

3

Revisão Bibliográfica

O objetivo principal deste capítulo é fornecer uma fundamentação teórica sobre todos os assuntos que foram abordados durante esta pesquisa, com o foco nas possíveis interações do metal em questão, seus problemas ambientais e a necessidade de atender os padrões estabelecidos pelos órgãos de controle, que no Brasil têm sua representação na resolução CONAMA 357/2005. Esta resolução divide por classes o conjunto de condições e padrões de qualidade de água necessários ao atendimento dos usos preponderantes atuais ou futuros. A resolução 357/2005 e a resolução 397/2008, que se referem os padrões de descarte de efluentes citados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resoluções Normativas CONAMA 357/05 e 397/08.

Elemento	Resolução Conama			Descarte (mg/L)
	357/05	357/05	397/08	
	Classe I (mg/L)	Classe II (mg/L)	Classe III (mg/L)	
Co	0,050	0,050	0,200	
Cu	0,009	0,009	0,013	1,000

Fonte: Resolução conama 357/2005 e 397/2008.

3.1.

Cobre

O elemento cobre, representado pelo símbolo é Cu apresenta estado de oxidação 1^+ , 2^+ e 3^+ , encontrando-se sob a forma de Cu^{2+} em solução aquosa. O íon monovalente Cu^+ sofre desprotonação em água e, em consequência disto, se encontra presente somente em compostos sólidos insolúveis ou em complexos. (Lee *et. al.*, 1999)

Na tabela 2 são apresentadas as principais propriedades físicas química do cobre.

Tabela 2 – Resumo das propriedades físico-química do cobre.

Grandeza	Unidade	Valor
Numero atômico	u	29
Massa atômica	u	63,546
Raio atômico	Å	1,28
Raio covalente	Å	1,17
Raio iônico	Å	0,77(1+) 0,72(2+)
Energia de ionização	KJ/mol	745
Eletronegatividade	-	1,8
Eletroafinidade	KJ/mol	123,0
Ponto de fusão	K	1356
Ponto de ebulição	K	2868
Calor de vaporização	KJ/mol	307
Calor de fusão	KJ/mol	13,02
Densidade	g/ml	8,94
Calor específico	J/kg °K	0,386

O óxido é básico e o cristal é cúbico de face centrada.

Fonte: Lee.,1999.

3.1.1.

Obtenção e utilização do Cobre

O cobre é moderadamente abundante, sendo o vigésimo quinto elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre. Seu minério mais comum é a calcopirrita, (CuFeS_2), que apresenta um brilho metálico e aparência semelhante a da pirita (FeS_2), porém com coloração mais azulada (Salaza, e Nutt.,2010).

Os minérios do grupo dos sulfetos são freqüentemente pobres, contendo, muitas das vezes, valores entre 0,6 a 1% do elemento Cobre. (Lee.,1999).

Na Figura 1 são apresentados os principais usos do cobre nos Estados Unidos (Salaza., e McNutt.,2010).

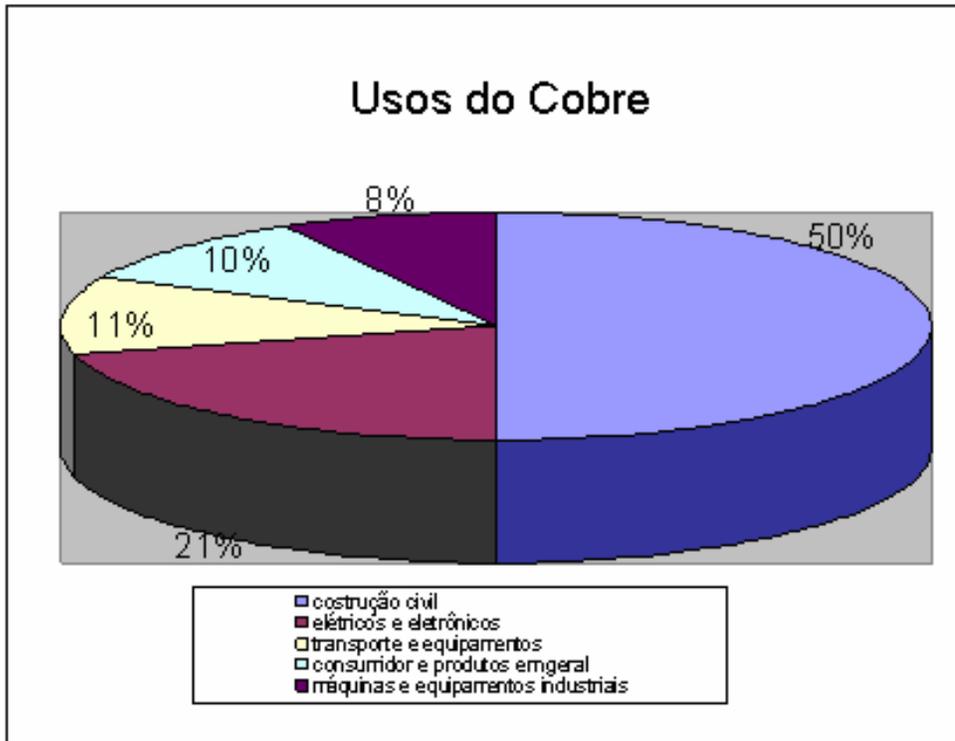


Figura 1 – Porcentagem do uso de cobre nos Estados Unidos. (Salaza, e McNutt, 2010).

O cobre também pode ser obtido através do derretimento de sucata, sendo utilizado no Brasil, em aproximadamente 30 usinas de bronze e diversas fábricas de produtos químicos. Ainda no Brasil o metal é utilizado na indústria elétrica devido a sua elevada condutividade, e em tubulações de água, devido à sua inércia química.

Atualmente mais de 1000 ligas diferentes de cobre e sulfatos de cobre são produzidos em quantidades apreciáveis. Além disso, diversos compostos de cobre são utilizados na agricultura, seja sob a forma de “spray” contra fungos que atacam as folhas da batata (responsáveis pela grande fome na Irlanda em 1845-46), ou contra fungos da videira, entre outros (Salaza e Nutt, 2010).

Na tabela 3 apresentam-se as principais companhias produtoras de cobre no Brasil.

Tabela 3 – Principais produtoras de cobre no Brasil.

Principais produtoras de Cobre no Brasil	Estado	Participação (%)
Companhia Vale S/A	PA	75,47
Mineração Caraíba S/A	BA	24,38
Companhia Níquel Tocantins	GO	0,11
Serabi Mineração LTDA	PA	0,03
Mineração Santa Blandina	SP	0,01

Fonte: Anuário mineral brasileiro, 2006.

Goiás é o estado brasileiro onde se encontra a maior quantidade de cobre lavrável seguido do estado do Pará, Bahia, Alagoas, Rio Grande do Sul, Mato Grosso, São Paulo e Minas Gerais, como pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4 – Estados brasileiros produtores de Cobre.

Cobre	11.521.554
Unidade da federação	Ton de Cu lavrável
Alagoas	132.98
Bahia	257.844
Goiás	1.224.446
Minas Gerais	1.588
Mato Grosso	7.783
Pará	9.857.651
Rio grande do sul	29.515
São Paulo	9.747

Fonte: Anuário mineral brasileiro 2006

O país de maior consumo de cobre brasileiro é os Estados Unidos com 30,16%, seguido da Alemanha, Canadá e Bulgária, como apresentado na figura 2. A tabela 5 apresenta os principais países produtores de cobre e sua produção em toneladas.

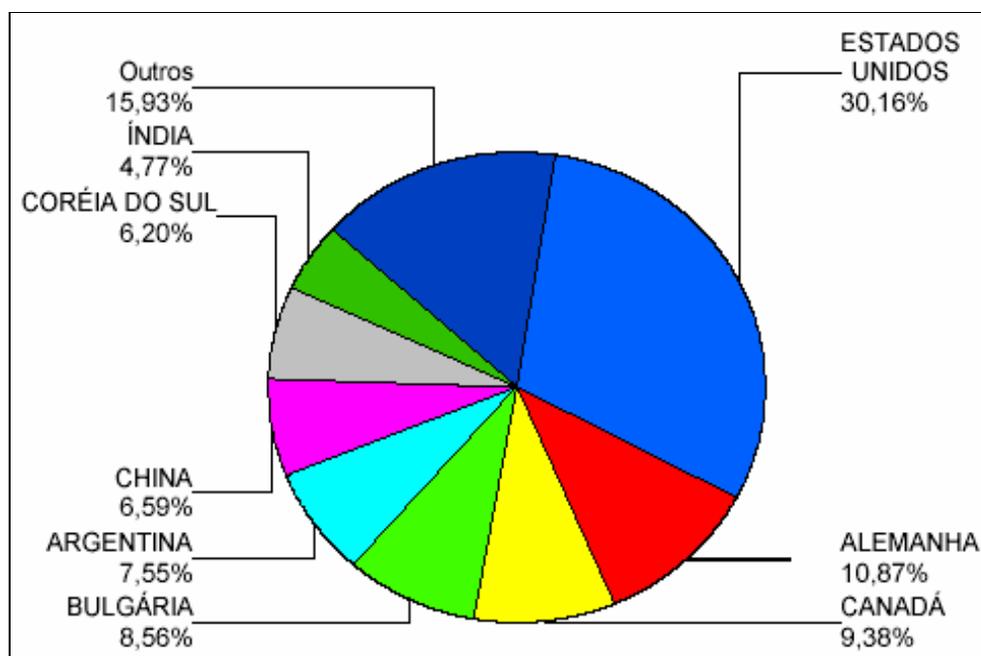


Figura 2 – Porcentagem de exportação de Cobre realizado pelo Brasil. (fonte: Anuário estatístico brasileiro, 2005).

