

5

Resultados e Discussão

São apresentados neste capítulo os resultados obtidos no decorrer da pesquisa, referentes à caracterização do bioissorvente, os estudos de equilíbrio e cinéticos na remoção das espécies metálicas.

Também serão discutidos os resultados relativos às diversas variáveis que afetam o processo de bioissorção.

5.1.

Estudos Electrocinéticos

Todas as células bacterianas são cercadas por uma parede celular que podem ser compostas de peptidoglicano (lipo) polissacarídeos (lipo) proteínas, enzimas e ácidos micólicos. A maioria destas macromoléculas tem mostrado grupos funcionais como carboxila, fosfato, sulfato ou grupos amino. Alguns destes grupos apresentaram cargas aniônicas ou catiônicas, assim a parede bacteriana apresenta propriedades anfotéricas. Van Der Wal *et al.* (1997) demonstraram que os grupos aniônicos dominam os grupos catiônicos. Este parece ser um fenômeno geral e está em concordância com a observação de que a maioria das células bacterianas apresenta pontos isoelétricos em valores de pH abaixo de 4,0.

O objetivo foi de avaliar uma possível tendência na carga superficial das células de *R. opacus*, decorrente da presença de Cu^{2+} e Co^{2+} em diferentes valores de pH, e assim determinar o pH na qual a superfície bacteriana atinge uma carga superficial igual a zero.

Sendo o potencial zeta é um indicador útil dessa carga ele pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essas forças superam a tendência natural à agregação. (Martins, 2007)

Segundo Lyklema.,(1983) pode-se atribuir a mudança do ponto isoeletrico a uma adsorção especifica do íon metálico Ni^{2+} em células bacterianas de *R.opacus*.

Demonstrando essa tendência Bueno,(2005) observou em seu trabalho que a biossorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} modificou o perfil das curvas do potencial zeta, tendo esta uma diminuição progressiva da carga negativa.

Para a adsorção de íons Co^{2+} e Cu^{2+} não foi possível observar o potencial zeta dentro da faixa de valores de pH de 3 a 10, porém como discutido anteriormente observa-se uma diminuição da carga negativa após a adsorção dos íons metálicos na superfície bacteriana.

A Figura 9 mostra as curvas de potencial Zeta em função do pH para o *R opaccus* antes e após a biossorção dos íons Co^{2+} e Cu^{2+} na faixa de pH de 3 a 10.

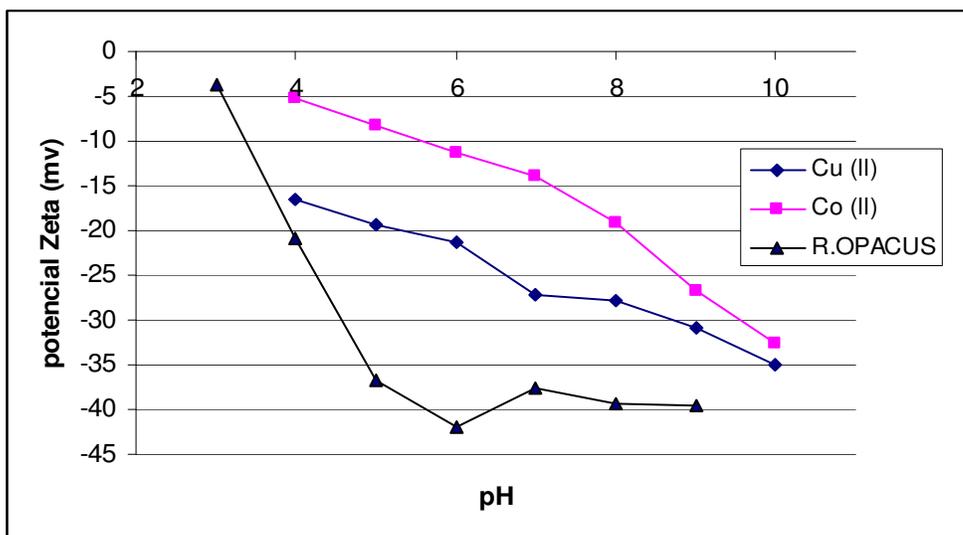


Figura 8 – Potencial Zeta das células *R. opaccus* (0.3 g.L^{-1}); influência do pH da solução em presença de metais (100 mg.L^{-1})

Nos resultados mostrados na figura 8 é demonstrado que a carga superficial da biomassa *R opaccus* permanece negativa em toda faixa de pH estudada, porém não apresentando ponto isoeletrico. Observa-se que a curva de potencial zeta da bactéria sem adsorção indicou que ocorrem modificações no seu perfil com adsorção de Cu^{2+}

A variação se deu a partir do valor de pH 4 quando pela adsorção dos metais na biomassa ocorre uma diferença de potencial separando as curvas.

Para o Co^{2+} a variação tornou a superfície da bactéria menos negativa esse fenômeno pode ser explicado devido a que o raio atômico do Co^{2+} ser grande (de acordo com as tabelas 2 e 6) possibilitando assim uma maior interação com os sítios ativos da superfície bacteriana. Sítios estes de grande importância para a captação de íons metálicos. Sítios que podem estar contidos em lipídeos na qual estão localizados na parede das células bacterianas de *R opacus*.

Segundo Straton *et al* (2002), os lipídeos contidos na parede celular das células de *R. opacus* incluem lipídeos livres, glicolipídeos, fosfolipídeos e grupos carboxilas que podem apresentar afinidade pelos cátions metálicos. Fein *et al.* (1997) encontrou que alguns grupos funcionais na bactéria gram positiva tem afinidade por certos íons metálicos.

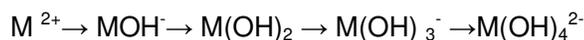
Demonstra-se assim com a figura 8 a diminuição do caráter negativo da superfície bacteriana a captação dos cátions metálicos Co^{2+} e Cu^{2+} dada pela capacidade dos metais causarem tendência a uma reversão de carga da superfície bacteriana.

5.2.

Influência do pH nos processos de adsorção do íon Cu^{2+}

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 da biomassa. É bem conhecido que o pH tem significantes efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de biossorção dos metais pesados (Sheng *et.al.*,2004,).

Segundo Vijayaraghavan *et.al* (1995) a química da solução aquosa não só afeta a química da superfície bacteriana, mas também a especiação dos íons metálicos. Íons metálicos em solução sofrem hidrólise com o aumento do pH. À medida que o pH da solução incrementa, o íon metálico hidratado hidrolisa-se segundo a seguinte equação geral (Collins *et al*, 1992).



Em muitos casos, experimentos de biossorção são realizados em valor de pH alcalino são descartados por complicarem a avaliação do biossorvente dado pela formação da precipitação do metal.

Foram analisados sete diferentes valores de pHs escolhidos levando-se em conta o limite de solubilidade dos metais estudados, tendo assim o objetivo de se avaliar somente a adsorção realizada pela biomassa bacteriana sem qualquer outro tipo de remoção.

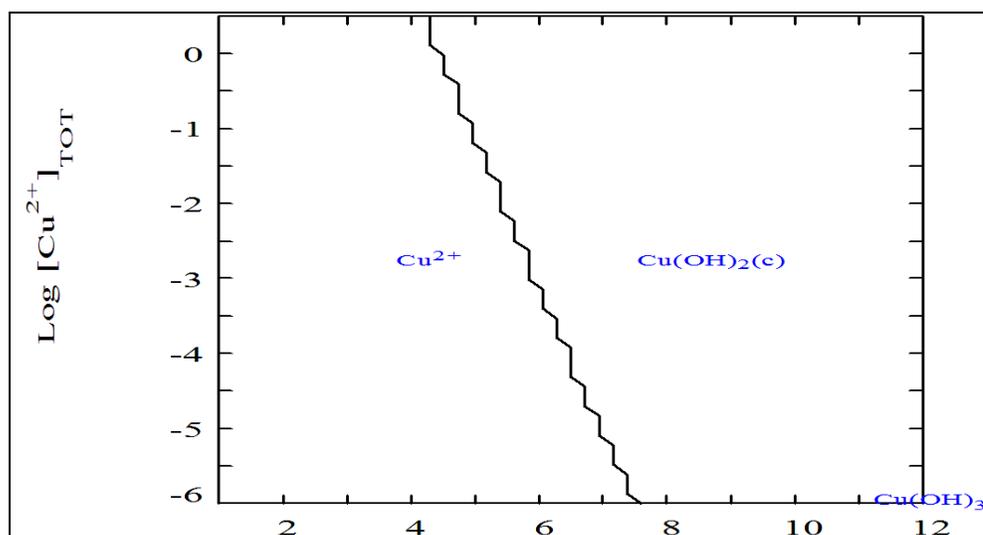


Figura 9 – Diagrama de Predominância de Cu^{+2} em função do pH (20 mg.L^{-1}),

Na Figura 9 é mostrado que o íon metálico Cu^{2+} aparece em valores de pH abaixo de 7.2.

Na Figura 10 são apresentadas as concentrações das espécies formadas em função do pH.

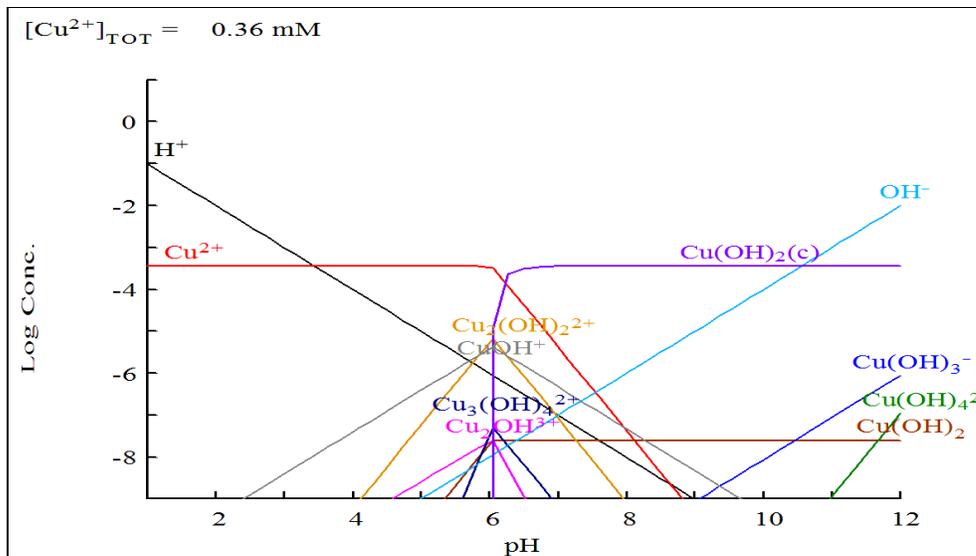


Figura 10 – Diagrama de Especiação das espécies de Cu^{2+} presente numa concentração de 20 mg.L^{-1} em função do pH.

Usando a concentração de 20 ppm de $CuSO_4$ evidencia-se na figura 10 o início de decaimento da concentração do íon Cu^{2+} no valor de pH acima de 6. Evidencia-se também a formação de $Cu(OH)_2$ no valor de pH 6,3.

É de grande importância a análise da adsorção em diferentes valores de pH tendo em vista que diferentes valores de pH resultam em diferentes taxas de captação do íon metálico pela biomassa.

Segundo Selatnia et al., (2004) as diferentes espécies químicas de um metal na qual são formadas com a variação do pH, terão taxas variáveis de adsorção em interfaces sólido-líquido.

Tal fato pode ser explicado levando-se em conta que as atividades dos sítios de ligação podem ser alteradas através do ajuste do pH. Durante a remoção dos íons metálicos pela biomassa bacteriana *R.opacus* foram encontrados resultados favoráveis para a bioadsorção na variação de pH de 4-7.

Na Figura 12 é apresentada o início de formação da espécie hidróxido de cobre em função do pH.

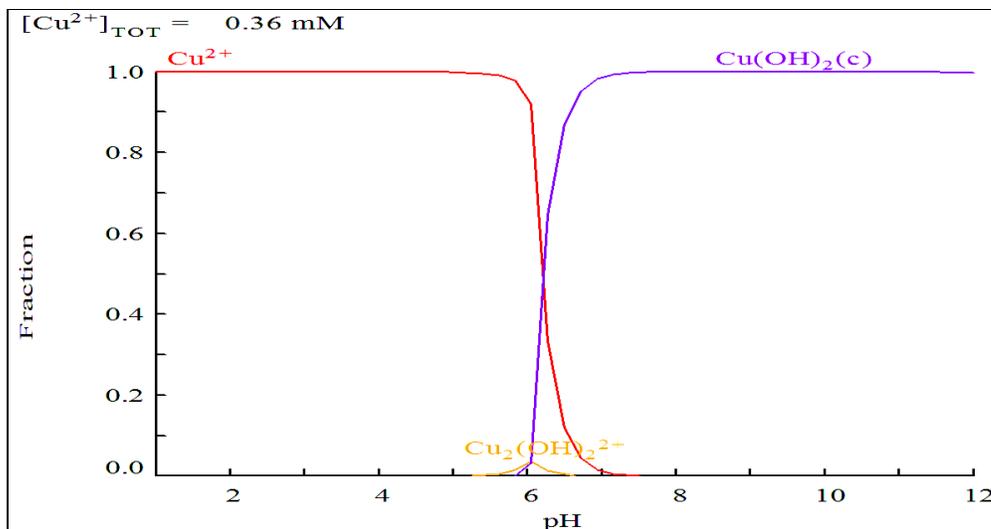


Figura 11 – Gráfico do pH de precipitação da espécie Cu^{2+} (20 mg.L^{-1}).

Na Figura 13 é apresentado o Efeito do pH na biossorção de Cu^{2+} por *R. opacus* na concentração metálica de 20 ppm.

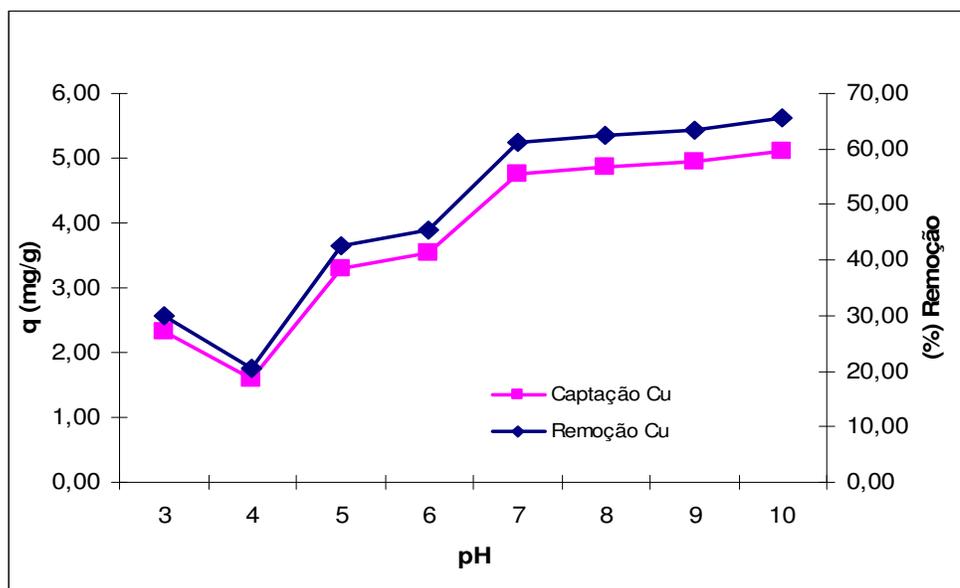


Figura 12 – Efeito do pH na biossorção de Cu^{2+} por *R. opacus* (concentração inicial de metal: 20 mg.L^{-1} ; concentração de biomassa 1 g.L^{-1} ; velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3 h).

Como visto na Figura 12 a faixa de pH no valor de 5 a 8 possuem a porcentagem de remoção de 38% em valor de pH 5 e 58% em valor de pH 8.

Devido ao processo de formação do íon hidróxido metálico se iniciar a partir do valor de pH 6, como foi mostrado na figura 12, não se deve levar em

consideração valores de pH acima de 6. Sendo assim conclui-se que o valor de pH 6 torna-se o valor de mais alta porcentagem de captação e remoção.

Um aumento na porcentagem de captação em função do pH é dada com a realização do pré tratamento com NaOH como é mostrado na figura 13.

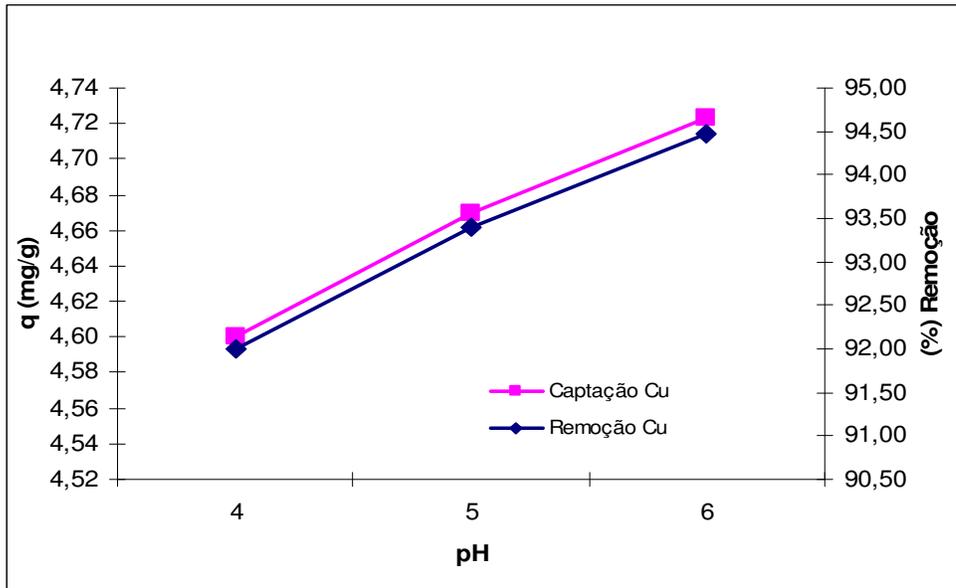


Figura 13 – Efeito do pH na biossorção de Cu^{2+} por *R. opacus* pré tratada com NaOH (concentração inicial de metal: 15 mg.L^{-1} ; concentração de biomassa 3 g.L^{-1} ; velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3 h).

Devido à reação de Hidrólise do metal e a reação entre os sítios ativos da biomassa houve um incremento na adsorção do metal como visto na Figura 13.

