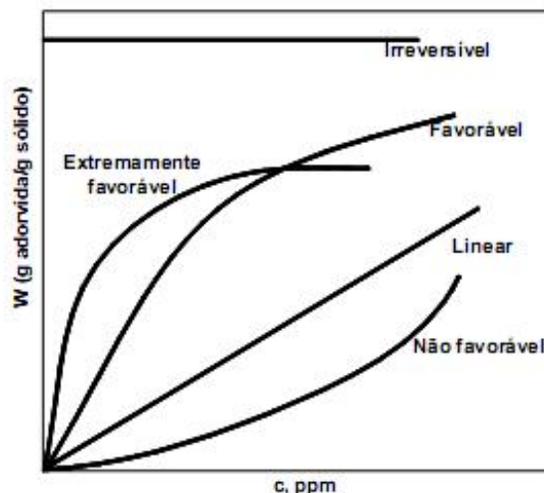


Figura 11. Classificação das isotermas baseado na curvatura (Dornellas, 2000).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes:

3.7.5.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

O sistema é ideal.

As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea.

Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida.

A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades

adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isoterma é a mais freqüentemente utilizada e pode ser expressa como:

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

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

3.7.5.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo pode ser expresso por:

$$q = K C_e^{1/n} \quad (\text{equação 2})$$

Onde K : Indicador da capacidade de adsorção (distribuição dos sítios ativos) e n : Indicador da intensidade de adsorção. Não indica uma capacidade de captação finita do biossorvente, por conseguinte será só aplicada para faixas de concentração mínimas para intermédias (C_{eq} ou C_f). A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (Freundlich, 1907). A isoterma de Freundlich será facilmente linearizada pelo ploteo na forma

log - log. Particularmente é mais adequada para adsorção em meios aquosos. Onde q e C_{eq} apresentam significados semelhantes aos da isoterma de Langmuir. A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Zeldovich em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

3.7.5.3. ISOTERMA DE TEMPKIN

Os calores de adsorção e os efeitos de algumas interações indiretas adsorbato /adsorvente nas isotermas de adsorção, foram estudados por Tempkin e Pyzhev (1940). Estes sugeriram que o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações existentes (ALLEN 2003; CHOY, 1999; SEKAR, 2004). A isoterma de Tempkin é expressa segundo a equação 5:

$$qe = \frac{RT}{b} (\ln A_T Ce) \quad (\text{equação 3})$$

A forma linear da equação 3 é demonstrada na equação 4 e a equação 5 permite o cálculo da constante BT.

$$qe = B_T \ln A_T + B_T \ln Ce \quad (\text{equação 4})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{equação 5})$$

A adsorção é avaliada de acordo com a equação 5. Um gráfico de qe versus $(\ln C_e)$, permite determinar as constantes A_T e B_T através dos coeficientes linear e angular, respectivamente. A constante B_T ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) está relacionada com o calor de adsorção, A_T é uma constante da isoterma de Tempkin, b ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) é a constante de energia da isoterma de Tempkin, R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) é a

constante universal dos gases e T (K) é a temperatura (ALLEN, 2004; SEKAR, 2004).

3.7.6. CINÉTICA DE BISSORÇÃO

A cinética de numerosos processos de adsorção tem sido investigada nos últimos anos. A grande maioria se ajusta ao modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto outros se ajustam principalmente aos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (AZIZIAN, 2004).

Os modelos de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segunda ordem. Estes modelos assumem ainda que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem, equação 6, e reação de segunda ordem, equação 7, respectivamente (YANG, X. 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{equação 6})$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{equação 7})$$

Nas equações 6 e 7, q_t (mol.g^{-1}) é concentração da fase sólida em qualquer tempo, q_e (mol.g^{-1}) é a concentração da fase sólida no equilíbrio, t (min) é o tempo, k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e k_2 ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e a avaliação dos dados, por análise do coeficiente de correlação da reta (r^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório (YANG, X. 2005).

Estudos disponíveis na literatura mostram que muitos modelos promovem uma explicação simples e satisfatória para o processo global de adsorção. No entanto, em muitos casos, isso não é possível e os gráficos são multilíneares (YANG, X. 2005).

Para resolver esse problema, é comum segmentar o gráfico em duas ou mais linhas retas e sugerir que o mecanismo de adsorção é controlado por cada linha reta. Embora esse recurso possa ajudar a entender o mecanismo de adsorção até certo ponto, o significado de tal prática de aproximação está bastante limitado. Uma indicação da multilinearidade é o fato das constantes nos modelos cinéticos não serem invariáveis. Elas podem variar com o tempo ou mais especificamente com a concentração da fase sólida (YANG, X. 2005).