Tabela 5 – Produção mundial de cobre em toneladas.

Produção	2008	2009
Estados Unidos	-----	-----
Austrália	6.1	6.3
Brasil	1.2	1
Canadá	8.6	5
China	6	6.2
Congo (Kinshasa)	31	25
Cuba	3.2	3.5
Marrocos	1.7	1.6
Nova Caledônia	1.6	1.3
Rússia	6.2	6.2
Zâmbia	6.9	2.5
Outros países	3.4	3.2
Total mundial	75.9	62

Fonte: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2010.

3.2.

Cobalto

O Cobalto é um elemento químico metálico, de símbolo Co que apresenta uma coloração branco-prateada com matizes azulados. São conhecidas duas formas alotrópicas, uma com estrutura cristalina hexagonal compacta, estável até 417°C, e a outra, cúbica de face centrada, estável a temperaturas superiores.

Na natureza é encontrado somente o isótopo de peso atômico 59, mas pode-se obter o isótopo Co_{60} , que é um isótopo radioativo, constituinte das bombas de cobalto utilizadas na terapia contra o câncer. No Brasil, existem concentrações de óxidos de cobalto em Niquelândia, GO.

Na tabela 6 são apresentadas algumas das propriedades físicas do cobalto bem como suas dimensões em angstrom.

Tabela 6 – Resumo das propriedades físicas do cobalto.

Propriedade	Cobalto
Número atômico	27
Configuração eletrônica externa	3d74s2
Peso atômico (g)	58.9332
Densidade do sólido a 20 °C (g/cm)	8.7
Volume atômico	6.77
Ponto de fusão, (°C)	1490
Ponto de ebulição (°C)	3100
Potencial de ionização, ev	7.84
Potencial padrão (volt)	0.277
Raios iônicos	
M^{2+}	0.74
M^{3+}	0.63
Raio metálico (coordenação 12), A°	1.25

Fonte: (Lee *et. al.*, 1999)

3.2.1.

Obtenção e utilização do Cobalto

O cobalto constitui apenas 0.001% da crosta terrestre, apresentando-se em pequenas quantidades ou associado a outros elementos em minerais como a cobaltita (AsSCo), eritrina [$(\text{AsO}_4)_2\text{Co}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] e esmaltita (As_2Co). Além de estar presente no solo e na água do mar, também faz parte de moléculas importantes para o metabolismo animal, como a vitamina B_{12} (cianocobalamina).

Devido a sua elevada permeabilidade magnética, mesmo em altas temperaturas (até $1,121^\circ\text{C}$), o Co especialmente é empregado na produção de ligas magnéticas, consumindo, desta forma, aproximadamente um quarto da produção mundial. O restante é destinado à fabricação de peças de precisão e de ligas especiais para odontologia, ou como matéria-prima na indústria de cerâmica.

O sulfato de cobalto (CoSO_4), um dos principais sais de cobalto, é empregado em processos de galvanoplastia, na preparação de agentes secantes e na fertilização de pastagens. Outros sais de cobalto têm importantes aplicações na produção de catalisadores, secantes, entre outros. (Lee *et al.*, 1999). Na figura 3 são apresentados os principais usos do cobalto nos estados unidos (Salaza e McNutt, 2010)

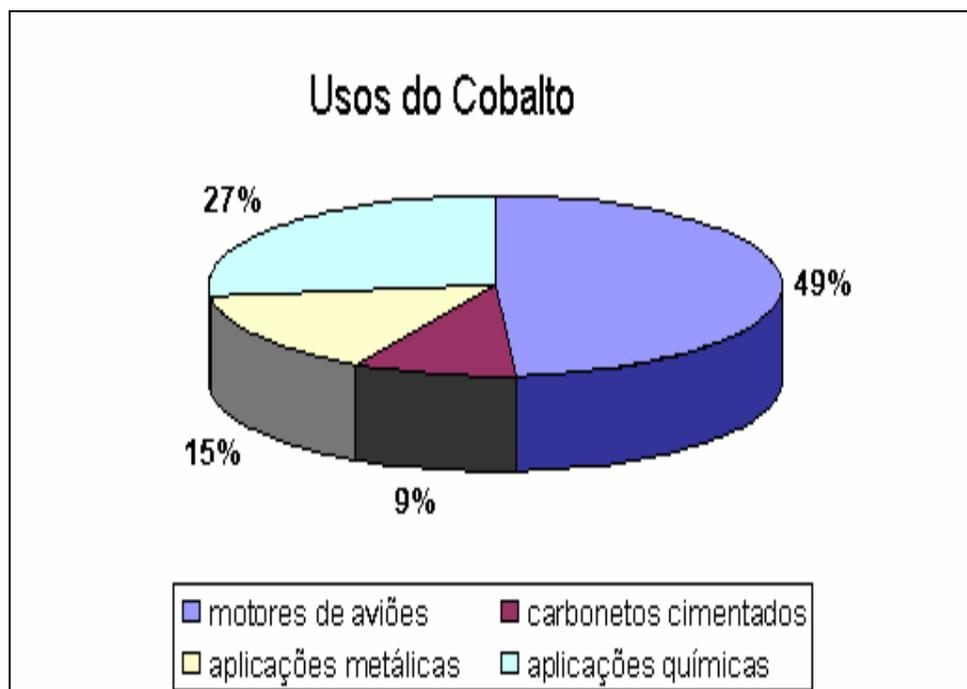


Figura 3 – Porcentagem do uso de Co nos Estados Unidos. (Salaza e McNutt.,2010)

No Brasil, o cobalto é amplamente utilizado na indústria química para a fabricação de baterias de íon lítio, catalisadores para o refino de petróleo, peças de precisão e magnetos. Este metal é utilizado também para produzir diversas ligas, principalmente em aplicações na indústria aeroespacial e em produtos químicos à base de cobalto (Anuário mineral brasileiro, 2006).

O estado de Goiás é responsável pela produção de 3252 ton/ano e estima-se um aumento na produção de cobalto quando expandir a produção de níquel na Mina de Goro, na Nova Caledônia, uma vez que o minério de níquel laterítico nas camadas contém significativos co-depósitos de cobalto. A maior parte da produção de Co nacional é exportada a diferentes países como pode ser observado na Figura 4.

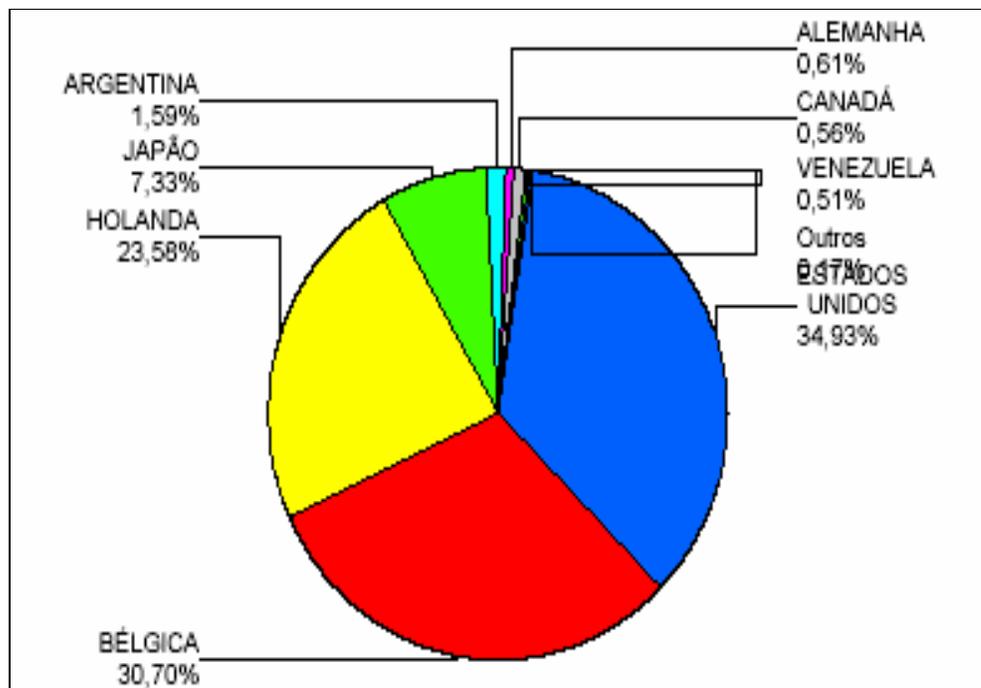


Figura 4 – Porcentagem de exportação de Co Realizado pelo Brasil em 2005. (Fonte: Anuário estatístico brasileiro, 2005)

