

5 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à caracterização da biomassa (*Rhodococcus opacus*) através de medidas de potencial zeta, análise por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Serão apresentados também, os resultados de bioissorção do Co(II) e do Mn(II) por *Rhodococcus opacus* através do estudo de vários parâmetros, tais como pH, concentração de biomassa, concentração de metal, tempo de contato e temperatura.

5.1. **Caracterização da biomassa antes e após a interação com íons Co(II) e Mn(II)**

5.1.1. **Potencial Zeta**

Objetivando avaliar as propriedades eletrocinéticas das células de *R. opacus*, foram realizados ensaios de potencial zeta da biomassa antes e após os ensaios de bioissorção.

Este experimento fornece dados sobre a carga superficial da biomassa em solução aquosa para diferentes valores de pH, assim como o comportamento de carga da mesma após o processo de bioissorção. A Figura 16 mostra as medidas de potencial zeta em diferentes valores de pH.

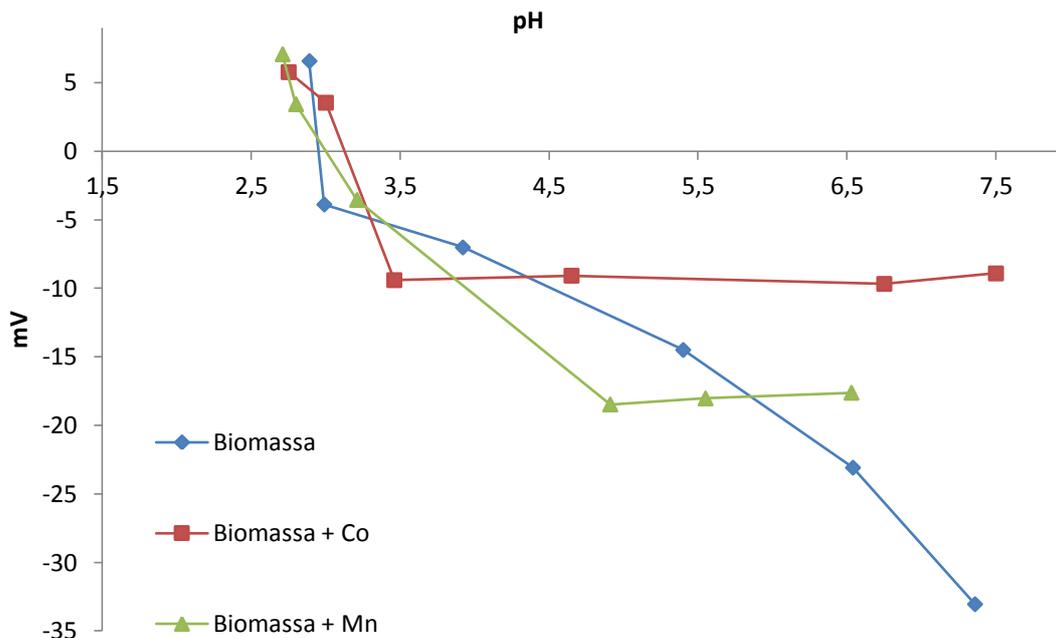


Figura 16. Potencial zeta da bactéria *R. opacus* em função do pH para diferentes condições: biomassa, biomassa carregada com Co e a biomassa carregada com Mn. NaCl a $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa.

Observa-se que, para valores de pH maiores que 3, a biomassa apresenta cargas superficiais negativas. Nota-se que o aumento da negatividade das cargas superficiais aumenta com o aumento do pH da solução.

Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008) o aumento do pH potencializa negativamente a carga global da superfície da biomassa, chegando ao ponto em que a maioria dos grupamentos funcionais relevantes encontram-se desprotonados, favorecendo a atração eletrostática e a adsorção de íons de metais catiônicos.

Para a biomassa sem íons metálicos adsorvidos nota-se que quanto mais alcalina a solução, mais negativos são os valores obtidos para o potencial zeta, por exemplo, para pH 3 tem-se o valor de $-3,9 \text{ mV}$, enquanto que para o pH 5,4 o valor foi de $-14,5 \text{ mV}$, atingindo $-33,0 \text{ mV}$ em pH 7,4.

Pode-se observar que a bioadsorção de Co(II) e Mn(II) modificou o comportamento das curvas de potencial zeta, assim como houve o deslocamento do ponto isoelétrico para valores de pH levemente maiores. O ponto isoelétrico (PIE) da biomassa antes e após a bioadsorção de Co(II) e Mn(II) variou de pH 2,95

para 3,15 e 3,0, respectivamente. Comportamentos semelhantes foram descritos na literatura, (Raichur *et al.*, 1996; Haas e Schneider, 1998; Chandrababha *et al.*, 2005; Bueno, 2007), nos quais o ponto isoelétrico de vários tipos de células microbianas foram identificados abaixo do pH 4.

Verifica-se ainda, na Figura 16, que após biossorção ocorreu redução das cargas superficiais negativas, sendo que esta redução foi mais significativa para a biossorção do Co(II) do que para o Mn(II).

Para a biomassa com Co(II) adsorvido o potencial zeta permaneceu constante, em torno de - 9,5 mV, para valores de pH maiores que 3,5. Enquanto que para a biomassa com Mn(II) adsorvido, o potencial zeta permaneceu constante, em torno de -18,0 mV, para valores de pH maiores que 4,9. Este comportamento indica que a atração eletrostática e a adsorção química podem ser os principais mecanismos de adsorção de Co(II) e Mn(II).

Nota-se que os cátions em solução não anulam totalmente a carga negativa existente na parede celular quando são adsorvidos, indicando que nem todos os sítios de carga negativa presentes na parede da biomassa foram ocupados. Este comportamento pode estar relacionado ao efeito das interferências das interações que possivelmente existem entre os íons metálicos e os sítios de ligação já ocupados.

As cargas negativas da superfície celular podem ser atribuídas aos grupos funcionais existentes de carga negativa, a desprotonação de grupos funcionais com o aumento do pH e ao tratamento alcalino aplicado a biomassa *R. opacus* que tem como objetivo a potencialização da capacidade de sorção do metal devido a mudança na carga global da superfície da biomassa, tornando-a mais negativa e favorecendo a adsorção. O tratamento também age como agente de limpeza, retirando compostos, que não são tão importantes para o processo ou modificando os sítios de ligação já existentes para favorecer a adsorção de íons metálicos (Low *et al.* 2000).

5.1.2. Análises de MEV e EDS

Os resultados das análises de MEV e EDS da biomassa antes e após adsorção de Co(II) e Mn(II) são apresentados nas Figuras 17, 18, 19. Estes

resultados permitem visualizar o comportamento da biomassa, assim como identificar a presença dos metais Co e Mn na parede da biomassa antes e após os ensaios de adsorção.

As micrografias apresentadas na Figura 17 revelam que não houve alteração significativa no aspecto morfológico da biomassa sem e após o tratamento alcalino com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. No entanto, sabe-se que este tipo de tratamento é utilizado para potencializar a bioadsorção de metais devido à inclusão de radicais OH^- na parede celular da biomassa (Fourest e Roux, 1992; Brierley, 1991) e a desprotonação de grupos presentes na parede celular. Este tratamento pode ainda solubilizar determinados constituintes celulares que não apresentam boa capacidade de ligação com metais (Brierley, 1991; Luel *et al.*, 1991; Fourest e Roux, 1992).

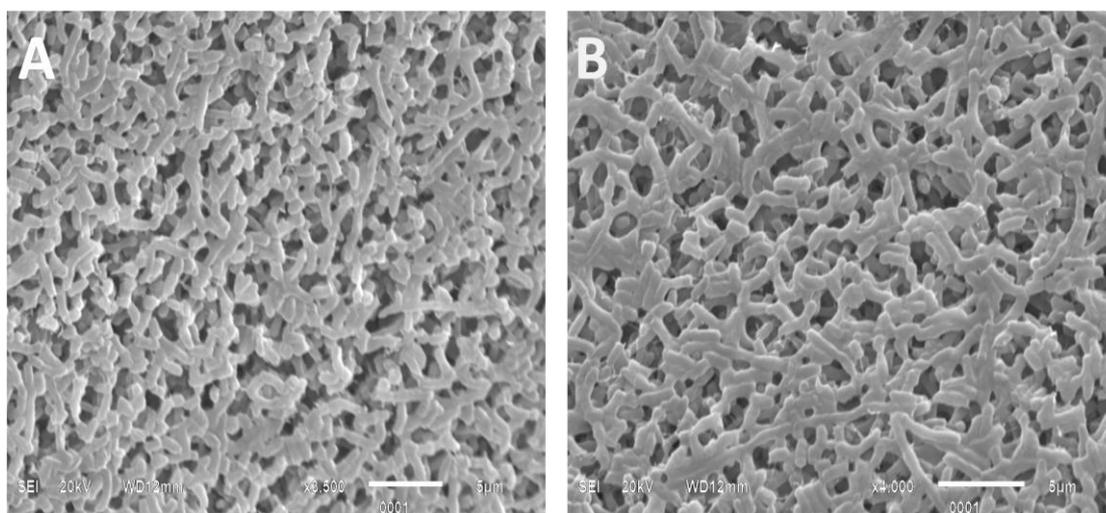


Figura 17. A) Biomassa sem pré-tratamento. B) Biomassa pré-tratada com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH.

A Figura 18 mostra que após adsorção de Co(II) e Mn(II) a biomassa tem um aspecto mais aglomerado e com menos espaços entre as células em comparação com a biomassa antes do ensaio de bioadsorção. Este comportamento pode estar relacionado à presença dos metais Co e Mn ligados à superfície da biomassa.

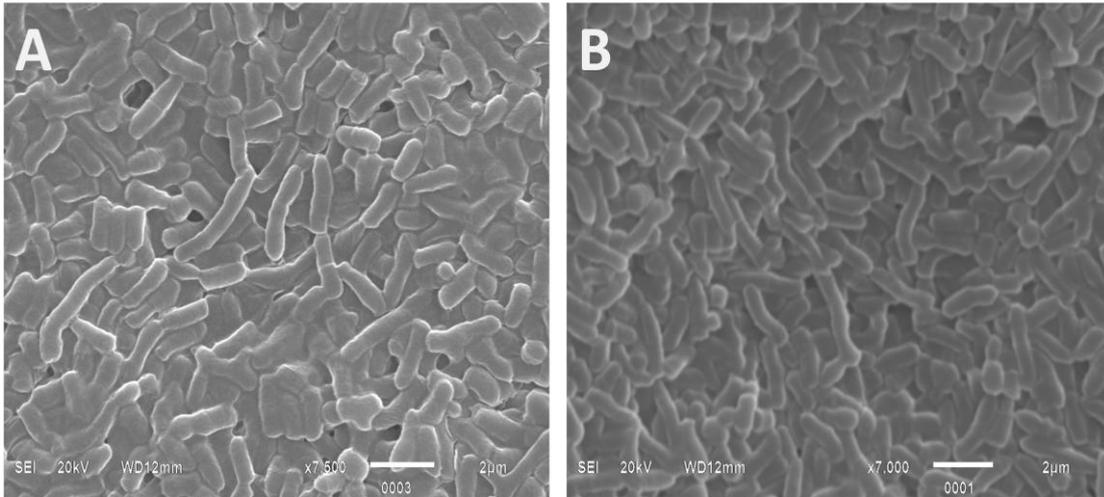
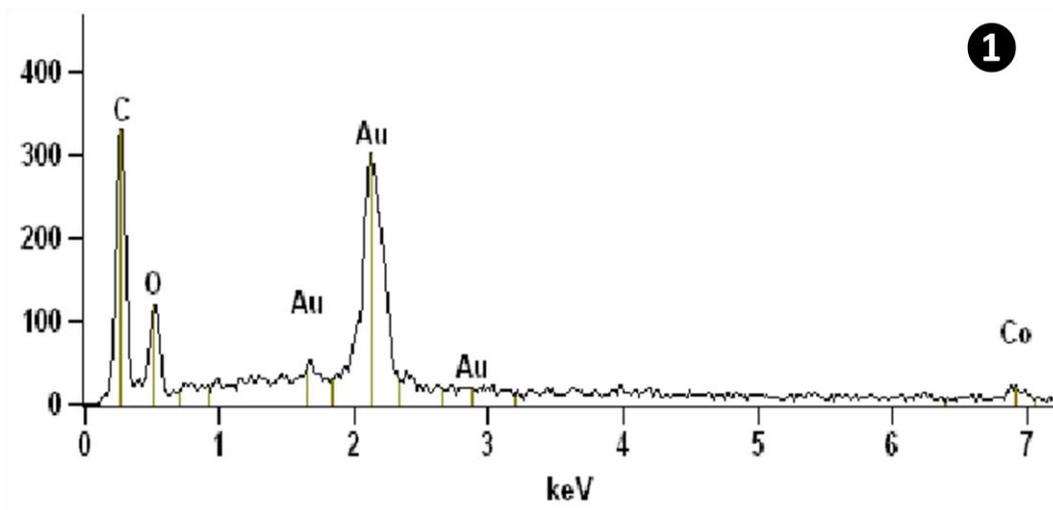


Figura 18. A) Biomassa carregada com Co. B) Biomassa carregada com Mn.

As análises de EDS apresentadas na Figura 19 mostram que os metais Co(II) e Mn(II) foram realmente adsorvidos na parede celular da biomassa. A presença de carbono e oxigênio nos espectros de EDS são provenientes da composição da biomassa, enquanto que a presença de ouro (Au) se deve ao prévio recobrimento da amostra com este metal antes das análises de MEV/EDS.



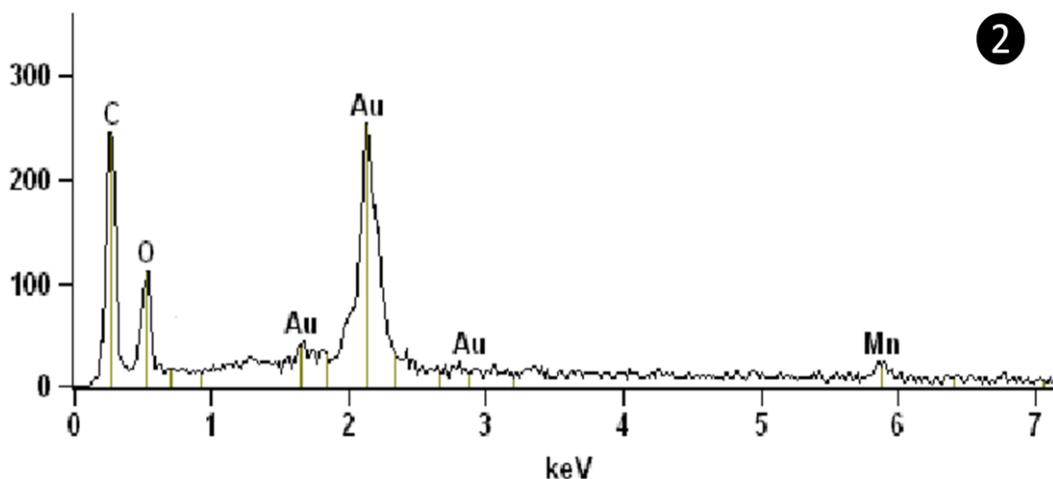


Figura 19. Espectros de EDS. 1: Biomassa carregada com Co apresentada na Figura 18A. 2: Biomassa carregada com Mn apresentada na Figura 18B.

