

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO

Para a quantificação dos íons metálicos em solução aquosa após a separação da biomassa carregada, empregou-se o método de Espectrometria de Absorção Atômica Zeeman – Lumex 915+.

A linha analítica mais sensível para o mercúrio é de 282,003 nm ,curva de calibração $R^2 = 0,9965$, empregando uma flama de ar/acetileno.

5.2. POTENCIAL ZETA

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

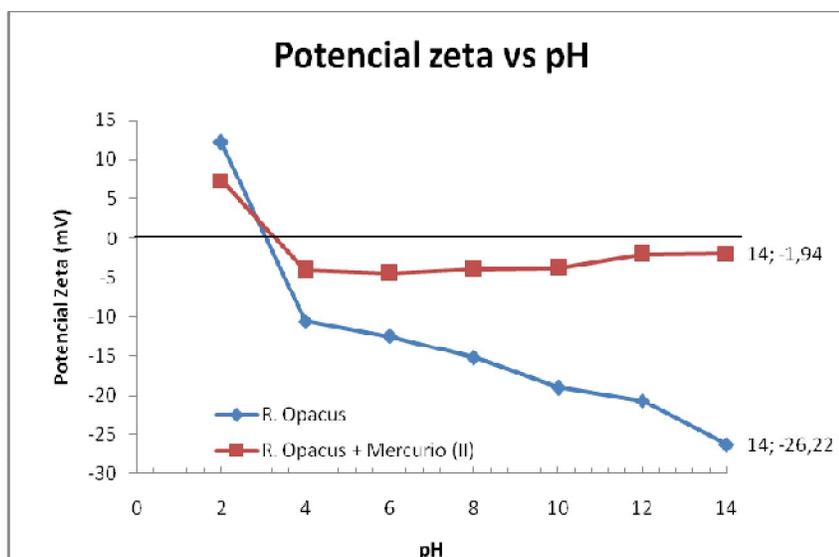


Figura 18. Potencial Zeta do *Rhodococcus opacus* após interação com o mercúrio numa concentração de 10 mg.L^{-1} ; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de NaCl.

A Figura acima mostra as curvas de potencial zeta em função do pH para o *Rhodococcus opacus* antes e após a bioadsorção de mercúrio para a faixa de pH entre 2,0 a 14. Estes resultados mostram que o ponto isoelétrico (PIE) do *Rhodococcus opacus* é ao redor pH 3,0. Por outro lado, pode-se observar que a bioadsorção de mercúrio modificou o perfil das curvas de potencial zeta, indicando que os íons metálicos foram sorvidos nos sítios ativos na superfície do *Rhodococcus opacus*.

Este resultado está de acordo com dados reportados na literatura, onde a maioria dos microrganismos apresentam o ponto isoelétrico (PIE) em meio ácido, devido ao grande número de grupos aniônicos, principalmente as carboxilas e polissacarídeos, em detrimento aos catiônicos representados pela presença de nitrogênio nas proteínas e aminas. (Matis & Zouboulis et al., 1994; Mesquita et al., 2001, Mozes et al., 1989, Raichur et al., 2003)

5.3. MICROSCOPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

Uma análise realizada por microscopia eletrônica de varredura com as células de *Rhodococcus opacus* antes e após sorção de mercúrio. Nas figuras 19 e 20 são observadas as células antes do contato com o mercúrio e as figuras

21 e 22 são observadas as células após o contato com o mercúrio, onde nos permite confirmar a presença do metal no bioissorvente.

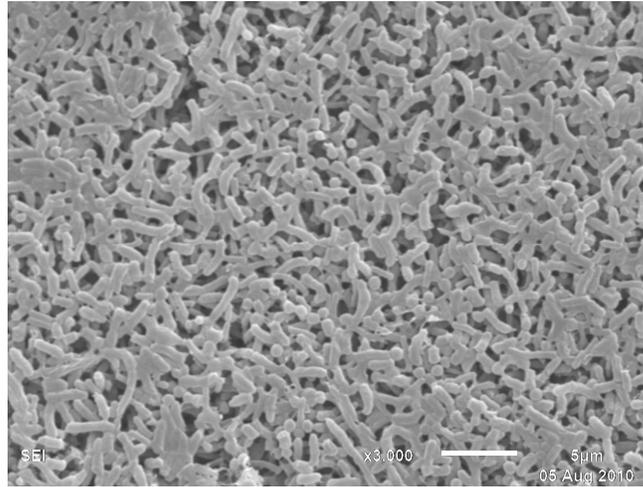


Figura 19. Micrografia da biomassa *Rhodococcus opacus* antes da bioissorção, aumento de 3000 vezes.

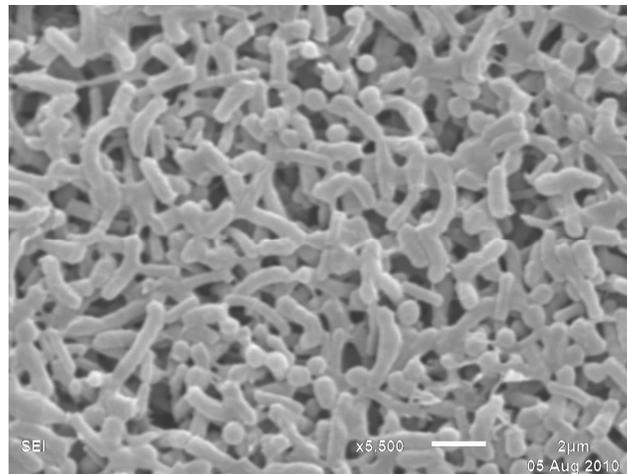


Figura 20. Micrografia da biomassa *Rhodococcus opacus* antes da bioissorção, aumento de 5500 vezes.

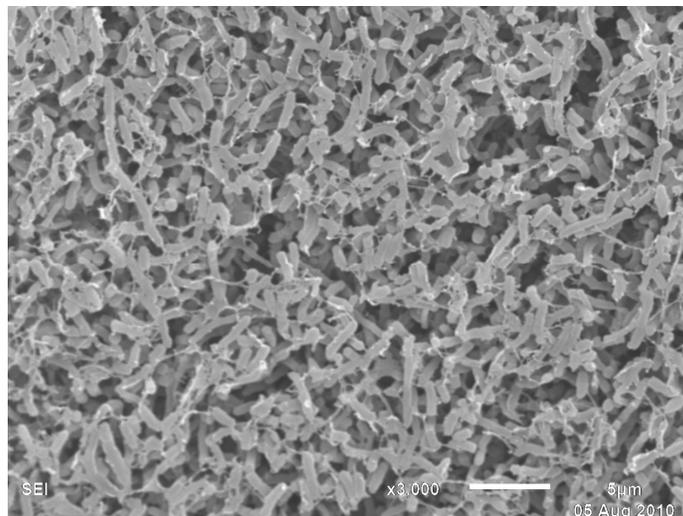


Figura 21. Micrografia da biomassa *Rhodococcus opacus* depois da bio sorção, aumento de 3000 vezes.

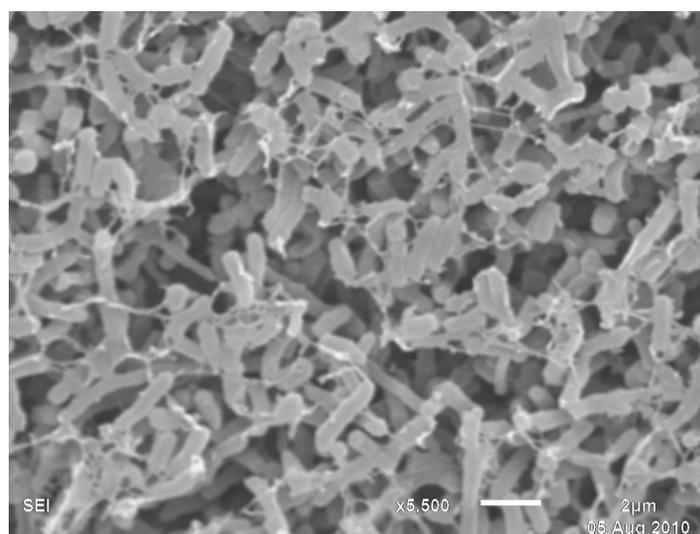


Figura 22. Micrografia da biomassa *Rhodococcus opacus* depois da bio sorção, aumento de 5500 vezes.