Segundo A. Cherguia *et.al*/ houve um aumento na capacidade na biossorção de íons metálicos de Cu^{2+} quando alterado o valor de pH de 4 para 6, devido ao surgimento de grupos funcionais (carboxílicos e fosfatos) carregados negativamente na superfície da biomassa. Grupos funcionais estes potencializados pela adição de Hidróxido de sódio.

Uma área emergente de pesquisa que está sendo desenvolvida é a investigação do papel dos diferentes grupos funcionais. Volesky (2007) tem listados os principais grupos funcionais que contribuem para a biossorção por troca iônica, adsorção, complexação etc.

Um estudo realizado por Tan e Xião *et. al.*, (2009) mostra a contribuição de grupos carboxílicos na sorção de cádmio.

Quando os grupos carboxílicos foram esterificados, houve uma diminuição na capacidade de biossorção de metais. Isso ocorreu devido à minimização do número de carboxilas, depois o material foi hidrolisado novamente e um aumento na biossorção foi observado.

Conclui-se que a biossorção de metais depende da protonação ou desprotonação dos grupos funcionais na parede celular (isto é, de grupos carboxílicos, grupos hidroxila e amino).

Depois dos resultados apresentados na Figura 13 obtido pelo tratamento da biomassa com NaOH, podemos sugerir uma interconversão dos íons H^+ / Na^+ sobre a parede celular da biomassa.

Segundo Selatnia *et.al* (2004) este fenômeno foi observado na biossorção de Pb_2 +por *P. laminosum* biomassa tratada com NaOH (0,1 M).

A biossorção de metais depende da protonação ou desprotonação dos grupos funcionais na parede celular (isto é, carboxílicos, grupos hidroxila e amino). As formas iônicas do metal em solução e a carga elétrica da biomassa dependem do pH da solução. Sendo valores de pH superiores de 6 desconsiderados, foi avaliado a biossorção na faixa de pH de 4 a 6 e considerado como melhor valor de pH de remoção o valor de pH 6.

5.3.

Influência do pH nos processos de adsorção do Cobalto

Os efluentes são caracterizados por substanciais variações nos valores de pH e, conseqüentemente, o pH inicial da solução é um fator importante a ser considerado durante os estudos de biossorção.

As diferentes espécies químicas devem ser conhecidas em diferentes valores de pH. Na Figura 14 é demonstrada a Predominância de Co^{2+} em função do pH (20 mg.L⁻¹)

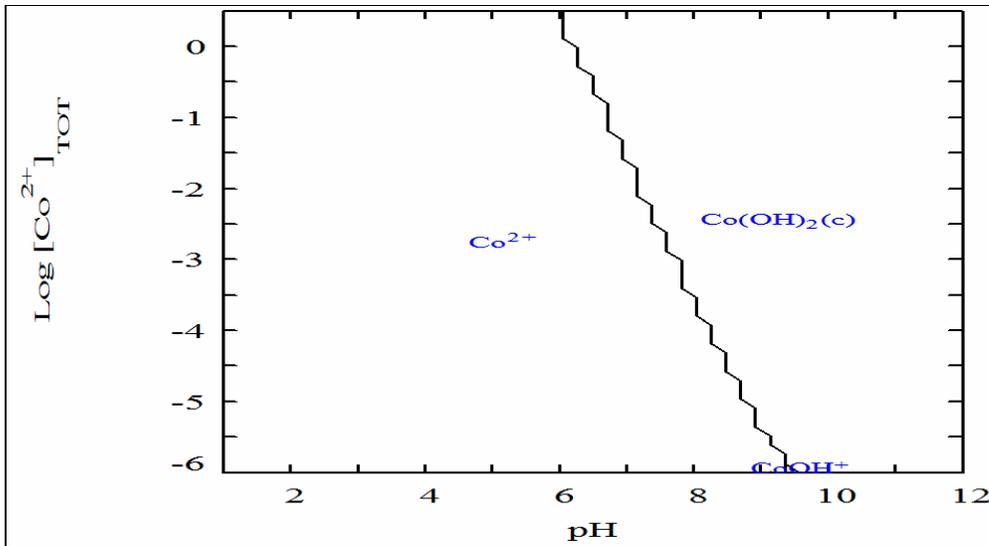


Figura 14 – Predominância de Co^{2+} em função do pH (20 mg.L^{-1}),

Na Figura 15 é demonstrado o Diagrama de predominância Log C de Cu (20 mg.L^{-1}) em função do pH.

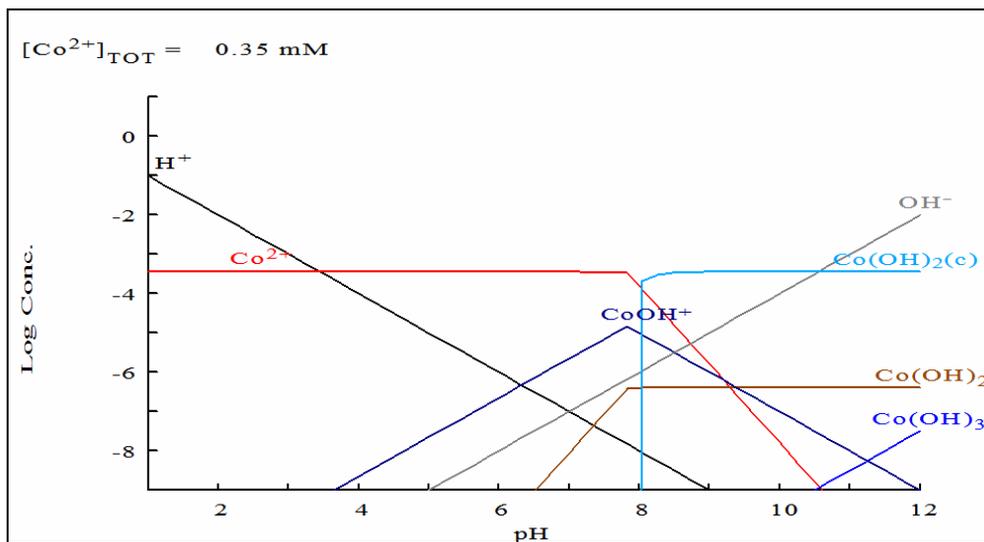


Figura 15 – Diagrama de predominância Log C de Cu (20 mg.L^{-1}) em função do pH.

Segundo Kishi *et. al.*, (2006) uma das reações químicas dominante nos íons metálicos em solução aquosa é a hidrólise de íons metálicos, íons de metal associa-se a íons OH^- para produzir vários complexos iônicos.

Na Figura 16 é apresentado o início da formação da espécie hidróxido de Cobalto.

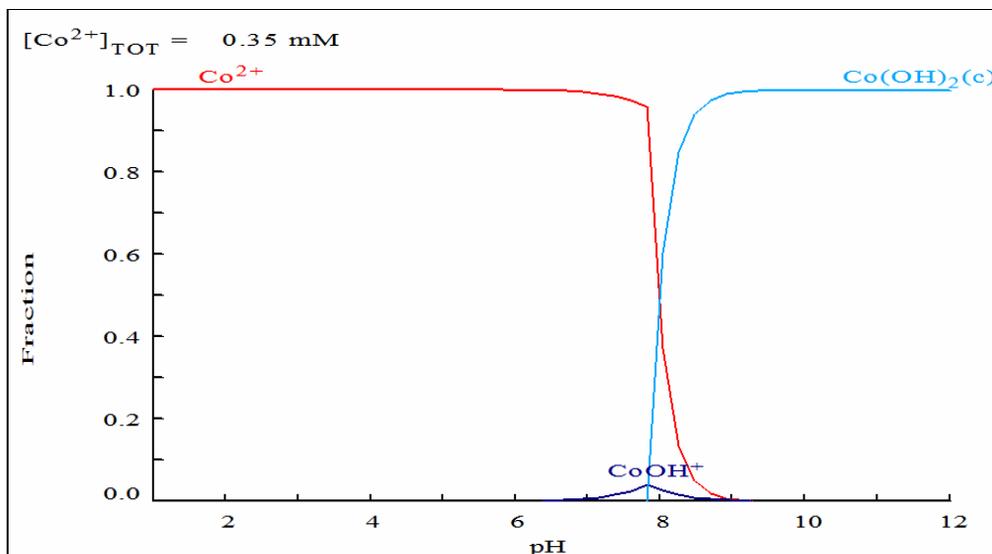


Figura 16 – Gráfico do pH de precipitação do Cu²⁺ (20 mg.L⁻¹);

A faixa de pH estudada foi entre 3 e 8, porém Para baixos valores de pH grupos funcionais da superfície da biomassa não estão dissociados totalmente e não podem ser ligados a íons metálicos na solução no entanto valores de pH acima de 8 não foram estudados, pois ha precipitação do composto hidróxido de cobalto no qual interfere com os estudos de biossorção.

Na Figura 17 é demonstrada a variação da captação e da porcentagem de remoção do íon metálico Co²⁺ em função do pH.

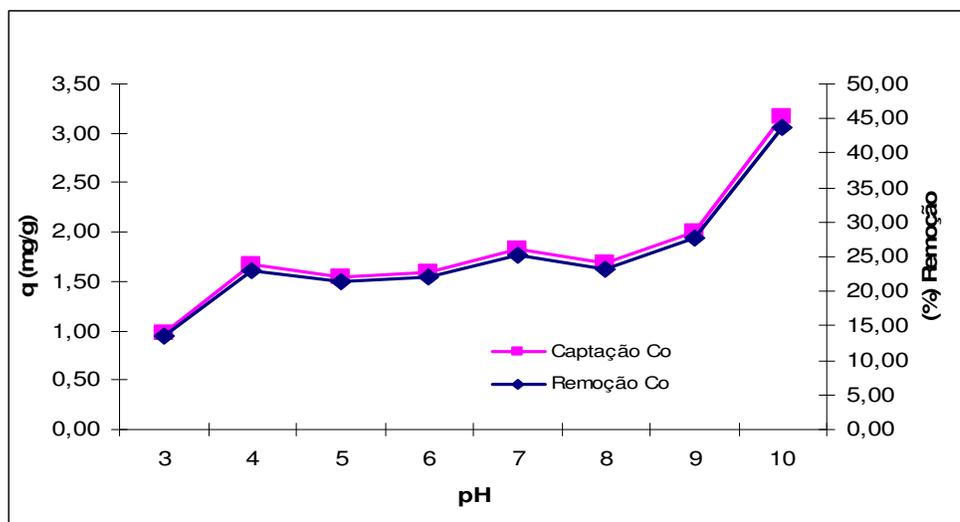


Figura 17 – Efeito do pH na biossorção de Co²⁺ pela biomassa *R. Opacus* (concentração inicial de metal: 20 mg.L⁻¹; concentração de biomassa: 1,0 g.L⁻¹; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 4h).

Como demonstrado na figura 16 há formação de hidróxido de cobalto a partir do valor de pH 8. O pH inicial de formação de hidróxido deve ser evitado pois a formação de hidróxido leva a precipitação do mesmo havendo uma falsa remoção como é mostrado na Figura 17.

Sendo considerado a formação de hidróxido em valores de pH acima de 8, foi determinado o valor de pH 7 como o valor de pH onde há maior porcentagem de remoção de íons metálicos.

Segundo Bueno (2005) ocorre contribuição na adsorção dos grupos carbonilas (C=O), e os grupos hidroxilas (OH) presentes na parede celular do *R. opacus* também podem contribuir para a captação dos íons metálicos, já que o oxigênio de cada grupo carbonila e hidroxila é considerado como uma base forte de Lewis por possuir um par de elétrons disponíveis; este par de elétrons propicia à formação de complexos de coordenação entre o oxigênio e as espécies baixas em elétrons (íons metálicos).

A formação de complexos é altamente dependente do pH e ocorre apenas em algum pH específico. Assim, uma mudança de pH pode afetar a formação do complexo e pode causar uma mudança na eficiência de bioadsorção da biomassa. (Frooq *et.al* 2003)

Provando a contribuição da ionização dos grupos funcionais Selatnia *et.al* (2006) comprovou que a eficiência de remoção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , e Cr^{6+} , pela biomassa *S. rimosus* tratada com NaOH foi fortemente afetada pelo pH inicial do Cu^{2+} , Zn^{2+} , e solução de sal de Cr^{6+} , abaixo ou em torno de pH 4, a capacidade de adsorção do metal foi muito baixa devido à baixa ionização dos grupos funcionais implicados no processo de bioadsorção. Com o aumento de pH houve um surgimento de grupos carregados negativamente. Por exemplo, grupos carboxílicos e grupos fosfato na superfície da biomassa houve um aumento de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , e também um aumento na capacidade de bioadsorção com o aumento da pH 4-6.

Ocorrem vários processos para a captação de íons metálicos dentre eles está incluído, além do processo de complexação, o processo de adsorção onde no qual substâncias solúveis em solução são captadas em uma fase sólida através de ligações químicas. Também acontece o processo de microprecipitação inorgânica na qual a solubilidade do metal atinge o limite

gerando variação do pH o qual leva a precipitação das espécies na superfície do biossorvente. Acontece também o processo de troca iônica, na qual consiste pela troca de íons fixados em uma parte sólida por íons de diferentes espécies presentes em uma solução.

Processos na qual se incrementam com a realização do pré tratamento com NaOH na superfície da biomassa, mostrado na figura 18.

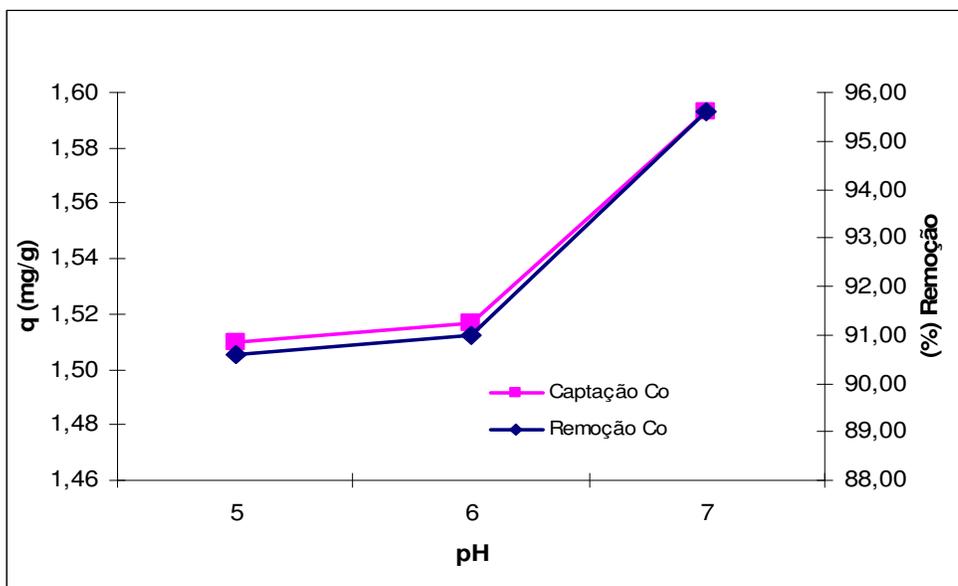


Figura 18 – Efeito do pH na biossorção de Co^{2+} pela biomassa *R. Opacus* pré tratada com NaOH (concentração inicial de metal: 20 mg.L^{-1} ; concentração de biomassa: $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 4h).

O pH da solução metálica desempenha um papel importante no processo de biossorção baixo pH em geral diminui a velocidade e a extensão de biossorção de metais (Gadd, 1990).

Foi testada com a biomassa pré tratada a variação de pH de 4-7 onde se percebe um aumento significativo na porcentagem de remoção, mas sem alteração no perfil crescente de remoção mantendo o mesmo valor de pH 7 como o valor de melhor adsorção.

Com a elevação do pH (4 para 7), vários grupos funcionais, tais como grupos carboxílicos e os grupos fosfatos seriam expostos e o surgimento de cargas negativas ocorre a atração subsequente de íons metálicos com carga positiva. (Selatnia *et.al.*, 2005).

Tal carga negativa foi incrementada com a adição de NaOH aumentando consideravelmente a porcentagem de remoção dos íons de Co^{2+} da solução aquosa.

Porém há um grau de competição entre os metais presentes em solução, segundo I.P. Suhasini *et.al.*, (2006) os íons metálicos podem coordenar o par de elétrons do nitrogênio da amina tendo os íons metálicos de competir com os íons hidrônio pelos sítios ativos.

Uma diminuição do pH não foi observada quando o bioissorvente foi adicionado à água deionizada, sem cobalto, sugerindo a existência de hidrônios de hidrogênio (portanto íons), os quais estão envolvidos no processo de bioissorção.

Em pH neutro, a concentração de íon hidrônio é baixa levando a reforçar ligações de cátions metálicos em contacto com o sítio ativo do sorvente bacteriano. Em pH neutro a concentração de íons hidrônio diminui levando a menor concorrência com íons cobalto para os sítios ativos, a qual resultou na máxima captação de cobalto em pH 7.

5.4.

Efeito da Concentração inicial da Biomassa *R. opaccus* no processo de bioissorção

O efeito da concentração de bioissorvente na taxa inicial de captação dos íons, Cu^{2+} é mostrada na Figura 19.

A concentração bacteriana foi variada de 0,5 a 3,5 g.L^{-1} com o objetivo de determinar o efeito da concentração do microorganismo na solução metálica durante a taxa inicial de sorção.

A concentração de bioissorvente na solução metálica influencia na extensão da bioissorção, podendo menores concentrações de bioissorvente causar maior rendimento na captação e uma maior eficiência na porcentagem de remoção. (Asku *et.al.*, 2006)

Uma explicação para tal fato se dá na forma da captação dos íons metálicos pela biomassa bacteriana. Segundo Akira Nakajima (1995) o Cu^{2+} em células bacterianas tem tetragonalidade estrutura octaédrica distorcida com nitrogênio e oxigênio como átomos ligantes. Sendo assim a maioria dos íons

cobre em células bacterianas é combinada com os resíduos de aminoácidos na superfície da célula de proteínas.

Aksu et.al.,(2000), relatou também a hipótese de que na biossorção de cobre pela biomassa *C. vulgar* e *Z ramigera* ocorrerem adsorção através de ligações de coordenação entre os metais com grupos amino e grupos carboxila de polissacarídeos da parede celular. Na Figura 19 é demonstrado o efeito da Concentração de Biomassa *R. opacus* na biossorção de Cu^{2+} na concentração inicial metálica de 15 mg.L^{-1} no valor de pH 6,0, na velocidade de agitação de 125 rpm e tempo de contato de 3 h.

É demonstrado na figura que com uma concentração de biomassa de 3 g.L^{-1} foi atingida a maior percentagem de remoção para ambas as espécies, esta observação pode ser atribuída ao incremento da área superficial de adsorção e a disponibilidade de sítios livres de adsorção. Por outro lado para concentrações de biomassa acima de 3 g.L^{-1} ocorre uma diminuição na percentagem de remoção.