A recessão econômica mundial que começou no final de 2008 resultou em uma menor procura de fornecimento de cobalto. Durante a primeira metade de 2009, a disponibilidade mundial de cobalto refinado foi 13% menor que a do primeiro semestre de 2008. Seu decréscimo ocorreu principalmente pelo declínio da produção chinesa em 2009 e ao encerramento de uma refinaria zambiana no final de 2008. (Salaza e McNutt, 2010). Em 2008, a China se tornou a principal fornecedora de cobalto para os Estados Unidos, apresentando este um consumo

de US\$ 270 milhões em 2009 (Salaza e McNutt, 2010). Na Tabela 7 são apresentados os principais países produtores de cobalto.

Tabela 7 – Produção mundial de cobalto em toneladas.

Produção em mina	2007	2008
Austrália	5.9	6.3
Brasil	1.4	1.2
Canadá	8.3	8.3
China	2	2
Congo (Kinshasa)	25.3	32
Cuba	3.8	3.9
Marrocos	1.5	1.6
Nova Caledônia	1.6	1
Rússia	6.3	5.8
Zâmbia	7.6	7.8
Outros países	1.9	1.9
Total mundial	65.5	71.8

Fonte: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Janeiro 2010

3.3.

Efluentes contendo Cobalto e Cobre

A exploração industrial de cobalto é cada vez mais crescente, visando a produção de alumínio, galvanização, produção de turbinas a gás e indústrias petroquímicas. Os compostos contendo cobalto são amplamente utilizados em muitos produtos industriais e suas aplicações são na área de mineração, metalurgia, galvanoplastia, tintas e pigmentos. O cobalto também está presente nas águas residuais de usinas de energia nuclear. (Mambaa *et. al.*, 2009).

O resultado da descarga de resíduos de cobalto para o ambiente leva uma variedade de efeitos tóxicos em todas as formas de vida, provocando transtornos neurotoxicológicos e de genotoxicidade em seres humanos, podendo levar ao câncer nos casos mais crônicos. (Mambaa *et. al.*, 2009).

Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse em metais como lítio, níquel e óxidos de manganês, com ou sem cobalto para fabricação de eletrodos positivos para baterias avançadas do lítio-íon. (Ferreira *et.al.*, 2004). Baterias de celulares usadas representam um grave problema ambiental, pois podem vaziar e pela ação das águas da chuva, contaminar rios e solos. Muitas pesquisas foram baseadas na separação de Co e Ni das baterias, usando operações como a lixiviação com ácido, seguida por extração com solventes.

O cobre, quando ingerido em doses elevadas pode causar sérios efeitos tóxicos ao depositar-se no cérebro, na pele, no fígado, no pâncreas e no miocárdio (Ho e Mckay, 1998).

O tratamento de efluentes no solo com metais pesados em geral, incluindo cobalto e cobre, pode ser feito na seqüência de abordagens biotecnológicas simples e relativamente barata com vantagens, em grande escala, sobre as tecnologias de remediação físico-químicas, na qual a maioria é ineficaz ou utiliza produtos químicos custosos. (Mambaa, *et. al.*, 2009). Na Tabela 8 são apresentados os principais poluentes existentes nos despejos industriais.

Tabela 8 – Principais poluentes de despejos industriais.

Poluentes	Origem dos despejos
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento.
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tintutaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica.
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia.
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo.
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes.
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia.
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrato)	Explosivos
Composto organo-mercuroso	Descargas de águas brancas em fábricas de papéis
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas.

Fonte: Braille e Cavalcanti, 1993.

3.4.

Processos biotecnológicos

Pesquisas em bioissorção sugerem as seguintes vantagens sobre outras técnicas (Modak e Natarajan, 1995). Os materiais podem ser facilmente encontrados como resíduos ou subprodutos e sem quase nenhum custo.

- Não há necessidade de meios de crescimento caro.
- O processo é independente das limitações fisiológicas da vida células.
- Processo é muito rápido, onde o material não-vivo se comporta como um trocador iônico devido a carga metálica ser muito elevada.
- As condições do processo não são limitados pela condição da biomassa estar viva, sem ser necessária condições de assepsia.
- Processo é reversível e o metal pode ser facilmente dessorvido, tornando possível a reciclagem dos materiais.
- Resíduos químicos ou lodo biológico são minimizados.

No entanto, existem desvantagens como:

- Independentemente do valor do metal, ele precisa ser dessorvido do material a ser reutilizado.
- As características do bioissorvente não podem ser biologicamente controladas.

A bioacumulação e bioissorção têm demonstrado possuir bom potencial para substituir os métodos convencionais para remoção de metais pesados. Algumas confusões têm prevalecido na literatura quanto ao uso dos termos “bioacumulação” e “bioissorção” com base no estado da biomassa. Sendo assim, bioacumulação é definido como o fenômeno de células vivas. Inversamente, bioissorção pode ser definida como a aceitação passiva de materiais tóxicos por materiais biológicos mortos ou inativos, ou então, materiais derivado de fontes biológicas. (Vijayaraghavan e Yun, 2008). A tabela 9 apresenta as principais características e diferenças entre métodos de bioacumulação e bioissorção.

Tabela 9 – Características e diferenças entre métodos de bioacumulação e biossorção.

	Geralmente elevado.	Geralmente baixo.
Custo	O processo envolve células vivas, a manutenção celular causa esse custo elevado.	Maioria dos biossorbentes utilizados foram produtos industriais, agrícolas e outros tipos de biomassa de resíduos.
pH	Em relação, a adsorção, as células vivas são fortemente afetadas em condições extremas de pH.	O pH da solução influencia fortemente a capacidade de adsorção da biomassa. No entanto, o processo pode ser operado em uma ampla gama de condições de pH.
Temperatura	A temperatura afeta o processo severamente.	Uma vez que a biomassa é inativa, a temperatura não influencia fortemente no processo.
Manutenção/ armazenameto	Metabolismo necessita de energia metabólica para manutenção da cultura.	Fácil de armazenar e utilizar.
Seletividade	Maior seletividade.	Pobres. No entanto, a seletividade pode ser melhorada através da modificação transformação da biomassa.
Versatilidade	Propensos a serem afetados pela alta Condições de metal / sal.	Razoavelmente bom. Os sítios de ligação podem acomodar uma variedade de íons.
Grau de adsorção	Células vivas são sensíveis à alta concentração de substância tóxica, a absorção é geralmente baixa.	Muito elevado. Algumas biomassas são relatadas por acumularem uma quantidade de substância tóxica quase tão elevado como o seu peso seco.
Taxa de adsorção	Geralmente mais lento do que biossorção. Desde que a acumulação intracelular seja demorada.	Geralmente rápida. A maioria dos mecanismos de biossorção é rápida.

Afinidade tóxica	Depende da toxicidade do poluente.	Alta em boas condições.
Regeneração e reuso	As maiorias dos tóxicos são acumuladas intracelularmente, tornando as possibilidades limitadas.	Possibilidade alta de regeneração bioSORVENTE, com possível reutilização ao longo de um número de ciclos.
Recuperação de tóxicos	Mesmo se for possível, a biomassa não pode ser utilizada para o ciclo seguinte.	Com a seleção adequada de eluente, a recuperação tóxica é possível. Em muitos casos, soluções ácidas ou alcalinas provam ser um meio eficaz de recuperar substâncias tóxicas.

Fonte: Vijayaraghavan e Yun, 2008.

A bioSORÇÃO ocorre devido a uma série de processos independentes que, essencialmente, tem lugar na parede celular, onde os mecanismos responsáveis para a captação do poluente serão diferentes dependendo do tipo de biomassa utilizada.