Outro modelo cinético geralmente utilizado é a difusão intrapartícula, derivado da Lei de Fick. Este modelo também foi aplicado a vários sistemas de adsorção e pode em muitos casos responder pelo mecanismo de adsorção (YANG, X. 2005).

Uma descrição detalhada de cada um dos modelos cinéticos é realizada a seguir:

3.7.6.1. TESTE DE ORDEM ZERO

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias. Assim:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (\text{equação 8})$$

Como regra, as reações são de ordem zero somente em certos intervalos de concentração – as mais altas. Se a concentração baixar suficientemente, observa-se que a reação torna-se dependente da concentração, em cujo caso a ordem é superior a zero.

3.7.6.2. TESTE DE PRIMEIRA ORDEM

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira verificar se sua velocidade é de primeira ordem com reação a este reagente, então tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dT} = kC_A \quad (\text{equação 9})$$

Separando e integrando, obtém-se

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (\text{equação 10})$$

A fração convertida X_A de um dado reagente (ou simplesmente conversão) é uma variável conveniente usada em lugar da concentração. Ela é definida como a fração de reagente convertida em produto ou:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (\text{equação 11})$$

então

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A \quad (\text{equação 12})$$

assim

$$-\ln (1 - X_A) = kt \quad (\text{equação 13})$$

O gráfico de $-\ln (1-X_A)$ ou $-\ln (C_A/C_{A0})$ em função de t gera uma reta que passa pela origem e tem inclinação igual a constante da velocidade da reação k .

3.7.6.3. TESTE DE SEGUNDA ORDEM

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira testar se sua velocidade é de segunda ordem com relação a este reagente, então se tem:

$$-ra = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2 (1 - X_A)^2 \quad (\text{equação 14})$$

Neste estudo foi feita uma análise da ordem do fenômeno de adsorção do sorvato no sorvente, tomando como base e referência a análise de resultados pelo método integral para reações químicas. A ordem do fenômeno de adsorção foi determinada com relação à concentração de mercúrio, presente na solução remanescente.

3.7.6.4. MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

A primeira equação de taxa estabelecida para um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, também chamado de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e é baseada na capacidade de adsorção do sólido (AKSU, 2000; AZIZIAN, 2004; HO, 1999-c).

O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SHAWABKEH, 2003). A equação 18 abaixo, também conhecida como equação de Lagergren, é obtida através do desenvolvimento da equação diferencial 7, e é a mais utilizada em processos de adsorção.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{equação 15})$$

Na equação q_e (mol.g^{-1}) é a concentração da fase sólida no equilíbrio, q_t (mol.g^{-1}) é a concentração da fase sólida em um determinado tempo, t (min) é o tempo e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Se os

dados se ajustam a este modelo, um gráfico $\ln (q_e - q_t)$ versus t deve fornecer uma reta com coeficiente angular $-k_1$ e coeficiente linear $\ln q_e$. O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para este modelo é calculado através da equação 19.

$$t \frac{1}{2} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad (\text{equação 16})$$

Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato. Geralmente é aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2000; HO, 1999-c). Ao fazer uso da equação de Lagergren há de se considerar também que em muitas vezes q_e é desconhecido, pois o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou por método de tentativa e erro (AKSU, 2000; HO, 1999-c; ÖZACAR, 2003).

3.7.6.5. MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AKSU, 2000; JUANG, 2002). É descrito através do ajuste dos dados experimentais de acordo com a equação 17, obtida a partir do desenvolvimento da equação diferencial 8. A equação 18 permite o cálculo da taxa inicial de adsorção.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{equação 17})$$

$$h_i = k_2 q_e^2 \quad (\text{equação 18})$$

Nas equações 17 e 18, k_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem. Na equação 18, h_i ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é denominada de velocidade inicial de adsorção (HO, 1999-a; ÖZACAR, 2004-b). Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico (t/q) versus t , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ($1/k_2q_e$) e coeficiente angular ($1/q_e$). O valor da constante (k_2) é obtido através do coeficiente linear da reta (FU, 2002; NAMASIVAYAM, 2002; ÖZACAR, 2003). O tempo de meia vida ($t_1/2$) para este modelo é calculado através da equação 19.

$$\frac{t_1}{2} = \frac{1}{q_e k_2} \quad (\text{equação 19})$$