Tal fato pode ser explicado pela formação de agregados durante a biossorção, o qual é produzido para altas concentrações de biomassa causando uma diminuição da área efetiva de adsorção como descrito por Ekmekyapar et al, (2006).

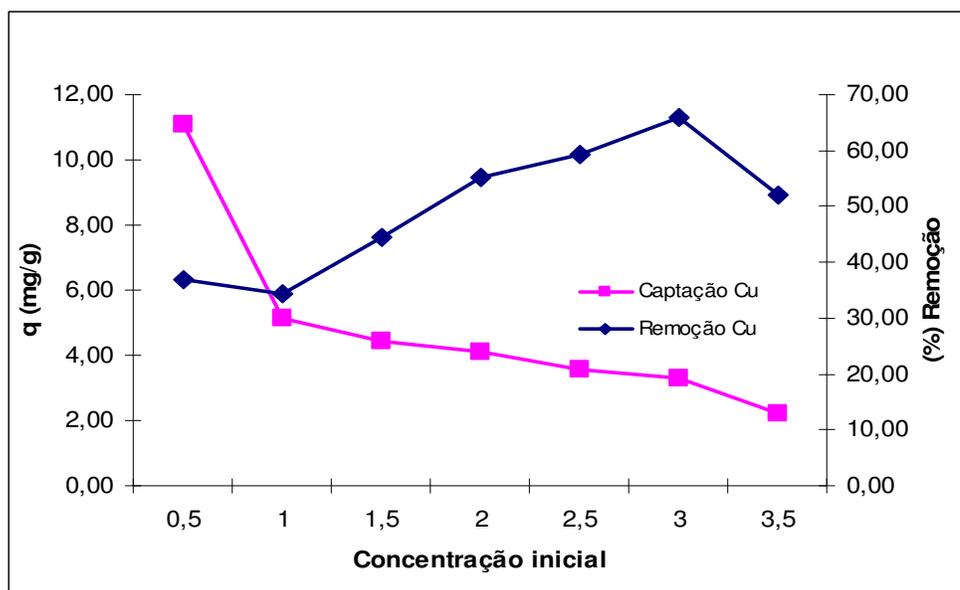


Figura 19 – Efeito da Concentração de Biomassa *R. opacus* na biossorção de Cu^{2+} (concentração inicial de metal: 15 mg.L^{-1} ; pH: 6,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3 h).

Na Figura 20 é demonstrado o efeito da concentração de Biomassa *R. opacus* na bioissorção de Cu^{2+} pré tratada com NaOH na concentração inicial metálica de 15 mg.L^{-1} no valor de pH 6,0, na velocidade de agitação de 125 rpm e tempo de contatode 3h.

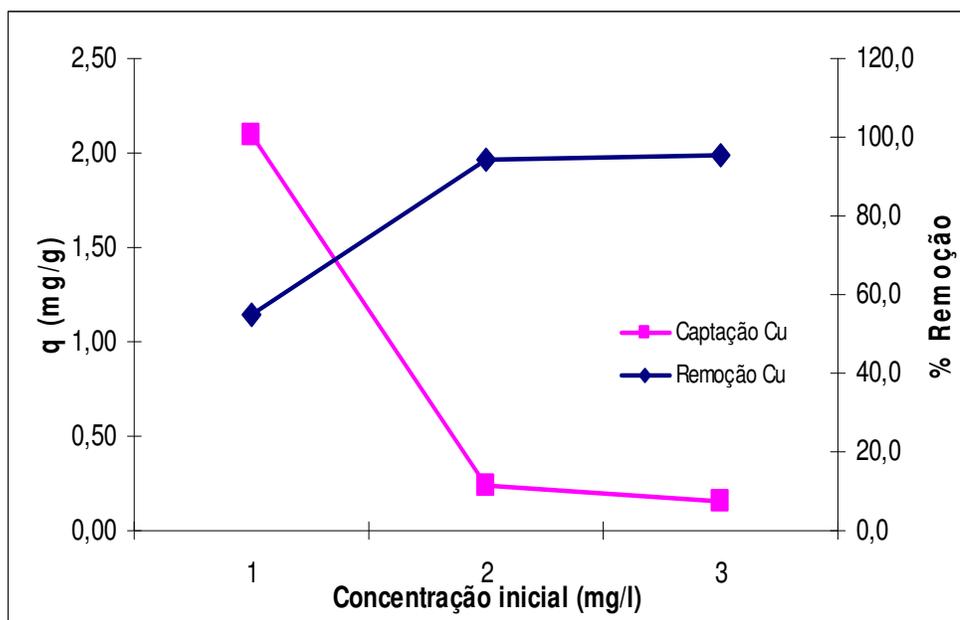


Figura 20 – Efeito da Concentração de Biomassa na bioissorção de Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus* pré tratada com NaOH (concentração inicial de metal: 15 mg.L^{-1} ; pH: 6,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3 h).

É observado na Figura 20 um incremento na porcentagem de remoção chegando a 98% e remoção em 3 g.L^{-1}

A captação de íon Na^+ pelos grupos funcionais na parede celular e a maior facilidade de troca entre íon Na^+ e cátions metálicos vem explicar o aumento da porcentagem de remoção do íon Cu^{2+}

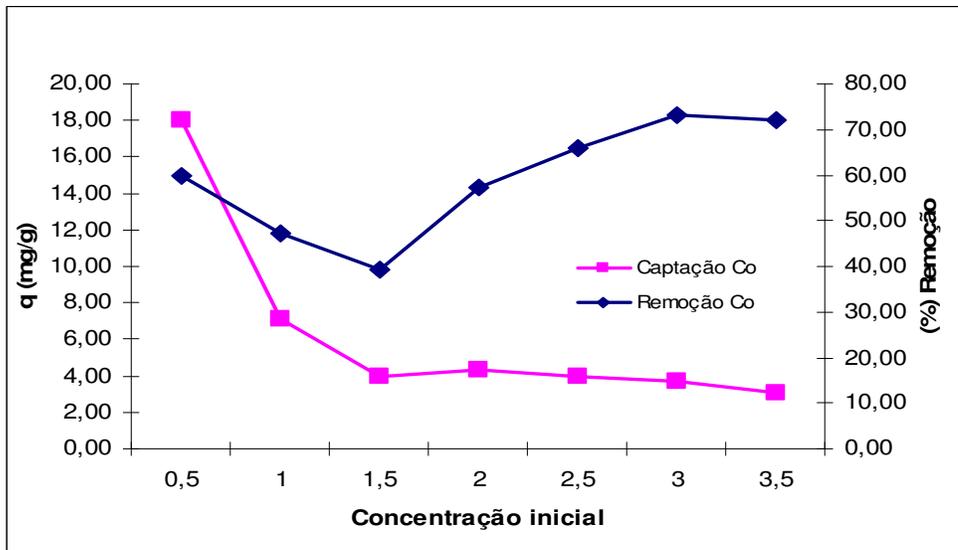


Figura 21 – Efeito da Concentração de Biomassa *R. opacus* na biossorção de Co^{2+} (concentração inicial de metal: 15 mg.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3h).

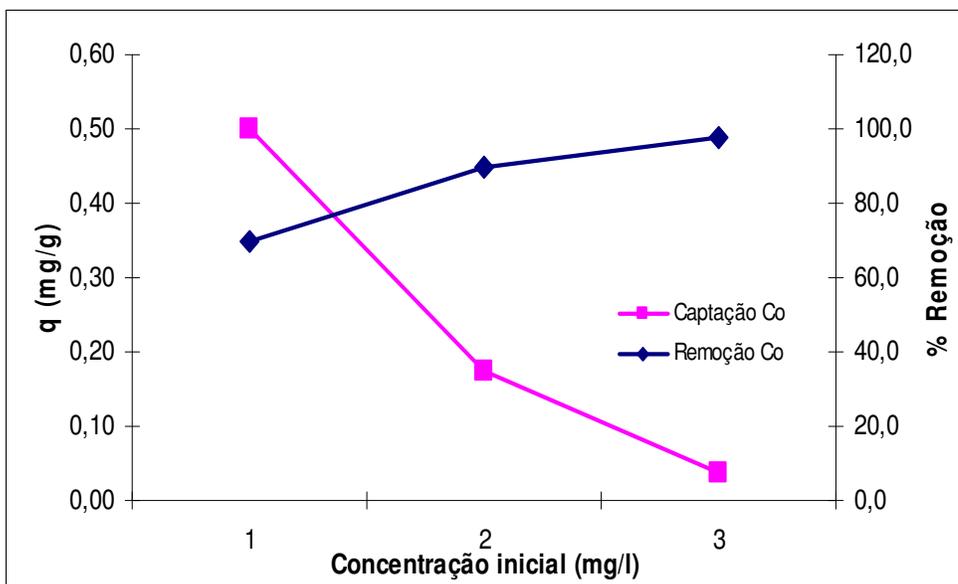


Figura 22 – Efeito da Concentração de Biomassa na biossorção de Co^{2+} pela biomassa *R. opacus* pré tratada com NaOH (concentração inicial de metal: 5 mg.L^{-1} ; pH: 7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3h).

Tangaromsuk *et al.* (2002), observou que a eficiência de remoção de cádmio pela biomassa *Sphingomonas paucimoblis* aumentou com o incremento da concentração de biomassa, mas a capacidade de capturação diminuiu em concentrações mais elevadas de biomassa.

Analisando os resultados obtidos na Figura 21 e 22 na qual são demonstrados o efeito da Concentração de Biomassa na biossorção de Co^{2+} pela biomassa *R.opacus* sem e com pré tratamento da biomassa verifica-se um aumento considerável na porcentagem de remoção de Cu^{2+} , partindo de 60% e 71% para a remoção de cobalto sem a biomassa pré tratada chegando a 99% de remoção para ambos os metais após a biomassa ter passado pelo processo de pré tratamento com NaOH.

A explicação se dá no fato das paredes celulares de microrganismos conterem polissacarídeos como blocos básicos de construção. As propriedades naturais de troca iônica de polissacarídeos têm sido estudadas em detalhe e é fato bem estabelecido que haja troca de íons metálicos bivalentes com contra-íons dos polissacarídeos.

Oserva-se também que os valores de q_e diminuem com o incremento da dose de biosorvente. Segundo Bueno, (2005) o principal fator explicando esta característica é que os sítios de adsorção permanecem insaturados durante a reação de adsorção mesmo que número de sítios disponíveis para a adsorção aumente por o um aumento da concentração de adsorvente.

O tratamento alcalino foi desenvolvido com a finalidade de causarem uma exposição adicional de grupos funcionais, das células das paredes microbianas, e também para solubilizar certos componentes celulares como lipídios, que não possuem extensa capacidade de ligação com metal (Brierley, 1991; Luel *et al.*, 1991; Fourest e Roux, 1992). No entanto, tratamento da biomassa com NaOH não levam a alteração significativa da estrutura da parede celular bacteriana, embora tenha resultado em redução significativa de massa (Fourest e Roux, 1992). De fato, uma importante perda de massa, tão alto quanto 30%, foi observada no tratamento *S. rimosu* com NaOH (0,1 M). Em qualquer caso, o efeito mais importante do pré-tratamento com NaOH deve ser o alto grau de desprotonação dos grupos de ligação (Brierley, 1991). Isto tem dois claros efeitos sobre o processo de adsorção: Primeiro, o aumento do número de locais disponíveis para os íons metálicos e, segundo a alcalinização posterior do ambiente (Fourest e Roux, 1992).

A melhoria da biossorção pelo tratamento com NaOH confirma que os sítios de troca iônica da biomassa, ou seja, os grupos funcionais da parede

celular, tais como carboxílicos e grupos fosfato foram mais eficientes na forma de sódio que a forma protonada.

5.5.

Efeito da concentração de íons metálicos no processo de biossorção

Será apresentado a seguir o efeito da variação de concentração das espécies metálicas cobre e cobalto em solução.

5.5.1.

Cobre

A concentração inicial de soluto parece ter impacto sobre biossorção. Foram avaliadas diferentes concentrações metálicas tendo a concentração de biomassa 3gL^{-1}

A melhor porcentagem de remoção de Cu^{2+} foi em uma concentração inicial de 15ppm como mostrado na figura 23.

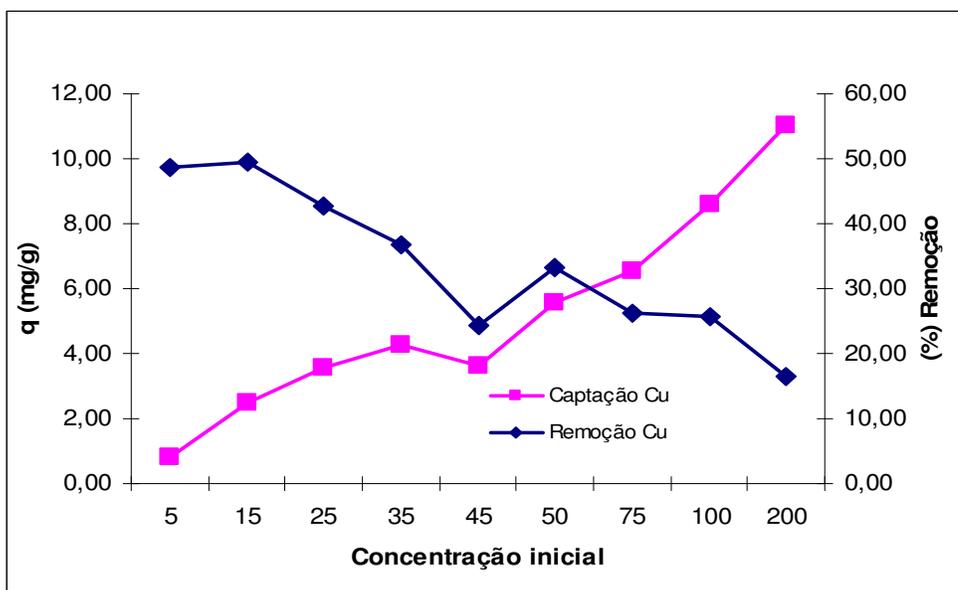


Figura 23 – Efeito da concentração do metal na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus* (concentração de biomassa: 3g.L^{-1} ; pH:6,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3h).

A presença de cátions metálicos adicionais foi inibitória para biossorção de Cu^{2+} .

Em altas concentrações, como 75ppm, 100ppm e 200ppm houve um decréscimo na porcentagem de remoção, fato esse que pode ser explicado levando-se em conta dois fenômenos que ocorrem na superfície bacteriana. O primeiro fenômeno se dá pelo fato dos locais disponíveis para sorção tornarem-se menores em relação aos moles de soluto presente, então, a remoção de soluto é fortemente dependente da concentração de soluto inicial.

Outro fenômeno que ocorre é a competição de cátions metálicos divalentes pela ligação com sítios ativos da biomassa, ocorrendo assim uma diminuição da absorção de Co^{2+} .

Vijayaraghavan *et.al.*, (2006), relata que a partir da análise dos dados experimentais obtidos para os íons metálicos Cu^{2+} e Co^{2+} , por partículas de pó de carangueijo foi observado que o comportamento obtido em altas dosagens de sorvente resultou em baixa captação pois os íons metálicos eram insuficientes para cobrir todos os sítios de ligação do biossorvente.

Comprovando a afirmação acima Segundo Vijayaraghavan et al. (2006), para ambos os íons metálicos Cu^{2+} e Co^{2+} o aumento da concentração inicial de soluto aumentou a captação e diminuiu a porcentagem de remoção destes íons. Por exemplo, com a mudança de concentração inicial de Cu^{2+} , de 500 mg.L^{-1} para 2000 mg.L^{-1} , ocorreu um aumento na captação de $75,41 \text{ mg.L}^{-1}$ para $197,7 \text{ mg.L}^{-1}$ em valor de pH 6, mas a eficiência de remoção diminuiu de 75,4% para 49,4% isso se deve ao fato que houve pela alta concentração uma pressão na dupla camada havendo assim um aumento de captação, porém os sítios estavam em processo de saturação.

Zhou e Kiff (1991) relataram que a eficiência de remoção de Cu^{2+} por *R. arrizus* foi maior nas baixas concentrações iniciais. O tempo de contato curto (2,83 segundos) com a biomassa sugere que a adsorção na superfície da célula bacteriana é o principal mecanismo de captação. Autores, portanto sugeriram que o processo de biossorção pode lidar mais eficazmente com soluções diluídas se uma alta remoção for necessária por longos períodos. Pons e Fuste (1993) relataram que a porcentagem de captação de U é maior em baixas concentrações iniciais, enquanto captação específica por grama de biomassa

aumentou com a concentração inicial aumentada. Como na remoção de Cu^{2+} apresentada na Figura 26. Indo de encontro com o comentado acima Kuyucak e Volesky (1988) reportou que a taxa inicial de absorção do metal aumentou com o aumento da concentração inicial. No entanto, a remoção metálica foi máxima em baixas concentrações.

É sempre necessário identificar o potencial de saturação máxima de um biossorvente, para o qual experimentos devem ser conduzidos aos mais altos rendimentos de captação e remoção de íon metálico.

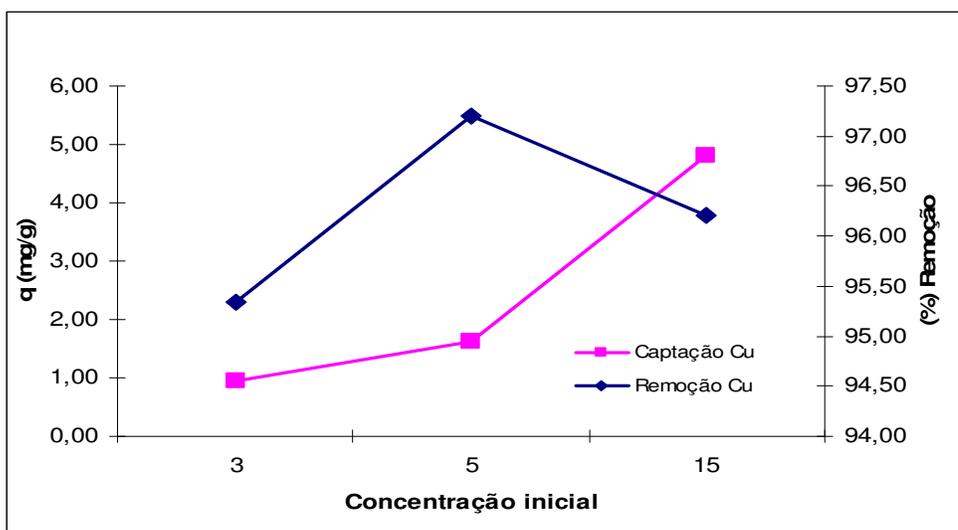


Figura 24 – Efeito da concentração do metal na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R.opacus* (concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:6,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3 h).