As micrografias obtidas revelam uma alteração no aspecto das células que se mostram mais aglomeradas nas micrografias 21 e 22 em comparação com a micrografia apresentada nas figuras 19 e 20, que revela a estrutura do microrganismo antes de ser submetido ao processo de bio sorção. Esta mudança está relacionada com a presença do íon metálico Hg (II) na superfície das células bacterianas resultante da bio sorção do mercúrio.

Resultados anteriores mostram que a morfologia da célula bacteriana obtidas neste trabalho, é semelhante a outras pesquisas feitas com a mesma biomassa, mais que possamos afirmar com convicção que os íons metálicos se aderiram as células bacterianas será preciso fazer resultados de EDS. No entanto, nas análises de EDS, podemos observar se há bandas representativas dos íons de Hg, comprovando assim sua presença nas células bacteriana após o processo de biossorção.

5.4. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

Como mencionado anteriormente a biossorção é um processo onde certos tipos de biomassas em nosso caso inativas podem ligar e concentrar metais pesados de soluções aquosas. Em contraste à natureza passiva da biossorção, a bioacumulação ocorre em células vivas e metabolicamente condutoras. 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 mercúrio em soluções aquosas. O processo de biossorção foi investigado em testes em batelada.

5.4.1. INFLUÊNCIA DO pH

O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a sorção de metais pesados. Segundo Kuyucak e Volesky (1988) 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 biossorção de mercúrio podem danificar também a estrutura do material do 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 de pH viável para o estudo da biossorção. Como a adsorção

não depende somente da atração do sorbato pela superfície do sólido. 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 os experimentos de sorção, pois a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil.

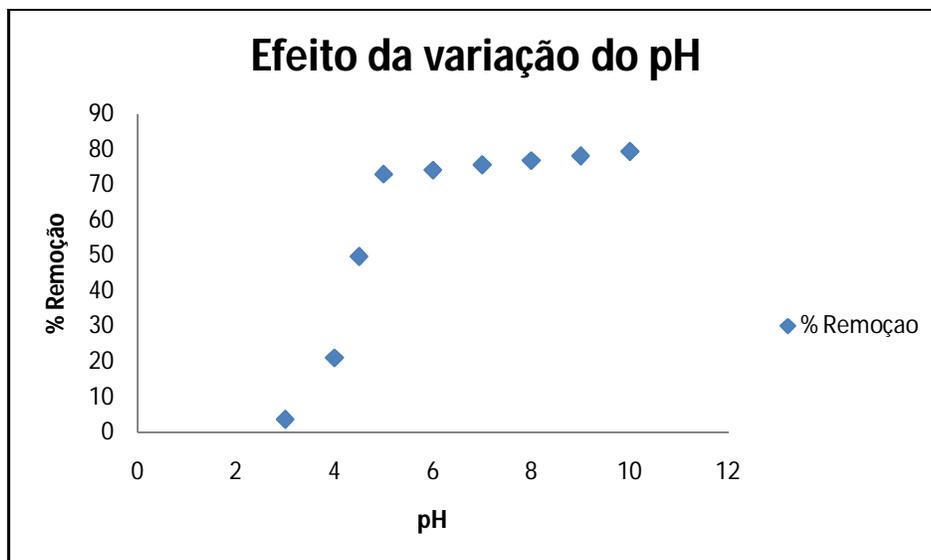


Figura 23. Efeito da variação do pH na biossorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; Concentração da biomassa 3g L⁻¹; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Observa-se que na Tabela 16 abaixo, na medida em que se aumenta o valor do pH a remoção do mercúrio cresce até atingir 79,2 % para um valor de pH igual a 10. Para valores de pH ácidos, entre 3 e 4, observou-se percentagens de remoção do metal foi de 6,2 % para pH 3 e 11,2 % para pH 4.

Tabela 16. Efeito da variação do pH na biossorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; Concentração da biomassa 3g L⁻¹; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Ensaio de pH				
Ensaio	Concentração Inicial	Concentração Final	Remoção	pH Inicial
1	50 ppm	46,9 ppm	6,2 %	3
2	50 ppm	44,4 ppm	11,2 %	4
3	50 ppm	13,7 ppm	72,6 %	5
4	50 ppm	12,77 ppm	74,46 %	6
5	50 ppm	12,24 ppm	75,52 %	7
6	50 ppm	11,9 ppm	76,2 %	8
7	50 ppm	10,86 ppm	78,28 %	9
8	50 ppm	10,34 ppm	79,2 %	10

Estes resultados e a figura 24 abaixo do diagrama de especiação de mercúrio levam a considerar que a faixa de pH apropriada para realizar o processo de sorção de mercúrio sem que aja um efeito significativo da precipitação, mediante *Rhodococcus opacus* encontra-se entre o pH 5,0.

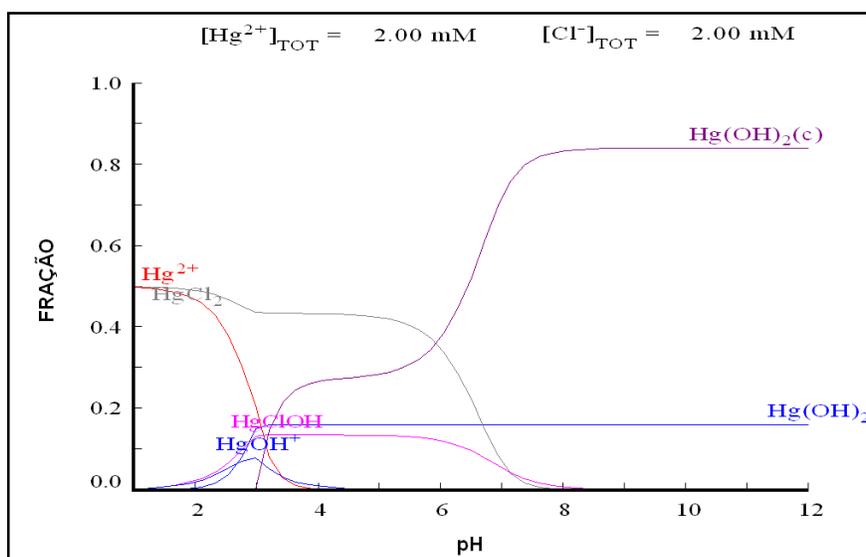


Figura 24. Diagrama de especiação de Mercúrio

5.4.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BIOSSORVENTE

O efeito da concentração de bioissorvente na taxa inicial de captação do íon metálico é mostrada na Figura 25 abaixo. A concentração bacteriana foi variada em 0,5; 1; 2; 3; 4; g.L⁻¹ com o intuito de determinar o efeito da concentração do microorganismo na taxa inicial de sorção.