Em geral, a utilização de organismos vivos não é considerada como uma opção para o contínuo tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos altamente tóxicos. Uma vez que a concentração tóxica se eleva ou o processo é operado por um longo tempo, fará com que a quantidade tóxica acumulada atinja a saturação. Além disto, o metabolismo do organismo pode ser interrompido, resultando na sua morte. Este cenário pode ser evitado no utilizando-se a biomassa morta que é resistente às condições ambientais e concentrações tóxicas. Assim, devido as suas características favoráveis, a bioSORÇÃO apresenta um cenário promissor e tem recebido muita atenção nos últimos anos (Vijayaraghavan e Yun, 2008).

3.5.

Técnicas de remoção de metais

As técnicas tradicionais de remoção de metais em soluções aquosas são variadas e incluem: precipitação química, coagulação-floculação e flotação. No processo de separação por membrana, incluem-se: ultrafiltração, osmose-reversa e troca iônica.

A desvantagem se dá no alto custo de operação e na manutenção recorrente e dos altos custos de materiais, reagentes e energia. Tais desvantagens demonstradas fazem com que o processo de biossorção, por utilizar materiais de baixo custo como microorganismos, resíduos agrícolas e industriais torne-se atrativo para a remoção de metais.

3.5.1.

Precipitação química

A precipitação química é extensamente usada para o tratamento de efluente das indústrias como, por exemplo, a indústria de galvanoplastia na Tailândia, na Turquia e na China (Tunay e Kabdasli,1994; Charerntanyarak et. al.,1999).

O ajuste do valor de pH para condições básicas (pH 09- 11) é o principal parâmetro para se obter uma melhora significativa na remoção de metais peados por precipitação química. Cal e calcário (CaCO_3) são os reagentes mais comumente empregados como precipitante devido à uma fácil disponibilidade e baixo custo. A precipitação química pode ser empregada para tratar de forma eficaz os efluentes inorgânicos com concentrações de metais superiores à 1000 mg.L^{-1} . Outras vantagens da utilização da precipitação química incluem a simplicidade do processo, exigência de equipamento barato e conveniente (Agustiono et.al.,2006).

Porém devido às condições de elevada supersaturação, os sólidos formados são coloidais e requerem etapas posteriores de coagulação/floculação para sua separação da fase líquida residual. Em efluentes de indústrias de galvanização, a utilização da precipitação gera uma quantidade considerável de precipitado (lama) usualmente classificado segundo a norma ABNT-NBR 10.004 como classe I, perigoso e tóxico. A disposição final da lama gerada deve ser realizada em aterros industriais controlados ou, quando possível, deve ser enviado para co-processamento em fornos de clínquer, o que representa custos significativos de implantação e manutenção, consistindo ainda em um impacto ambiental negativo considerável.

3.5.1.1.

Coagulação-floculação

A coagulação-floculação pode ser utilizada para tratar os efluentes carregados de metais pesados. Este processo desestabiliza as partículas coloidais pela adição de um coagulante, sendo posteriormente realizada a floculação das partículas instáveis em flocos volumosos buscando aumentar o tamanho das mesmas (Semerjian e Ayoub, 2003).

Após precipitação com cal, emprega-se subsequente o processo de coagulação. Em geral, o processo de coagulação-floculação pode tratar efluentes inorgânicos com uma concentração de metal inferior a 100 mg.L^{-1} ou superiores à 1000 mg.L^{-1} . Preferencialmente na coagulação-floculação, o valor de pH varia entre 11,0 e 11,5. As principais vantagens da coagulação são: melhor sedimentação do lodo, característica de desaguamento, capacidade de inativação bacteriana e estabilidade do lodo (Cheng *et al.*, 1994; Edwards., 1994).

Na tabela 10 são apresentadas as principais diferenças entre métodos de precipitação seguido pelos métodos de coagulação e, floculação e do processo de biossorção.

Tabela 10 – Diferenças dos métodos precipitação/coagulação/floculação e biossorção.

Precipitação química/ coagulação/floculação	Biossorção/bioflotação (<i>Rhodococcus opacus</i>)
Custos operacionais elevados	Custos operacionais relativamente baixos
Ajuste de pH	Operação em pH próximo ao neutro.
Utilização de agentes precipitantes	Utilização de biomassas residuárias
Etapas de coagulação floculação	Etapa única de sorção
Ocorrência de reações paralelas	Ligação direta na biomassa
Geração de lama	Saída em forma de espuma no processo de Bioflotação
Impossibilidade de separar partículas coloidais	Possibilidade de separação de partículas coloidais por flotação.

Fonte: Agustiono *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 1994; Edwards, 1994.

O processo de coagulação/floculação apresenta algumas vantagens como a simplicidade do processo, mas possui limitações, tais como, custos operacionais elevados devido ao consumo de agentes químicos e o aumento do volume de

lodo gerado na coagulação/floculação prejudicam a sua adoção como uma estratégia global para o tratamento de efluentes. Isto pode ser atribuído ao fato dos resíduos tóxicos serem convertidos em um produto estabilizado para evitar o escoamento de metais pesados no meio ambiente.

3.5.2.

Flotação

A flotação é um método de separação que abrange inúmeras aplicações no campo de beneficiamento mineral. Nos últimos anos tem sido de fundamental importância para o tratamento de efluentes contendo espécies metálicas, chamadas de coligantes, que interagem com surfactantes que possuem um grupo funcional iônico com carga oposta ao coligante, sendo assim capazes de formar complexos hidrofóbicos quando adicionados no sistema. Quando uma fase gasosa (geralmente ar) é borbulhada na solução, o complexo coletor-coligante formado, conhecido como sublate, adsorve-se na interface líquido-gás. O sublate alcança a superfície do líquido através da espuma que é formada e então é removido fisicamente da solução (Torem e Casqueira, 2003).

Dentre os processos de flotação existentes, destacam-se:

- (i) flotação por ar disperso;
- (ii) flotação por ar dissolvido (DAF);
- (iii) flotação por ar a vácuo;
- (iv) eletroflotação;
- (v) bioflotação.

Entre os vários tipos de flotação, a DAF é a mais comumente utilizada para tratamento de efluentes contaminados com metais (Zabel *et. al.*,1984). A separação sortiva emprega bolhas de ar para separar o metal das impurezas. O alvo das substâncias flotadas é a separação do volume de água na fase espumante.

Na última década, as pesquisas têm se voltado para a combinação do processo de flotação com outros tratamentos físico-químicos como filtração. (Juang e Shiau, 2000). Embora seja apenas um processo de separação físico, a remoção de metais pesados por flotação tem um potencial aplicação industrial em materiais de baixo custo como a zeolita na qual tem se mostrado como um eficiente coletor, apresentando eficiência de remoção superior à 95% de Cu^{2+}

para uma concentração inicial metálica variando de 60 à 500 mg.L⁻¹ (Agustiono *et.al.*,2006).

A flotação pode ser empregada para o tratamento de efluentes inorgânicos com concentração de metais inferiores a 50 mg.L⁻¹ ou superiores a 150 mg.L⁻¹. Outras vantagens como uma melhor remoção de pequenas partículas, menor tempo de retenção hidráulica e baixo custo fazem da flotação uma das mais promissoras alternativas para o tratamento de efluentes contaminados com metais. (Matis *et al.*, 2004). Na tabela 11 são apresentadas as principais diferenças entre métodos flotação e bioflotação.

Tabela 11 – Diferenças entre métodos flotação e bioflotação.

Flotação	Bioflotação (<i>Rhodococcus opacus</i>)
Custo elevado.	Custo baixo.
Consumo de reagentes industriais.	Não há utilização de reagentes.
Utilização de coletores químicos.	Utilização de biomassa como coletor.

Fonte : Matis et al., 2004; Agustiono et al., 2006

3.5.3.

Filtração por membrana

A filtração por membrana tem recebido considerável importância para o tratamento de efluentes inorgânicos, desde que seja capaz de remover não somente sólidos suspensos e componentes orgânicos, mas também contaminantes inorgânicos como os metais pesados. Dependendo do tamanho da partícula que pode ser retida, vários tipos de filtração por membrana tais como ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa podem ser usadas para remoção de metais pesados e são apresentadas a seguir (Agustiono *et.al.*, 2006).

3.5.3.1.

Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) utiliza uma membrana permeável para separar metais pesados, macromoléculas e sólidos suspensos de soluções, tendo como base uma estrutura com diâmetro de poros situados entre 5 e 20 nm, separando componentes por peso molecular (1.000-100.000 Da) (Vigneswaran *et.al.*,2004). Estas propriedades permitem que a UF conceda a passagem de água e solutos de baixo peso molecular, retraindo macromoléculas que possuem um tamanho maior que o tamanho de poro da membrana (Sablani *et.al.*, 2001).