Na Figura 24 é demonstrado o efeito da concentração de biossorvente usando biomassa pré-tratada. Demonstrando que chegando ao valor de 5ppm de íon Cu^{2+} . Há um aumento na porcentagem de remoção chegando a 97% de remoção devido à desprotonação dos sítios ativos da biomassa.

Todavia segue a mesma tendência demonstrada na figura 23 observando-se que inversamente, a quantidade de soluto por unidade de massa de biossorvente diminui com o aumento da dosagem de biossorvente, o que pode ser devido à interação complexa de vários fatores. Um fator importante se dá que em altas doses de sorvente o soluto disponível torna-se insuficiente para cobrir completamente os sítios disponíveis para troca com o biossorvente, geralmente resultando na baixa captação. (Tangaromsuk *et.al.*, 2002).

Fato observado pela baixa captação e remoção dada na concentração de 3g.L^{-1} .

Outro fato ocorrido, como sugerido pelo Gadd et al. (1988), foi a interferência entre sítios de ligação, devido ao aumento de doses de biossorvente, pois tal fato irá resultar em uma baixa captação específica.

O tamanho do biossorvente também desempenha um papel vital na biossorção. Partículas de tamanhos menores têm uma maior área superficial, que por sua vez favorece a biossorção e resulta em um menor tempo de equilíbrio.

Ao mesmo tempo, uma partícula de biossorção deve ser suficientemente resistente para suportar as pressões aplicáveis e extremas condições aplicadas durante os ciclos de regeneração (Volesky, 2001).

5.5.2.

Cobalto

Mesma tendência ocorrida pelo íon metálico Cu^{2+} é apresentada pelo íon Co^{2+} , porém acima da concentração de 5 ppm ocorre a saturação dos sítios ativos havendo a redução na porcentagem de remoção para 3g.L^{-1}

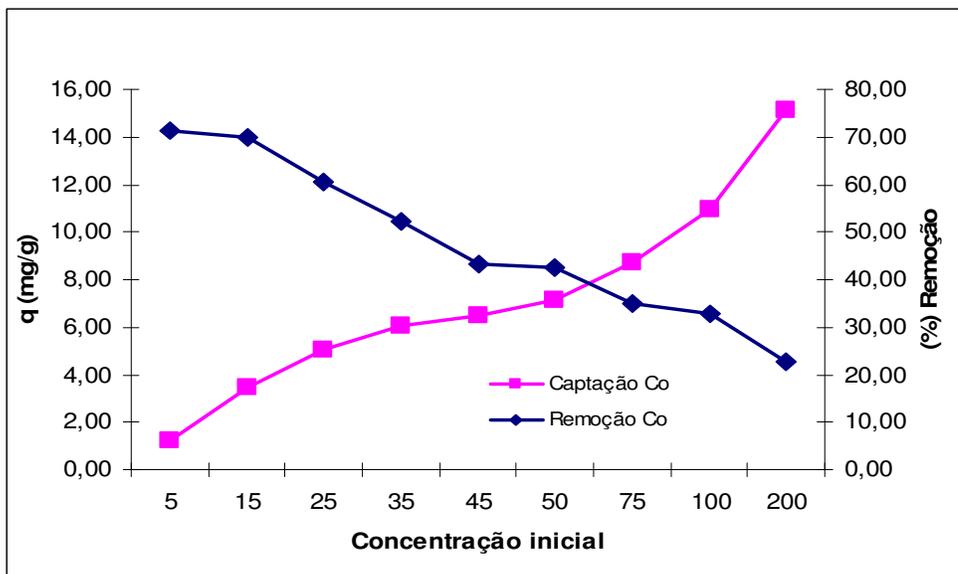


Figura 25 – Efeito da concentração do metal na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R.opacus* (concentração de biomassa: 3g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3 h).

A possível razão ocorre porque a menor concentração inicial de soluto torna-se baixa em relação área de superfície disponível e, posteriormente, a fração de sorção torna-se independente da concentração inicial, no entanto, em concentrações mais elevadas, os locais disponíveis para sorção tornam-se menores em relação ao número de moles de soluto presente, portanto a remoção de soluto é fortemente dependente da concentração de soluto inicial. Segundo Arundhati et al a biossorção de Co^{2+} por *Mortierella SPS 403* aumentou com o aumento da concentração inicial de cobalto.

Segundo Selatnia et al (2006) seu estudo fez com que seja possível alcançar o nível de saturação dos sítios ativos da biomassa para obter o máximo de captação para os íons Fe^{3+} na capacidade de adsorção da biomassa. No seu estudo, a concentração inicial Fe^{3+} teve melhor rendimento em torno de 122 mg.L^{-1} .

Para a captação de Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus* foi encontrado o valor de 15 mg.L^{-1} como melhor rendimento de captação e remoção. É sempre necessário identificar o potencial máximo de saturação de um biossorbente, para que os experimentos sejam conduzidos aos mais altos rendimentos possíveis.

Um modo de calcular o valor de captação máxima dada por uma determinada biomassa é a isoterma de captação.

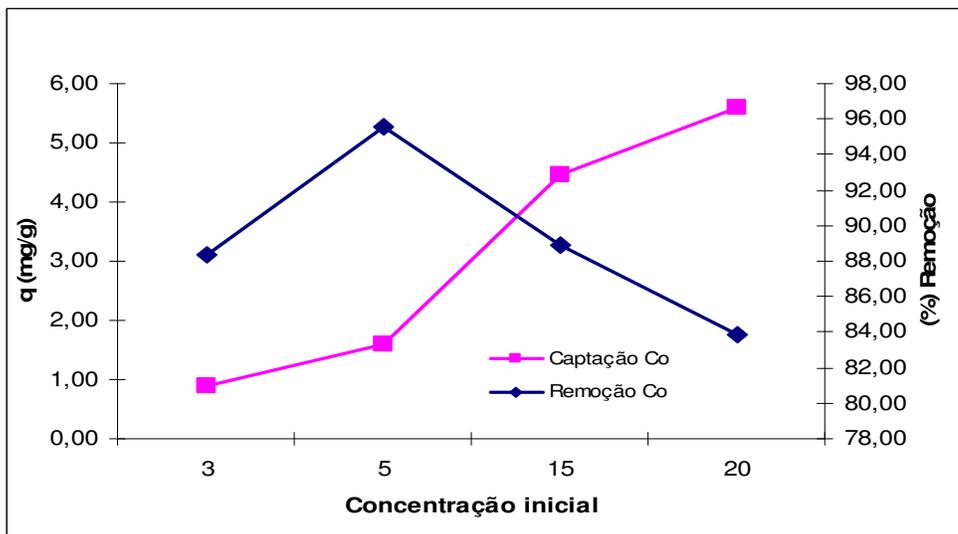


Figura 26 – Efeito da concentração do metal na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R. opacus* pré tratada (concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3 h).

A porcentagem de remoção é incrementada com a adição de NaOH devido ao aumento da negatividade da parede celular no qual aumenta a captação porém como mostrado nos gráficos não interfere no valor da concentração inicial de ambos os metais.

Segundo Arundhati *et al.*, (1998) o tratamento químico da biomassa com NaOH (0,1 N) mostra que, sob a forma de sódio, os sítios de troca iônica são mais facilmente capazes de trocar este cátion (Na^+) com íons Fe^{3+} do que quando os sítios de troca iônica são protonados.

Do mesmo modo que Kuyucak e Volesky (1989) observaram uma maior captação de cobalto por *Ascophyllum nodosum*, quando K^+ foi usado como concorrentes de íons. É interessante notar que um efeito positivo foi observado no caso de Na^+ e K^+ , quando usado separadamente.

5.5.3.

Efeito da temperatura para a sorção dos metais

A remoção metálica foi testada para variação de concentração em relação a variação de temperatura 25°C, 35°C e 45°C.

A temperatura na biossorção parece afetar apenas a uma menor extensão dentro da faixa de 20°C-35°C segundo Vegliò e Beolchini, (1997) relata que em temperaturas mais altas geralmente aumentam a sorção devido o aumento da atividade de superfície e energia cinética do soluto. No entanto Vijayaraghavam *et al* (2007) relata que danos físicos para o biossorvente pode ser esperado em maiores temperaturas.

Devido à natureza exotérmica da adsorção de alguns processos, um aumento de temperatura reduz a capacidade de biossorção da biomassa (Mameri *et al.*, 1999; Suhasini *et al.*, 1999).

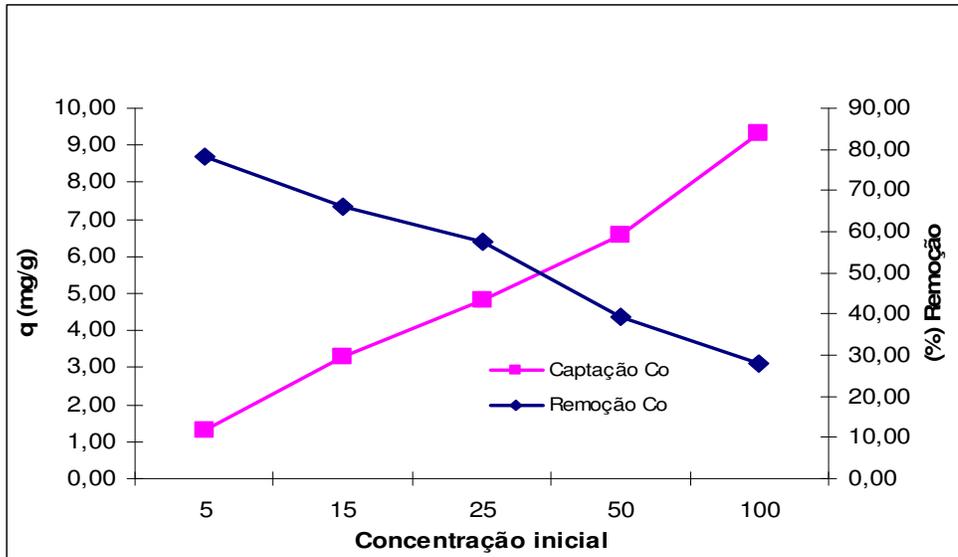


Figura 27 – Efeito da temperatura na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R.opacus* (Temperatura 35°C concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3 h).

Na figura 30 podemos observar a permanência da melhor porcentagem de remoção na concentração 5 mg.L^{-1} porem nesta dada concentração observa-se um aumento de remoção pois a 25°C a porcentagem de remoção foi de 70% e a 35°C encontra-se em 80%

A biossorção de íons metálicos não envolve reações de energia, e a remoção de metais em solução se dá devido aos fenômenos puramente físicos e interações químicas entre a biomassa e os metais em solução. O aumento excessivo da temperatura reduz a capacidade de biossorção da biomassa. Segundo Mameri *et.al.*, 1999 foi observado que $62,3 \text{ mg}$ de Cd^{3+} foram adsorvidos em 1 g de algas secas na temperatura de equilíbrio a 20°C . Quando a temperatura foi elevada acima de 50°C , a porcentagem de remoção de Cd^{2+} diminuiu.

Na Figura 28 é demonstrado o efeito da temperatura na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus*.

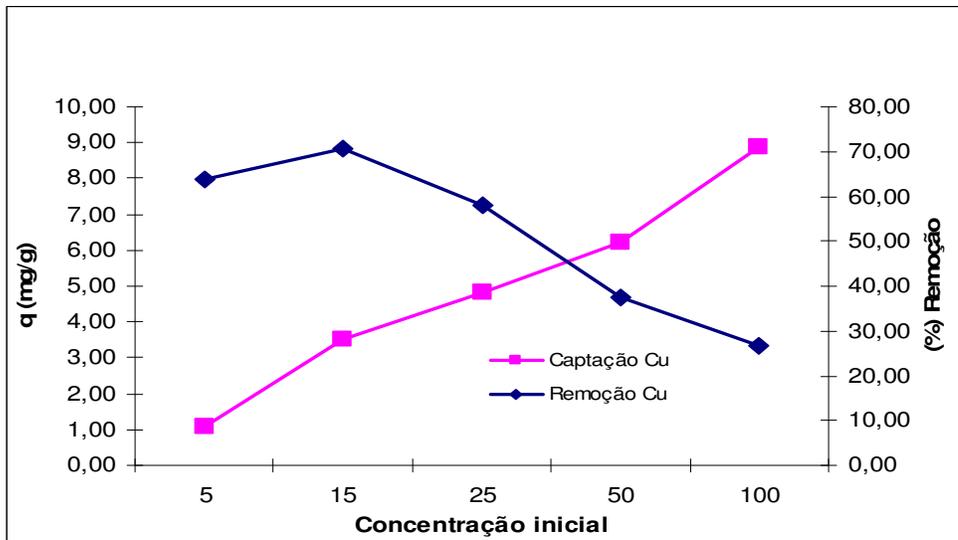


Figura 28 – Efeito da temperatura na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R.opacus* (Temperatura 35°C concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:6,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3 h).

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

De fato a capturação de Zn, Cu (Roma TLE e Ciadcl, 19871) e U (Pons e Fuste.,1993) não foram afetados significativamente, quando aumentado a temperatura de 4°C - 35°C Aksu e Kutsal (1991) relataram que a capturação de Pb não foi afetada pelo aumento de temperatura de 15°C a 35°C volesky e Kuyucak (1989) relataram que houve um aumento na adsorção de Co^{2+} por algas marinhas devido um aumento na temperatura todavia a maioria do aumento da adsorção foi encontrada entre valores de temperatura de 4°C e 23°C , considerando que, um incremento aumento marginal foi observado entre 23°C e 40°C .

Na Figura 29 e 30 são apresentados a capturação e a porcentagem de remoção dos íons Co^{2+} e Cu^{2+} na temperatura de 45°C .

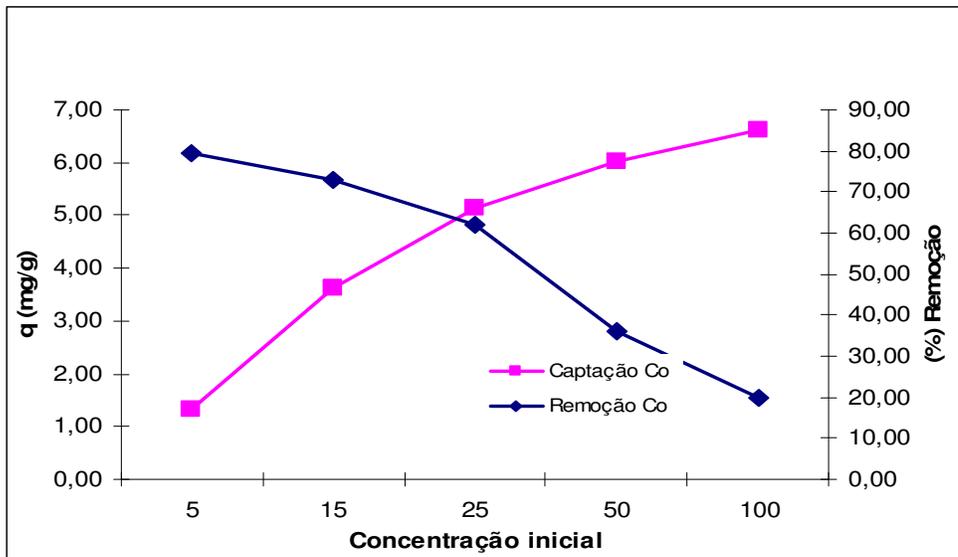


Figura 29 – Efeito da temperatura na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R. opacus* (Temperatura 45°C concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3h).

É observada na Figura 29 uma permanência na porcentagem de remoção do íon Co^{2+} na temperatura de 45°C . Resultado esse explicado pelo fato da remoção metálica pela biomassa não viva ser independente do metabolismo e assim tornando-se pouco influente a variação de temperatura. Porém nota-se no decorrer da concentração um pequeno aumento marginal na porcentagem de remoção indicando assim uma pequena endotermicidade do processo.

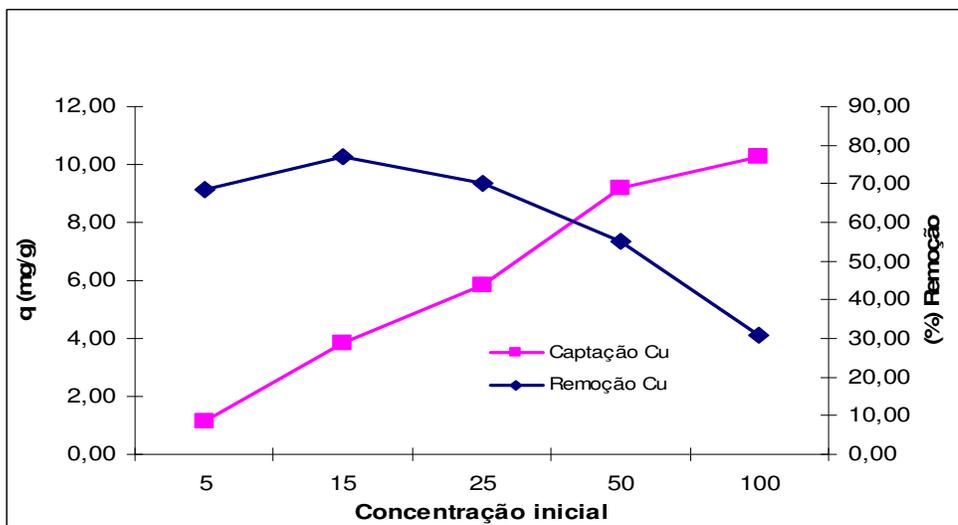


Figura 30 – Efeito da temperatura na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus* (Temperatura 45°C concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3h).

Investigações do efeito da temperatura sobre a biossorção são muito importante na aplicação real de biossorção como têxteis e diversos outros efluentes de corantes que são produzidas a temperaturas relativamente elevadas.

Segundo Nakajima (2006) a biossorção da biomassa fungica *E. prolifera* foi investigado como uma função da temperatura o valor máximo de captação, na qual foi obtido em 30°C. Um aumento na quantidade de corante adsorvido com o aumento da temperatura de 20°C até 30 °C trata um aumento na capacidade de adsorção da biomassa. O aumento da temperatura de 30°C pode alterar a atividade de superfície da biomassa *E. prolifera* resultando em uma redução no valor de captação, indicando que a RA 274-E. Prolifera resulta de um processo de natureza exotérmica.

A natureza exotérmica de biossorção de corante também foi relatado para a biossorção do Remazol Black B por *R. arrhizus*.