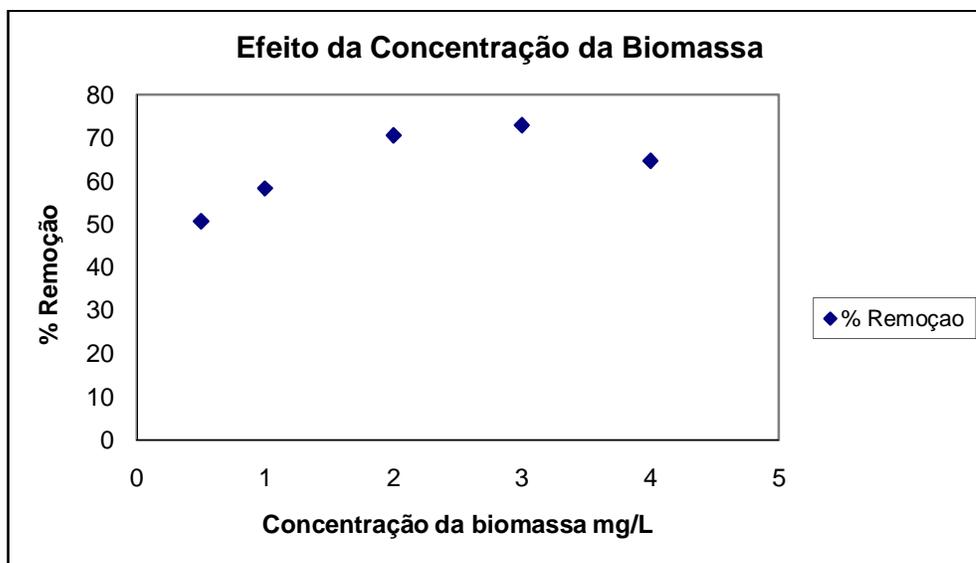


Figura 25. Efeito da Concentração de Biomassa na bioissorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; pH:5,0; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Foi observado que o efeito da concentração de biomassa na bioissorção de Hg que conforme aumentava a quantidade da biomassa, a remoção foi aumentada. Com a concentração de biomassa de 3g.L⁻¹ foi atingida a maior percentagem de remoção para o mercúrio, esta observação pode ser atribuída ao incremento da área superficial de adsorção e a disponibilidade de sítios livres de adsorção. Por outro lado para maiores concentrações de biomassa a percentagem de remoção é diminuída como podemos ver na tabela 17 abaixo, isto pode ser explicado pela formação de agregados durante a bioissorção, o qual é produzido para altas concentrações de biomassa causando uma diminuição da área efetiva de adsorção como é descrito por Ekmekyapar et al, 2006.

Tabela 17. Efeito da Concentração de Biomassa na bioissorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; pH:5,0; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Ensaio de Concentração da Biomassa				
Ensaio	Concentração Inicial	Concentração Final	Remoção	Conc. Biomassa
1	50 ppm	24,5 ppm	51 %	0,5 mg / L
2	50 ppm	21,41 ppm	57,18 %	1 mg / L
3	50 ppm	14,63 ppm	70,74 %	2 mg / L
4	50 ppm	13,7 ppm	72,6 %	3 mg / L
5	50 ppm	17,59 ppm	64,82 %	4 mg / L

5.4.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ÍON METÁLICO

Foram realizados experimentos onde a capacidade de remoção do bioissorvente foi observada em diferentes concentrações iniciais de mercúrio. As concentrações iniciais testadas se situaram na faixa de 5 a 150 ppm de cloreto de mercúrio. O tempo de contato foi de 3 horas e o pH da solução foi ajustado em 5. Os resultados obtidos para a remoção de mercúrio estão apresentadas na figura 26 abaixo.

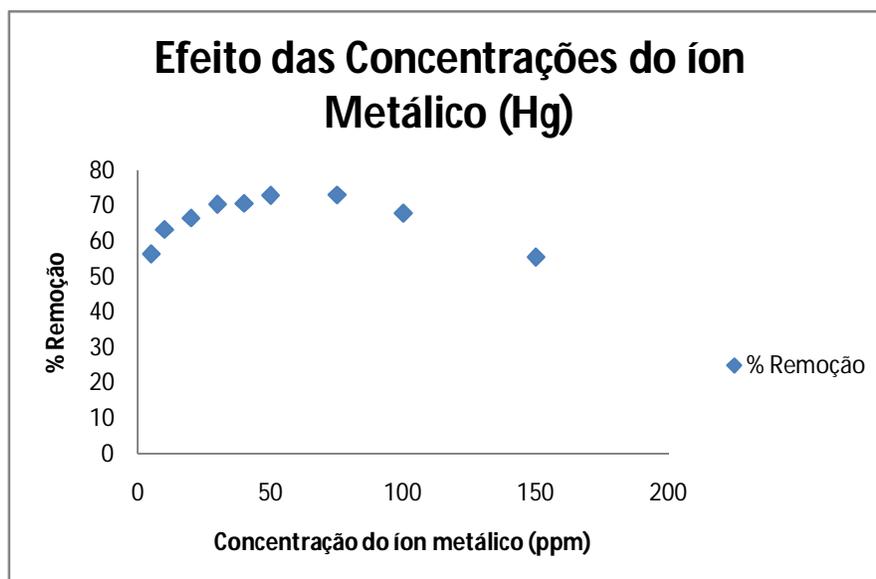


Figura 26. Efeito da Concentração do íon metálico na bioissorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; pH:5,0; Concentração da Biomassa 3 g L⁻¹ ; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Observa -se na tabela 18 abaixo, em concentrações de até 75 ppm, a eficiência na remoção se situa em torno de 73,13%, enquanto que em concentrações superiores 100 ppm a eficiência na remoção sofre uma queda, chegando a 55,57% com concentração inicial de 150 ppm de mercúrio.

Tabela 18. Efeito da Concentração do íon metálico na bioissorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; pH:5,0; Concentração da Biomassa 3 g L⁻¹; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Ensaio de Concentração do Íon Metálico			
Ensaio	Concentração Inicial	Concentração Final	Remoção
1	5 ppm	2,2 ppm	56 %
2	10 ppm	3,56 ppm	64,4 %
3	20 ppm	6,78 ppm	66,1 %
4	30 ppm	8,7 ppm	71 %
5	40 ppm	11,88 ppm	70,3 %
6	50 ppm	13,7 ppm	72,6 %
7	75 ppm	20,15 ppm	73,13 %
8	100 ppm	32,005 ppm	67,99 %
9	150 ppm	66,6 ppm	55,57 %

Como pode ser observado, a eficiência da bioissorção da *Rhodococcus opacus* diminui quando a concentração chega a 100ppm caindo para 67,99%.

A concentração inicial da solução fornece informações que se utilizaram para o processo de bioissorção em escala piloto. Como pode observar -se na Tabela 18 a capacidade de remoção da biomassa se incrementa até um certo ponto com o incremento da concentração inicial de mercúrio, isto é devido a que em baixas concentrações iniciais das espécies metálicas presentes na solução, a proporção entre a quantidade de sítios ativos na biomassa e os íons é elevada. Quando a concentração inicial de íons aumenta para 100 ppm, os sítios ativos na superfície são saturados rapidamente, portanto, a eficiência na remoção diminui (CHANDRA, 2009).

5.4.4. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO E TEMPO DE EQUILÍBRIO

Os ensaios de cinética de biossorção foram realizados para avaliar os mecanismos de adsorção como o processo controlador da taxa, seja como de massa e processos de reação química. Mais do que isso, informação da cinética de captação do metal é precisa para escolher as condições ótimas de um processo de remoção. O estudo cinético do mercúrio foi realizado por retirar amostras de uma solução a uma concentração fixa do íon metálico e do biossorvente a diferentes intervalos de tempo. Na figura abaixo podemos observar os resultados obtidos para remoção de mercúrio.