A partir das análises de EDS do *Rhodococcus opacus* (Figura 19) é possível comparar as porcentagens de concentrações mássicas e atômicas dos principais elementos encontrados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Porcentagem de concentração mássica e atômica dos elementos encontrados na biomassa *R. opacus*.

Elementos	% Massa		% Átomos	
	Biomassa carregada com Co	Biomassa carregada com Mn	Biomassa carregada com Co	Biomassa carregada com Mn
Carbono	44,63 +/- 0,83	47,86 +/- 0,95	68,58 +/- 1,27	80,36 +/- 1,60
Oxigênio	24,10 +/- 0,80	11,65 +/- 0,82	27,80 +/- 0,92	14,69 +/- 1,03
Ouro	27,97 +/- 3,29	37,05 +/- 2,96	2,62 +/- 0,31	3,79 +/- 0,30
Cobalto	1,30 +/- 0,23	---	0,41 +/- 0,07	---
Manganês	---	1,18 +/- 0,24	---	0,43 +/- 0,09

5.1.3. Caracterização por Infravermelho

As análises em espectro de infravermelho (IV-TF) têm como objetivo detectar os grupamentos funcionais presentes na biomassa. Os grupamentos detectados podem estar disponíveis e provavelmente envolvidos no processo de biossorção do Co(II) e Mn(II).

Foram realizadas quatro amostras da biomassa sendo: (1) biomassa, (2) biomassa pré-tratada, (3) biomassa pré-tratada carregada com Co e (4) biomassa pré-tratada carregada com Mn. Na Figura 20 podemos comparar os espectros obtidos através das análises dessas amostras.

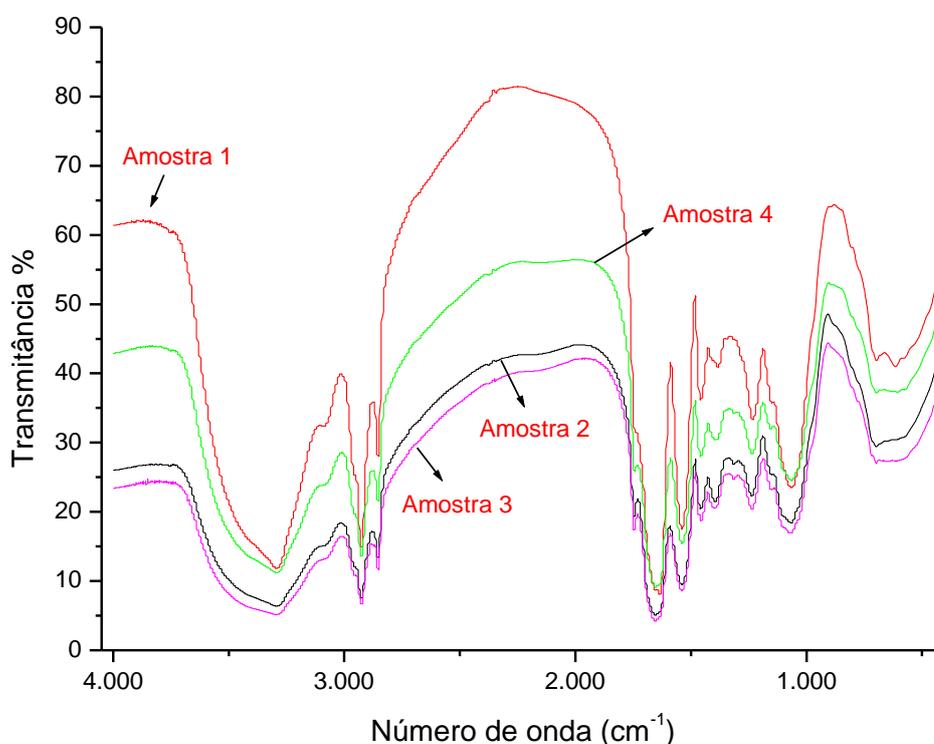


Figura 20. Espectros de IV-TF da biomassa *R. opacus*.

Os espectros apresentados na Figura 20 evidenciam a diferença existente entre a biomassa sem e com pré-tratamento. Observa-se que as bandas de absorção aparecem deslocadas para menores intensidades na biomassa pré-tratada, indicando que o tratamento alcalino acarreta alterações na estrutura química do biossorvente.

Nos espectros obtidos nas amostras 2, 3 e 4 verifica-se que houve mudanças nos espectros da biomassa antes e após o processo de adsorção dos metais. Para a biomassa com Co(II) adsorvido, praticamente todos os grupos funcionais tiveram a intensidade das bandas absorção reduzidas, sugerindo que esses grupos efetivamente participaram da adsorção do Co(II). Por outro lado, o espectro obtido com a biomassa após a adsorção do Mn(II) mostrou menores diferenças nas intensidade das bandas.

De acordo com alguns autores, a intensidade dos picos diminui à medida que ocorre maior interação entre esses grupos químicos e o metal, pois aqueles envolvidos na adsorção são modificados pelas ligações e conseqüentemente identificados de forma diferenciada pelas análises de infravermelho como consequência da ligação com um metal (Doshi, *et al.*, 2007). A pouca modificação na intensidade das bandas apresentadas na biossorção do manganês pode evidenciar que as ligações existentes entre a biomassa e o metal não são de natureza covalente, como sugerido por Ferraz (2007).

A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho obtido no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} com a biomassa *R. opacus*, evidenciando suas principais bandas.

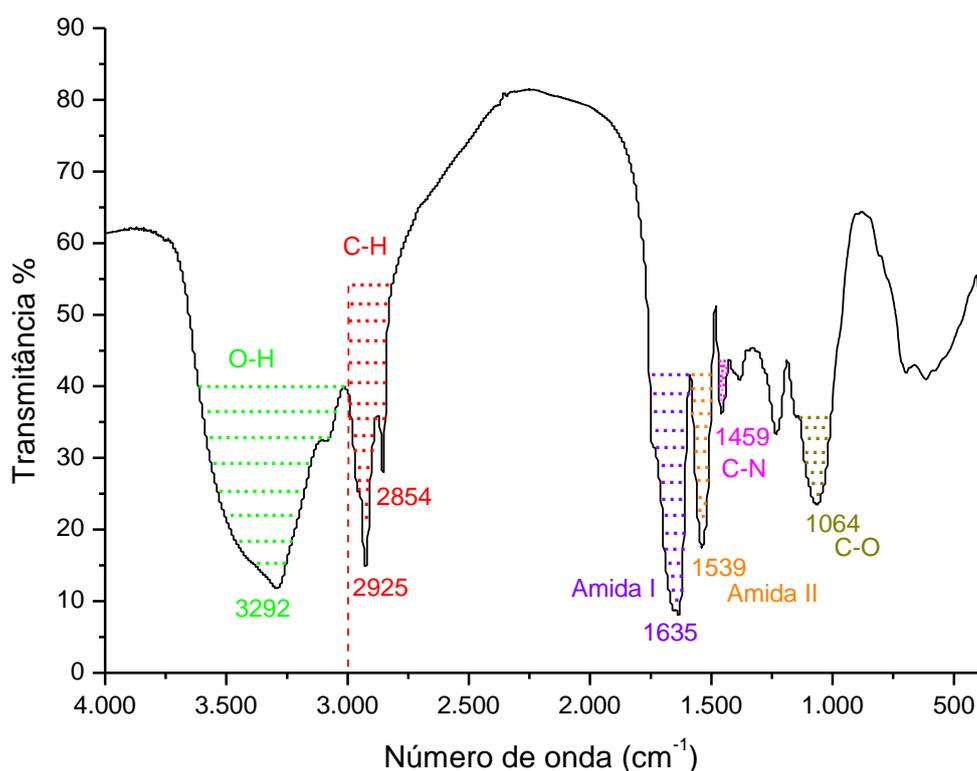


Figura 21. Principais bandas presentes na biomassa *R. opacus* .

A Tabela 10 apresenta os possíveis grupos funcionais e as faixas de número de onda das principais bandas identificadas nas amostras 1, 2, 3, 4.

A presença da banda de absorção na região próxima a 3292 cm^{-1} é característica da presença de grupamento hidroxila, $-\text{OH}$. A região próxima a 2925 e 2854 cm^{-1} é característica da presença dos grupos C-H. Amidas I, II e III foram detectadas próximas as regiões 1635 , 1539 e 1314 cm^{-1} respectivamente. A região em torno de 1745 cm^{-1} é característica dos grupos $-\text{C}=\text{O}$. As bandas 1459 e 1383 cm^{-1} são referentes aos grupos C-N e C-H respectivamente. Os picos perto de 1149 , 1064 e 697 cm^{-1} estão relacionados aos grupamentos C-O-C, C-O e C-H. Enquanto que os grupos carboxílicos são geralmente detectados próximos a 1396 cm^{-1} e grupos fosfatos próximos a 1233 cm^{-1} .

Tabela 10. Possíveis grupos funcionais e os números de onda das principais bandas de absorção identificadas nas amostras analisadas (Sharma, 2001; Silverstein *et al.* 2007).

Grupos funcionais presentes	Número de onda (cm ⁻¹)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
-OH	3292	3292	3294	3291
C-H	2925	2925	2924	2925
C-H	2854	2854	2853	2854
Grupos -C=O	----	1745	1745	1742
Grupo amida I	1635	1654	1655	1654
Grupo amida II	1539	1540	1541	1538
C-N	1459	1459	1456	1458
C-H	1383	-----	-----	-----
Grupo carboxílico (COOH)	----	1396	1400	1390
Grupo amida III	----	1314	1315	1312
Estiramento de PO ²	1233	1237	1236	1235
C-O-C	1149	1149	1150	1153
C-O	1064	1066	1068	1066
C-H	697	697	699	698

Nas amostras de biomassa após o tratamento foram detectadas bandas de absorção características da presença de grupamentos carboxílicos (1396 cm⁻¹), amida III (1314 cm⁻¹) e -C=O (1745 cm⁻¹) a mais do que basicamente havia na biomassa sem tratamento. Isto se deve, provavelmente, a modificação provocada pelo pré-tratamento, devido a incorporação de grupamentos OH⁻ na biomassa, além da possibilidade de ter favorecido a exposição de outros compostos favoráveis a adsorção de metais. Estes fatores podem justificar a potencialização na captura de íons com biomassas que passaram por pré-tratamento.

Sabe-se que a parede celular das bactérias gram-positivas são constituídas em cerca de 90% de peptideoglicanos (Figura 9), que são formados por açúcares aminados (N-acetilglicosamina e ácido N-acetilmurâmico), e o restante da parede é composta essencialmente por ácidos teiólicos (Figura 9). Estes compostos

possuem diversos grupos funcionais correspondentes aos grupos identificados na tabela acima que podem funcionar como sítios de captura de íons de metal no processo de bio sorção.

Segundo Silvas (2010), os grupos identificados na Tabela 10 condizem com a formação da parede e de outras estruturas celulares das bactérias gram-positivas onde se encontram:

- Proteínas: Compostas por aminoácidos, moléculas formadas por C, H, O e N, unidos através de ligações peptídicas, na qual o grupo carboxila (-COOH) reage com o grupo amina (-NH₂ ou -NH-) de outra molécula resultando em uma ligação covalente C-N. O grupo funcional obtido é uma amida [(-CO)NH₂ ou (-CO)₂ NH].

- Peptideoglicanos: Responsáveis pela rigidez da parede celular. São constituídos de açúcares, moléculas formadas por C, H e O com a presença de -OH e aminoácidos.

- Ácidos teiônicos: Formados por polímeros de glicerol (moléculas compostas por C, H e O com a presença de três hidroxilas) ou ribitol (com cinco hidroxilas), ligados a açúcares ou aminoácidos e conectados entre si por meio de grupamentos fosfato.

- Fosfolipídeos: Principais componentes das membranas celulares, são formados pela união de um grupo fosfato a um glicerídeo, sendo que o último é formado pela combinação de ácido graxo (moléculas compostas por C, H, O e que apresentam o grupo carboxila, -COOH).

5.2.

Estudos de bio sorção em batelada

Nos experimentos em batelada foram utilizadas biomassas preparadas com tratamento alcalino.

5.2.1.

Influência da variação do pH

O pH da solução pode ser considerado um dos parâmetros que mais afetam o processo de bio sorção, uma vez que a variação do pH da solução influencia na carga presente na superfície da biomassa (ionização de grupamentos funcionais

presentes na superfície bacteriana), assim como influencia também na competição entre prótons e íons metálicos para os sítios de ligação à biomassa e na especiação dos metais (Sheng *et al.*, 2004).

A Figura 22 mostra a influência do pH no processo de biossorção de Co(II) pela biomassa *R. opacus*.

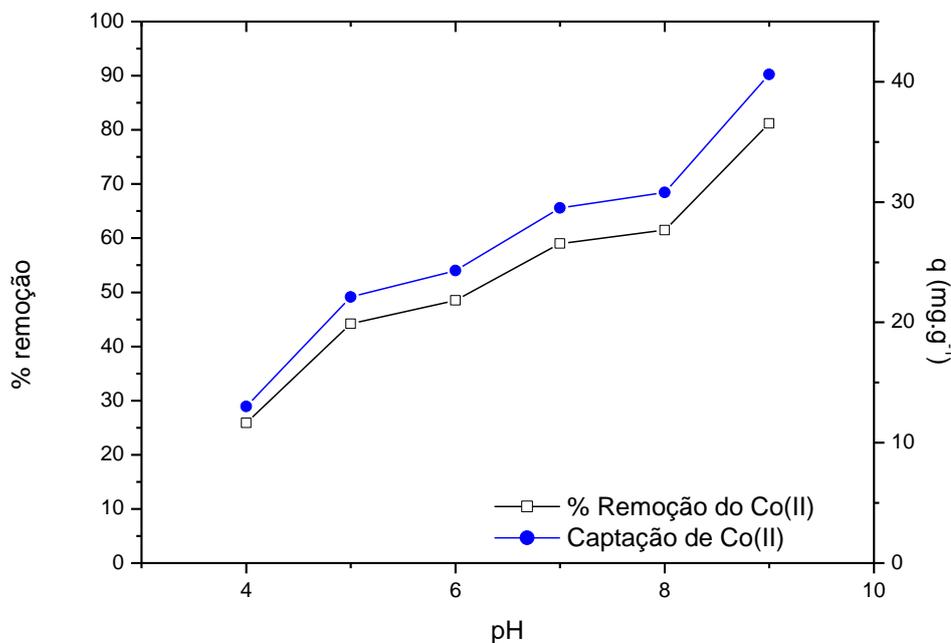


Figura 22. Efeito do pH na biossorção de Co(II) pela biomassa *R. opacus*. Concentração inicial do metal: 50 mg.L⁻¹; concentração da biomassa: 1,0 g.L⁻¹; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.