Na figura 31 é demonstrado o efeito da temperatura na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R. opacus*.

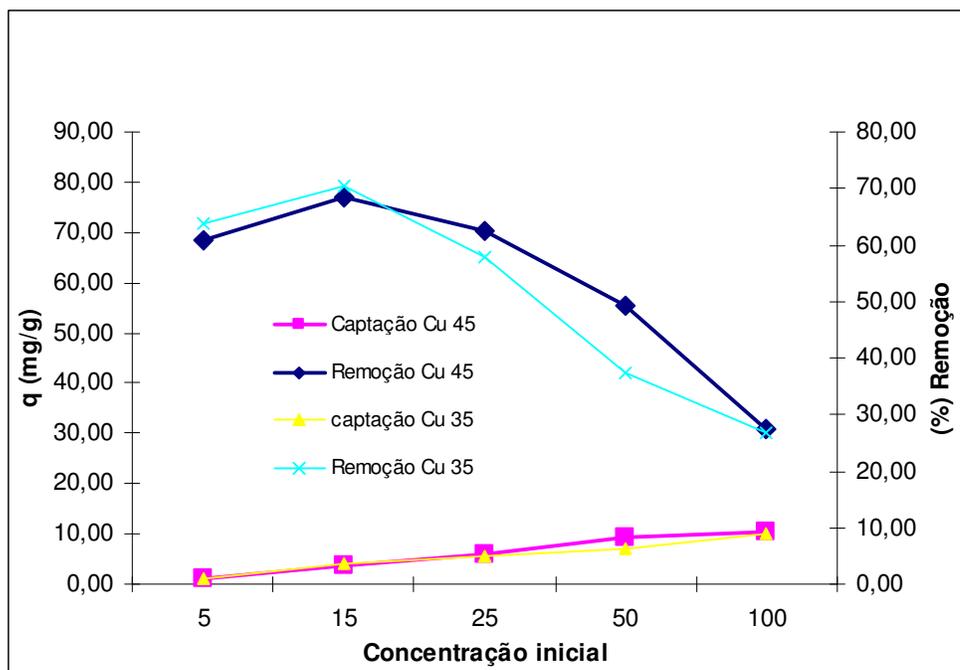


Figura 31 – Efeito da temperatura na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus* (Temperatura 45°C concentração de biomassa: 3 g.L⁻¹; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3h).

Como podemos notar na figura houve uma pequena redução marginal na porcentagem de remoção do íon Cu^{2+} na biossorção no valor de 35°C para 45°C , como relatado em diversos artigos.

Porém houve um aumento significativo na porcentagem de remoção do íon Co^{2+} quando alterada a temperatura de 25°C para 35°C . Ficando assim evidenciado a natureza endotérmica da adsorção de Cu^{2+} pela biomassa *Rodococcus opacus* até o limite de temperatura de 35°C .

Na figura 32 é demonstrado o Efeito da temperatura na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R. opacus*.

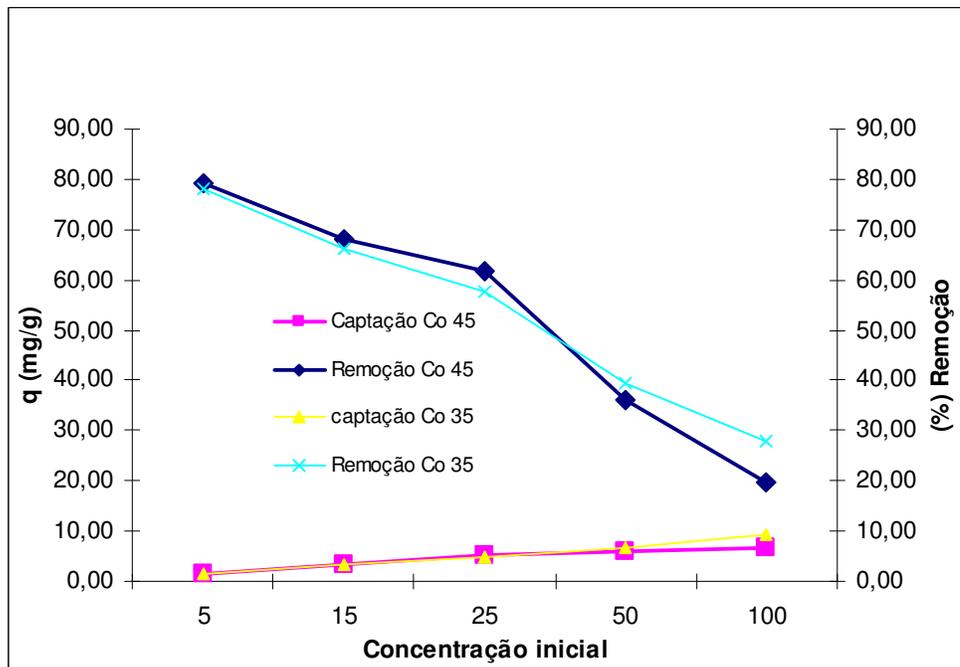


Figura 32 – Efeito da temperatura na biossorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R. opacus* (Temperatura 45°C concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contacto: 3h).

Na Figura 32 foi observado que não houve mudança na porcentagem de remoção do íon Co^{2+} nas temperaturas de 35°C - 45°C . Porém houve um aumento significativo na porcentagem de remoção entre as temperaturas 25°C - 40°C .

A remoção de íons em solução aquosa é essencialmente um processo endotérmico, e parece que a endotermicidade do processo de solvatação é consideravelmente superior ao de entalpia de adsorção.

Segundo D. Gialamoudis (2010) Comparando-se os calores de biossorção com os calores de adsorção física e química pode ser concluído o seguinte: O calor desenvolvido durante o processo de adsorção física foi de 10 kJ mol^{-1} está na faixa do calor de condensação ($2,1\text{-}20,9 \text{ kJ mol.L}^{-1}$). O Equilíbrio entre a superfície das células e os íons metálicos é geralmente atingido rapidamente e facilmente reversível, porque as exigências de energia são pequenas.

Neste estudo, as eliminatórias de biossorção de Mn^{2+} em *Pseudomas sp* e células de *S. xylosus* foram encontradas serem da mesma ordem que o calor de quimissorção enquanto o calor de biossorção com células *B. trispora* é menor no intervalo de adsorção física.

Aksu and Kutsal (1991) relataram que a captação de Pb por *Chlorella vulgaris* incrementou com o aumento da temperatura de 15°C a 35°C Kuyucak e volesky (1989) relataram que a adsorção de Co^{2+} por algas marinhas aumentou com um aumento na temperatura. Todavia a maioria do aumento da adsorção foi encontrada entre 4°C e 23°C . Considerando que, apenas um aumento marginal foi observado entre 23°C e 40°C e a captação metálica foi reduzida significativamente quando a temperatura aumentou acima de 40°C .

Temperatura de biossorção parece afetar apenas a uma menor medida dentro do intervalo de 20°C - 35°C (Vegliò e Beolchini, 1997).

Temperaturas mais altas geralmente aumentam a remoção devido ao aumento da atividade de sorção na superfície e energia cinética do soluto (SAG e Kutsal, 2000; Vijayaraghavan e Yun, 2007), porém, danos físicos para o biossorvente podem ser esperados em maiores temperaturas.

Devido à natureza exotérmica de alguns processos de adsorção, um aumento de temperatura foi observado como redutor da capacidade de biossorção da biomassa (Mameri *et al*, 1999.; Suhasini *et al.*, 1999).

É sempre desejável a conduta de avaliar biossorção, pois é visto que a biossorção somente é incrementada dentro de uma determinada faixa de temperatura.

5.6.

Perfil do tempo para a sorção dos metais

O tempo de sorção é uma variável importante para avaliar o perfil cinético de sorção. Na figura 33 é apresentado o efeito do tempo na bio sorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R.opacus*.

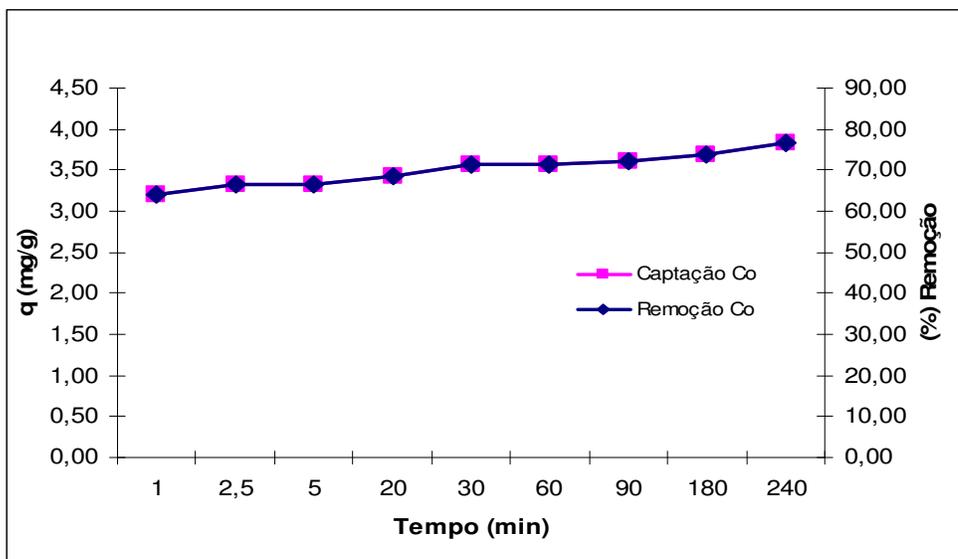


Figura 33 – Efeito do tempo na bio sorção do íon Co^{2+} pela biomassa *R.opacus* (Concentração de íon 15 mg.L^{-1} concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:7,0 velocidade de agitação: 125 rpm;).

Os estudos experimentais para investigar o efeito do tempo de contato foram realizados a temperatura constante (25°C). O tempo de equilíbrio de bio sorção Co^{2+} na bio sorção de *R opacus*.

Como mostrado na figura 33 a capturação e remoção pela biomassa bacteriana parece ser independente da concentração inicial de Co^{2+} , devido ao fato de que o equilíbrio é alcançado em 1 min.

De acordo com o relatado Jianlong Wang *et.al.*,(2006) demonstrou que a capacidade de bio sorção aumentou rapidamente com o tempo de contato e, posteriormente, procedeu a uma taxa inferior e, finalmente, alcançado o equilíbrio.

Esse resultado é importante porque o tempo de equilíbrio é um dos parâmetros econômicos para a aplicação em uma planta de tratamento de efluente (kadirvelu, Namasivayam.,2010)

Na figura 34 é demonstrado o efeito do tempo na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R. opacus*.

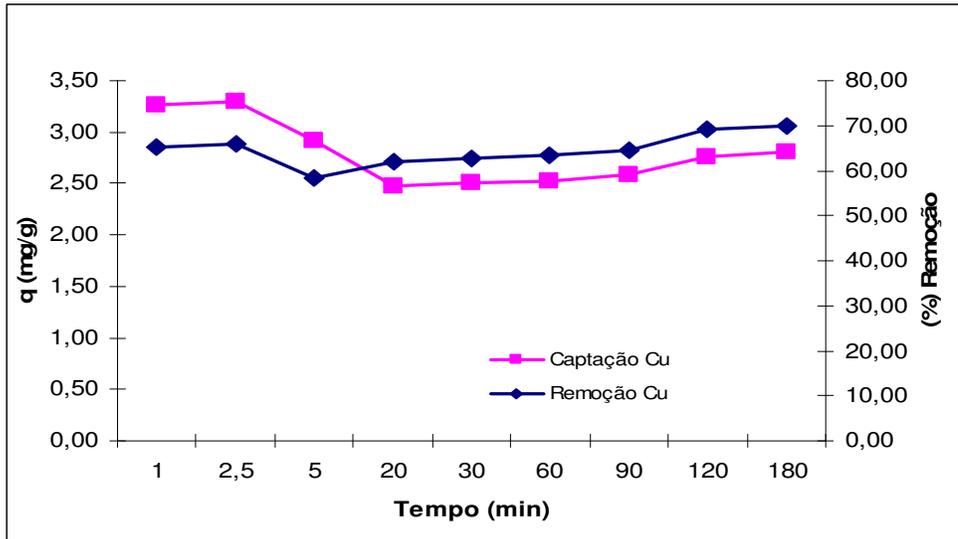


Figura 34 – Efeito do tempo na biossorção do íon Cu^{2+} pela biomassa *R.opacus* (Concentração de íon 15 mg.L^{-1} concentração de biomassa: 3 g.L^{-1} ; pH:6,0 velocidade de agitação: 125 rpm;).

No estudo do tempo de equilíbrio para o metal Cu^{2+} houve um equilíbrio no tempo de 1 min. Esse comportamento sugere que, na fase inicial adsorção ocorre rapidamente na superfície externa do adsorvente seguido por um processo lento de difusão interna, que pode ser a taxa etapa determinante.

Esse comportamento sugere que, na fase inicial adsorção ocorre rapidamente na superfície externa do adsorvente seguido por um processo lento de difusão interna, que pode ser a taxa etapa determinante.

Em alguns casos, difusão no filme externo pode influenciar a taxa de de um processo de biossorção.

Com a agitação adequada, esta resistência à transferência de massa pode ser minimizada. Quando o aumento da agitação é aplicado, a taxa de difusão de um soluto contido no líquido, em contacto com a camada limite ao redor das

partículas, se torna maior devido à turbulência reforçada e diminuição da espessura da camada limite das partículas. (Evans et al., 2002).

Segundo Akira Nakajima (2006) a biossorção de cobre pelas células de *Arthrobacter* foi muito rápida. A biossorção chegou ao equilíbrio dentro de 10 minutos após o contato com o cobre solução. Biossorção rápida similares de cobre foi encontrado por Chang *et al.*

Para qualquer aplicação prática, o funcionamento do processo incluindo estudos de design e cinéticas de sorção são muito importantes (Azizian, 2004). A cinética de sorção em um tratamento de águas residuais é significativa, como fornece informações valiosas sobre os caminhos de reação e os mecanismos de uma reação de sorção (Ho e McKay, 1999). Além disso, descreve a cinética de solutos, que por sua vez controla o tempo de permanência de um sorbato na interface solução sólida (Ho *et al.*, 2000). Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os gráficos de pseudo primeira ordem linearizada para a biossorção de Cu^{2+} íons na biomassa *R.opacus*.

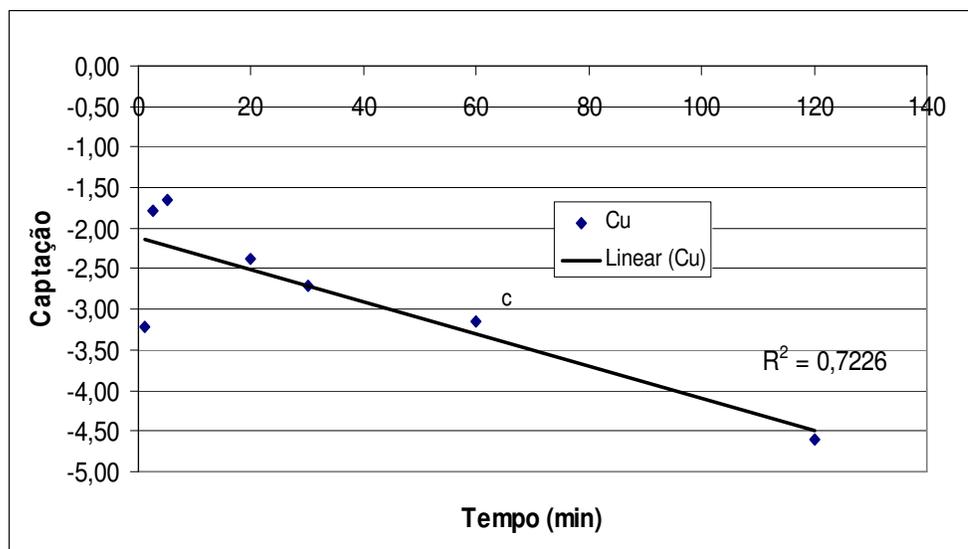


Figura 35 – O gráfico de pseudo primeira ordem linearizada para a biossorção de íons Cu^{2+} pela biomassa *R.opacus* (pH 6,0, concentração de biomassa: 3,0 g.L⁻¹; taxa de agitação: 125 rpm).

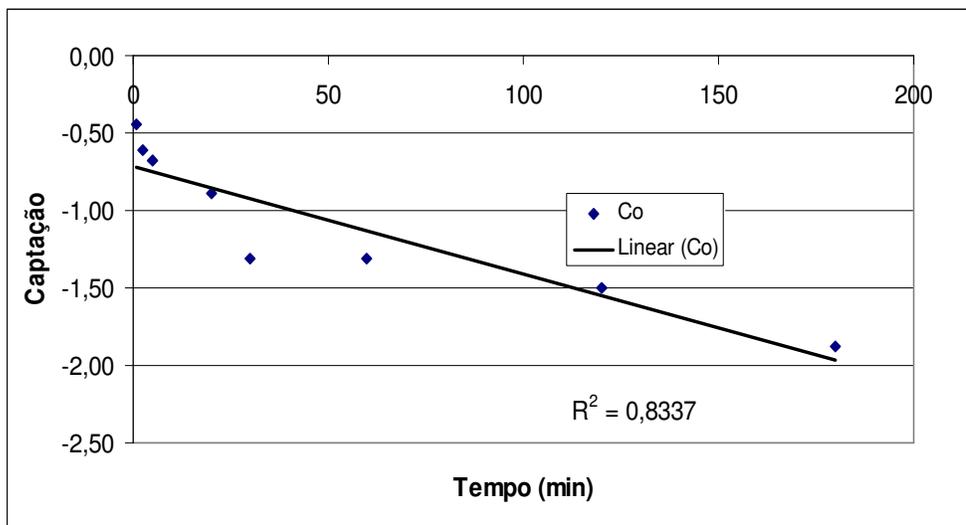


Figura 36 – O gráfico de pseudo primeira ordem linearizada para a biossorção de íons Co^{2+} pela biomassa *R.opacus* (pH 6,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$; taxa de agitação: 125 rpm).

Deve-se notar que nos gráficos acima não foram atingidos os coeficientes de correlação significativos que pudessem determinar a ordem de reação de biossorção dos íons Co^{2+} e Cu^{2+} tendo em vista tais resultados foram testados os modelos linearizados de pseudo segunda ordem com o objetivo de prever uma melhor correlação entre os dados como mostrado nas figuras 37 e 38.