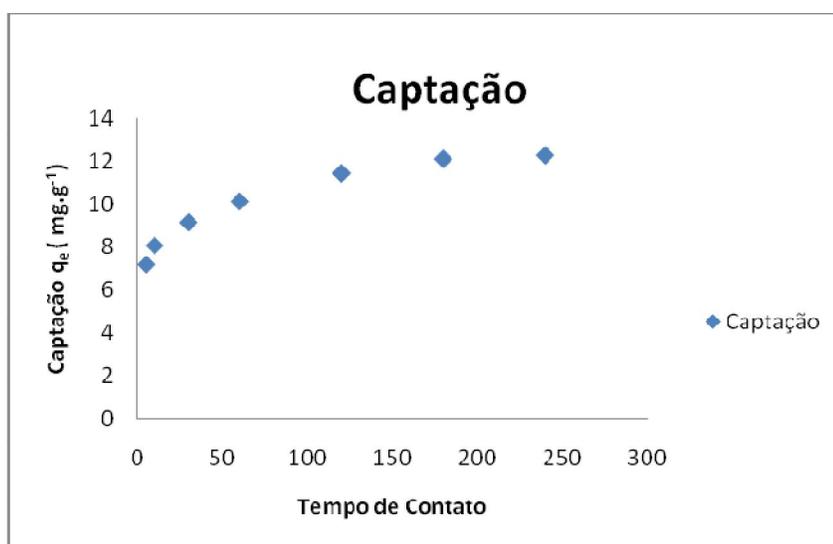


Figura 27 . Variação da capacidade de biossorção do mercúrio em função do tempo de contato.

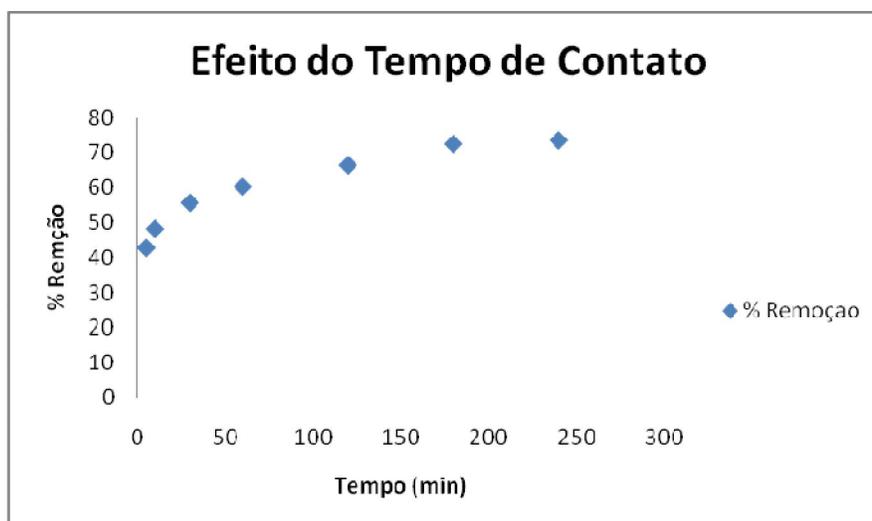


Figura 28. Efeito do tempo de contato na biossorção de Hg

Observa-se que o equilíbrio foi atingido aos 60 minutos. As condições experimentais foram pré estabelecidas em materiais e métodos. Então de forma a investigar os mecanismos de sorção e a taxa na qual os íons metálicos são removidos da solução, os seguintes modelos cinéticos foram empregados para testar os dados experimentais.

5.4.4.1. TESTE PARA ORDEM ZERO

Para os testes de velocidade do fenômeno de adsorção do sorvato no sorvente como sendo de ordem zero, foi utilizada a seguinte equação abaixo:

$$\text{---} \quad (\text{equação 20})$$

A representação gráfica da Equação acima é apresentada, podemos observar que não se consegue um bom ajuste linear ($R^2 = 0,520$), sendo, portanto, a ordem rejeitada.

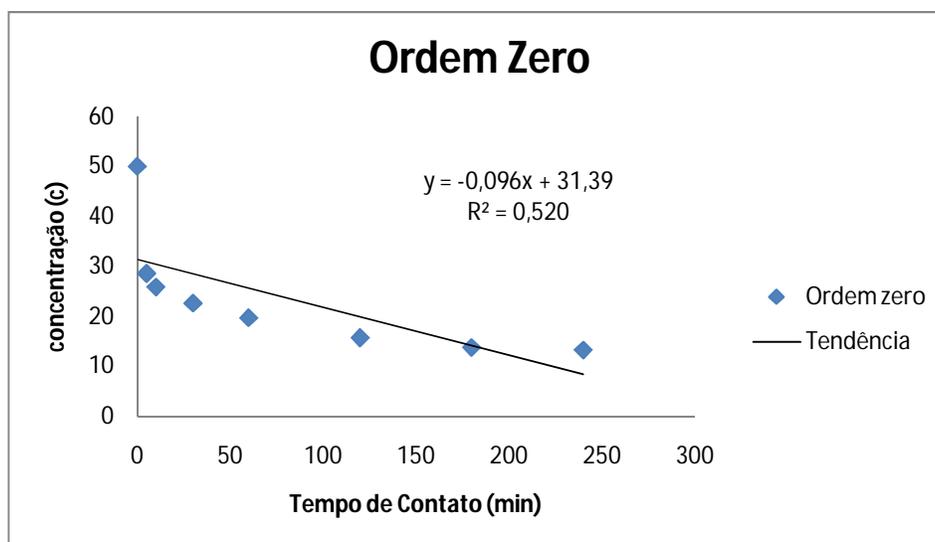


Figura 29. Representação gráfica para teste de ordem zero para o processo de bioissorção de Hg empregando biomassa *Rhodococcus opacus*.

5.4.4.2. TESTE PARA PRIMEIRA ORDEM

O teste para velocidade do processo de bioissorção de primeira ordem foi feito mediante a relação dos termos da Equação abaixo no digrama apresentado na Figura abaixo.

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (\text{equação 21})$$

Na Figura 30 abaixo apresenta-se um ajuste linear ($R^2=0,721$) o qual ainda não representa um valor aceitável, portanto esta ordem não representa a cinética do processo.

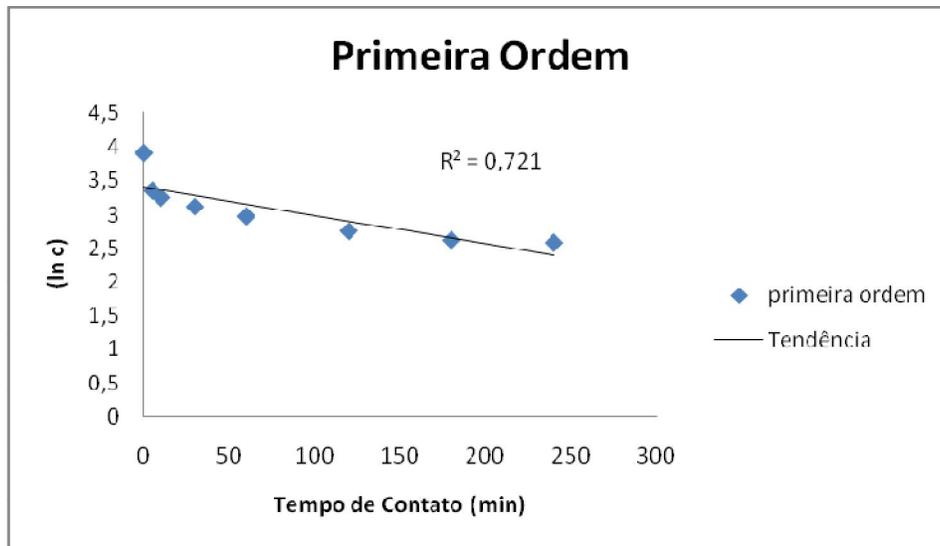


Figura 30. Representação gráfica para teste de primeira ordem para o processo de biossorção Hg empregando a biomassa de *Rhodococcus opacus*.

5.4.4.3. TESTE PARA SEGUNDA ORDEM

Para testar se a velocidade do processo é de segunda ordem forma relacionados em um diagrama os dois termos da Equação 22 abaixo obtendo-se a Figura 31 abaixo.