Saffaj *et al.* (2000) utilizou membranas de baixo custo ($ZnAl_2O_4-TiO_2$) para a remoção de íons Cd^{2+} e Cr^{3+} presentes em soluções sintéticas, obtendo 93% de remoção de Cd^{2+} e 86% de remoção de Cr^{2+} . Com isto, altas taxas de rejeição poderiam ser atribuídas às interações fortes entre os cátions divalentes e a carga positiva das membranas. Estes resultados indicam que a capacidade de carga da membrana de UF, a carga de valência dos íons e a concentração do íon no efluente, têm um papel importante na determinação das taxas de retenção dos íons pelas membranas de UF (Laine *et. al.*, 2000).

Dependendo das características da membrana, a UF pode alcançar mais que 90% de eficiência de remoção com uma concentração de metal variando entre 10 e 112 $mg.L^{-1}$, e o valor de pH que varia de 5.0 à 9.5, com 2.5 bar de pressão. A UF apresenta algumas vantagens como força motriz inferior e uma exigência de espaço menor devido à sua alta densidade de empacotamento. Porém, a diminuição no desempenho da UF devido à membrana ser restrita impede uma aplicação mais vasta em tratamento de efluente. Essa restrição tem muitos efeitos adversos no sistema de membrana como declínio de fluxo, aumento na pressão transmembrana (TMP) e o biodegradação dos materiais da membrana. (Choi *et.al.*, 2005). Estes efeitos resultam em despesas operacionais altas para o sistema de membrana (Agustiono *et. al.*, 2006).

Na tabela 12 são apresentadas as principais diferenças entre os métodos de ultrafiltração e biossorção.

Tabela 12 – Diferenças entre métodos ultrafiltração e biossorção.

Ultrafiltração	Biossorção (<i>Rhodococcus opacus</i>)
Alto custo das membranas.	Baixo custo da biomassa.
Rejeição de íons por cátions das membranas.	Controle de carga na superfície bacteriana.
Necessidade de aplicação de pressão no sistema.	Não ocorre aplicação de pressão no sistema.
Biodegradação dos materiais da membrana.	Recuperação da biomassa por dessorção.

Fonte: Augustiono et al. 2006

3.5.3.2.

Osmose reversa

Osmose reversa (OR) é um processo de membrana a alta pressão no qual a água pode atravessar a membrana, enquanto o metal pesado é retido. Este tratamento ganhou força na Malásia e Espanha (Benito *et. al.*, 1994 e Bohdziewicz *et. al.*, 2002).

Devido a uma legislação ambiental crescentemente restrita, a OR foi desenvolvida com um tamanho de poro de membrana menor, indo até 10-4 µm (Ozaki *et. al.*, 2002). Aplicando uma pressão hidrostática maior que a pressão osmótica da solução de alimentação, componentes catiônicos podem ser separadas da água (solvente).

Cátions como o Cd²⁺ e Cu²⁺ presentes no efluente promovem obstrução na membrana, o qual poderia ser irreversível. A membrana, então teria que ser substituída, aumentando assim as despesas operacionais. O desempenho da membrana também diminui com o tempo, resultando no decréscimo da taxa de fluxo do permeado. Outras maioress desvantagens são as elevadas taxas de consumo de energia na formação de uma crosta de CaCO₃ ou CaSO₄ e a necessidade de pessoal experiente para monitorar o processo (Augustiono *et.al.*, 2006). Na tabela 13 são apresentadas as principais diferenças entre métodos de osmose reversa e biossorção.

Tabela 13 – Diferença entre métodos osmose reversa e bioissorção.

Osmose reversa	Bioissorção (<i>Rhodococcus opacus</i>)
Alto consumo de energia.	Baixo consumo de energia.
Alto custo das membranas.	Baixo custo das biomassas.
Especificidade de condições da solução.	Baixa especificidade de condições da solução.
Adição de agentes limpantes.	Não há adição de reagentes.
Aplicação de alta pressão no efluente.	Não há aplicação de pressão no efluente.
Promoção de obstrução na membrana pelos metais Cd (II) e Cu (II) presentes no efluente.	Não há degradação da biomassa por cátions metálicos.

Fonte: Agustiono et al., 2006; Alvarez et al., 2004.

É observado que membranas com poliamida como os materiais de superfície tem uma remoção mais alta de metais pesados e pode trabalhar a uma ampla faixa de temperatura (5-45°C). Isto pode ser atribuído ao fato de que as membranas de poliamida possuem uma porosidade mais alta e hidrofobicidade que outros materiais como acetato de celulose. É importante notar que a seleção da membrana apropriada depende de vários fatores, dentre os quais destacam-se as características do efluente, a natureza e concentração de materiais presentes no efluente, pH e temperatura. Além disso, as membranas deveriam ser compatíveis com a solução de alimentação e adição de agentes limpantes para minimizar as obstruções da superfície (Alvarez *et.al.*, 2004).

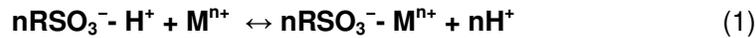
3.5.4.

Troca iônica

A troca iônica é um dos processos mais aplicados para o tratamento de efluentes carregados com metais pesados. Na troca iônica, uma troca interna reversível de íons entre a fase sólida e líquida acontece, onde uma substância insolúvel (resina) remove íons de uma solução eletrolítica e libera outros íons de carga igual em quantidade quimicamente equivalente sem qualquer mudança estrutural da resina (Vigneswaran *et.al.*, 2004; Rengaraj *et.al.*, 2001).

A troca iônica também pode ser usada para recuperar metais pesados valiosos de efluentes inorgânicos (Agustiono *et.al.*, 2006).

Depois da separação a resina carregada com o metal é recuperada em uma forma mais concentrada através de eluição com reagentes adequados. Como os grupos funcionais ácidos da resina consistem em ácido sulfúrico, é assumido que as interações físico-químicas que podem ocorrer durante a remoção de metal podem ser:



Onde:

(- **RSO₃⁻**): representa o grupo aniônico ligado a resina de troca iônica;

M: o cátion metálico;

n: é o coeficiente do componente da reação, dependendo do estado de oxidação dos íons do metal. (Abrowski *et.al.*; 2004).

A troca iônica não apresenta problema de disposição de lodo, reduzindo assim os custos operacionais. Outras vantagens da troca iônica incluem sua conveniência para o campo de trabalho desde que o equipamento requerido seja portátil, os resultados de especiação são seguros e as experiências podem ser feitas rapidamente. As resinas também possuem certos ligantes que pode ligar seletivamente com certos cátions de metal, fazendo da troca iônica fácil para uso e de baixo consumo de tempo (Korngold *et.al.*, 2003).

Apesar destas vantagens, a troca iônica possui também algumas limitações quando se trata efluentes carregados com metais pesados. Antes da operação de troca iônica, é necessário o uso de sistemas de pré-tratamento para o efluente secundário como a remoção de sólidos suspensos do efluente.

Além disso, resinas de trocadores iônicos não são disponíveis para todos os metais pesados, o capital e o custo operacional são altos (Ahmed *et.al.*; 1998). Na Tabela 14 são apresentadas a principal diferença entre métodos troca iônica e bioissorção.

,Tabela 14 – Diferença entre métodos troca iônica e bioissorção.

Troca iônica	Bioissorção (<i>Rhodococcus opacus</i>)
Custos operacionais altos.	Custos operacionais baixos.
Utilização de resinas comerciais.	Utilização de biomassas residuárias.
Seletividade da resina para metais pesados.	Não há seletividade de biomassa para metais pesados.
Ligações de íons de forma permanente na resina (envenenamento).	Não há ligação permanente de íons em biomassa.

Fonte: korngold et al., (2003); Ahmed et al., (1998); agustiono et al., (2006).

3.5.5.

Mecanismos de bioissorção

A formação de um complexo pode ser considerada como uma série de etapas hipotéticas. Considerando inicialmente, o íon metálico envolvido, como sendo o Co^{3+} , que possui configuração $3d^6$ (um átomo de cobalto tem configuração eletrônica externa $3d^7 4s^2$), se um íon formar um complexo com seis ligantes, são necessários seis orbitais atômicos vazios do íon metálico para receber os pares isolados de elétrons. Os orbitais utilizados são 1 orbital 4s, 3 orbitais 4p e os orbitais 4d. Eles são hibridizados para formar um conjunto de seis orbitais híbridos equivalentes sp^3d^2 . Um orbital ligante contendo um par isolado de elétrons forma uma ligação coordenada pela interação com um orbital híbrido vazio no íon metálico. Forma-se dessa maneira uma ligação com cada ligante. Os orbitais d empregados são os orbitais 4dxy e 4dz. (Lee et. al., 1999). Complexos desse tipo são mais estáveis que os complexos de orbitais externos (Lee et. al., 1999).