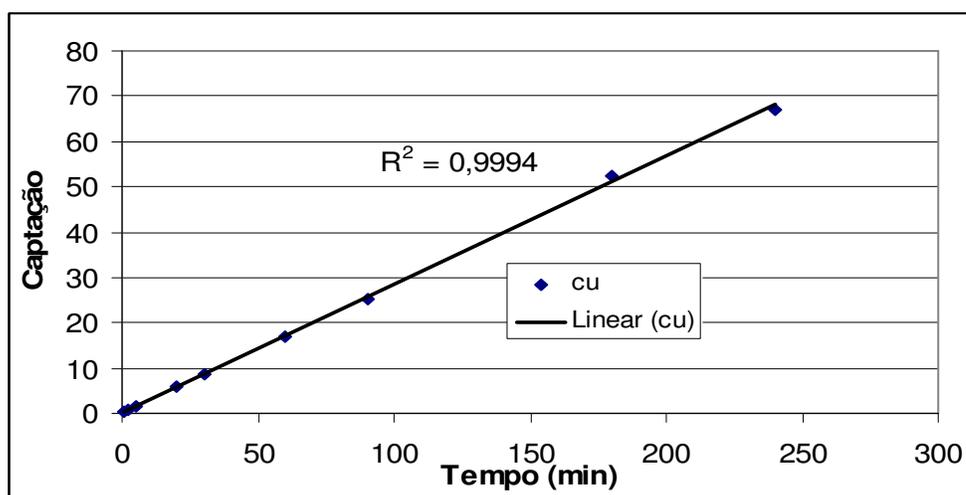


Figura 37 – O gráfico de pseudo segunda ordem linearizada para a biossorção de Cu^{2+} íons na *R.opacus* (pH 6,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$; taxa de agitação: 125 rpm).

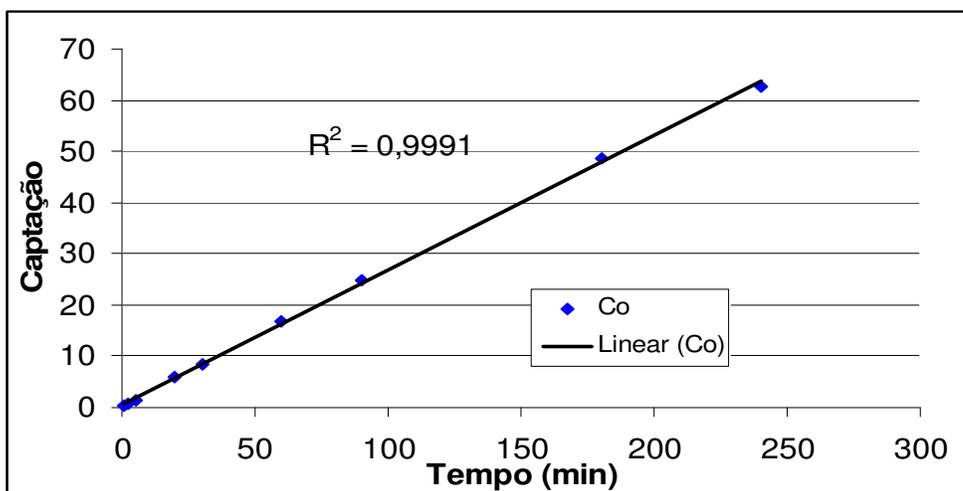


Figura 38 – O gráfico de pseudo segunda ordem linearizada para a biossorção de Co^{2+} ions na *R.opacus* (pH 7,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$; taxa de agitação: 125 rpm).

A cinética de sorção em um tratamento de águas residuais é significativa, porque fornece informações valiosas sobre os caminhos de reação e os mecanismos de uma reação de sorção (Ho e McKay, 1999). Além disso, descreve a cinética de solutos, que por sua vez controla o tempo de permanência de um sorbato na interface solução sólida (Ho *et al.*, 2000).

Discordância ocorre para a maioria dos sistemas, em que os valores calculados não são iguais aos experimentais, indicando ainda a incapacidade do modelo de pseudo primeira ordem para o ajuste de dados da cinética de biossorção de metais pesados. A tendência mostra que os valores previstos parecem ser inferiores aos valores experimentais. Um atraso de tempo, provavelmente causada pela presença de camada limite ou resistência externa de controle no início do processo de sorção foi alegado ser o fator responsável por trás da discrepância.

Tabela 24 – Variáveis empregadas nos modelos cinéticos pseudo primeira ordem para captação de Co^{2+} e Cu^{2+}

Adsorbato	Cinética de pseudo primeira ordem		
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	$K(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R^2
Co(II)	11,9	0,0038	0,7226
Cu(II)	8,26	0,0198	0,8337

Tabela 25 – Variáveis empregadas nos modelos cinéticos pseudo segunda ordem para captação de Co^{2+} e Cu^{2+} .

Adsorbato	Cinética de pseudo segunda ordem		
	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
Co(II)	1,999	0,25	0,9991
Cu(II)	20,08	0,002	0,9994

Na maioria dos sistemas de pseudo segunda ordem, os coeficientes de correlação foram superiores a 0,98. Além disso, os valores calculados que concordaram muito bem com os dados experimentais. Como tal, em comparação com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem este modelo é considerado mais adequado para representar os dados cinéticos em sistemas de biossorção.

Abu Al-Rub *et.al.*(2006), usando algas *Chorella vulgaris* em pó para biossorção de Cu^{2+} , verificou que os dados obtidos dos modelos cinéticos revelaram que a biossorção seguiria uma cinética de pseudo segunda ordem.

Pelos dados da Tabela 23 conclui-se que para o presente estudo para a biomassa *R.opacus* segue um modelo de pseudo segunda ordem.

Essa tendência surge como uma indicação de que o passo limitante na biossorção de metais pesados são quimiossorção envolvendo forças de valência forças, através da partilha ou troca de elétrons entre o sorvente e sorbato tal partilha ocorre através de complexação, coordenação e / ou quelação.

No entanto, é muito cedo para chegar à conclusão um bom modelo não é adequado para ilustrar a natureza.

5.7.

Isotermas de adsorção

Segundo K. Vijayaraghavan e Yeoung-Sang Yun (2007) a qualidade de um biossorvente é julgada pela quantidade de sorbato que pode atrair e reter.

Para avaliar a quantidade de metal captada pela biomassa, é necessário expressar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de sorvente,

qe, em função da concentração residual de equilíbrio, Ce, do soluto remanente na solução. A expressão desta relação é chamada isoterma de adsorção.

Pode-se verificar nas figuras que a captação de íon é incrementada à medida que se aumenta a concentração inicial de íons metálicos.

Segundo Belenia Bueno a capacidade captada é eventualmente limitada pelo número fixo de sítios ativos na biomassa e um resultante plateau pode ser observado. Este plateau pode representar a máxima capacidade captada pela biomassa para cada espécie metálica. De acordo com a figura foi encontrado um q_{max} para Co de $7,83 \text{ mg.g}^{-1}$ para $154,5 \text{ ppm}$ de concentração inicial de Co em solução.

Segundo cálculos realizados utilizando a equação de Langmuir para isoterma o q_{max} esperado nas atuais condições para o Co é de $8,57 \text{ mg.L}^{-1}$

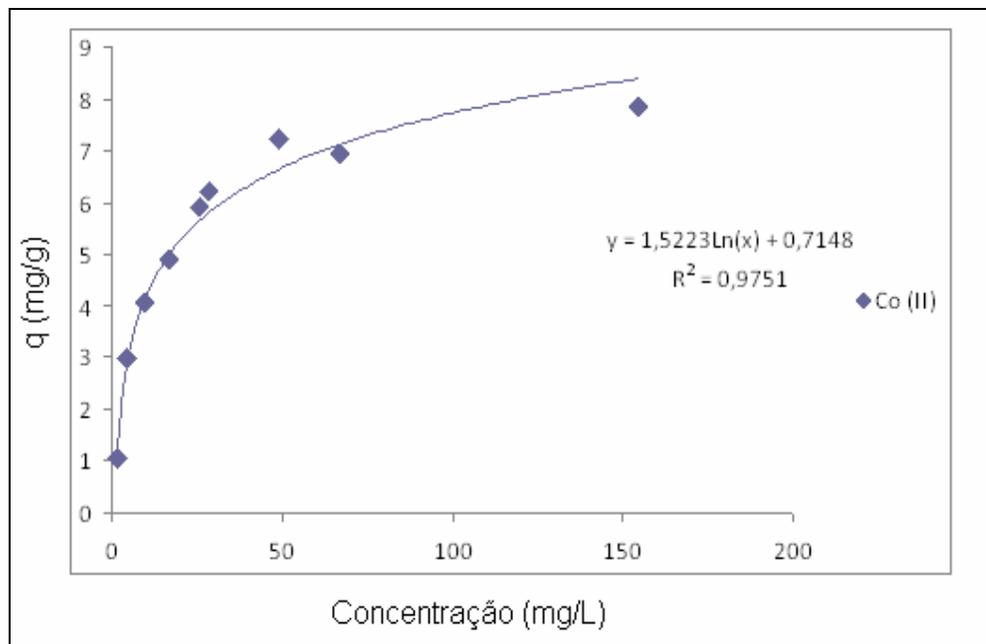


Figura 39 – Efeito da Captação de Co^{2+} em função da variação da concentração de Co^{2+} por *R.opacus* (pH: 7.0 e 125 rpm; tempo de contato: 3 h).

Já para o Cu^{2+} foi encontrado um q_{max} de 12,47, respectivamente, para uma concentração inicial de metal de 160 mg.L^{-1} .

Utilizando a equação de Langmuir para isoterma o q_{max} esperado nas atuais condições para o Cu^{2+} é de $15,4 \text{ mg.L}^{-1}$

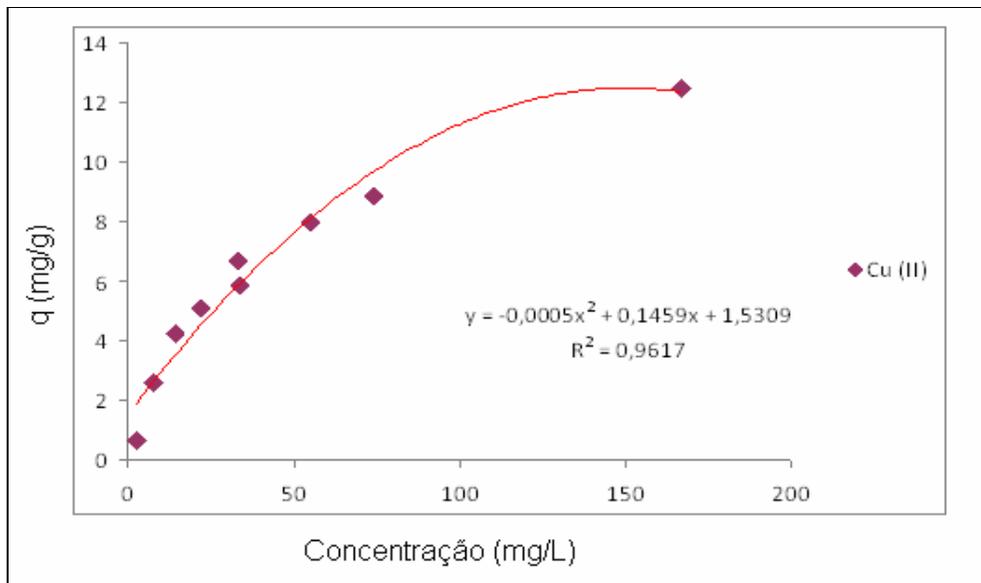


Figura 40 – Efeito da Captação de Cu^{2+} na variação da concentração de Cu^{2+} por *R.opacus* (pH: 6.0 ; velocidade de agitação: 125 rpm; tempo de contato: 3 h).

5.7.1.

Modelos de Isoterma de Adsorção

Segundo Umar Farooq (2009) os modelos de equilíbrio são amplamente utilizados para investigar a quantidade de íons de metal sorvido por certa biomassa. A distribuição dos íons metálicos entre a solução e de biomassa é uma medida da posição de equilíbrio e pode ser expressa por uma ou mais isotérmicas. Serão apresentados os modelos de Langmuir e de Freundlich.

5.7.1.1.

Modelo de Isoterma de Langmuir

Segundo J.Febrianto, A. N Kosasih (2009) outro modelo difundido, usado para descrever os metais pesados na sorção de biossorvente é o modelo de Langmuir. Esta isoterma é baseada em três pressupostos, ou seja, a adsorção é limitada a cobertura em monocamada; Todos os sítios da superfície são iguais e só pode acomodar um átomo adsorvido e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado sítio é independente da sua ocupação em sítios vizinhos.

Indo de encontro com o descrito Itoh *et al.* (1975) sugeriram que as características de adsorção em leveduras para uma série de diferentes íons metálicos seguiram os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich e foram afetadas pela densidade das células. Tsezos e Volesky (1981) constataram que, para a remoção de U e Th pela biomassa de resíduo *aspergillus niger aspergillus terreus penicillium chrysogenum*, *pseudomonas quorescens* e *streptomyces niveus* foram descritos pelo modelo de Freundlich razoavelmente bem e, na maioria dos casos, melhor do que o modelo de Langmuir.

Fourest e Roux (1992) mostraram que as isotermas de sorção no equilíbrio de Ni, Cd, Pb e Zn pela biomassa inativa de *R. arrhizus* sem controle de pH seguiu o padrão típico de adsorção de Langmuir, que mostrou que a acumulação de metais por *R. arrhizus* foi um equilíbrio químico e mecanismo saturável. Mattuschka e Straube (1993) sugeriram que o equilíbrio de adsorção de Cu, Pb, Cr e Ag pelo resíduo de biomassa *Streptomyces E.7 noursei* em baixas concentrações pode ser descrita pelos modelos Freundlich e Langmuir.

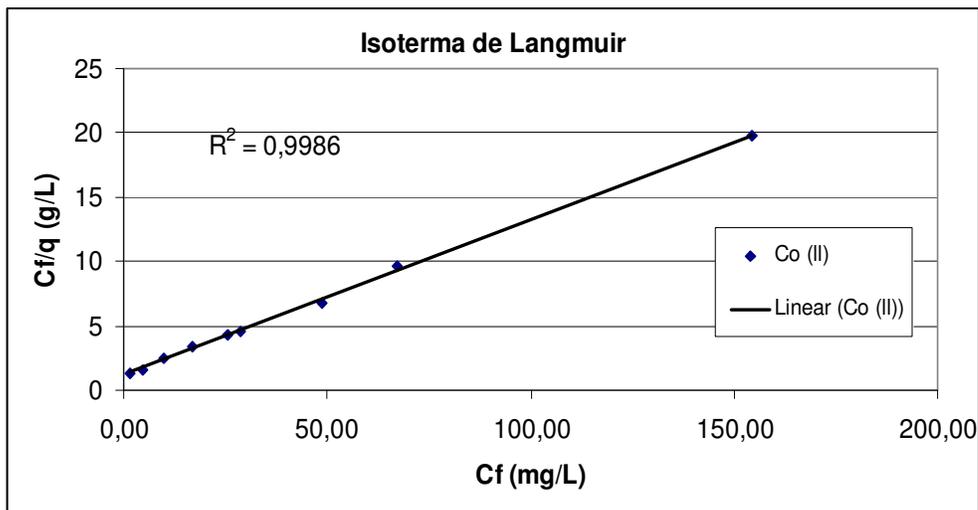


Figura 41 – Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a biossorção de Co^{2+} (pH 7,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ taxa de agitação: 125 rpm)

Sabe-se que numa relação linear é muito simples o processo de se determinar os parâmetros envolvidos (neste caso o coeficiente linear e angular), portanto, quando se observa que o gráfico obtido não é uma reta, pode-se linearizá-lo através de uma mudança de variáveis, transformando em retas.

Sabe-se que a forma na qual se define uma maior inter-relação entre todos os dados está no dado chamado de coeficiente de correlação (R^2) mais próximo do valor de 1.

No Figura 41 nota-se o valor de R^2 de 0,9986 valores maior que o encontrado na equação de Freundlich que foi 0,8797 para o íon Co^{2+} assim a equação de Langmuir a equação na qual está representada uma maior inter-relação entre os dados em todas as concentrações citadas. De acordo com a equação de Langmuir foi encontrado um q_{max} para Co^{2+} de 7,83 mg de soluto por g de biomassa *R. opacus*, para 154,5ppm de concentração inicial de Co em solução.

Brown et al. (1974) relatou que a fase de adsorção inicial para a captação de Hg^{2+} por *S.cereviae* foi aproximado de adsorção em monocamada, e foi descrito pelo modelo de equação de Langmuir, mas foi seguida por uma região de transição e, em seguida, uma fase de penetração em múltiplas camadas.

Fourest e Roux (1992) mostraram que as isotermas de sorção no equilíbrio de Ni, Cd, Pb e Zn pela biomassa inativa de *R. arrhizus* sem controle de pH seguiu o padrão típico de adsorção de Langmuir, que mostrou que a acumulação de metais por *R. arrhizus* foi um equilíbrio químico e mecanismo saturável. Mattuschka e Straube (1993) sugeriram que o equilíbrio de adsorção de Cu, Pb, Cr e Ag pelo resíduo de biomassa *Streptomyces E.7 noursei* em baixas concentrações pode ser descrita pelos modelos Freundlich e Langmuir.

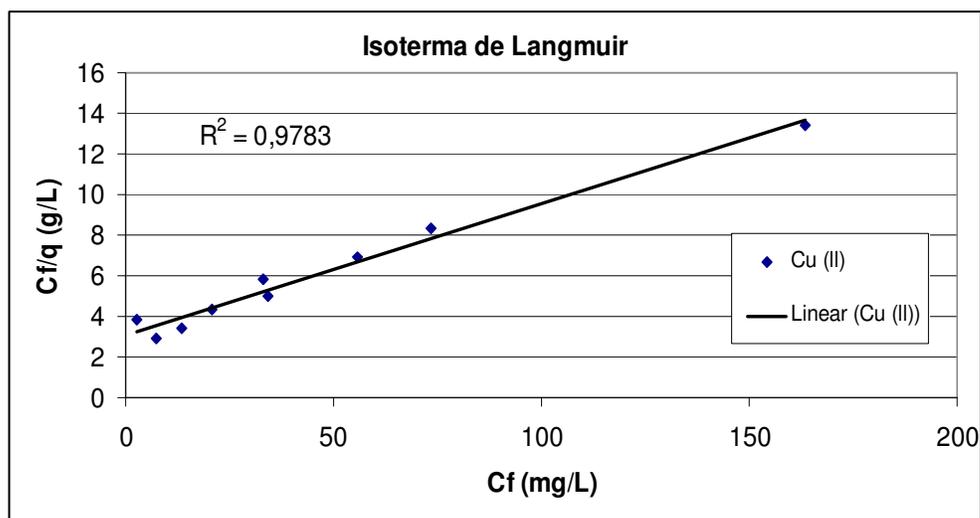


Figura 42 – Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a biossorção de Cu^{2+} (pH 6,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ taxa de agitação: 125 rpm)

Para a captação do metal Cu^{2+} apresentada no gráfico 43 nota-se o valor de coeficiente de correlação R^2 de 0,9783 para a equação de Langmuir sendo na qual está representada uma maior inter-relação entre os dados em todas as concentrações citadas. Dado que o valor do coeficiente de correlação (R^2) de freudlich obteve o valor de 0,9106 pode-se também observar pela pequena diferença de valores a equação de Freundlich também pode ser usada para representar dados de captação de íons Cu^{2+} pela biomassa bacteriana *R.opacus*.