— (equação 22)

Na Figura 31 abaixo é mostrado que o ajuste linear ($R^2=0,877$) neste gráfico é maior que os obtidos com os testes anteriores, mas ainda o valor do R^2 não chega a valores aceitáveis para sugerir que o processo seja de segunda ordem.

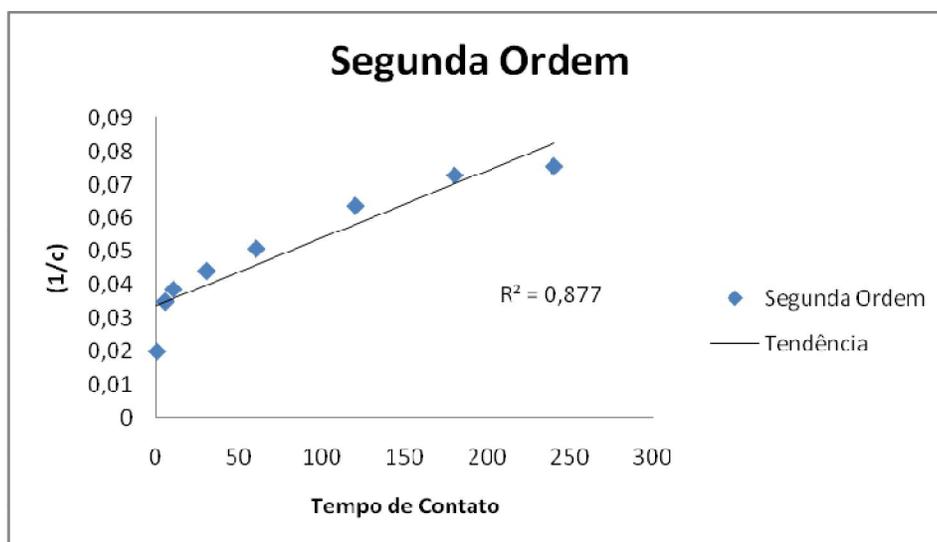


Figura 31. Representação gráfica para teste de segunda ordem para o processo de bioadsorção de Hg empregando a biomassa *Rhodococcus opacus*.

Muitos modelos matemáticos variando o grau de complexidade têm sido desenvolvidos para descrever a cinética da bioadsorção de um metal. De acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem propostos por Langergren e de pseudo-segunda ordem proposto por Ho, várias reações baseadas em modelos de difusão foram testadas LOUKIDOU. O modelo cinético selecionado é aquele que se ajuste melhor aos dados experimentais.

5.4.4.4. TESTE PARA PSEUDO PRIMEIRA-ORDEM

Para analisar a cinética da bioadsorção do mercúrio segundo o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de Langergren foi testado. A Figura 32 abaixo apresenta a linearização deste modelo segundo a Equação 23 abaixo.

(equação 23)

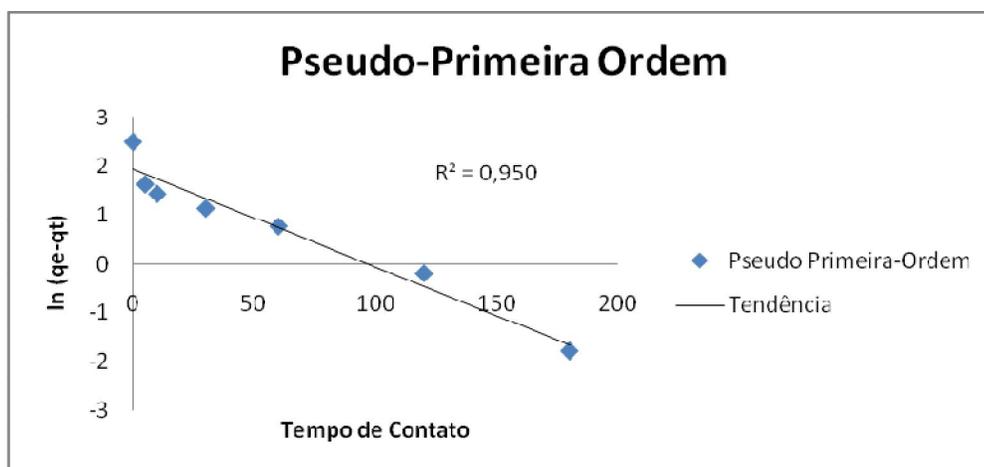


Figura 32. Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo-primeira ordem) para o processo de bio-sorção de Hg empregando a biomassa *Rhodococcus opacus*.

Na Figura 32 acima podemos observar que o ajuste linear ($R^2 = 0,950$) apresenta um coeficiente de correlação aceitável, mesmo que os resultados experimentais desviem-se ligeiramente dos dados teóricos preditos pelo modelo.

Tabela 19. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem linearizado.

Sistema	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_1 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
Mercúrio	0,166	0,0030	0,950

Resultados similares têm sido reportados por outros pesquisadores, para sorção de diversos metais em sorventes naturais (Belenia, 2007, Ho et al., 2004). Segundo Javier (2008), este modelo cinético representa satisfatoriamente o processo depois dos 30 primeiros minutos onde a maioria do metal foi absorvido pelo bio-sorvente (Akzu, 2001).

5.4.4.5. TESTE PARA PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudo-segunda ordem foi avaliado para o processo de bio-sorção utilizando a Equação abaixo, os termos t/qt e q são relacionados num gráfico, e são apresentados na figura 33 abaixo.

(equação 24)

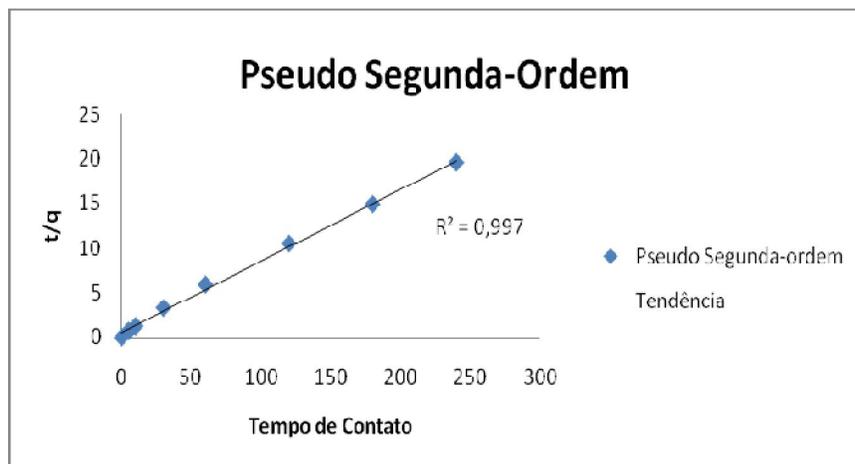


Figura 33. Representação gráfica do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de bioissorção de Hg empregando a biomassa *Rhodococcus opacus*.

Como pode ser observado na Figura acima, o modelo de pseudo-segunda ordem testado fornece uma descrição apropriada dos dados experimentais através do tempo, já que o coeficiente de correlação que representa o quanto os dados experimentais se ajustam ao modelo, apresenta um valor de $R^2 = 0,997$.

Os coeficientes de correlação linear obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem foi menor em comparação com o obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem, e o valor teórico encontrado de q pelo modelo de pseudo-primeira ordem não apresenta correlação com o valor de q obtido experimentalmente, portanto, o processo de bioissorção não corresponde ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Com o modelo de pseudo-segunda ordem, o coeficiente de correlação obtido com o ajuste linear ($R^2 = 0,997$) foi maior que o obtido pelo modelo de pseudo-primeira ordem

Na tabela apresentam-se os valores obtidos dos parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado.

Tabela 20. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem linearizado.