Alguns dos fatores que favorecem a formação de complexos já foram mencionados:

- ✓ Íons pequenos de carga elevada com orbitais vagos adequados com a energia correta.
- ✓ O estabelecimento de uma estrutura de gás nobre (regra do número atômico efetivo).
- ✓ O estabelecimento de uma forma simétrica.

Em alguns complexos, o ligante ocupa mais de uma posição de coordenação. Assim, mais de um átomo do ligante está ligado ao átomo central. Forma-se desta maneira uma estrutura cíclica. Tais estruturas cíclicas são chamadas de quelatos. Os quelatos são mais estáveis que complexos com ligantes monodentados, pois a dissociação deste tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações em vez de uma.

Quanto maior o número de anéis, mais estável será o complexo. Conhecem-se agentes quelantes com três, quatro, e seis átomos doadores, chamados de ligantes tridentados, tetradentados e hexadentados. Um exemplo importante é o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Ele se liga ao metal por meio de dois átomos de N e quatro átomos de O, formando assim cinco anéis.

Por causa dessas ligações, o EDTA pode formar complexos com a maioria dos íons metálicos. Mesmo complexos com íons grandes, como Ca^{2+} são relativamente estáveis (o complexo Ca^{2+} EDTA só se forma completamente em pH acima de 8). Os quelatos são ainda mais estáveis quando eles contêm um sistema de ligações duplas e simples alternadas como é o caso da acetilacetona e da porfirina com metais. (Lee *et.al.*, 1999).

Microprecipitação inorgânica: A microprecipitação ocorre quando existe alguma variação nas condições ambientais próximas da superfície do sorvente (biomassa) gerando variação do pH que leva à precipitação.

A troca iônica corresponde às reações de intercâmbio de íons entre a solução do solo e a fase sólida (mineral e orgânica), tanto de cátions como de ânions devido à presença de cargas negativas ou positivas nas superfícies das partículas. Existe a possibilidade de serem adsorvidos a estas superfícies cátions ou ânions. Tendo em vista que estes cátions ou ânions podem ser trocados por cátions ou ânions que estão na solução, denomina-se este processo de troca iônica.

Segundo Golab e Breitenbach (1995) já que grupos carboxilas participam ativamente da captação de cátions metálicos por serem carregados negativamente várias moléculas que existem como cátions em soluções são atraídos pelos grupos carboxílicos e outros grupos carregados negativamente indicando que grupos carboxila presentes na parede celular de *Streptomyces pilosus* foram responsáveis pela ligação do metal.

Os grupos amina são responsáveis pela remoção de íons metálicos, que atuam não só como quelatos de íons catiônicos metálicos, mas também, absorvem espécies metálicas ou corantes aniônicos via interação eletrostática ou ligação de hidrogênio. (Kang *et al.* 2007)

Segundo Vijayaraghavan e Yun,1995 foi observado que na biomassa *C. glutamicum* os grupos amina se encontram protonados em pH 3 e carregada negativamente atraiu íons cromato via interação eletrostática. Os mesmos confirmaram que os grupos amina de *C. glutamicum* foram os responsáveis pela ligação de anions de corante via atração eletrostática. Na Figura 5 é apresentado o mecanismo de adsorção bacteriana dado na parede celular.

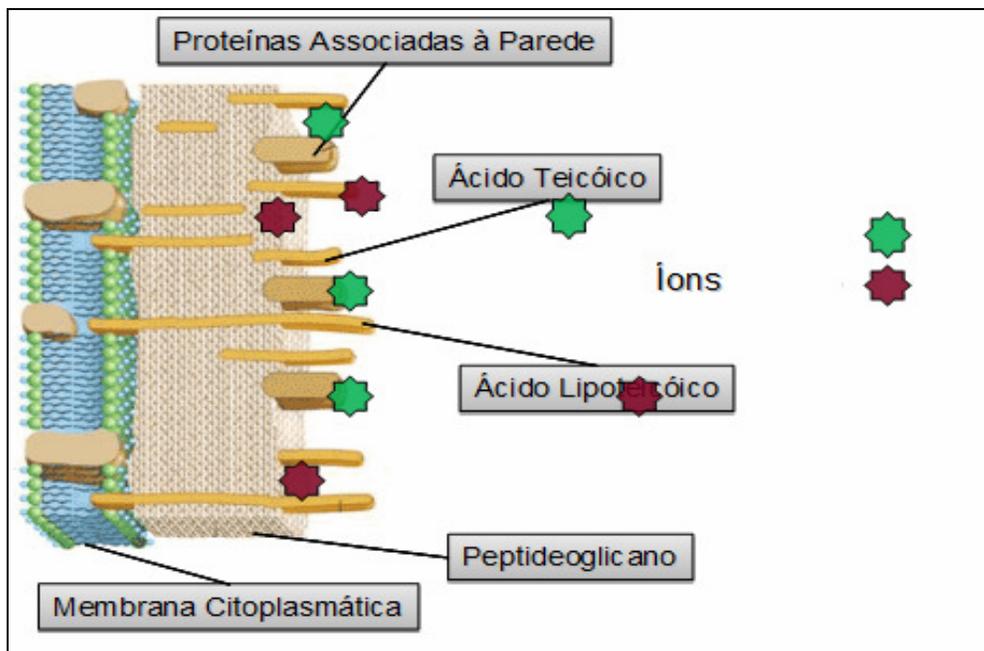


Figura 5 – Mecanismo de adsorção bacteriana.

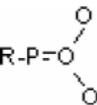
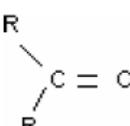
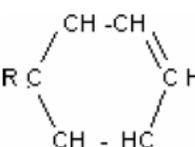
Em geral, o aumento do valor de pH aumenta a carga negativa global na superfície das células até que todos os grupos funcionais relevantes sejam desprotonados, o que favorece a atração eletroquímica e adsorção de cátions. Com isto, espera-se que ânions interajam mais fortemente com as células devido ao aumento da concentração de cargas positivas devido à protonação dos grupos funcionais em menores valores de pH. A química da solução não só afeta a química da superfície bacteriana, mas também a especiação do metal. Íons metálicos em solução sofrem hidrólise com o aumento do pH. A extensão difere em diferentes valores de pH e varia com cada espécie metálica.

A seqüência usual de hidrólise é a formação de hidroxilados de espécies monoméricas, seguido pela formação de espécies de polímeros e em seguida, a formação de precipitados de óxido cristalino após o envelhecimento (Baes e Mesmer,1976). López *et. al.* (1995), indicou para solução de níquel que, na faixa de pH 1-7, níquel existe em solução como íons Ni^{+2} (90%), enquanto que em pH

9, Ni^{2+} (68%), Ni_4OH_4 + (10%) e $\text{Ni}(\text{OH})$ + (8,6%) co-existiram. As diferentes espécies químicas de um metal que ocorre com a variação do pH terão taxas variáveis de adsorção em interfaces sólido-líquido. Em muitos casos, experimentos de biossorção realizados em pH alcalino mostraram complicações na avaliação do potencial do biossorvente como resultado da precipitação do metal (Selatnia *et al.*, 2004; Iqbal e Saeed, 2007).

Devido à natureza dos componentes celulares, vários grupos funcionais estão presentes na parede celular das bactérias, incluindo carboxila, fosfatos, grupos amina e hidroxila. Na Tabela 15 são apresentados os grupos funcionais presentes na parede bacteriana na qual irão influenciar na captação metálica.

Tabela 15 – Grupos funcionais presentes na parede bacteriana.

Grupo	Nome	Propriedade
	Grupo carboxila	Ioniza-se a R-COO-
	Grupo amina básico	Ioniza-se a R-NH3+
	Grupo fosfato ácido	Ioniza-se a R-PO32+
$\text{R} - \text{OH}$	Grupo hidroxila	Polar
	Grupo carbonila	Polar
$\text{R} - \text{CH}_3$	Grupo metil	Apolar
	Grupo fenil	Apolar

Fonte: Volesky *et. al.*, 2004.

3.6.

Fatores que influenciam no processo de biossorção

A seguir serão apresentados os fatores que influenciam o processo de biossorcao.

3.6.1.

pH

O pH da solução desempenha um papel importante na biossorção, já que afeta a química da solução de metais e a atividade dos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. (Yang and Volesky, 1999; Esposito *et al.*, 2002).