A partir dos resultados apresentados na Figura 22 observa-se que a capacidade de captação (q) e a porcentagem de remoção do Co(II) pela biomassa *R. opacus* aumentaram com o aumento do pH da solução. A baixa remoção de Co(II) em valores baixos de pH se deve, possivelmente, a competição entre os íons metálicos e íons H⁺ por sítios de ligação presentes na superfície da biomassa.

Para valores de pH iguais ou maiores que 8, a elevada remoção de Co(II) por *R. opacus* está também associada à formação de hidróxido. Desta forma, estes valores são desconsiderados, pois a precipitação de complexos metálicos deve ser evitada durante experimentos de sorção, uma vez que a distinção entre adsorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (Schiewer e Volesky, 1995).

Em diversos trabalhos sobre bioadsorção de metais usando diferentes tipos de adsorventes foram observados que a faixa de pH adequada para o processo se situa entre 4,0 e 8,0. Nota-se na Figura 22 que o melhor pH para bioadsorção de Co(II) por *R. opacus* foi 7, no qual foi obtida uma remoção de aproximadamente 60% .

Podemos relatar também o aumento na captação de Co(II) por unidade de massa de bioadsorvente. Em pH 4 observa-se a remoção de 12,95 mg de metal por grama de biomassa, a partir deste ponto há um crescente aumento na captação a medida que os valores de pH aumentam, chegando a 29,5 mg de metal adsorvido por grama de biomassa em pH 7, considerado como pH ótimo.

Segundo Mack *et al.* (2007), os metais pesados podem ser classificados de acordo com respostas ao processo bioadsorvente (Classe I, Classe II e Classe III), considerando o seu comportamento a um pH específico. Dentre os metais da Classe I encontra-se o Co^{2+} e outros como Al^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} e Zn^{2+} . Estes se ligam fortemente em pH próximo da neutralidade mas não se ligam, nem são facilmente desorvidos do bioadsorvente em $\text{pH} < 2$. Este comportamento provavelmente se deve às interações eletrostáticas entre os íons metálicos após a ionização dos grupos funcionais, tais como grupos carboxílicos a valores de pH perto da neutralidade.

Além disso, é possível que a diminuição da solubilidade do metal em pH mais elevados e a pouca competitividade com outros íons em pH neutro possam ser a causa do aumento da adsorção de íons metálicos pela biomassa.

Sureshkumar *et al.* (1999) realizaram estudos bioadsorventes com a biomassa fúngica PFB1, desenvolvida em laboratório, e observaram que a melhor porcentagem de captação ficou em torno do pH 7, apresentando 85% de remoção de Co(II). Paul *et al.* (2006) utilizaram fungos pertencentes aos gêneros *Aspergillus*, *Mortierella*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Pythium*, *Rhizopus* e *Trichoderma*, isolados de um solo contaminado com cobalto em Andaman (Índia), e nos experimentos obtiveram como resultado o pH 7 como sendo o ótimo para a aplicação processo. Já Mamba *et al.* (2009) utilizaram a biomassa bacteriana *Shewanella spp.* e obtiveram o melhor resultado em pH 6,5, conseguindo cerca de 28% na remoção do Co(II). Enquanto que para Mulaba-Bafubiandi e seus colaboradores (2009) com uso de *Pseudomonas spp.* para

biossorção de cobalto conseguiram o melhor desempenho no processo com resultados experimentais feitos em pH 6 apresentando 65% de remoção.

As diferenças na biossorção de Co(II), tanto em resultados de melhor pH quanto na eficiência de captação, por diferentes tipos de adsorventes, podem ser atribuídas a grande variação na composição química das paredes celulares (Gadd, 1990), e aos pré-tratamentos que eventualmente as biomassas são submetidas.

De forma semelhante foram feitas análises sobre a influência do pH no processo biossortivo do Mn(II), conforme mostra a Figura 23. Foram feitas variações de pH na faixa entre 3 e 7 empregado as mesmas condições referentes ao estudo com o Co(II).

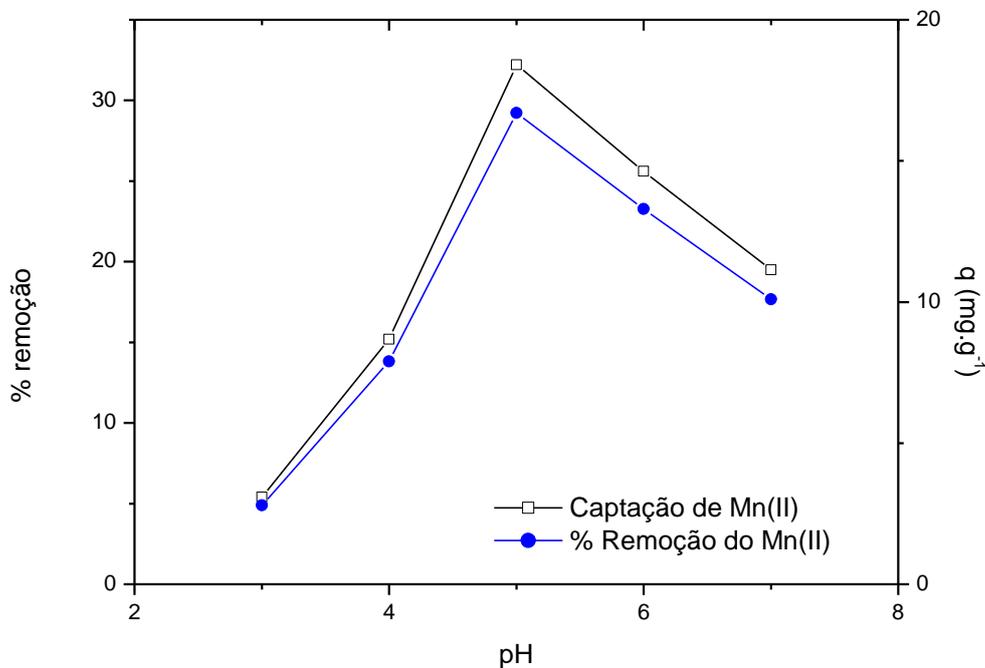


Figura 23. Efeito do pH na biossorção de Mn(II) pela biomassa *R. opacus*. Concentração inicial do metal: 50 mg.L⁻¹; concentração da biomassa: 1,0 g.L⁻¹; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.

A Figura 23 mostra uma baixa adsorção de íons em pH 3, cerca de 5,4% e 2,4 mg.g⁻¹ de Mn(II) foram removidos pela biomassa. Em pH 4 a porcentagem de remoção aumenta para 15,2%, atingindo em pH 5 a captura de 32,2% de Mn(II) pela biomassa. Para valores superiores a pH 5 observa-se um decréscimo na quantidade de Mn(II) adsorvido pela biomassa.

Estudos com *Geobacillus toebii* sub.sp. *decanicus* e *Geobacillus thermoleovorans* sub.sp. *stromboliensis* demonstraram que o pH ótimo para a remoção de Mn(II) foi de 6 e 5 respectivamente (Nicolaus *et al.*, 2009). Em cascos de caranguejo a otimização do processo ocorreu a valores de pH entre 5 e 6 (Vijayaraghavan *et al.*, 2011; Brennan *et al.*, 2010). Pérez Silva *et al.* (2009) isolaram uma cepa de *Pseudomonas aeruginosa* AT18 de um sítio contaminado com petróleo e metais pesados e constataram que a capacidade máxima de biossorção foi de 38,2 mg de Mn^{2+} .g⁻¹ de biomassa e uma remoção de 21,69% em pH 7.

Acredita-se que o comportamento de baixa porcentagem de captação desse metal seja devido ao fato de que o Mn(II) em meio aquoso apresente alta solubilidade, o que pode ocasionar a posterior dessorção deste metal da parede celular (Gadd, 2004; Pérez Silva *et al.*, 2009).

A partir desses experimentos pode-se concluir que a causa da retenção de íons metálicos pode ser atribuída à atração entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na parede da biomassa, pois em valores de pH mais elevados a superfície da célula torna-se carregada mais negativamente (Turker *et al.* 2005).

5.2.2. Efeito da concentração da biomassa

Para determinar o efeito da concentração da biomassa nos processos de biossorção dos íons metálicos do Co(II) e Mn(II), foram utilizadas concentrações de 1 a 5 g.L⁻¹ de biossorvente em valores de pH que apresentaram melhor remoção nos experimentos anteriores para cada metal.

A Figura 24 apresenta um conjunto típico de resultados obtidos variando as dosagens de biossorvente na biossorção de cobalto.

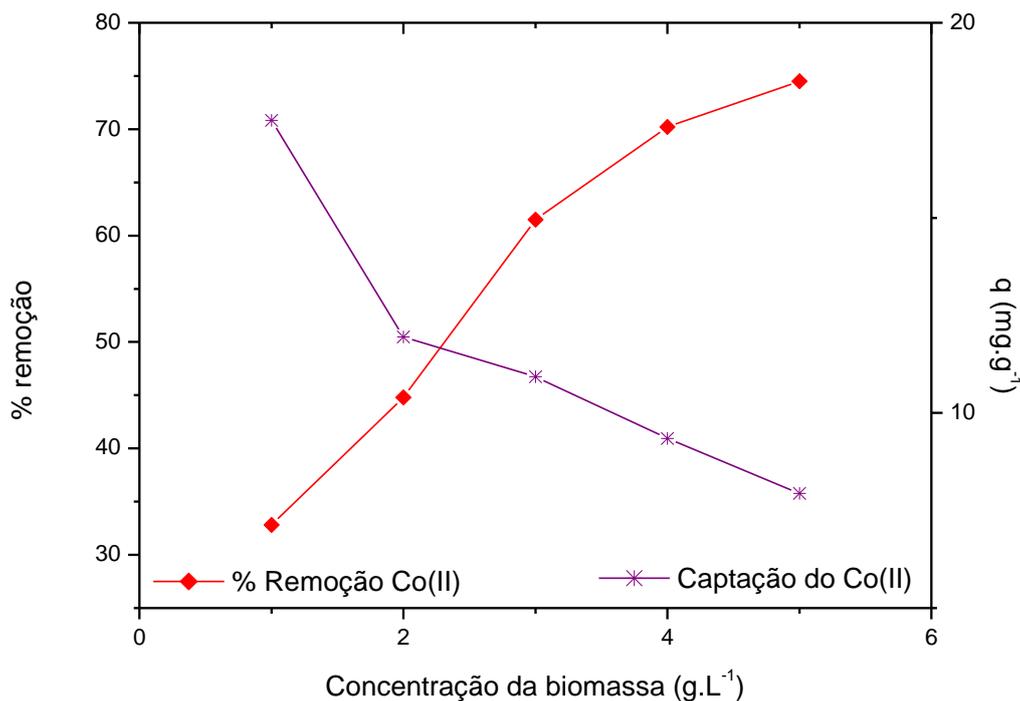


Figura 24. Efeito da concentração da biomassa na bio-sorção de Co(II) por *R. opacus*. Concentração inicial do metal: 50 mg.L⁻¹; pH 7 ; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.

A partir da análise dos dados experimentais apresentados na Figura 24 observou-se o aumento na remoção dos íons Co(II) com o aumento da dosagem do bio-sorvente. Utilizando 1 g.L⁻¹ de biomassa, cerca de 33% de Co(II) foi removido da solução e a porcentagem de remoção aumenta a medida que a dosagem do bio-sorvente é incrementada. Isto se deve ao aumento da superfície de contato da biomassa devido ao aumento dos sítios de ligação. Em 4 g.L⁻¹ (70,2%) e 5 g.L⁻¹ (74,5%) observa-se uma diminuição no crescimento da porcentagem de remoção, tendendo a estabilidade da eficiência.

Na concentração de 1 g.L⁻¹ de biomassa, a captação foi de 17,5 mg de Co(II)/g, e a medida que a concentração de biomassa aumenta o valor de captação diminui, atingindo 7,94 mg de Co(II) por grama de biomassa na concentração de 5 g.L⁻¹ de biomassa. Este comportamento foi observado por vários autores (Aksu e Cagatay, 2006; Cetinkaya Donmez *et al.*, 1999; Cordero *et al.*, 2004) e pode estar ligado a vários fatores tais como:

- alterações nas interações eletrostáticas (Mehta e Gaur, 2001);
- em altas doses de bioissorvente os íons metálicos em solução podem ser insuficientes para cobrir todos os sítios de adsorção, resultando então na depreciação da capacidade de captação específica;
- outro possível fator é a formação de agregados celulares, os quais minimizam a área superficial das células disponíveis para a bioissorção, por haver interferência entre os sítios de ligação (Gadd *et al.* 1998; Donmez *et al.* 1999).

O conjunto desses fatores torna as altas concentrações de biomassa uma mistura menos eficiente no processo.

Segundo Paul *et al.*(2006), a capacidade de remoção de metal da biomassa fúngica *Mortierella* SPS 403 foi fortemente influenciada pela concentração do bioissorvente. Os experimentos foram realizados variando a concentração da biomassa de 0,5 g.L⁻¹ a 8,0 g.L⁻¹. Na concentração de 0,5 g.L⁻¹ de biomassa a capacidade de captação foi de 3000 µM de cobalto por grama de biomassa e à medida que a concentração de biomassa foi sendo incrementada, a captação específica foi diminuindo acentuadamente, chegando a 250 µM de cobalto por grama na concentração de 8,0 g.L⁻¹ de biomassa.

O mesmo efeito Vijayaraghavan *et al.* (2011) observaram utilizando cascas de caranguejo como bioissorvente para remoção de cobre e cobalto. Variando a dosagem da biomassa de 1 a 10 g.L⁻¹, observou-se que a capacidade de captação dos metais por unidade de massa foi inversamente proporcional a concentração da biomassa.

A Figura 25 mostra a remoção e a captação de Mn(II) com o aumento da dosagem do bioissorvente.