Itoh *et al.* (1975) sugeriram que as características de adsorção em leveduras para uma série de diferentes íons metálicos seguiram os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich e foram afetadas pela densidade das células.

Sendo no caso a isoterma de Langmuir a equação que melhor representa os dados de captação do Co^{2+} para na biomassa *R. Opacus* podemos observar que foi encontrado um q_{\max} de 12,47mg de soluto por grama de biomassa, respectivamente, para uma concentração inicial de metal de 160 mg.L^{-1}

Segundo Bueno, (2007) um biosorvente com altos valores de q_{\max} para um íon em particular não necessariamente indica que este possui uma alta energia de ligação.

Tabelas 26 – variáveis do modelo de captação de isoterma de Langmuir para Co^{2+} e Cu^{2+} .

Metal	KL	q_{\max}	R^2
Co	0,1	8,29	0,9986
Cu	0,02	15,43	0,978

Pode ser confirmado na Tabela 26, na comparação da intensidade de adsorção (KL), onde a ordem desta série de metais segue: $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Tabela 27 – Variável do modelo de isoterma de Langmuir para captação do Co^{2+} em diferentes tipos de biomassas.

Biomassa	KL	q_{\max}	R^2
Partículas de casca de carangueijo.	0,0025	322,6	0,972
As biomassas secas não-vivos (NB) de diferentes cepas de Pseudomonas.	0,5125	22,39	
Biomassa bacteriana <i>Rhodococcus Opacus</i> .	0,095	8,57	0,9926
Myriophyllum spicatum L.	0,32	2,3	1

Fonte: Jonathan Febrianto *et al.*,2009

A Tabela 27 ilustra as diferenças entre as capacidades de adsorção em diferentes biomassas. O fenômeno de adsorção pode ser expresso por uma variedade de isotermas. Entre destes os fenômenos de adsorção em camada única foi referido por Langmuir (1918), Freundlich (1926) e Scatchard (1949). Adsorção em multicamadas foi referido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) isotérma se reduz para o modelo de Langmuir quando o limite de adsorção é em monocamada (Brunauer *et al.*, 1938).

Podendo também ser confirmado em relação ao Co na Tabela 27, na comparação da intensidade de adsorção (KL), em relação a outras biomassas onde a ordem desta série segue: As biomassas secas não-vivas (NB) de diferentes cepas de *Pseudomonas* > *Myriophyllum spicatum* L.> Biomassa bacteriana *Rhodococcus Opacus*. > Partículas de casca de caranguejo. Discordando da ordem de q Max apresentado na Tabela 28:

Tabela 28 – variável do modelo de isoterma de Langmuir para captação do Cu^{2+} em diferentes tipos de biomassas.

Biomassa	KL	qmax	R ²
Folhas de erva-sal (<i>Atriplex canescens</i>)	9,09	590,92	0,00001
Partículas de casca de caranguejo.	0,0055	243,9	0,985
Serragem de cedro	0,00358	294,12	0,977
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	0,012	113	0,11
Algas verdes não vivas (<i>Cladophora fascicularis</i>).	0,0652	102,55	0,997
Alga marron	0,026	82,6	0,998
<i>Aspergillus Níger</i>	0,026	33,54	0,939
Biomassa bacteriana <i>Rhodococcus opacus</i>	0,021	15,4	0,978
Biomassa não-viva de líquen (<i>Cladonia rangiformis</i> Hoffm)	0,1051	7,69	0,998
Madeira de bétula <i>Betula</i> sp.	0,2	4,9	0,997
Sargassum livremente suspenso.	280.700	0,21	0,96

Fonte: Jonathan Febrianto *et al.*,2009

Para a biomassa em relação ao Cu^{2+} na Tabela 28, na comparação da intensidade de adsorção (KL), em relação a outras biomassas onde a ordem desta série segue: Sargassum livremente suspenso > Folhas de erva-sal (*Atriplex canescens* > madeira de bétula *bétula sp* > Biomassa não-viva de líquen (*Cladonia rangiformis Hoffm* > Algas verdes não vivas (*Cladophora fascicularis*) > Alga marron > *Aspergillus Níger* > Biomassa bacteriana *Rhodococcus opacus* > *Myriophyllum spicatum L.* > Partículas de casca de carangueijo > Serragem de cedro. Discordando da ordem de q Max apresentada na Tabela 28.

5.7.1.2.

Modelo de Isoterma de Freundlich

Dentro da isoterma de Freundlich, é demonstrado um aumento marginal da energia de sorção com aumento da concentração na superfície. Neste caso há uma adsorção forte do sorvente, como resultado da atração intermolecular forte nas camadas adsorventes. Esta atração é regida por uma série de propriedades, tais como poros e distribuição granulométrica, superfície específica, capacidade de troca catiônica, pH, grupos funcionais na superfície, e também a temperatura. Em média, uma adsorção favorável tende a ter para Freundlich constante n entre 1 e 10.

Maior valor de n (menor valor de $1/n$) implica em maior interação entre o metal pesado e o biosorvente enquanto que $1/n$ igual a 1 indica adsorção linear levando a energias idênticas de adsorção para todos os sítios.

Apresentando uma seqüência de acordo com a intensidade de adsorção (n) dada pelo modelo de Freundlich podemos considerar a seguinte ordem apresentada na tabela 28.

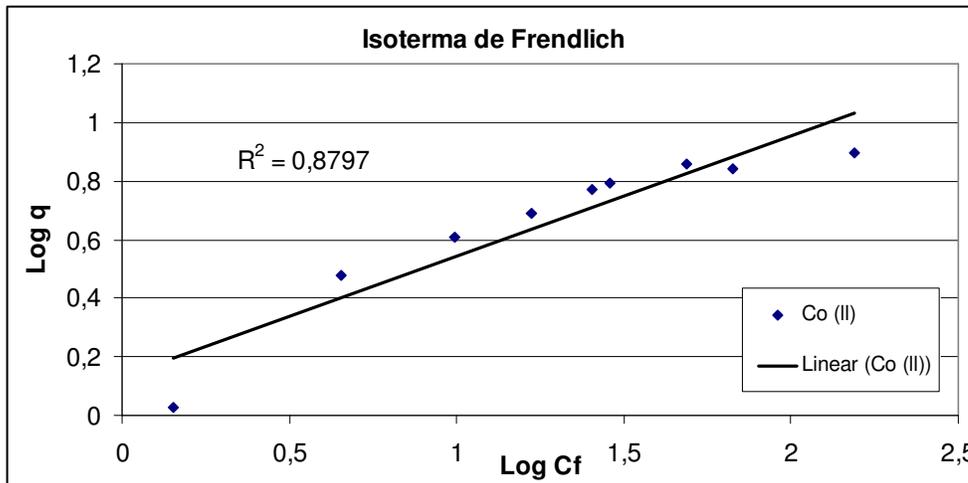


Figura 43 – Gráfico da isoterma de Freundlich linearizada para a biossorção de Co^{2+} (pH 7,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ taxa de agitação: 125 rpm)

Na Figura 44 é demonstrado o Gráfico da isoterma de Freundlich linearizada para a biossorção de Co^{2+} .

Dado pelo coeficiente de correlação ter menor valor em relação ao coeficiente de correlação de Langmuir foi constatado que a equação que melhor representa os dados de captação de Co^{2+} pela biomassa *R opacus* foia equação de Langmuir.

Porém devido a proximidade dos dados de correlação dos modelos de Langmuir e frendlich para a captação de Com não é possível afirmar uma forma única de captação na biomassa podendo ter apenas uma pequena tendência na captação do metal pela biomassa ser de forma física, em monocamada.

Aksu e Kutsal (1991) informaram que o modelo de Freundlich representou a adsorção de Pb por *Chlorella vulgaris*. Weidemann et al. (1981) observou que, para a captação de por *S. cerevisiae*, nos resultados experimentais foram ajustados para um modelo de adsorção que era análoga à cinética de resultados de enzima.

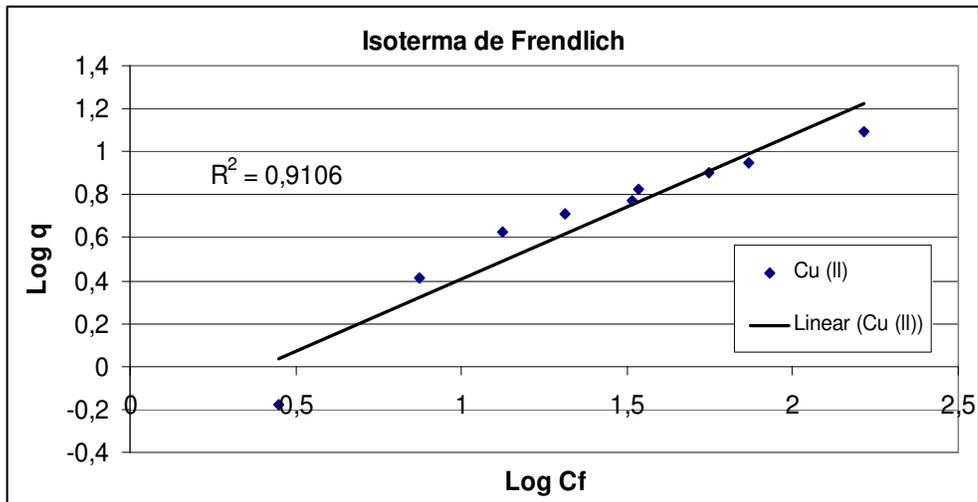


Figura 44 – Gráfico da isoterma de Freundlich linearizada para a biossorção de Cu^{2+} (pH 6,0, concentração de biomassa: $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ taxa de agitação: 125 rpm)

Mesma tendência do Co^{2+} é adotada na captação do metal Cu^{2+} pela biomassa *R.opacus* como mostrado no gráfico 45. De Roma e Gadd (1987) relataram que a adsorção de Cu^{2+} por *C. resinae* e *P.italicum* obedeceu ao modelo de isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de uma camada única.

Zhou e Kiff (1991) mostraram que, para a adsorção de Cu^{2+} em solução aquosa pela biomassa fungica imobilizada *Rhizopus arrhizus* na isoterma de adsorção correspondeu bem no modelo de Langmuir e Freundlich.

Fourest e Roux (1992) mostraram que as isotermas de sorção de equilíbrio para Ni, Cd, Pb e Zn por biomassa não vivas de *R. arrhizus* com controle de pH seguiu o padrão típico de adsorção de Langmuir, e mostrou que a acumulação de metais por *R. arrhizus* foi equilibrada no mecanismo saturado. Mattuschka e Straube (1993) sugere que o equilíbrio de adsorção de Cu, Pb, Cr e Ag pela biomassa de resíduos de *Streptomyces E.7 noursei* em baixas concentrações pode ser descrita pelos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir.

Tabela 29 – Variável do modelo de captação de isoterma de Freundlich para Co^{2+} e Cu^{2+}

Metal	Kf	n	R^2
Co	1,34	2,42	0,879
Cu	1,82	1,49	0,91

Na tabela -30 apresentam-se uma seqüência para Co^{2+} de acordo com a intensidade de adsorção (n) dada pelo modelo de Freundlich para Biomassa.

Tabela 30 – Variável do modelo de isoterma de Freundlich para captação do Co^{2+} em diferentes tipos de biomassas.

Biomassa	K_F	n	R^2
Rhizopus oryzae	8,65	6,67	0,921
Myriophyllum spicatum L.	0,62	2,9	0,76
Rhodococcus opacus	1,7	2,65	0,996
Biomassa de resíduo de rosa.	19,75	1,58	0,923
Partícula de casaca de carangueijo	1,69	1,41	0,979

Na Tabela 31 apresenta-se uma seqüência para Cu^{2+} de acordo com a intensidade de adsorção (n) dada pelo modelo de Freundlich para Biomassa.

Tabela 31 – variável do modelo de isoterma de Langmuir para captação do Cu^{2+} em diferentes tipos de biomassas.

Biomassa	K_F	n	R^2
Resíduo de laranja azeda.	9,52	2,9	0,98
Resíduos de lodo ativado.	3,71	2,37	0,996
Biomassa bacteriana Rhodococcus Opacus	1,82	1,49	0,91
Myriophyllum spicatum L.	1,6	1,2	0,95
Folhas de erva-sal. (Atriplex canescens)	4,02	1,04	0,979
Serragem de cedro.	0,59	1,02	0,938

De acordo com a tabela 3 e a tabela 5, verifica-se que o cobalto é o metal com menos massa e possui raio iônico menor que o cobre. Verifica-se também que sua eletronegatividade é menor e conseqüentemente a carga atômica do núcleo também é menor em comparação com o cobre. Segundo Bueno (2007) íons maiores ajusta-se dentro de um sítio ativo ligando-se a vários grupos simultaneamente e adicionalmente íons mais fracamente hidratados (raio de hidratação menor) são preferencialmente acumulados na interface.

Isto confirma que a ordem relativa das propriedades iônicas como o raio iônico, eletronegatividade e o raio de hidratação são bons indicadores das capacidades relativas de sorção na base quantitativa para a sorção de íons metálicos por biosorvente. Essas propriedades podem ser usadas na remoção seletiva de certos metais presentes em soluções contaminadas.

No entanto, o modelo de Langmuir não fornece informação dos aspectos mecanísticos da sorção. A natureza do processo de ligação na biosorção é amplamente desconhecida. Vários diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a captação dos metais pela biomassa microbiana morta, incluindo microprecipitação, troca iônica, e complexação/quelação.

5.8.

Caracterização do Material Biosorvente

Diversas técnicas de análises foram usadas para identificação e quantificação dos metais na parede da superfície bacteriana e os tipos de fenômenos que ocorrem no processo de biosorção.

Dentre eles destacam-se: Medições de potencial Zeta; Espectroscopia no infravermelho; Microscopia eletrônica de varredura.

5.8.1.

Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de IR pode dar alguma idéia sobre a natureza da parede celular, mas mais testes são necessários para dar muito mais uma evidência experimental como curvas potenciométrica de titulação. Além disso, trabalhos estão em andamento para analisar esses aspectos e, em qualquer caso, os resultados obtidos nesta fase foram considerados suficientes para dar uma primeira idéia preliminar sobre a presença de grupos funcionais, tais como carboxilas, aminoácidos, fosfato, amida e hidroxila nas paredes da célula bacteriana.

A espectroscopia no infravermelho baseia-se em dois modos fundamentais de vibração das moléculas: estiramento, em que a distancia entre dois átomos

aumenta ou diminui. Deformação: em que a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação.

Quando incide na molécula luz infravermelha há absorção de energia e aumento da amplitude daquela vibração. Quando a molécula volta do estado excitado ao estado normal de partida a energia absorvida é liberada em forma de calor.

Os espectros de IR pode dar alguma idéia sobre a natureza da parede celular, mas mais testes são necessários para dar muito mais experimentais, como provas potenciométrica curvas de titulação de biomassa de *S. rimosus*. Além disso workis em andamento para analisar esses aspectos e, em qualquer caso, o resultados obtidos nesta fase foram consideradas suficientes para dar uma primeira idéia preliminar sobre a presença de grupos funcionais, tais como carboxilas, fosfatos, aminoácidos, amida e hidroxila nas paredes celulares das bactérias.

Para a biomassa bacteriana *R opacus* foi realizada a análise no aparelho de infravermelho das amostras de biomassa *R opacus* sem qualquer metal adsorvido; Com 5 ppm de Cu^{2+} adsorvido na biomassa e 50 ppm de Cu^{2+} adsorvido na biomassa; Com 5 ppm de Co^{2+} adsorvido e 50 ppm de Co^{2+} adsorvido na biomassa.

Foram analisadas biomassas carregadas com os metais na faixa de 0-4000 cm^{-1} com o objetivo de identificar quais são os grupos funcionais presentes na biomassa e obter informação dos grupamentos responsáveis pela captação e os possíveis mecanismos de interação biomassa-íons metálicos.

A figura 46 mostra o espectro de infravermelho na concentração de 5 e 50 mg.L^{-1} para ambos os metais Cu^{2+} e Co^{2+}

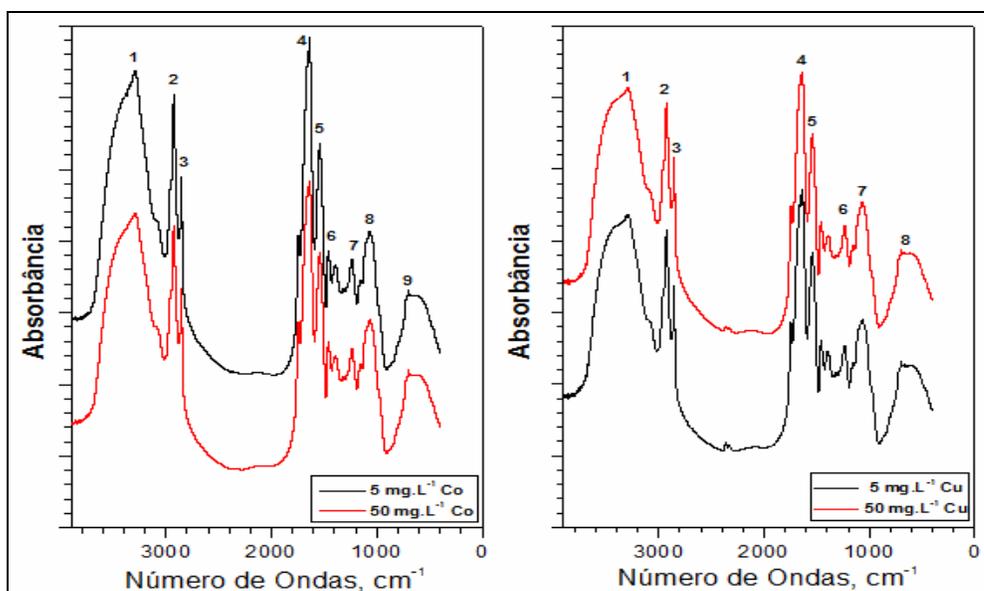


Figura 45 – Espectro de infravermelho na concentração de 5 e 50 mg.L⁻¹ para ambos os metais Cu²⁺ e Co²⁺

Nota-se a diferença de absorvâncias relacionada com as diferenças de concentrações de Cu²⁺ e Co²⁺.