Sistema	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
Mercúrio	12,1	0,7521	0,997

Os gráficos refletem a congruência entre os dados experimentais e o modelo de pseudo-segunda ordem, este modelo também é baseado na capacidade do sólido, ao contrário do modelo anterior, este não precisa extrapolar os dados para obter a capacidade de adsorção no equilíbrio, pois o modelo de pseudo-segunda ordem o prediz.

Segundo este modelo, pode se afirmar que a adsorção do metal é a etapa controladora no processo de sorção de mercúrio (Loukidou et al.,2004; Mameri et al.,1998; Akzu, 2001).

5.4.5. ISOTERMAS DE BIOSORÇÃO

O estudo de equilíbrio é importante visto que estabelece dados importantes para desenvolver equações de projeto (Ramírez, 2005). Mediante a construção das isotermas de captação 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 modelos empregados para a análise do equilíbrio foram os de Langmuir, Freundlich, Tempkin. Estes modelos estabelecem que as uniões dos íons na superfície podem acontecer primeiramente por forças físicas, eletrostáticas ou forças de London-van der Waals (Davis et al., 2003).

5.4.5.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

No modelo proposto por Langmuir prevalece uma suposição importante, onde todos os sítios na superfície do sorvente possuem igual afinidade pelo sorvato. Além disso, o modelo considera sorção em monocamada (Davis et al., 2003).

Os principais parâmetros q_{max} qual indica a captação máxima de íons metálicos na completa saturação da superfície expresso em miligramas de metal por grama de sorvente (mg/g) e “b” é a constante relacionada com a energia de adsorção/dessorção em L/mg metal, (Volesky, 1990).

O ploteo da isoterma de Langmuir não linearizada para os dados experimentais do mercúrio são apresentados na figura 34 abaixo.

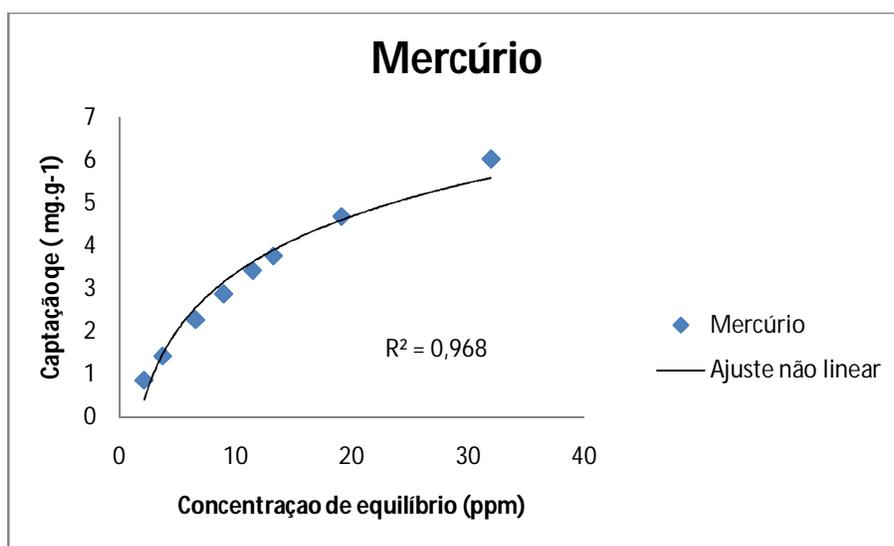


Figura 34. Isoterma de Langmuir para mercúrio na forma não linearizada

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{equação 25})$$

Pelo ploteo de (C_e/q_e) em função de C_e , q_{max} e b serão determinados se uma linha reta é obtida. O ploteo da isoterma linearizada de Langmuir para os dados experimentais do mercúrio será apresentado na figura 35 abaixo.

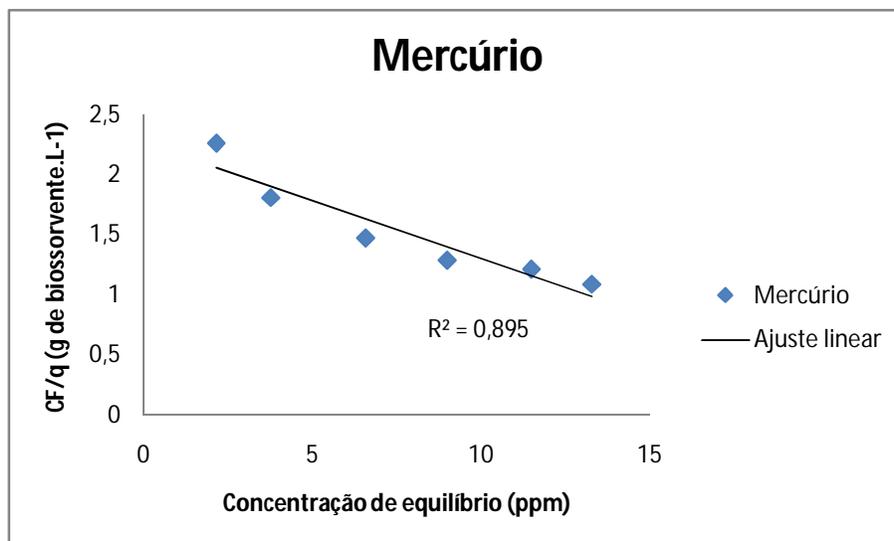


Figura 35. Isoterma de langmuir para mercúrio na forma linearizada.

Na tabela 21 abaixo apresentam-se os valores das constantes do modelo de Langmuir.

Tabela 21. Constantes de adsorção de Langmuir para o mercúrio a 25 °C.

Constantes de adsorção			
Isoterma de Langmuir	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R ²
Ajuste linear	10,52	0,042	0,895
Ajuste não linear	0,526	0,090	0,968

O valor da capacidade máxima de captação do mercúrio (q_{\max} é igual a 12,1 mg.g⁻¹) encontrada neste trabalho foi significativamente maior dos que foram encontrados nos poucos trabalho de bioadsorção de mercúrio na literatura.

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

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (\text{equação 26})$$

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

Tabela 22. Valores do parâmetro de equilíbrio R_L .

Valores de R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irrevesível

Os valores de R_L do mercúrio para o *Rhodococcus opacus*, foram calculados da equação, a uma temperatura de 25°C e serão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 23. Valores de R_L para para a biossorção de mercúrio para o *Rhodococcus opacus*.

Temp. (°C)	Concentração inicial							
	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
25	0,19	0,095	0,047	0,031	0,023	0,019	0,012	0,009

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

5.4.5.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Assume que os sítios que possuem sítios de ligação com maior afinidade são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com um incremento do nível de ocupação dos sítios. (Davis et al., 2003).

Onde a constante K , proporciona uma medida da capacidade do biossorvente e o expoente $1/n$ dá uma idéia da intensidade da biossorção. O plot de a isoterma de Freundlich não linearizada para os dados experimentais de mercúrio são apresentadas na figura 36 abaixo.

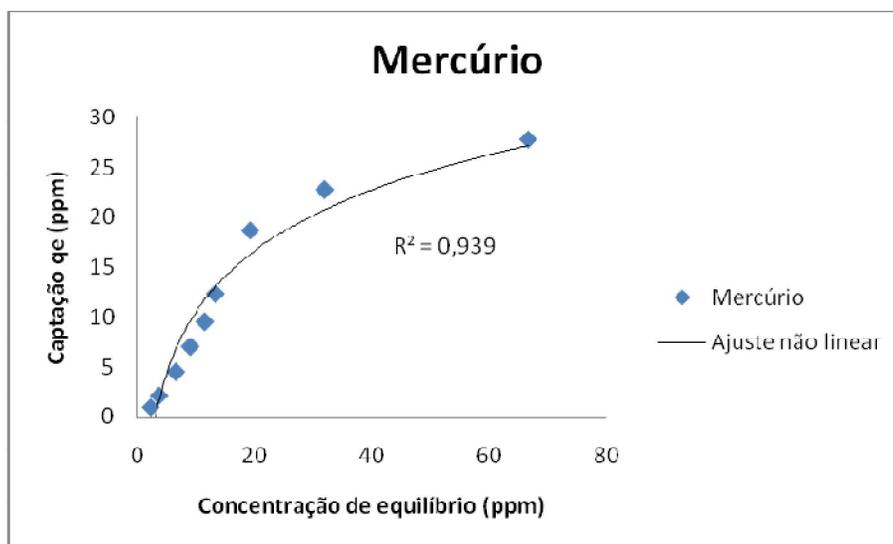


Figura 36. Isoterma de Freundlich para mercúrio na forma não linearizada.