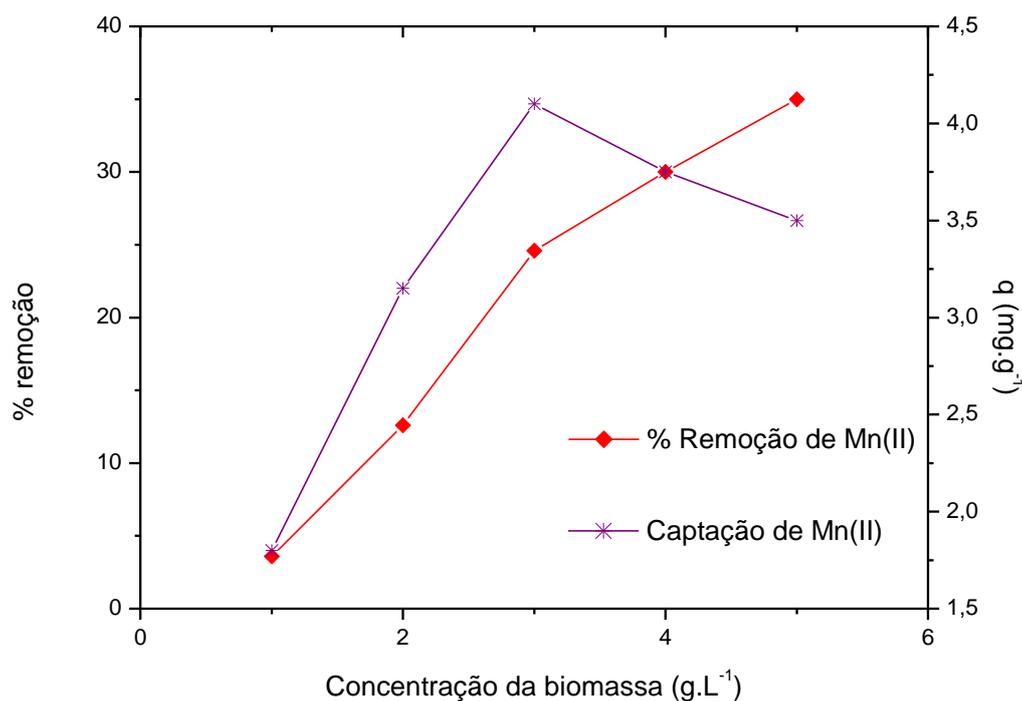


Figura 25. Efeito da concentração da biomassa na bioextração de Mn(II) por *R. opacus*. Concentração inicial do metal: 50 mg.L⁻¹; pH 5; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.

Na Figura 25 nota-se um comportamento diferente na bioextração do metal, pois à medida que se incrementou a dosagem do bioextraente, até a dose de 3 g.L⁻¹, aumentou a taxa de remoção e a captação do Mn(II). Para valores superiores a 3 g.L⁻¹ de biomassa, observa-se uma leve queda na evolução da porcentagem remoção e uma queda mais acentuada na captação, provavelmente devido à formação de aglomerados celulares.

Na concentração de 1 g.L⁻¹ de biomassa, 1,8 mg de Mn por grama de biomassa foi bioextraído, com 3 g.L⁻¹ de biomassa, 4,1 mg de Mn por grama de biomassa foi captado. Para maiores concentrações as capacidades de captação do Mn(II) foram perdendo eficiência.

A porcentagem de remoção aumentou com o aumento na dosagem do bioextraente de 3,6% em 1 g.L⁻¹ para 12,6% em 2 g.L⁻¹ e 24,6% em 3 g.L⁻¹. A partir de 3 g.L⁻¹ observou-se que houve um declínio na evolução da porcentagem

de remoção, havendo um acréscimo de apenas 5,4% na remoção em 4 g.L⁻¹ e de mais 5% na remoção em 5 g.L⁻¹.

Para Itoh *et al.* (1975), forças eletrostáticas existentes entre as células podem causar alguma interferência significativa na bioissorção de metais e provavelmente, quanto maior for a distância entre as células componentes da biomassa, menos interferência elas terão entre si e maior será a quantidade de metal que poderá ser adsorvida.

Os resultados obtidos por outros autores (Cayllahua, 2008; Bueno, 2007) apontam que o efeito da concentração de biomassa está profundamente relacionado com o tipo de metal, sua concentração na solução e o tempo de contato no processo de bioissorção.

Em dados relacionados aos estudos de Liakopoulou-Kyriakides *et al.* (2010) com *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus xylosus* e *Blakeslea trispora*, a remoção de 100 mg.L⁻¹ de Mn(II) se deu em diferentes doses de bioissorvente (1,0 a 4,0 g.L⁻¹) em condições experimentais pré-determinadas. A capacidade de bioissorção demonstrou ser inversamente proporcional à concentração da biomassa e tende a um valor constante de captação acima de 4,0 g.L⁻¹ de biomassa.

Para Nicolaus *et al.* (2009), as captações de metal nas duas biomassas estudadas também diminuiram com o aumento na concentração da biomassa, apesar de ter havido aumento na porcentagem de metal bioissorvido. Em estudos com *Geobacillus toebii* sub.sp. *decanicus* e *Geobacillus thermoleovorans* sub.sp. *stromboliensis* na bioissorção de Mn(II) e outros metais, as dosagens de 5, 10, 25, 50, 100 e 200 mg de biomassa foram colocadas em contato com 20 ml de solução com concentração de metais de 50 mg.L⁻¹ e os resultados apontam que a adsorção dos metais (mg de metal / g biomassa) nas diversas concentrações foram diminuindo com o aumento da concentração da biomassa, apesar do aumento na remoção de metal (em porcentagem).

5.2.3.

Efeito da concentração inicial do metal e isotermas

A qualidade do sorvente é avaliada pela quantidade de sorbato que é capaz de atrair e reter na forma imobilizada (Kratochvil e Volesky, 1998).

Neste experimento foram fixados os melhores resultados obtidos nos experimentos anteriores (biossorção do Co(II): pH 7, 4 g.L⁻¹ de biomassa e para biossorção do Mn(II): pH 5, 3 g.L⁻¹ de biomassa. As concentrações iniciais dos íons Co(II) e Mn(II) variaram de 5 a 120 mg.L⁻¹, a 25 °C e 180 minutos de tempo de contato.

A Tabela 11 mostra os valores das porcentagens de remoção e as capacidades de captação dos íons metálicos pela biomassa em diferentes concentrações iniciais.

Tabela 11. Efeito da concentração inicial de Co(II) e Mn(II) nos experimentos de biossorção com *R. opacus*.

Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	Co(II)		Mn(II)	
	% Remoção	q (mg.g ⁻¹)	% Remoção	q (mg.g ⁻¹)
5	99,8	1,2	68,5	1,1
10	99	2,5	54,5	1,8
20	98	4,9	52,49	3,5
35	89,7	7,9	44,6	5,2
50	80,8	10,1	35,6	5,9
70	66,3	11,6	24,3	5,7
90	60,4	13,6	20,6	6,2
120	50,2	15,05	15,8	6,3

A biomassa apresentou comportamentos semelhantes na biossorção do cobalto e do manganês. Nota-se que houve diminuição na porcentagem de remoção do Co(II) e Mn(II) com o aumento das concentrações de metal. Este fato pode estar relacionado à saturação da biomassa havendo assim poucos sítios disponíveis para a biossorção à medida que mais solutos vão sendo acrescentados à solução. Em contrapartida a captação específica aumentou com o incremento da concentração.

Como pode ser visto na Tabela 11 a quantidade máxima de Co(II) adsorvido pela biomassa foi cerca de 15,05 mg.g⁻¹. Este valor foi superior ao encontrado por Paul *et al.* (2006), na qual a carga máxima obtida pela biomassa *Mortierella* SPS 403 foi de 1,22 mg.g⁻¹. Este valor foi inferior ao encontrado por Ozdemir *et al.* (2005), cerca de 49 mg.g⁻¹, na utilização combinada de alginato e exopolissacarídeos extraídos de *Chryseomonas luteola* e inferior ao observado por

Luo *et al.* (2008), no qual obteve-se a remoção de $72,48 \text{ mg.g}^{-1}$ utilizando celulose de casca de laranja.

Para o Mn(II) a quantidade máxima de íons adsorvidos foi de $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$. Outros estudos avaliaram a capacidade de remoção do manganês em vários sorventes naturais (Pérez Silva *et al.* 2009; Nicolaus *et al.* 2009; Nassar *et al.*, 2004; Lima *et al.*, 2009) e em geral, foram relatadas capacidades máximas de adsorção que variaram de $0,64 \text{ mg.g}^{-1}$ (Brennan *et al.*, 2010) a $69,9 \text{ mg.g}^{-1}$ (Vijayaraghavan *et al.*, 2011) a um valor extremamente elevado com 109 mg.g^{-1} relatado por Liakopoulou-Kyriakides *et al.* (2010), utilizando as biomassas *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus xylosus* e *Blakeslea trispora*.

Os resultados obtidos permitem concluir que para se obter elevada eficiência na remoção de metal pesado é necessário que o efluente apresente baixas concentrações do metal, o que torna viável à aplicação na remoção em tratamento secundário de águas de efluentes de produção.

Uma contínua gama de experimentos com sistemas de biossorção são estudados, e muitas vezes tornam-se difíceis as comparações entre esses diferentes estudos devido as diferentes condições experimentais aplicadas e aos diversos tipos de biomassas analisados. Assim uma comparação real dos resultados é de difícil discussão. A isoterma de adsorção é considerada a abordagem mais adequada para avaliar a capacidade de remoção de um biossorvente.

A isoterma de biossorção é determinada a partir dos resultados obtidos no cálculo da capacidade biossortiva (q) em função da concentração de equilíbrio dos íons metálicos na solução (C_f). A Figura 26 apresenta as curvas das isotermas obtidas da captação do Co(II) e do Mn(II), utilizando a biomassa bacteriana *R. opacus*.

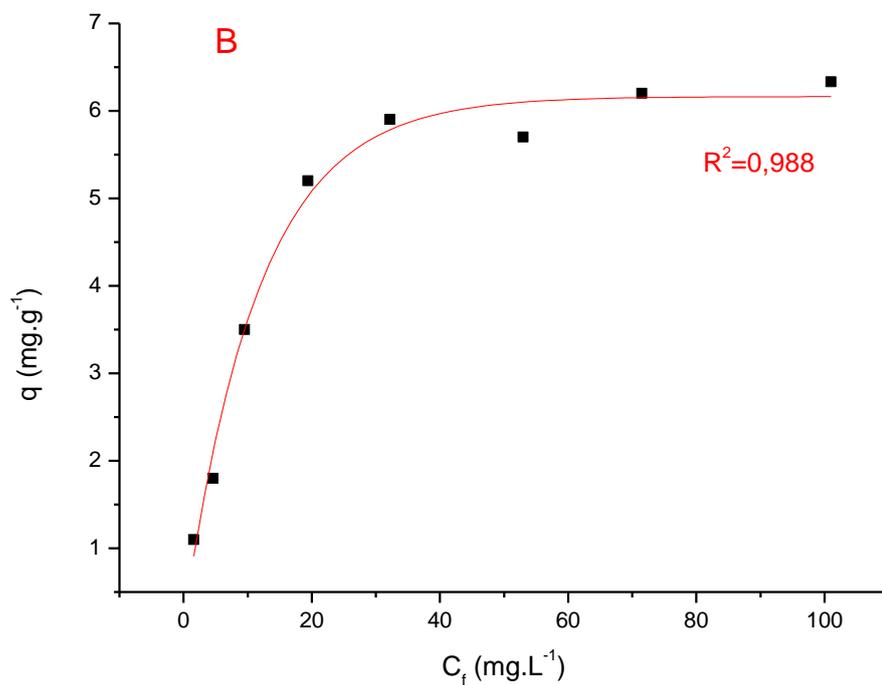
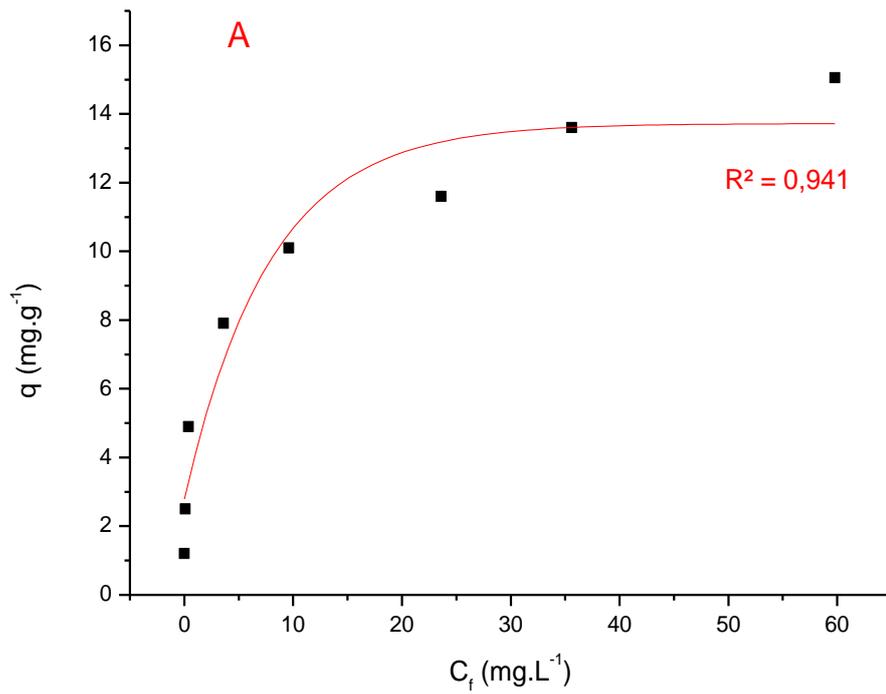


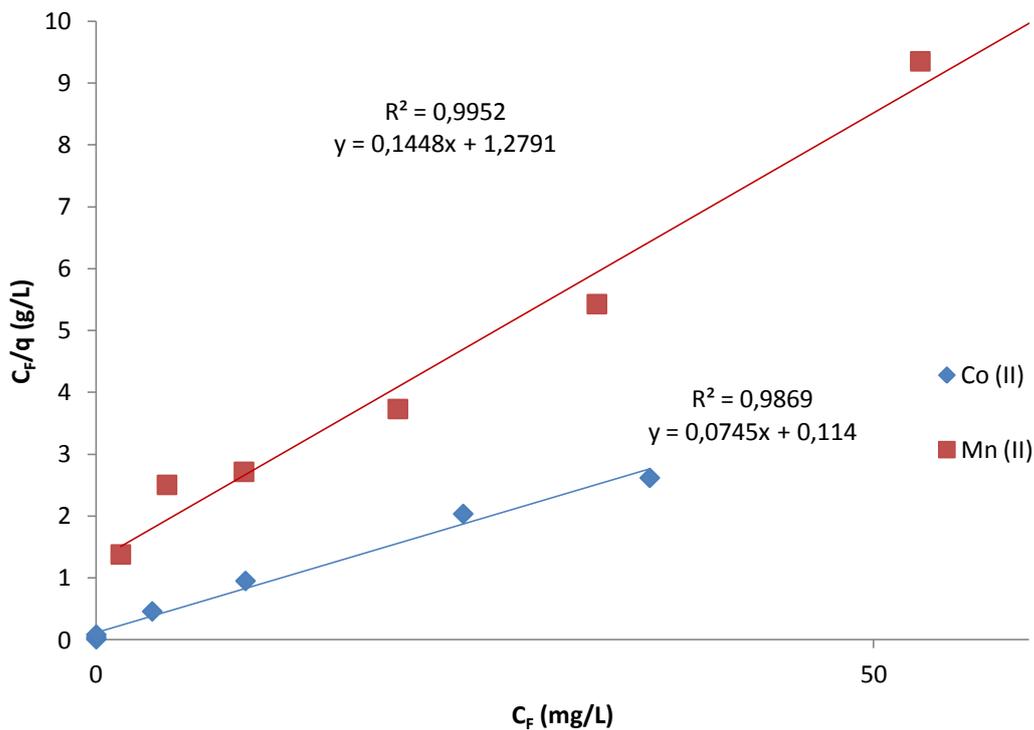
Figura 26. A) isoterma de adsorção do Co (pH 7; 4 g.L⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato); B) isoterma de adsorção do Mn (pH 5; 3 g.L⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato).