A parede da célula bacteriana é o primeiro componente que entra em contato com os íons metálicos. Como o modo de captação de soluto pelas células mortas é extracelular, o produto químico dos grupos funcionais da parede celular desempenha um papel vital na biossorção.

Para os metais, o pH influencia fortemente na especiação já que em valores de pH elevado a solubilidade de complexos metálicos diminui permitindo a precipitação, o que pode complicar o processo de biossorção. A atividade dos sítios de ligação também pode ser alterada através do ajuste da pH, segundo Vijayaraghavan e Yun, (2008) durante a remoção dos íons metálicos pela biomassa *streptomices* foram encontrado favoráveis para biossorção, valores de pH entre 3 e 6 devido à carga negativa de grupos carboxila, que são responsáveis pela ligação dos cátions metálicos via mecanismo de troca iônica. No caso da biossorção de corantes classes diferentes requerem diferentes valores de intervalos de pH. Por exemplo, corantes básicos, alcalino ou neutro, exigem fortes condições ácidas para a sua ótima biossorção. (Vijayaraghavan e Yun, 2008).

Em geral, o aumento do pH aumenta a carga negativa global na superfície das células até que todos os grupos funcionais relevantes sejam desprotonados, o que favorece a atração eletroquímica de adsorção de cátions.

Espera-se que ânions interajam mais fortemente com as células com o aumento concentração de cargas positivas, devido à protonação dos grupos funcionais em menores valores de pH. Íons metálicos em solução sofrem hidrólise, elevando desta forma o pH da solução (Vijayaraghavan e Yun, 2008).

3.7.

Concentração de biomassa

A concentração da biomassa influencia fortemente na eficiência do processo de biossorção. Em muitos casos, concentrações baixas de

biossorvente provocam um menor rendimento de adsorção pelo biossorvente e menor porcentagem de remoção (Aksu e Çağatay, 2006; Vijayaraghavan *et. al.*, 2006).

Segundo Vijayaraghavan *et. al.*, (2005) a partir da análise dos dados experimentais obtidos no processo de biossorção dos íons metálicos, (Co^{2+} e Cu^{2+}) observou-se uma maior eficiência de remoção com o aumento da concentração de biossorvente. Um aumento na concentração de biomassa em geral aumenta os íons metálicos biossorvidos devido a um aumento na superfície do biossorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios de ligação.

Os fatores importantes que podem ocasionar uma baixa remoção no processo são as dosagens elevadas de sorvente ou a baixa disponibilidade de íons metálicos em solução, na qual se tornam insuficientes para cobrir todos os sítios ativos presentes no biossorvente, geralmente resultando na baixa captação de metal. Vários pesquisadores observaram esta tendência durante os experimentos de biossorção. Tangaromsuk *et al.* (2002) observaram que a eficiência de remoção de cádmio pela biomassa *Paucimobilis Sphingomonas* aumentou com o aumento da concentração de biomassa, enquanto a capacidade de captação de cádmio diminuída em concentrações de biomassa mais elevadas.

3.7.1.

Temperatura

Segundo Vegliò e Beolchini (1997), a temperatura na biossorção parece afetar apenas extensão dentro da faixa de 20°C-45°C. Temperaturas dentro desta faixa aumentam a sorção devido ao aumento da atividade de superfície e energia cinética do biossorvente, no entanto, danos físicos para o biossorvente podem ser esperados em maiores temperaturas, devido à natureza exotérmica da adsorção de alguns processos. Um aumento excessivo de temperatura foi observado como redutor da capacidade de biossorção da biomassa.

O metabolismo de crescimento das células é fortemente afetado pela temperatura. No entanto, a biossorção pela biomassa não viva é independente do metabolismo, portanto a temperatura não deverá ter seu efeito significativo sobre a absorção do metal.

Adsorção e processos de troca iônica geralmente são de natureza exotérmica, ou seja, o aumento da temperatura não favorecerá a reação. Além disso, em altas temperaturas, a parede celular pode ficar permanentemente danificada, e por este motivo, uma redução na taxa de ligação é observada.

É sempre desejável a realização e a avaliação da biossorção em temperatura ambiente, já que esta condição é de fácil reprodução.

3.8.

Estrutura bacteriana

Tendo em vista que os solutos são captados por células bacterianas, a captação torna-se extracelular, onde os grupos funcionais e os produtos químicos da parede celular desempenham um papel vital na biossorção (Vijayaraghavan e Yun, 2008). Devido à complexa natureza dos componentes celulares, vários grupos funcionais encontram-se presentes na parede celular das bactérias, grupos funcionais como carboxila, fosfato, amina e grupos hidroxila entre outros. Como no pH adequado, estes apresentam cargas negativas e disponíveis em abundância, é de se esperar que participem ativamente na ligação dos cátions presentes na solução.

Golab e Breitenbach (1995) observaram que grupos carboxila do peptidoglicano da parede celular da *Streptomyces pilosus* foram responsáveis pela ligação do cobre e que a presença de grupos amina melhoraram a eficiência na remoção de íons metálicos, uma vez que não só absorveram íons metálicos de quelatos catiônicos, mas também absorveram algumas espécies metálicas de corantes aniônicos através de interação eletrostática ou de ligação de hidrogênio. Na Figura 6 é apresentada a estrutura e componentes da parede bacteriana gram positiva e gram negativa.

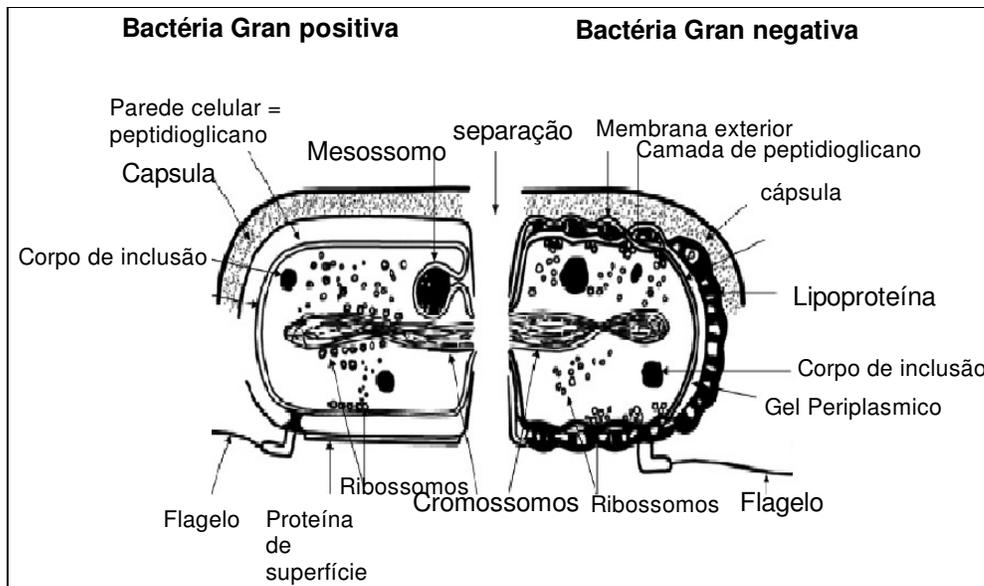


Figura 6 – Componentes da parede bacteriana gram positiva e gram negativa. (K. Vijayaraghavan e yeoung-sang yun.,2008)

3.9.

Adsorção

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorrem com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução gás.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas. (Santos *et. al.*, 2003).

Recentemente, a adsorção tornou-se uma das alternativas de técnicas de tratamento para efluentes que contem metais pesados. Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa através da qual uma substância é transferida da fase líquida para a superfície de um sólido, e permanece ligada por interações físicas e/ou químicas. Kurniawan *et al.* (1995) revisaram mais de 100 trabalhos, entre 1984 e 2005, sobre a aplicação de vários adsorventes de baixo custo derivado de resíduos agrícolas, subprodutos industriais ou material natural para a remoção de metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) de

efluentes contaminados. Em geral, a aplicabilidade técnica e relação custo-benefício são fatores chave que desempenhem um papel importante na seleção dos mais adequados adsorventes para o tratamento de efluentes inorgânicos (Agustiono *et. al.*, 2006).

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida (x) e a concentração (c) é conhecida como a isoterma de adsorção.

Somente a concentrações muito baixas é que x é proporcional a c . Geralmente a quantidade adsorvida aumenta menos do que à concentração, devido à saturação gradual da superfície.

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir. Tal modelo foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos. Esse modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato.

3.9.1.

Isotermas de adsorção

No equilíbrio, um determinado relacionamento prevalece entre a concentração do soluto na solução e o estado adsorvido (isto é, a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente). Suas concentrações no equilíbrio é uma função da temperatura. Conseqüentemente, o relacionamento do equilíbrio da adsorção em uma dada temperatura é referido como isoterma de adsorção.