— (equação 27)

Pelo plot de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, K_F e n serão determinados do intercepto e da pendente se uma linha reta é obtida. A figura 37 abaixo mostra a isoterma de Freundlich linearizada para o mercúrio.

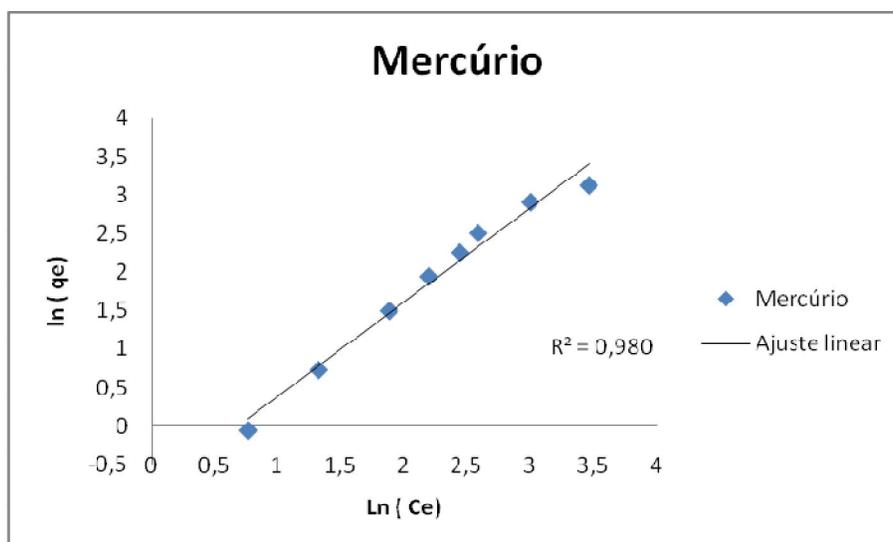


Figura 37. Isoterma de Freundlich para mercúrio na forma linearizada.

Na tabela 24 abaixo apresentam-se os valores das constantes do modelo de Freundlich.

Tabela 24. Constantes de adsorção de Freundlich para o mercúrio a 25 °C

Constantes de adsorção			
Isoterma de Freundlich	$K_F (L \cdot g^{-1})$	n	R^2
Ajuste linear	0,42	0,81	0,980
Ajuste não linear	0,0008	0,11	0,939

O expoente “n” foi maior do que a unidade o que quer dizer que o *Rhodococcus opacus* apresenta uma afinidade pelo mercúrio conseguindo um processo de biossorção favorável. Segundo o R^2 a biossorção do mercúrio sobre *Rhodococcus opacus* justifica-se melhor ao modelo de Freundlich.

5.4.5.3. ISOTERMA DE TEMKIN

Assume que a queda no calor de adsorção é linear e não logarítmica como implicado na isoterma de Freundlich. A figura abaixo apresenta a aplicação da isoterma de Temkin aos dados experimentais de mercúrio.

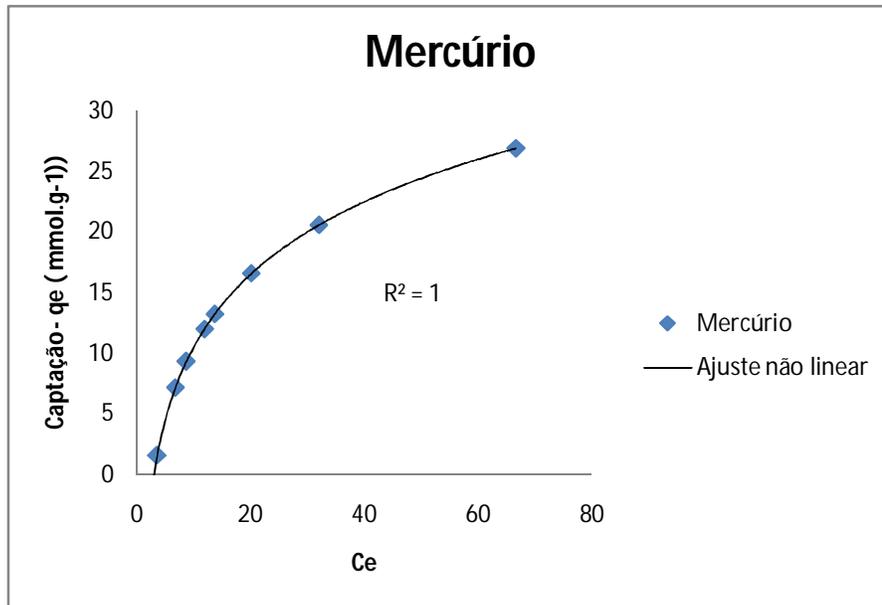


Figura 38. Isoterma não linearizada de Temkin para o mercúrio.

A equação abaixo expressa a isoterma de Temkin na forma linearizada, o ploteo dos dados experimentais apresentado na figura abaixo.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{equação 28})$$

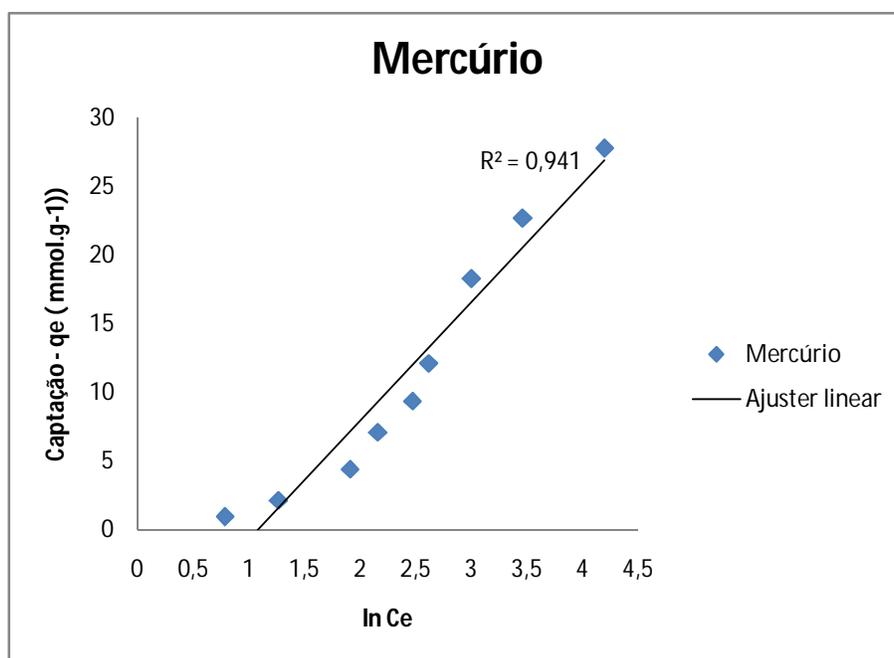


Figura 39. Isoterma de temkin para mercúrio na forma linearizada

Na tabela 21 apresentam-se os valores das constantes do modelo de Temkin assim como o R^2 para o mercúrio.