Para os dois metais as curvas isotérmicas apresentam inclinações convexas, as quais são avaliadas como favoráveis à captação dos íons em solução aquosa pela biomassa *R. opacus*. Segundo Peruzzo (2003), uma curva de isoterma com subida íngreme indica que a capacidade de adsorção que aumenta com o aumento de concentração de equilíbrio na fase fluida.

O aumento da concentração inicial dos metais elevou a captação de metal pela biomassa. Nas concentrações mais elevadas, observa-se que a curva aproximou-se de um patamar de equilíbrio. O platô obtido no gráfico demonstra que um fator limitante sobre a capacidade biossortiva pode ser a saturação da biomassa por íons de metal.

Os modelos lineares de Langmuir e Freundlich, representados pelas equações 5 e 8 foram utilizados para ajustar os dados dos equilíbrios experimentais e foram aplicados conforme mostra a Figura 27.

Isotermas de Langmuir



Isotermas de Freundlich

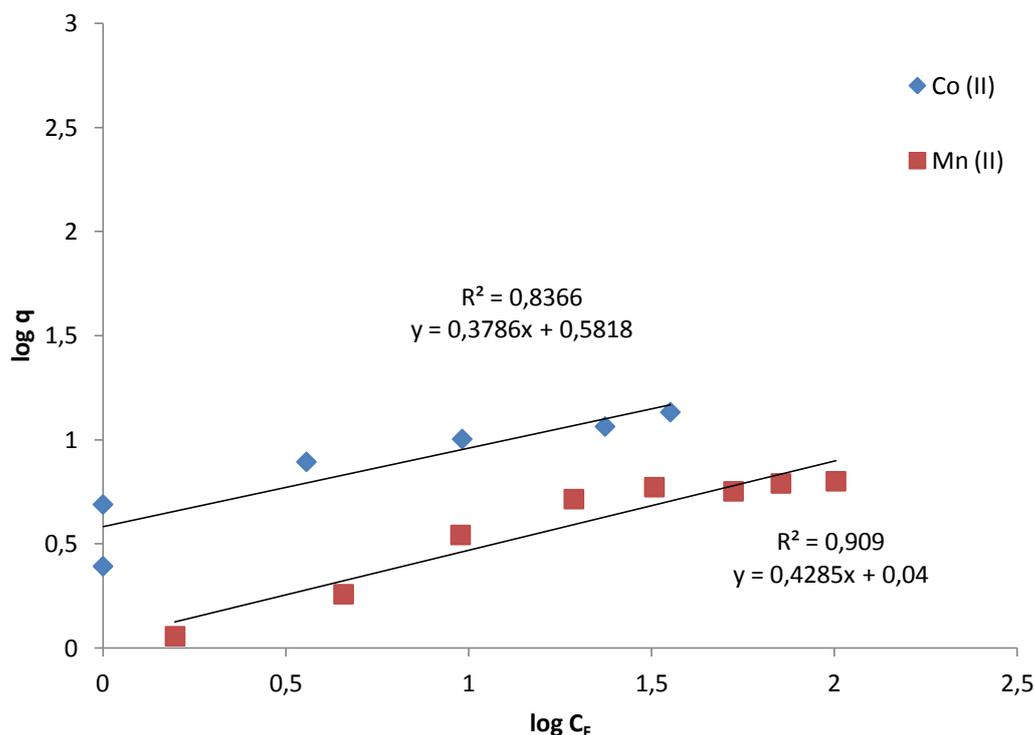


Figura 27. Isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção do Co (pH 7; 4 g.L⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato). Isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção do Mn (pH 5; 3 g.L⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato).

Os dados obtidos das variações das concentrações de metal se ajustaram bem em ambas as equações, de Langmuir e Freundlich. Entretanto, as melhores correlações para modelar as isotermas de adsorção foram obtidas com o modelo de Langmuir, uma vez que os coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos para este modelo foram de 0,98 para o Co(II) e 0,99 para o Mn(II).

Os pressupostos básicos sobre os quais o modelo de Langmuir se baseia são: (a) os íons metálicos são quimicamente adsorvidos por um número fixo e bem definidos de sítios ativos, (b) em cada sítio pode conter um íon de sorvato, (c) todos os sítios são energeticamente equivalentes e (d) não há interação entre os íons adsorvidos vizinhos.

Enquanto que para o modelo de Freundlich os valores dos coeficientes de correlação linear foram de 0,84 para o Co(II) e 0,91 para o Mn(II), abaixo das

correlações obtidas para o modelo de Langmuir. Este modelo é baseado na adsorção em superfícies heterogêneas, considerando a existência de uma estrutura em multicamada e assume um decréscimo logarítmico da entalpia de adsorção com o aumento da fração de sítios ocupados no sorvente.

Através desses modelos foram calculadas as constantes de Langmuir (q_{\max} e K_{ads}) e de Freundlich (K_F e n_F) conforme são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas a partir da adsorção dos íons Co(II) e Mn(II) pela biomassa *R. opacus*.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_{ads} (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (L.mg ⁻¹)	n_F	R^2
Co(II)	13,42	0,65	0,98	0,24	2,64	0,84
Mn(II)	6,91	0,11	0,99	1,4	2,33	0,91

Na isoterma de Langmuir o q_{\max} representa a capacidade de adsorção máxima de um bioissorvente quando a superfície é totalmente recoberta com íons metálicos, ou seja, a quantidade de metal por grama de biomassa correspondente a saturação dos sítios de adsorção. Então, quanto maior o valor de q_{\max} , maior é a capacidade de adsorção dos íons metálicos. Podemos obter o q_{\max} através do coeficiente angular da reta da isoterma de Langmuir. Os valores obtidos foram de 13,42 mg.g⁻¹ para os íons de Co(II) e 6,90 mg.g⁻¹ para os íons de Mn(II).

Com o coeficiente linear da reta podemos obter o valor da constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção (K_{ads}) ou a afinidade entre o metal e o bioissorvente. Com esta constante de afinidade pode-se medir as energias de ligação de íons metálicos para com o adsorvente e indica o nível de estabilidade do complexo metal-bioissorvente. Os valores deste parâmetro foram de 0,65 L.mg⁻¹ para o Co(II) e 0,11 L.mg⁻¹ para o Mn(II), indicando maior afinidade e estabilidade de ligação para a bioissorção do Co(II) do que para a bioissorção do Mn(II) pela biomassa *R. opacus*.

Altos valores de K_{ads} são refletidos na inclinação inicial da curva da isoterma de adsorção, indicando a afinidade (Davis *et al.*, 2000). Assim, um bom sistema de bioissorção é caracterizado pelo valor elevado de q_{\max} e uma subida inicial íngreme na curva da isoterma (Liakopoulou-Kyriakides *et al.*, 2010).

De acordo com Hall *et al.* (1966) a isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional, Equação 6, definida como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L). O parâmetro R_L indica a forma da isoterma e a natureza do processo de biossorção, como mostrado na Tabela 13, sendo que para $R_L > 1$ o processo é classificado como desfavorável, $0 < R_L < 1$ o processo é dito como favorável, $R_L = 0$ é indicado como irreversível e $R_L = 1$ representa linearidade.

Tabela 13. Valores de R_L para a biossorção dos íons Co(II) e Mn(II) em diferentes concentrações iniciais, pela biomassa bacteriana *R. opacus*.

Metal	Concentração inicial (mg/L)							
	5	10	20	35	50	70	90	120
	R_L							
Co(II)	0,234	0,133	0,071	0,042	0,030	0,021	0,017	0,013
Mn(II)	0,639	0,469	0,306	0,202	0,150	0,112	0,089	0,069

Como os valores de R_L apresentados na Tabela 13 para diferentes concentrações dos metais estão entre 0 e 1, o processo de biossorção é dito como favorável.

Na Tabela 12 são indicados os valores dos parâmetros para o modelo de Freundlich. O parâmetro n_F é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade e que está relacionado com a distribuição dos íons metálicos na superfície do biossorvente. Em geral, valores de $n_F > 1$ indicam que o metal é favoravelmente adsorvido nas condições experimentais utilizadas (Ozer *et al.*, 2004). Para as condições experimentais estudadas, o Co(II) apresentou valor igual a 2,64 e o Mn(II) apresentou valor igual a 2,33.

A constante K_F está relacionada com a capacidade de biossorção e pode ser definida como o coeficiente que representa a quantidade de íons metálicos adsorvidos por unidade de concentração de equilíbrio. De acordo com os dados calculados (Tabela 12) os valores de K_F obtidos foram de: 0,24 L.mg⁻¹ para o Co(II) e 1,4 L.mg⁻¹ para o Mn(II).

Brennan *et al.* (2010) utilizaram a quitina da casca do caranguejo como potencial biossorvente do Mn(II) em tratamentos de águas de mina. Os melhores

resultados podem ser avaliados com os parâmetros de Langmuir para o bioissorvente sendo: $q_{\max} = 5,44 \text{ mg.g}^{-1}$, $K_{\text{ads}} = 0,44 \text{ L.mg}^{-1}$ e $R^2 = 0,96$. Para o modelo de Freundlich os parâmetros ficaram com os seguintes valores: desmineralizado ($K_F=1,28 \text{ L.mg}^{-1}$, $n_F= 2,7$, $R^2= 0,91$). O estudo com *Pseudomonas aeruginosa* AT18 por Pérez Silva *et al.* (2009) mostrou a remoção de Mn(II) apresentou os seguintes resultados para os parâmetros de Langmuir: q_{\max} no valor de $20,32 \text{ mg.g}^{-1}$, K_{ads} igual a $0,44 \text{ L.mg}^{-1}$ e R^2 correspondente a $0,97$. Na isoterma de Freundlich obteve-se K_F igual $0,23 \text{ L.mg}^{-1}$, n_F no valor de $0,23$ e coeficiente de correlação linear de $1,0$.

Para os íons Co(II), Ozdemir *et al.* (2005) utilizaram o exopolissacarídeo alginato produzido por *Chryseomonas luteola* TEM05. O melhor índice de captação foi de $55,25 \text{ mg.g}^{-1}$ (q_{\max}), o K_{ads} foi de $0,30 \text{ L.mg}^{-1}$ e R^2 por volta $0,97$. Wang *et al.* (2008) utilizaram bactérias aeróbias para a bioissorção do Co(II). Os valores dos parâmetros do modelo de Langmuir foram: q_{\max} igual a $55,25 \text{ mg.g}^{-1}$, K_{ads} igual a $0,011$ e R^2 igual a $0,98$. Os parâmetros do modelo de Freundlich foram de: K_F igual $3,06 \text{ L.mg}^{-1}$, n_F igual a $2,12$ e R^2 igual a $0,95$.

Os resultados apresentados por Bueno (2007) e Vásquez (2007) utilizando a biomassa *R. opacus* para bioissorção dos íons Pb(II), Cr(II), Cu(II), Cd(II) e Zn(II) estão de acordo com os resultados obtidos para a bioissorção do Co(II) e Mn(II) e evidenciam que a capacidade bioissorviva pode também estar ligada às características das propriedades dos metais.

Para Chen e Wang (2007) as diferentes características iônicas do metal influenciam no processo de bioissorção, o que implica que diferentes mecanismos estão envolvidos no processo. Os metais testados no estudo foram basicamente classificados em classe A (duros) e classe B (moles), e os intermediários. Os autores citaram a capacidade bioissorviva (q_{\max}) para vários metais em ordem decrescente sendo: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cs}^+$. Isto indica que a biomassa bioissorveu preferencialmente os íons moles (Pb^{2+} e Ag^+), do que os intermediários (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+}) e por último os duros (Sr^{2+} e Cs^+). Para Ni (intermediário) a bioissorção foi inesperadamente baixa, indicando que, provavelmente, este íon é bioissorvido exclusivamente por troca iônica. Segundo este estudo a afinidade metal-biomassa pode ser explicada comparando os índices de covalência dos íons metálicos, pois quanto maior, mais

elevada será a capacidade biossortiva, uma vez que maiores valores do índice de covalência indicam maiores vínculos de ligação covalente.

Os índices de covalência podem ser calculados pela equação $X^2(r_{\text{iônico}} + 0,85)$, sendo “X” o valor da eletronegatividade e “r” o valor do raio iônico dos íons metálicos. O valor de 0,85 na equação representa uma constante assumida para revelar o raio dos átomos doadores: oxigênio e nitrogênio. Outra propriedade a ser avaliada é a eletronegatividade, sabendo que quanto mais eletronegativo for o íon metálico, mais fortemente será atraído pela superfície do biossorvente.

Os valores da eletronegatividade, do raio iônico e do índice de covalência para o íon cobalto apresentam os seguintes valores de 1,7; 0,75Å e 4,6, respectivamente. Para o íon manganês a eletronegatividade é igual a 1,6; o raio iônico apresenta o valor de 0,83 Å e o índice de covalência corresponde a 4,3 para o Mn(II).

5.2.4.

Avaliação do tempo de equilíbrio e parâmetros cinéticos da biossorção do Co(II) e Mn(II) por *R.opacus*

O estudo do tempo de equilíbrio do processo de captação do Co(II) e do Mn(II) pela biomassa bacteriana *R. opacus* foi realizado com o propósito de obter informações sobre o comportamento de adsorção em função do tempo de contato.

De acordo com Chen e Wang (2007) a capacidade de biossorção e a eficiência de remoção dos metais geralmente aumentam com o tempo de contato.