Percebe-se que para o metal Co²⁺ há uma maior absorvância na concentração de 5ppm e para o Cu²⁺ ha uma maior absorvância em 50ppm.

Na tabela 32 são apresentados grupos funcionais presentes na biomassa *R. opacus* após adsorção de Co²⁺

Tabela 32 – Grupos funcionais presentes na biomassa *R. opacus* após adsorção de Co²⁺.

Número	Número de onda cm-1	Grupos funcionais Correspondentes	Intervalo cm-1
1	3293,4	Aminas (N-H)	3400-3300
2	2925	(C-H)	2962-2853
3	2855	Aldeído	2900-2800
4	1651,4	Grupo amida	1630-1680
5	1538,7	Grupo amida	1630-1680
6	1452,9	C=O	Próximo a 1400
7	1233,8	P=O	1250-1220
8	1072,92	-CN	1072
9	697,10	Alceno mono substituído	Próximo 690

Segundo Bueno, (2007) os grupos funcionais presentes na bactéria *R.opacus* sem adsorção de íons metálicos estão listados na tabela 33.

Tabela 33 – grupos funcionais presentes na biomassa *R.opacus* in natura.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais correspondentes
Faixa próxima a 3350	-OH e estiramento do grupo N-H
2922	-CH estiramento assimétrico do CH ₂
2858	-CH estiramento simétrico do CH ₂
Faixa próxima a 1658	grupo amida I
1539	grupo amida II
Faixa próxima a 1400	C=O estiramento simétrico do COO ⁻
1250-1220	P=O estiramento simétrico do PO ₂ ⁻
1072	-CN
1200-900	C-O-C e OH de polisacarídeos

Segundo Bueno, (2007) as principais bandas presentes na biomassa carregada são as mesmas que aparecem na biomassa nativa; no entanto os picos ao redor diminuíram gradualmente com o aumento da concentração dos íons Pb²⁺ na solução. As mudanças no espectro são atribuídas à interação dos íons Pb²⁺ com os grupos hidroxila, amida, carboxila e fosfato, respectivamente, presentes na superfície do biosorvente.

Tabela 34 – Grupos funcionais presentes na biomassa *R.opacus* após adsorção de Cu²⁺.

Numero	Número de onda cm-1	Grupos funcionais correspondentes	Intervalo cm-1
1	3290,2	Aminas (N-H)	3400-3300
2	2923,41	(C-H)	2962-2853
3	2851,95	Aldeído	2900-2800
4	1641,93	Grupo amida	1630-1680
5	1543,48	Grupo amida	1630-1680
6	1238,59	Álcool terciário	1310-1430
7	1070,27	CN	Próximo a 1070
8	693,933	Alceno di- substituído	Próximo a 690

Os grupos funcionais responsáveis pela captação dos íons de metais pesados em biossorção pela celular da bactéria *Rodococcus opacus* são confirmadas por espectros de infravermelho. Os espectros de infravermelho da biomassa *R.opacus* indicam a presença dos grupos funcionais amina, álcool, amida, aldeído.

No primeiro espectro observa-se uma grande absorção da intensidade de luz emitida indicando que os grupos funcionais presentes estão pouco ocupados podendo gerar vibrações ocasionadas pelas absorções.

Grupos funcionais ligados a íons metálicos tiveram uma baixa absorbância devido a baixa interação com o feixe de luz infravermelha emitida pelo aparelho.

Observa-se uma diferença na tendência de concentração em relação ao espectro em questão.

Observa-se que para íon metálico Co^{2+} sua melhor adsorção no espectro se deu na concentração de 50 mg. L^{-1} constatando que para haver captação foi necessária uma maior concentração de íons Co^{2+} em solução.

Para o metal Cu^{2+} seu espectro apresentou uma melhor adsorção na concentração de 5 mg.L^{-1} .

5.8.2.

Caracterização por Microscopia eletrônica de Varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

Microfotografias no MEV/EDS foram realizadas nas células de *R.opacus* antes e após a biossorção de Cu^{2+} , Co^{2+} . Nas microfotografias não foi observado anormalidade entre células de *R. opacus* limpas e células carregadas de Cu^{2+} e Co^{2+} , mas nas análises de EDS foram confirmadas a captação dos íons metálicos cobalto e cobre no espectro.

Para observar como a sorção dos íons metálicos na superfície celular pode alterar a morfologia do *R. opacus* e também para confirmar a identidade dos íons

metálicos na massa celular, análises de MEV/EDS foram empregadas em este estudo. Placas de vidro foram usadas para montar as amostras.

As amostras analisadas foram desenvolvidas segundo as melhores condições de adsorção da biomassa pelo do metal. Os quais foram em 50 ml de solução com 3 g.L^{-1} de biomassa, em um tempo de contacto de 3h e a temperatura de 35°C . Foram empregadas amostras contendo a maior concentração metálica no valor de 100 mg.L^{-1} , para facilitar a determinação dos metais, uma vez que a sensibilidade da técnica é baixa. Posteriormente as amostras foram centrifugadas e finalmente metalizadas.

A metalização foi realizada com Au por deposição a vácuo para fazer um filme delgado condutor antes de serem introduzidas as amostras para análises no MEV/EDS.

As células de *R.opacus* apresentam um tamanho médio de 2,0 micrometros de comprimento por 1,0 micrometro de largura, conformes os dados observados pela literatura em condições de cultivo similares (Mesquita, 2000; Alvarez et al.,2004). O tamanho deste pode variar dependendo das condições e do meio de cultura.

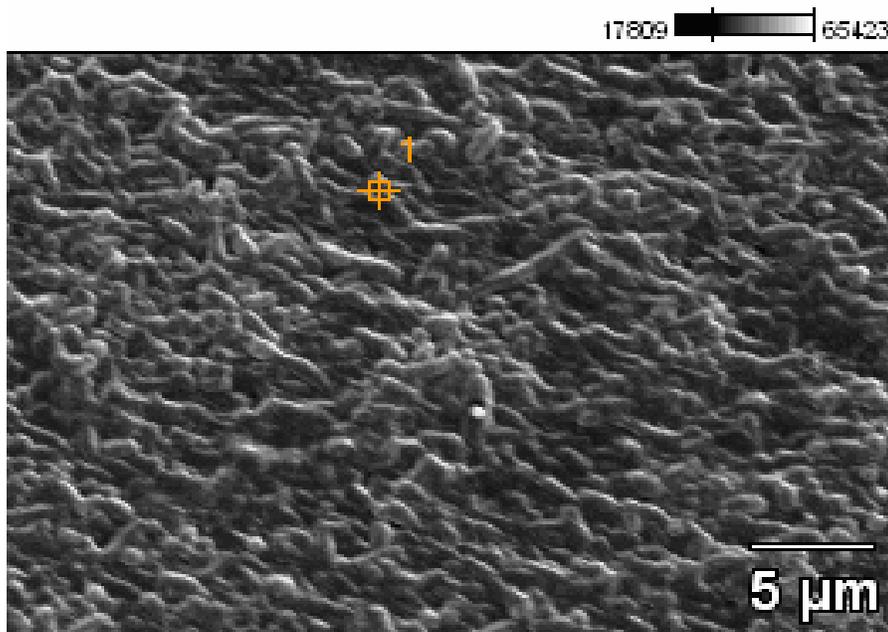


Figura 46 – Microfotografias do Microscópio Eletrônico de Varredura da biomassa in natura. pH do meio aquoso: 7; concentração de *R. opacus*: 3 g.L^{-1} ; tempo de contato de 3 h. Magnificação: 3300

Na Figura 46 é apresentada a microfotografias da célula *R opacus* sem adsorção metálica. Nota-se a forma de bastonetes típica de bactérias Gram.

positivas do gênero *Rhodococcus* que apresentam crescimento micelar pertencentes ao grupo nocardia importantes por sua característica hidrofóbica (Bell et al., 1998).

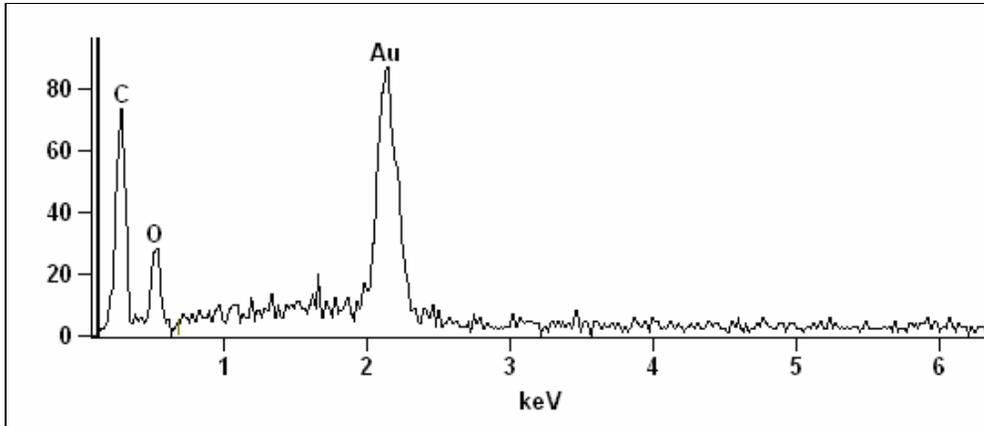


Figura 47 – Composição elemental da biomassa in natura pH do meio aquoso: 7, concentração de *R. opacus* :3 g.L⁻¹, tempo de contato de 3h. Voltagem de aceleração: 20.0 kV Detector: NanoTrace.

A análise do EDS do microrganismo antes da sorção é apresentada na

Figura 48. Podemos observar a presença de elementos, carbono e oxigênio que compõe os grupos funcionais como foi mostrado no espectro de infravermelho.

Na figura 48 é observada também a presença do metal ouro tal presença se deve ao recobrimento feito à amostra para a análise da mesma.

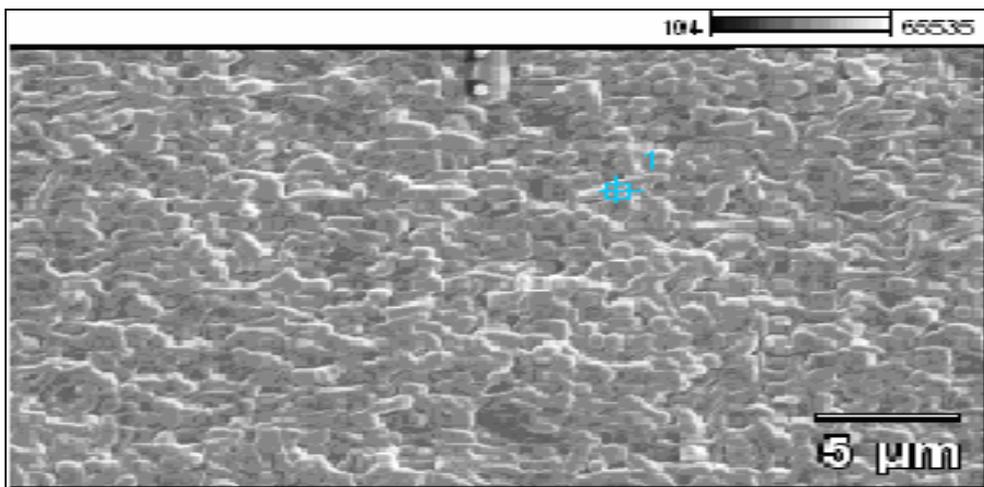


Figura 48 – Microfotografias do Microscópio Eletrônico de Varredura da biomassa após adsorção de Co²⁺. ; concentração de Co²⁺ 5ppm; pH do meio aquoso 7; concentração de *R. opacus* foi 3 g.L⁻¹ em um tempo de contato de 3 h; Magnificação 3500

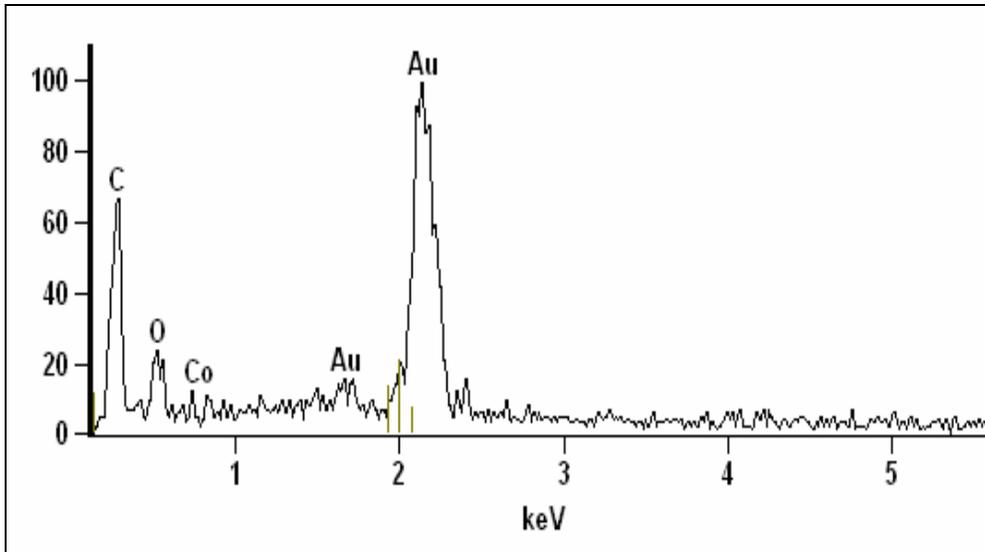


Figura 49 – Composição elemental da biomassa após contacto com 5ppm de Co^{+2} em meio aquoso; pH 7; concentração de *R.opacus* ;3 g.L⁻¹; Tempo de contato 3h; Voltagem de aceleração: 20.0 kV; Magnificação: 3500 ; Detector: NanoTrace

Na figura 50 apresenta-se a análise do EDS do microrganismo após a sorção de Co^{2+} . Podemos observar a presença do elemento Co^{2+} demonstrando assim a presença do metal adsorvido na superfície da biomassa.

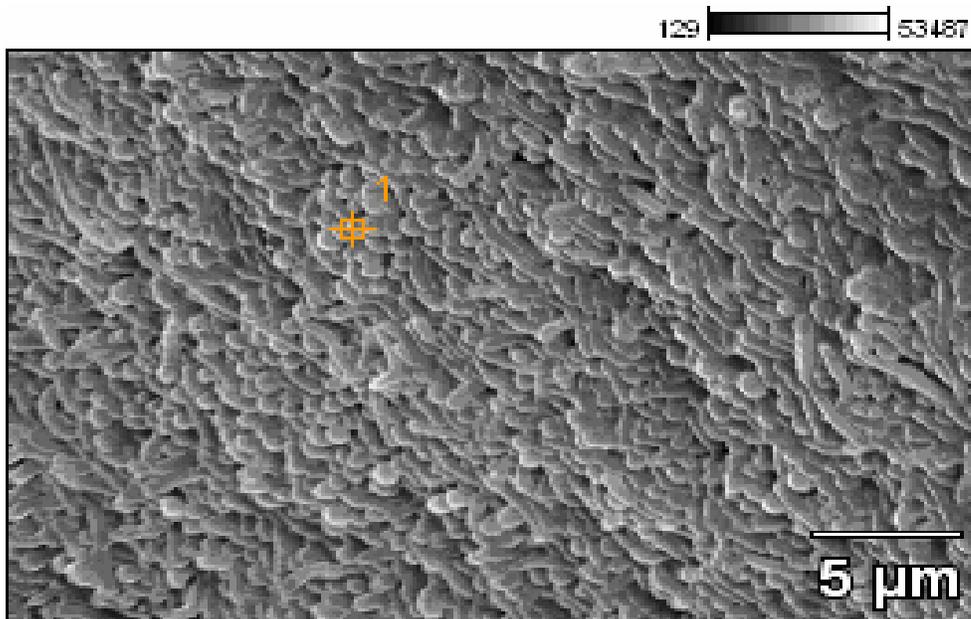


Figura 50 – Microfotografias do Microscópio Eletrônico de Varredura da biomassa após adsorção de Cu^{2+} . Concentração 15ppm; pH do meio aquoso 6; Concentração de *R.opacus* 3 g.L⁻¹ ; tempo de contato de 3 h.

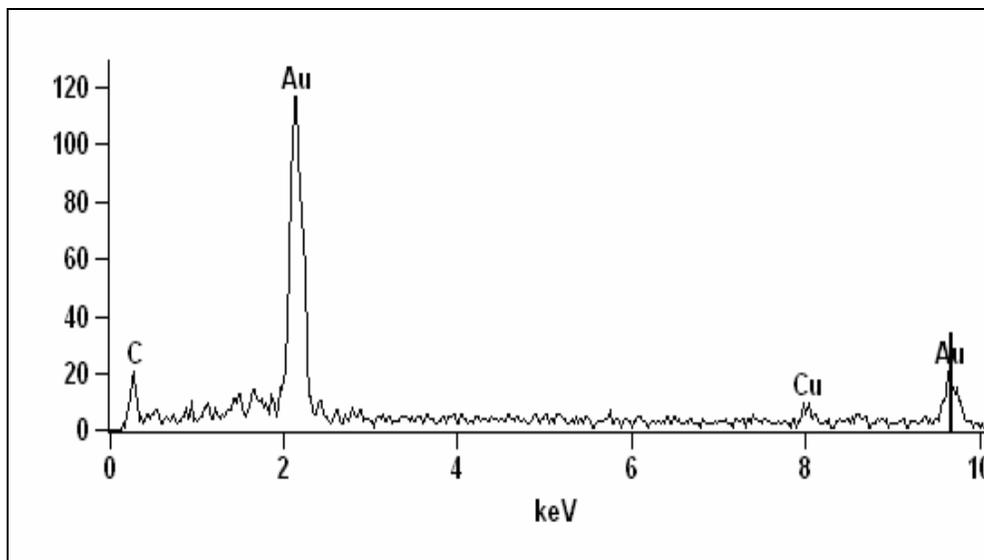


Figura 51 – Composição elementar da biomassa após contacto com 15ppm de Cu^{2+} em meio aquoso. pH 6; concentração de *R. opacus* 3 g.L⁻¹; Tempo de contato foi de 3h; Voltagem de aceleração: 20.0 kV; Magnificação: 3500; Detector: NanoTrace.