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

Constantes de adsorção			
Isoterma de Freundlich	b	A (L.mol ⁻¹)	R ²
Ajuste linear	286,9	0,3378	0,941
Ajuste não linear	286,9	0,3378	1

Segundo a literatura (Lee et al, 1999; Lee et al, 2007; Ozdemir et al, 2004) a bioadsorção de mercúrio em algumas biomassas, o modelo que melhor descreve a bioadsorção será o modelo de Freundlich; no entanto os dados experimentais do mercúrio ajustam-se a este modelo. Isso nos sugere que na bioadsorção teremos a presença de interações adsorvato - adsorvato.

5.4.6. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura tem dois efeitos principais no processo de bioadsorção. Quando aumenta a temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas de adsorvato (íons metálicos) através da camada limite externa para dentro dos

poros. Isto é o resultado de diminuir a viscosidade da solução. Mais do que isso a variação na temperatura modificara a capacidade de equilíbrio do bioissorvente para um adsorvato (íon metálico, mercúrio) em particular.

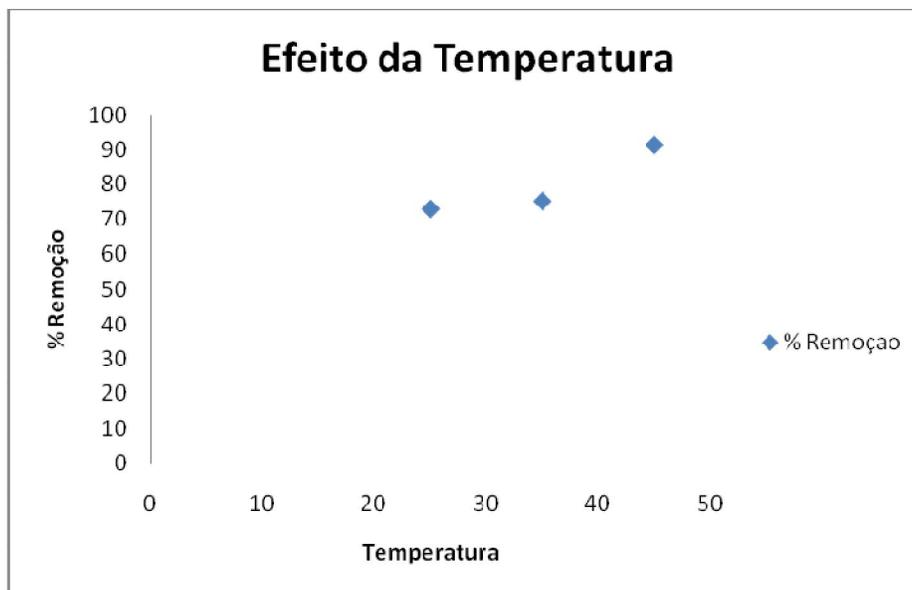


Figura 40. Efeito da Temperatura na bioissorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; pH:5,0; Concentração da Biomassa 3 g L⁻¹ ; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; velocidade de agitação: 150 rpm).

Na tabela 26 abaixo observa-se que a quantidade de mercúrio removido pelo *Rhodococcus opacus* aumenta, com um incremento da temperatura apresenta uma leve variação, a 25°C a remoção de mercúrio é de 73,01%, a uma temperatura de 35°C a remoção de mercúrio é de 75,2%, e a uma temperatura de 45°C a remoção de mercúrio é de aproximadamente 91,4%.

Tabela 26. Efeito da temperatura na bioissorção de Hg. (Tempo de contato de 180 minutos; pH:5,0; Concentração da Biomassa 3 g L⁻¹ ; velocidade de agitação: 150 rpm).

Ensaio de Temperatura				
Ensaio	Concentração Inicial	Concentração Final	Remoção	Temperatura
1	50 ppm	13,49 ppm	73,01 %	25 °C
2	50 ppm	12,4 ppm	75,2 %	35 °C
3	50 ppm	4,3 ppm	91,4 %	45 °C

5.4.7. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

Os testes de adsorção foram desenvolvidos baseados nos testes em equilíbrio. Biomassa na concentração de 3g.L^{-1} foi colocada em contato em uma solução carregada com mercúrio na concentração de 50 ppm. A biomassa foi mantida em contato com a solução metálica por diferentes períodos de tempo (5, 10, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos) incluindo tempo zero.

O efeito do tempo de contato na bioadsorção de Mercúrio (Hg) por *Rhodococcus opacus* é mostrado na figura 41, sendo observado que a quantidade de remoção de mercúrio, pela *Rhodococcus opacus* foi crescente conforme o tempo de contato era variado. Os resultados mostram uma rápida remoção para o mercúrio já nos primeiros 5 minutos, onde consideramos uma boa taxa de remoção para tão pouco tempo de contato. A máxima remoção dos íons foi atingida em 240 minutos de contato com uma taxa de 73,6 % que foram captados pela biomassa e após este tempo o processo de bioadsorção atingiu o seu equilíbrio, não apresentando variação significativa da quantidade de íons metálicos adsorvidos com o incremento do tempo de contato.

Tabela 27. Efeito do tempo de contato na bioadsorção do íon Hg por *Rhodococcus opacus*. (concentração de biomassa: 3g.L^{-1} ; pH:5,0; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).

Ensaio de Tempo de Contato		
Concentração Final	Remoção	T. de Contato
28,56 ppm	42,88 %	5 min
25,82 ppm	48,36 %	10 min
22,58 ppm	54,84 %	30 min
19,64 ppm	60,72 %	60 min
15,67 ppm	68,66 %	120 min
13,7 ppm	72,6 %	180 min
13,2 ppm	73,6 %	240 min

A Figura 41 abaixo mostra que a taxa de remoção dos íons metálicos foi muito rápida. Estes resultados mostram que a reação química da ligação dos íons metálicos à biomassa é um fenômeno muito rápido. A rápida sorção

observada com a biomassa *Rhodococcus opacus* representa um aspecto vantajoso no desenho dos sistemas de tratamento de água. Dos resultados obtidos foi escolhido como o tempo de contato ideal o de 180 minutos para a sorção das espécies, pois não obtemos uma variável notável no aumento da sorção em função de 240 minutos.

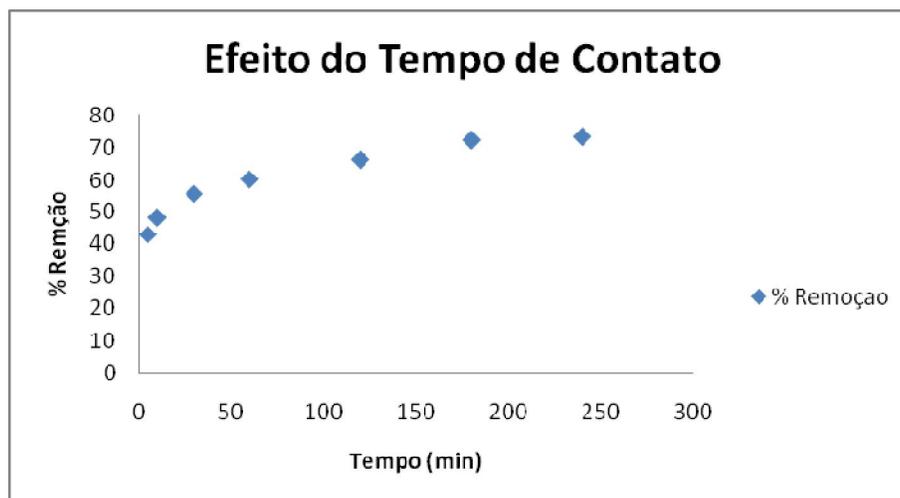


Figura 41. Efeito do tempo de contato na biossorção do íon Hg por *Rhodococcus opacus*. (concentração de biomassa: 3g.L^{-1} ; pH:5,0; Concentração inicial do íon metálico de 50 ppm; temperatura de 25 °C; velocidade de agitação: 150 rpm).