Na Figura 28 estão apresentados os resultados experimentais correspondentes a remoção de Co(II) e Mn(II) da solução ao longo do tempo de adsorção. Foram escolhidos valores das concentrações dos metais que pudessem demonstrar, através dos resultados, o comportamento da biossorção com a variação de tempo de 10 a 180 minutos de contato.

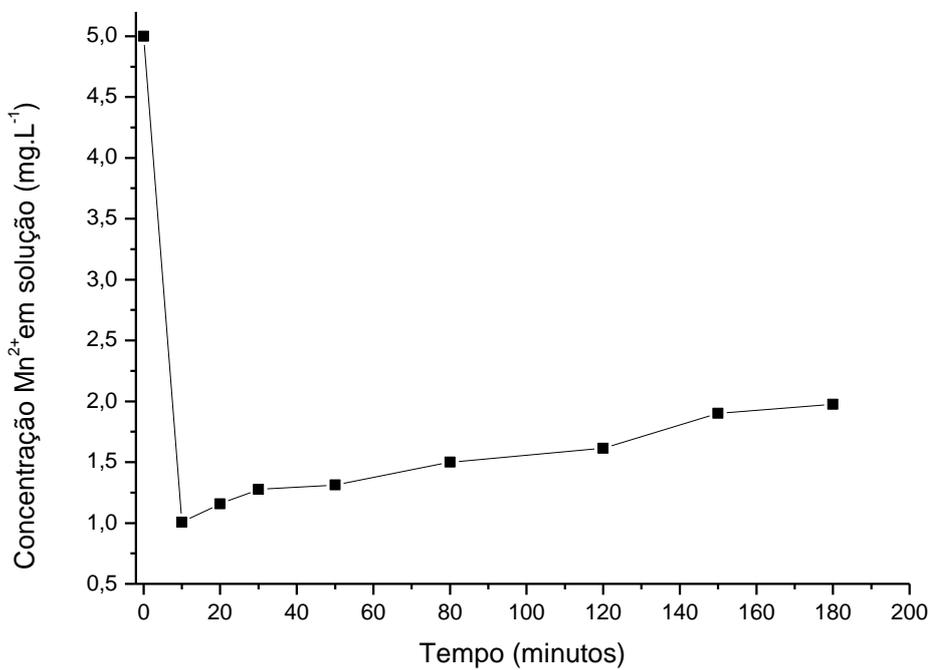
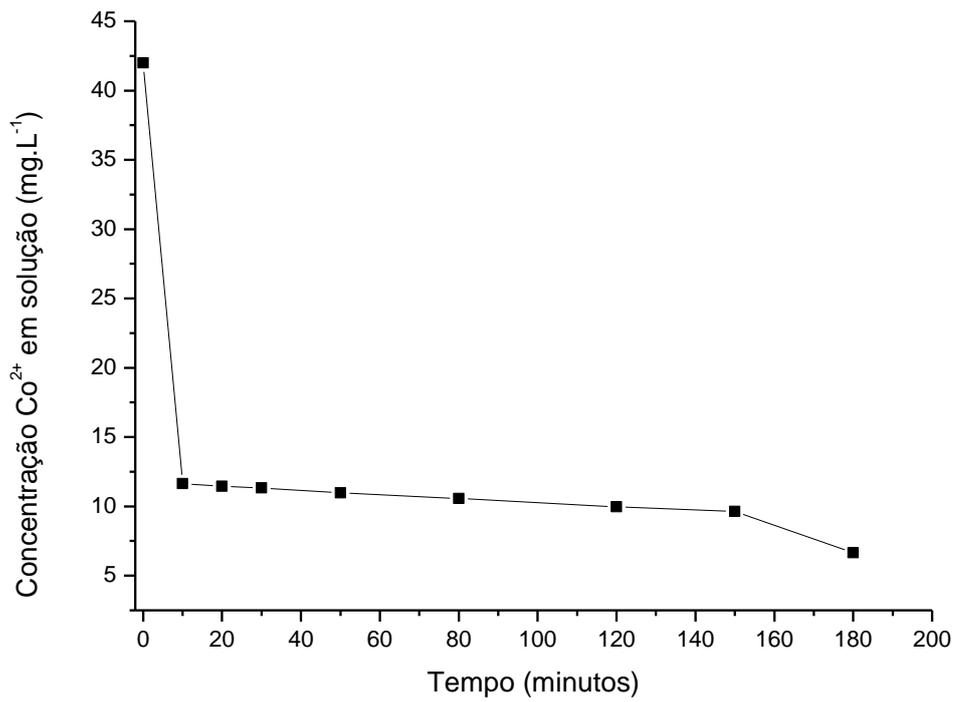


Figura 28. Efeito da biossorção do Co(II) ($\text{pH } 7$; 4 g.L^{-1} de biomassa; 42 mg.L^{-1}) e do Mn(II) ($\text{pH } 5$; 3 g.L^{-1} de biomassa; 5 mg.L^{-1}) em função do tempo de contato entre a solução metálica e a biomassa *R. opacus*.

De acordo com a Figura 28, observa-se que a velocidade do processo de biossorção dos metais por *R. opacus* é muito rápida. Já nos primeiros minutos grande parte dos íons Co(II) e Mn(II) são removidos da solução. É possível observar duas etapas de adsorção dos metais estudados: a primeira ocorre nos primeiros 10 minutos de contato e a segunda nos tempos superiores a 10 minutos. Na segunda etapa cada metal apresentou características diferentes de comportamento.

Para o Co(II) observa-se que nos 10 primeiros minutos a maior parte dos íons foram capturados, restando uma concentração de $11,63 \text{ mg.L}^{-1}$ em solução, ou seja em torno de 27,7%. De 10 minutos de contato em diante os íons em solução foram sendo adsorvidos mais lentamente, atingindo a concentração de $6,65 \text{ mg.L}^{-1}$ (15,8%) em solução após 180 minutos de contato entre a solução metálica e a biomassa. Uma diferença de $4,98 \text{ mg.L}^{-1}$ na concentração, ou seja 11,86%.

Na biossorção do Mn(II), nos primeiros 10 minutos de contato grande parte dos íons são capturados pela biomassa, restando $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (20%) de íons em solução. Observa-se um comportamento diferente na segunda etapa de captura do Mn(II). Para tempos superiores a 10 minutos ocorre o fenômeno de dessorção, uma vez que se nota o aumento da concentração de íons Mn(II) em solução com o aumento do tempo de contato. Após 180 minutos a concentração residual de íons Mn(II) em solução atingiu $1,97 \text{ mg.L}^{-1}$ (39,4%), ou seja maior que a concentração residual obtida com 10 minutos de adsorção. Provavelmente este fenômeno ocorre devido a alta solubilidade do Mn(II) em meio aquoso (Gadd, 2004; Pérez Silva *et al.*, 2009), esta hipótese já havia sido apresentada na seção anterior (5.2.1), como uma provável justificativa da baixa adsortibilidade desse íon.

Vários autores descrevem a remoção de metais por biomassa microbiana em função do tempo como decorrendo em duas fases, sendo a primeira rápida, que pode envolver a adsorção física, química e a troca iônica à superfície celular e que corresponde a uma elevada porcentagem de metal removido, e a segunda mais lenta, que pode envolver outros mecanismos de biossorção, incluindo a microprecipitação, complexação, etc. (Donmez e Aksu, 2002).

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados dos testes de biossorção em função do tempo de contato. As porcentagens de remoção e as captações (q) dos íons metálicos Co(II) e Mn(II) foram analisadas.

Tabela 14. Porcentagem e captação dos íons em função do tempo. Co: pH 7; 4g.L⁻¹ de biomassa; 42 mg.L⁻¹ de Co(II). Mn: pH 5; 3g.L⁻¹ de biomassa; 5 mg.L⁻¹ de Mn(II).

Tempo (minutos)	Co(II)		Mn(II)	
	% remoção	q (mg.g ⁻¹)	% remoção	q (mg.g ⁻¹)
10	72,3	7,59	98,0	1,33
20	72,7	7,64	97,7	1,28
30	73,0	7,67	97,5	1,24
50	73,9	7,76	97,4	1,23
80	74,9	7,86	97,0	1,17
120	76,2	8,01	96,8	1,13
150	77,1	8,09	96,2	1,03
180	84,2	8,84	96,1	1,01

Para o Co(II) a remoção máxima foi atingida em 180 minutos de contato, cerca de 84% do total dos íons Co(II) foram biossorvidos da solução, correspondendo a 8,84 miligramas de Co capturado por grama de biomassa. Pode-se dizer que o processo foi rápido, pois uma porcentagem de remoção de 72,3 % de Co(II) foi obtida nos 10 primeiros minutos, que corresponde a 7,59 mg Co(II)/g de biomassa

A máxima remoção dos íons de Mn(II) foi obtida com 10 minutos de adsorção, onde 98,0% de Mn(II) foi removido da solução, correspondendo a 1,33 mg de Mn/g de biomassa. Pode-se observar que a porcentagem de remoção e a captação (**q**) de Mn(II) diminuem à medida que o tempo de contato aumenta, sugerindo que ocorre um processo de inverso ao processo de adsorção com acréscimo de tempo. Em 180 minutos foram detectados 96,1% de remoção.

Os tempos de equilíbrio estão de acordo com os valores reportados na literatura (Nicolaus *et al.*, 2009; Paul *et al.*, 2006; Liakopoulou- Kyriakides *et al.* 2010; Cossich, 2000). Paul *et al.* (2006) relaram que a biomassa fúngica adsorveu a maior parte dos íons Co(II) de 10 a 30 minutos de tempo de contato, e gradualmente foi entrando em equilíbrio depois dos 60 minutos. O tempo de equilíbrio na biossorção do Mn(II) pela biomassa de *Pseudomonas sp.* foi obtido com 10 minutos de adsorção (Liakopoulou- Kyriakides *et al.* 2010). Segundo

Nicolaus *et al.*(2009) a biossorção de Cd, Cu, Ni, Mn e Zn por duas espécies de *Geobacillus sp.* foi obtida entre 5 e 10 minutos de adsorção. Cossich (2000) relatou que para um tempo de 10 minutos, 67% do cromo foi removido da solução usando a biomassa *Sargassum sp.*

O estudo da cinética da biossorção é importante uma vez que permite prever a velocidade de remoção do contaminante e fornece uma abordagem importante para o mecanismo do processo de adsorção (Chojnacka, 2005).

A cinética da biossorção depende das interações adsorbato-adsorvente (captura dos íons por grupos funcionais presentes na parede celular da biomassa e os tipos de interações, físico-químicas, resultantes do fenômeno de adsorção) e das condições experimentais. O processo biossortivo é relatado como um processo rápido, conduzindo rapidamente ao equilíbrio entre os íons metálicos e o microrganismo, formando complexos organo-metálicos, e o equilíbrio geralmente é atingido ao fim de poucos minutos após o contato sólido-líquido.

É comum que mais de um fenômeno contribua simultaneamente para a performance do processo. Segundo Aksu (2001) o efeito da difusão externa no filme líquido pode ser ignorado quando a biomassa é utilizada num reator perfeitamente agitado como uma suspensão de partículas de adsorbatos finos. Desta forma todos os centros ativos estão acessíveis para a fixação do metal.

Dentre os modelos cinéticos de reação disponíveis, a escolha final deve recair sobre aquele que não só se ajusta melhor aos resultados experimentais, mas que também represente razoavelmente os fenômenos envolvidos (Loukidou *et al.*, 2004).

Os modelos cinéticos selecionados para o ajuste aos resultados experimentais foram o modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren) e pseudo-segunda ordem. O modelo de Lagergren (equação 9) tem sido aplicado para reações reversíveis em vários sistemas de adsorção tanto a carvão ativado como a biomateriais (Ho e Mckay, 1999b; Ho e Mckay, 1999a; Ozer *et al.*, 2004).

Para ajustar a equação (9) aos resultados experimentais é necessário conhecer a capacidade de sorção no equilíbrio, q_e . No entanto, em muitas situações o valor real deste parâmetro é desconhecido porque o processo de quimiossorção tende a ser lento. Assim, torna-se necessário estimar a capacidade de acumulação de metal no equilíbrio por extrapolação dos valores experimentais, ou pela utilização dos valores de q_{max} obtidos a partir do modelo de Langmuir.

O modelo de pseudo-segunda ordem (equação 10) considera a reação química como o passo limitante do processo e assume que a taxa de alteração de soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional à diferença de concentração de saturação e a quantidade de captação de íons (Hang Min *et al.*, 2010).

Nestes ensaios foram utilizados soluções de 42 mg.L^{-1} de cobalto em pH 7 e 4 mg.L^{-1} de biomassa. Para os experimentos com manganês foram utilizados 5 mg.L^{-1} de solução, 3 mg.L^{-1} de biomassa e pH 5. O tempo de contato variou de 10 a 180 minutos a 25°C .

A Figura 29 apresenta o modelo cinético de pseudo-primeira ordem obtido com os resultados da remoção de Co(II) e Mn(II) em função do tempo de contato. Nestes ensaios foram utilizadas soluções contendo 42 mg.L^{-1} de Co(II) e 4 mg.L^{-1} de biomassa com pH mantido em 7. Para os experimentos com Mn(II) foram utilizadas soluções contendo 5 mg.L^{-1} Mn(II) e 3 mg.L^{-1} de biomassa em pH 5. O tempo de contato variou de 10 a 180 minutos e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, 25°C .

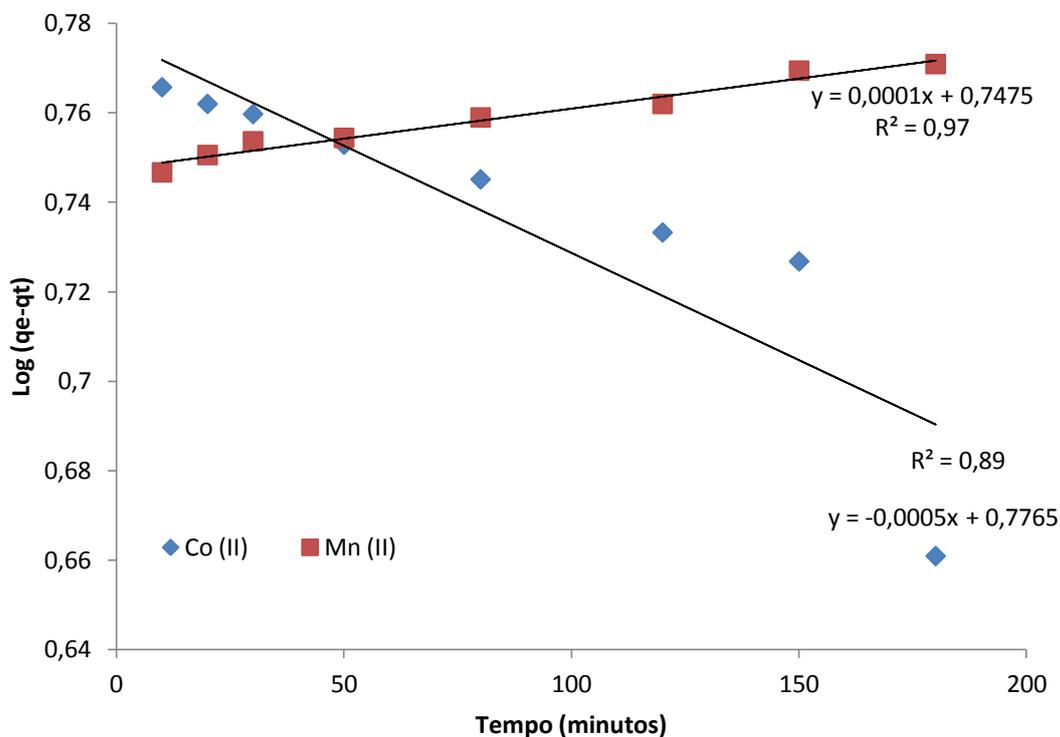


Figura 29. Modelo linear de pseudo-primeira ordem para remoção de Co(II) e Mn(II) pela biomassa de *R. opacus*.