Segundo Vijayaraghavan e Yun (1995), a quantidade de soluto por unidade de biossorvente pode ser calculada a partir da diferença entre a quantidade inicial de soluto adicionado e a quantidade contida no sobrenadante, que é obtido através da seguinte equação:

$$Q = (V_0 C_0 - V_F C_f)/M \quad (2)$$

Onde:

Q: quantidade de íon metálico captado pela biomassa (mg.g^{-1}) no equilíbrio

C_o : concentração inicial do íon metálico (mg. L^{-1}).

C_f : Concentração do íon metálico final ou no equilíbrio (mg. L^{-1}).

V: volume da solução do íon metálico (L)

M: massa do biosorvente (g)

3.9.2.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica. Esta equação é uma das mais amplamente utilizadas para a descrição do equilíbrio da adsorção. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma grande variedade de adsorventes que incluem biosorventes. Esta equação tem a seguinte fórmula:

$$q_e = KFCe^{1/n} \quad (3)$$

Eq. (2) pode também ser expressa na forma logarítmica linearizada:

$$\log q_e = \log KF + 1/n \log Ce \quad (4)$$

O gráfico plotado de q_e versus C_e tem uma inclinação com o valor de $1/n$ e uma magnitude de interseção do valor de $\log KF$. O $\log KF$ é equivalente ao $\log q_e$ quando o C_e é igual a 1. Entretanto, no outro caso quando $1/n \neq 1$, o valor KF depende das unidades em que q_e e o C_e são expressados. Em média, uma adsorção favorável tende a ter a constante n de Freundlich entre o valor 1 e 10. Valores maiores de n (valores menores de $1/n$) implicam em uma interação mais forte entre biosorvente e o metal pesado quando $1/n$ é igual a 1 indica que a adsorção é linear e conduz a energias de adsorção idênticas para todos os locais (Delle *et. al.*, 2001).

3.9.3.

Isoterma de Langmuir

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos.

Esse modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato.

A equação de Langmuir relaciona a cobertura das moléculas em uma superfície sólida à concentração de um meio além da superfície sólida em uma temperatura fixa. A equação de Langmuir pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Esta equação pode ser escrita em diferentes formas lineares (Y. Ho, 2006)

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (7)$$

Segundo Febrianto *et. al.* (2009), dentro do modelo de Langmuir, a capacidade da saturação q_{max} é suposto para coincidir com a saturação de um número fixo de locais de superfície idênticas e como tal, deve logicamente ser independente da temperatura.

No processo de biossorção, o limite de saturação de determinada biomassa é afetado por diversos fatores tais como o número de sítios ativos no material biosorvente, a acessibilidade dos sítios, o estado químico dos sítios (isto é, disponibilidade) e a afinidade entre o sítio e o metal (isto é, força de ligação).

Em caso de ligação covalente do metal, admitindo que um local ocupado seja teoricamente disponível, a extensão a que o local deve permanecer perto de

um dado metal depende mais de sua força de ligação e concentração em oposição aos metais que já ocupam o local (Ho *et. al.*, 2006).

Em geral, em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, ao invés de ser de uma monocamada apenas.

3.10.

Cinética da Sorção

Estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficiência de adsorção. Apesar disto, também é necessário identificar o tipo de mecanismo de adsorção em um dado sistema com a finalidade de investigar o mecanismo de biossorção, suas potenciais etapas controladoras de velocidade incluem o transporte de massa e processos de reação química os quais modelos cinéticos têm sido explorados para testar os dados experimentais. Além disso, informações sobre a cinética de adsorção do metal é necessária para selecionar a melhor condição com o objetivo de obter a melhor condição de remoção do metal.

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção de soluto que controla o tempo de permanência do sorbato sólido da solução para a interface (Febrianto *et. al.*, 2009).

A expressão Lagergren de taxa de primeira ordem com base na capacidade dos sólidos geralmente é expressa da seguinte:

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - q) \quad (8)$$

Pode ser escrita da forma não linear:

$$q = q_e(1 - \exp(-K_1 t)) \quad (9)$$

Como foi observado anteriormente, apesar de vários fatores como a concentração inicial de metais pesados, temperatura, pH da solução e o tamanho da partícula biossorvente reger a capacidade de adsorção, o modelo cinético está preocupado apenas com o efeito de parâmetros observáveis sobre a taxa global (Febrianto *et.al.* 2009).

Modelo de pseudo-segunda ordem é derivado em função da capacidade de sorção da fase sólida, expressa em:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_1 (q_e - q)^2}{dt} \quad (10)$$

A equação pode ser escrita na forma linear como:

$$\frac{T}{q} = \frac{T}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (11)$$

3.11.

Potencial zeta

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer de várias maneiras como a dissociação de grupos ionogênicos na superfície da partícula e a adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula (Martins *et. al.*, 2007). A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íon junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido. Uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até, a uma distância suficientemente grande, atingindo o potencial da solução. Esse potencial é convencionado como potencial zero.

Em um campo elétrico, como em microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante são chamados potencial zeta. Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial zeta.

Dessa forma, o potencial zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circundam. Esse potencial pode ser determinado experimentalmente e, como ele reflete a carga efetiva nas partículas, ele se

correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão (Martins *et. al.*, 2007). Na figura 07 apresenta-se a estrutura da dupla camada elétrica:

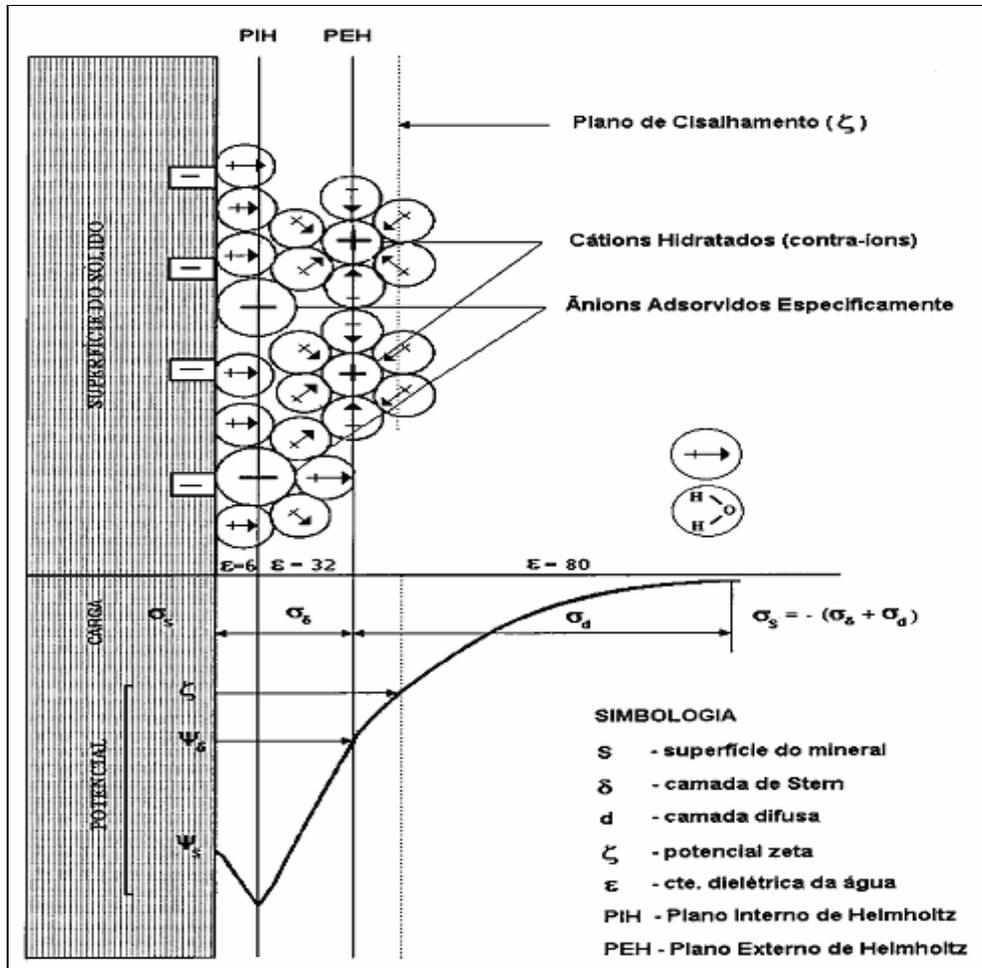


Figura 7 – Estrutura da dupla camada elétrica. (adaptado Pino., 2007)