O modelo linear de pseudo-primeira ordem, conforme a Figura 30, apresentou os coeficientes de correlação lineares nos valores de 0,89 para o Co(II) e 0,97 para o Mn(II).

Segundo Aksu (2001), na maioria dos casos a equação de pseudo-primeira ordem de Langergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo, geralmente é aplicável apenas aos primeiros 30 minutos do processo de biossorção.

A Figura 30 apresenta o modelo linear de pseudo-segunda ordem para o Co(II) e Mn(II) obtidos nas mesmas condições experimentais utilizadas na Figura 29.

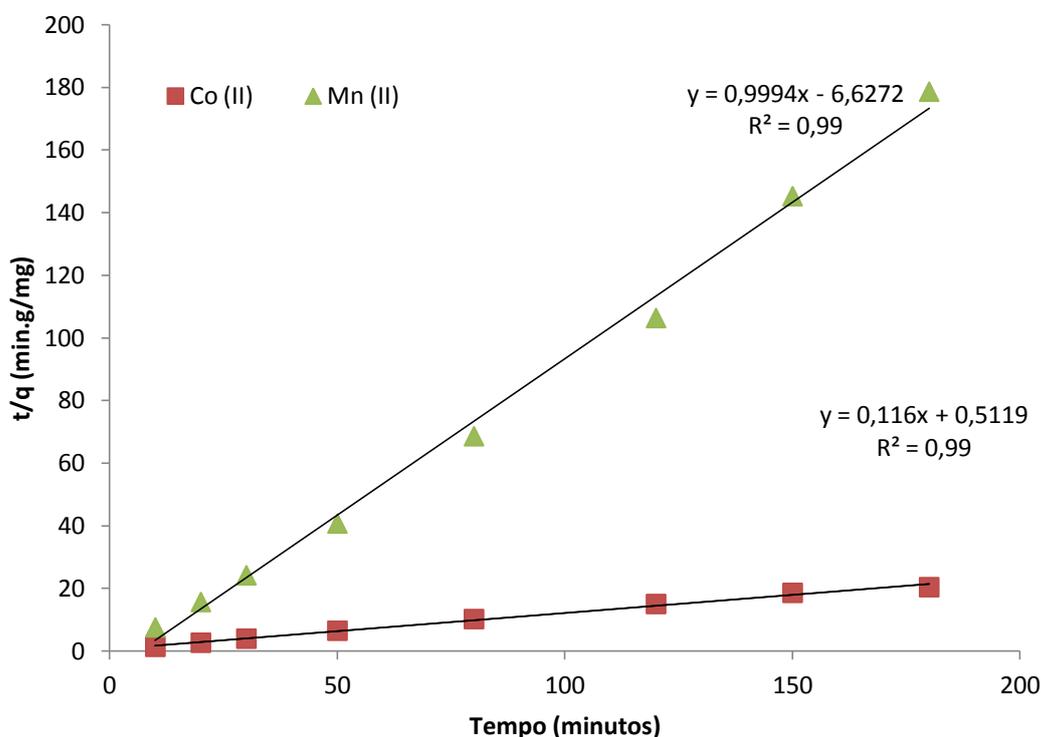


Figura 30. Modelo linear de pseudo-segunda ordem para remoção de Co(II) e Mn(II) pela biomassa de *R. opacus*.

Os coeficientes de correlação lineares obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 27) foram maiores que 0,99 para os dois metais estudados, portanto ele parece ser o modelo que melhor descreve a adsorção de Co(II) e Mn(II) pela biomassa *R. opacus*.

Segundo Aksu (2001), este modelo, ao contrário da cinética de pseudo-primeira ordem, prevê o comportamento para toda a gama de tempo de contato.

Na Tabela 15 são apresentados os valores obtidos das constantes cinéticas das reações de pseudo-primeira ordem e das reações de pseudo-segunda ordem.

Tabela 15. Parâmetros da cinética de adsorção do Co(II) e Mn(II) na biomassa *R. opacus*.

Metal	q_{\max}	Pseudo-primeira			Pseudo-segunda		
		k_1 (min^{-1})	q_{e1} (mg/g)	R^2_1	k_2 ($\text{g/mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_{e2} (mg/g)	R^2_2
Co⁺²	13,42	$1,0 \times 10^{-4}$	0,110	0,89	0,026	8,62	0,994
Mn⁺²	6,90	$5,0 \times 10^{-4}$	0,126	0,97	0,15	1,0	0,995

q_e : captação de metal no equilíbrio

Para o modelo de pseudo-primeira ordem, se o valor obtido de q_{e1} for muito diferente do valor de q_{\max} , este modelo não será de aplicação viável, como ocorreu com o Co(II) e o Mn(II), não podendo ser considerado, mesmo que os coeficientes de correlação lineares sejam altos, inviabilizando assim a utilização deste modelo como representante do processo em questão para os dois metais. O modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se bem ao processo de biossorção, pois os valores das constantes q_{e2} ficaram próximos aos valores obtidos em q_{\max} e os valores de R^2 foram de 0,994 (Co(II)) e 0,995 (Mn(II)). A velocidade de adsorção do Mn(II), $k = 0,15$, foi maior do que a velocidade de adsorção do Co(II), $k = 0,026$. De acordo com Ferraz (2007) a velocidade da reação deste modelo pode depender da quantidade de metal na superfície do adsorvente e da quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (que pode ser função da temperatura, da concentração inicial de metal, da concentração do adsorvente, e da natureza da interação soluto-sorvato).

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem foi o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos.

Lavarda (2010) em estudo com a biomassa da macrófita *Eichhornia crassipes* na remoção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de biossorção. Mesmo resultado foi obtido por Ferraz (2007) durante a biossorção de cromo pela biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*.

5.2.5. Influência da temperatura no processo de biossorção

A temperatura também influencia o processo biossortivo de íons metálicos em uma determinada faixa de temperatura, podendo afetar a interação entre biomassa e os íons metálicos por influenciar na estabilidade do complexo metal-adsorvente. Geralmente, o processo não ocorre em altas temperaturas, condição que elevaria os custos operacionais (Wang, 2006) e, além disso, no caso de adsorventes de origem biológica, a elevação da temperatura poderia causar a inativação de alguns sítios de ligação.

As Figuras 31 e 32 apresentam a influência da temperatura na remoção do Co(II) e Mn(II) por *R. opacus*. Os ensaios foram realizados utilizando concentrações de 42 mg.L⁻¹ de Co(II) 5 mg.L⁻¹ de Mn(II), concentrações com maior eficiência de remoção, em temperaturas de 25, 35 e 45°C.

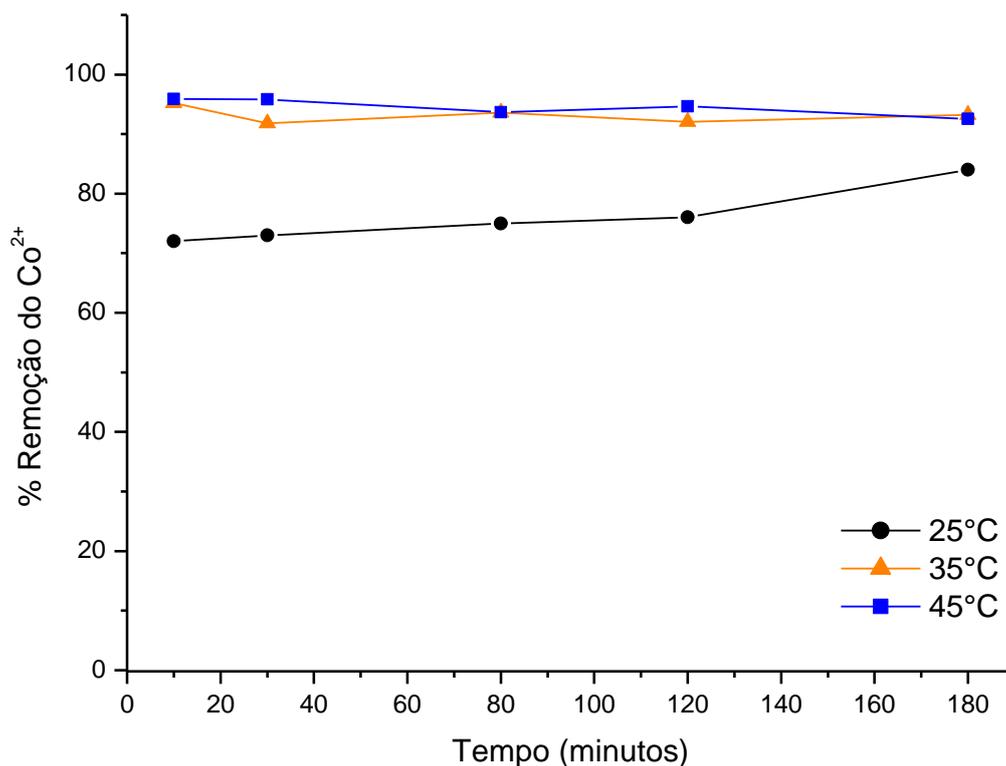


Figura 31. Influência da temperatura na remoção do Co(II) por *R. opacus*. Concentração da biomassa 4,0 g.L⁻¹; pH 7.

A Figura 31 mostra que o aumento da temperatura, de 25°C para 45°C resultou no aumento da porcentagem de remoção do Co(II). A 25°C houve aumento da porcentagem de captação com o aumento do tempo de adsorção de 10 minutos (72%) para 180 minutos (84%). Para as temperaturas de 35 e 45°C a captação apresentou pouca alteração. Em 35°C a remoção passou de 95,21% para 93,25% quando o tempo de contato aumentou de 10 a 180 minutos. Efeito semelhante foi observado a 45°C, a porcentagem caiu de 95,88 para 92,58% no mesmo intervalo de tempo.

Kuyucak e Volesky (1989) observaram que variando a temperatura de 4 a 23°C durante a remoção do Co pela alga marrom *Ascophyllum nodosum* houve um aumento de 50 a 70% na captação de metal. A 40°C observaram que houve um ligeiro aumento na remoção, entretanto a 60°C houve mudança na textura do biossorvente e, conseqüentemente a perda da capacidade de adsorção pela biomassa. De acordo com Goyal *et al.* (2003), a elevação da temperatura leva a uma maior afinidade dos sítios de ligação com o metal, uma vez aumenta a energia do sistema facilitando a fixação do metal.

Paul *et al.* (2006) utilizaram fungos para biossorção de Co e observaram que o aumento da temperatura favoreceu a captação dos íons na faixa de 20 a 30°C, entretanto para temperaturas superiores a 30 °C houve redução na eficiência da captação. Também utilizando biomassa de origem fúngica foi constatado, por Sureshkumar *et al.* (1999), que a captação de cobalto diminuiu com o aumento da temperatura na faixa entre 30 e 45°C.

Ao contrário do comportamento observado na Figura 31, observa-se na Figura 32, referente à influência da temperatura na porcentagem de remoção de Mn(II), que o aumento da temperatura levou a uma redução da taxa de adsorção de Mn(II) por *R. opacus* para temperaturas superiores a 25°C.

A 25°C praticamente 100% de Mn(II) foi removido da solução pela biomassa. Para as temperaturas de 35 e 45°C a remoção máxima atingiu em torno de 40 e 50 %, respectivamente. O comportamento observado sugere que a adição de calor dificultou a retenção dos íons metálicos no adsorvente, podendo indicar que à medida que a temperatura aumenta, aumenta a mobilidade das moléculas adsorvidas sobre a superfície do sólido, aumentando assim a probabilidade de que estas escapem da superfície, resultando na dessorção dos íons de Mn(II).

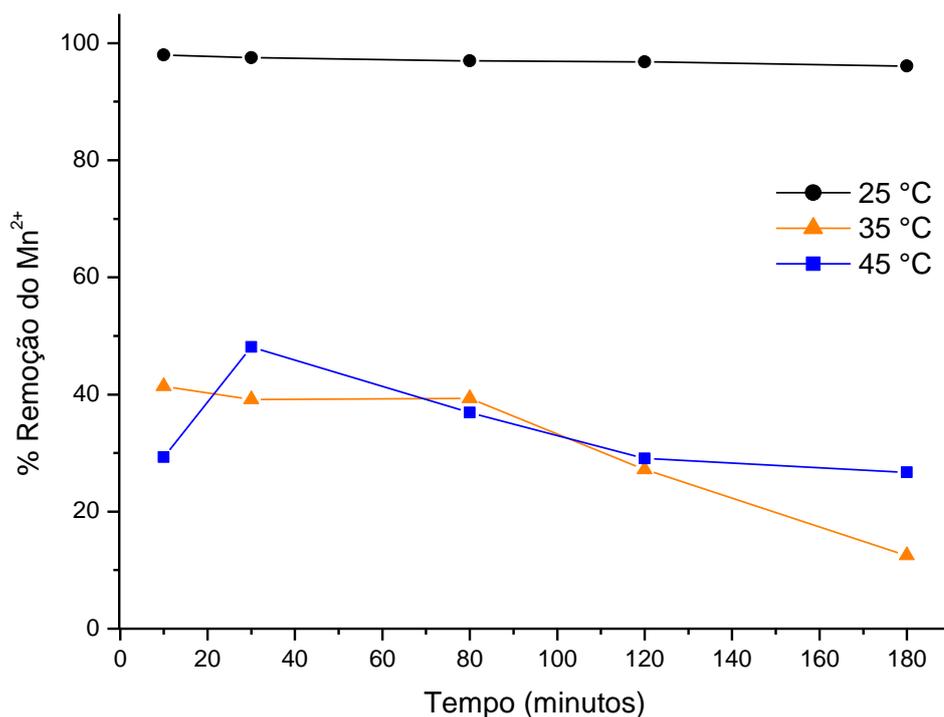


Figura 32. Influência da temperatura na remoção do Mn(II) por *R. opacus*. Concentração da biomassa 3,0 g.L⁻¹; pH 5.

Liakopoulou-Kyriakides *et al.* (2010) utilizaram *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus xylosus* e *Blakeslea trispora* para biossorção de manganês. Para as três biomassas estudadas comportamentos de adsorção semelhantes foram observados, ou seja, na faixa de temperatura entre 15 e 35°C, houve melhora na captação, enquanto que na faixa entre 35 e 45 °C ocorreu redução da captação do metal.

A capacidade máxima de biossorção no equilíbrio para Pb (II), Ni (II) e Cr (VI) pela *S. cerevisiae* inativa foi alcançado a 25°C, a temperaturas mais elevadas, de 25 a 40°C, a capacidade de biossorção diminuiu o que revelou que os processos de biossorção para estes íons metálicos a *S. cerevisiae* são exotérmicos. Diante destes fatos, Özer e Özer (2003) afirmou que a diminuição da capacidade de biossorção com a temperatura mais alta pode ser devido a danos nos sítios ativos de ligação.

Processos simples de adsorção física são geralmente exotérmicos, ou seja, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura.

5.2.6. Influência da temperatura aplicada a cinética de pseudo-segunda ordem

Com base nos dados obtidos através dos experimentos do item 5.2.5, foi empregado o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os três níveis de temperatura 25, 35 e 45 °C sobre a bioadsorção do Co(II), como mostra a Figura 33, e Mn(II), na Figura 34.

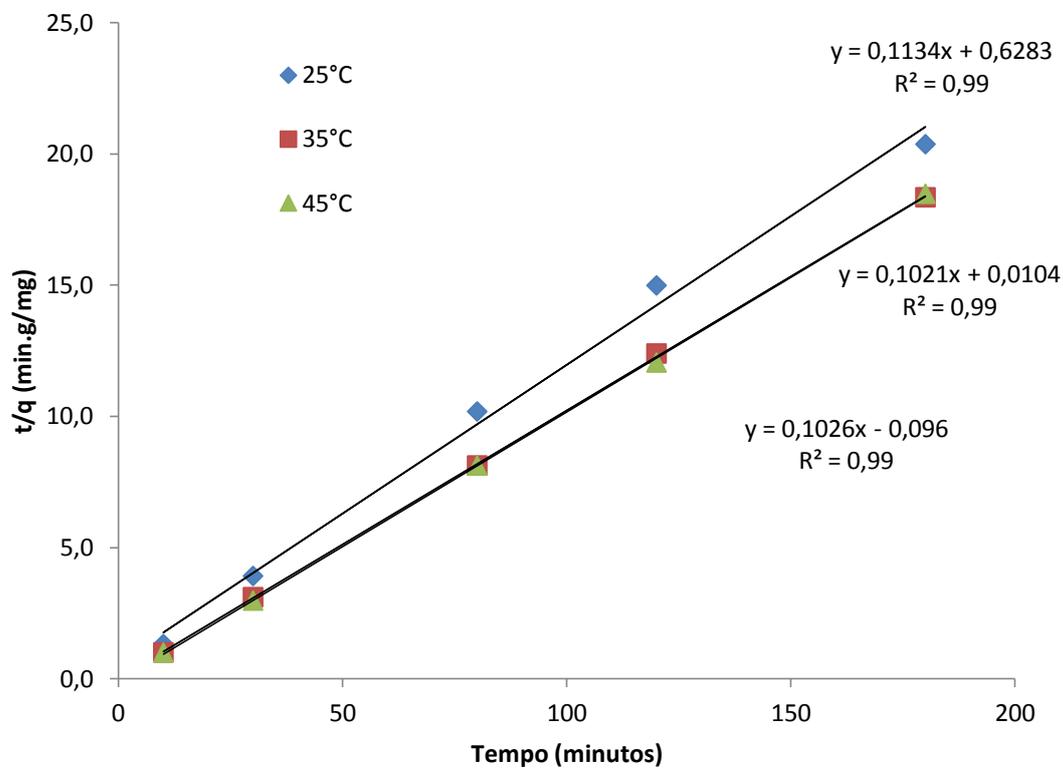


Figura 33. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem aplicado a bioadsorção de Co(II).

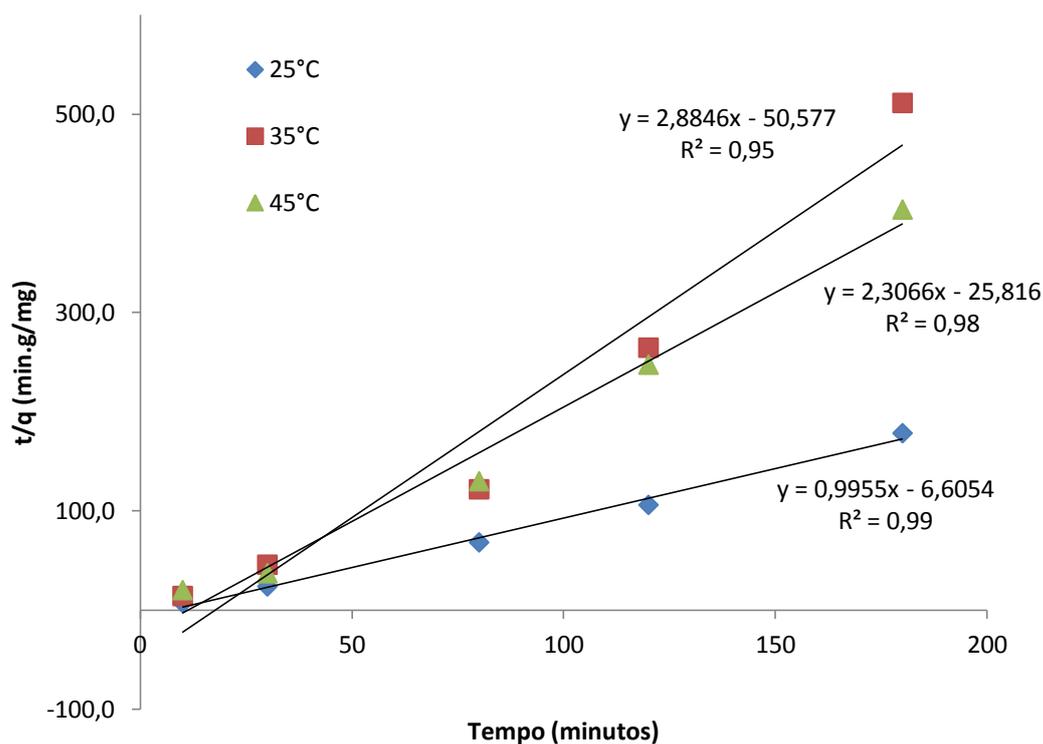


Figura 34. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem aplicado a biossorção de Mn(II).

A Tabela 16 apresenta os valores dos parâmetros obtidos do modelo de pseudo-segunda ordem aplicados a biossorção do Co(II) e Mn(II) as temperaturas de 25, 35 e 45°C.

Tabela 16. Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem relacionados às temperaturas.

Temp.	Co(II)			Mn(II)		
	q_{e2} (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	q_{e2} (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
25 °C	8,82	0,02	0,99	0,21	0,15	0,99
35 °C	9,75	0,11	0,99	0,35	0,16	0,99
45 °C	9,79	1,0	0,99	0,43	0,21	0,98

Os parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem relacionam-se de maneira positiva ao aumento da temperatura, o valor de k_2 aumenta em resposta a elevação da temperatura, indicando que com o aumento da temperatura o equilíbrio adsorção/dessorção é mais rápido, favorecido pelo aumento da energia cinética do meio. Este comportamento foi relatado na bioadsorção de níquel (Cayllahua, 2008) e chumbo (Bueno, 2007) utilizando *R. opacus*.

Os valores obtidos foram de 0,02, 0,11 e 1,0 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ nas temperaturas de 25, 35 e 45°C respectivamente para o cobalto e 0,15 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ em 25°C, 0,16 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ em 35°C e 0,21 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ em 45°C, para o manganês. Esses valores levam-nos a crer que o incremento da temperatura aumenta a velocidade da reação.

Os valores de captação “ q ” também seguem a tendência de aumentar com a elevação da temperatura de 8,82 mg.g^{-1} em 25°C a 9,746 em 35°C e 9,79 mg.g^{-1} em 45°C para o cobalto. O manganês apresenta aumento no valor da captação “ q ” de 0,21 mg.g^{-1} em 25°C para 0,35 mg.g^{-1} em 35°C e 0,43 mg.g^{-1} em 45°C.

A magnitude da energia de ativação pode fornecer informações a respeito do tipo de adsorção que ocorre no processo, se física ou química.

De maneira resumida, a fisioadsorção é caracterizada como um processo rápido, normalmente com energia de ativação relativamente pequena, próxima de zero, pois as forças de atração entre as moléculas e a superfície sólida são fracas devido ao baixo grau de interação. A energia de ativação para a adsorção física não é mais do que 4,2 kJ.mol^{-1} . Na adsorção química as moléculas são mantidas na superfície do adsorvato por forças mais fortes do que na adsorção física, então a energia de ativação é de mesma magnitude que a energia da reação química. A quimioadsorção pode ser de dois tipos: não ativada, na qual o processo é rápido e a E_a é pequena ou zero, nesse caso a velocidade não depende significativamente da temperatura; ou ativada, que pode ser um processo lento e a E_a é alta (entre 8,4 e 83,7 kJ.mol^{-1}), e a velocidade aumenta com a temperatura (Argun *et. al*, 2008).

Os valores das constantes de pseudo-segunda ordem a diferentes temperaturas foram calculados, e a inclinação da linha reta obtida a partir da curva de $\ln k_2$ versus $1/T$ pode ser utilizada para o cálculo da energia de ativação no processo de bioadsorção, para os dois metais. A Figura 35 mostram os gráficos obtidos para o cálculo da energia de ativação através da equação 11 de Arrhenius.

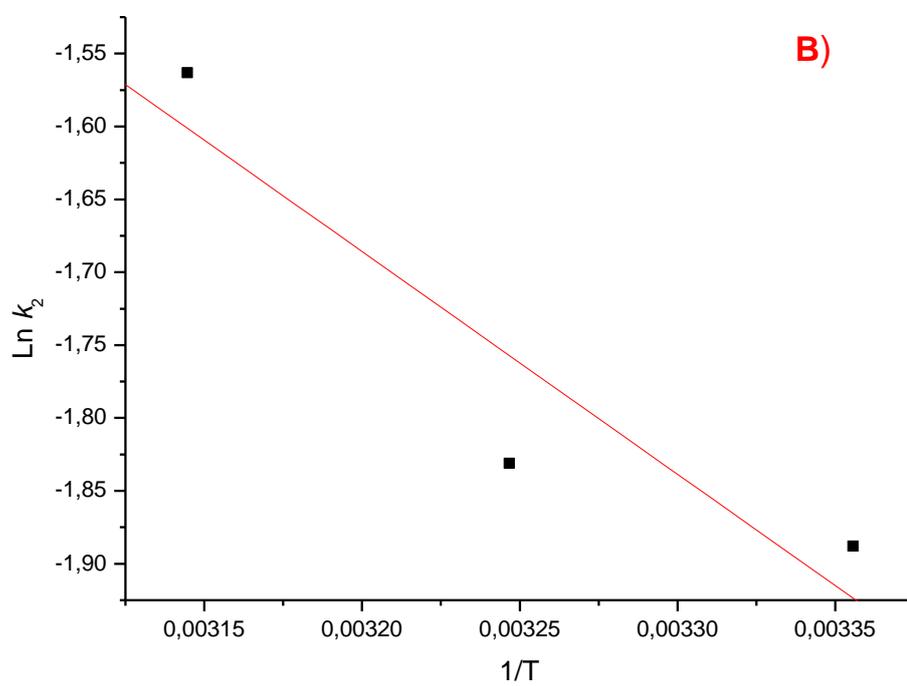
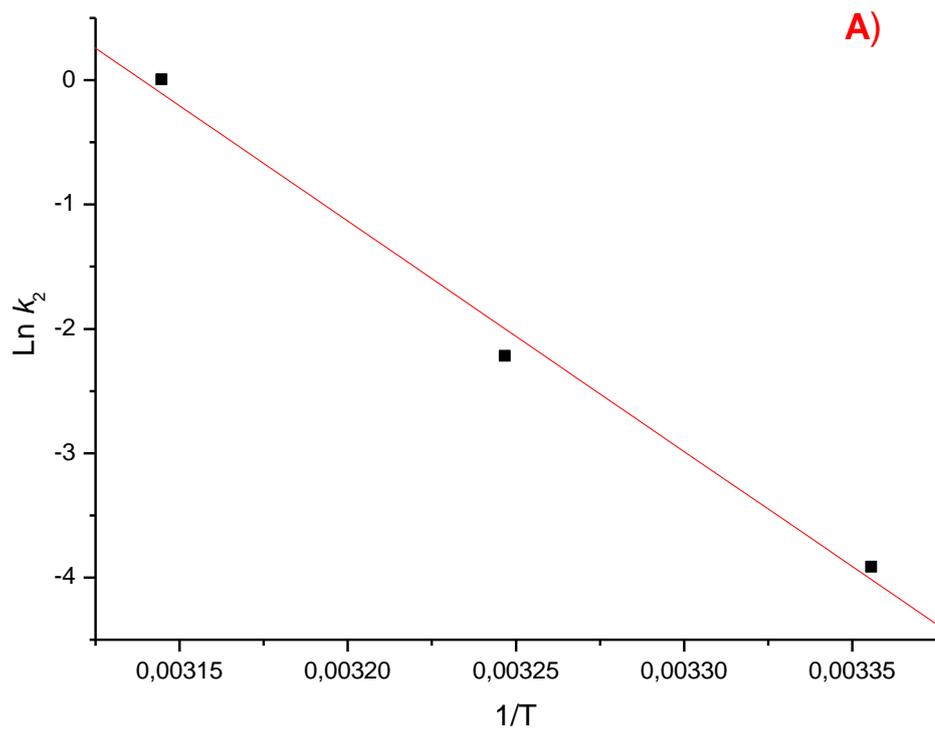


Figura 35. Cálculo da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius.

A) Reação de adsorção do Co(II); B) Reação de adsorção do Mn(II).

A energia de ativação utilizando *R. opacus* para a biossorção do Co(II) foi de 58,16 kJ.mol⁻¹ e para o Mn(II) foi de e 3,2 kJ.mol⁻¹.

A variação da velocidade de reação para o cobalto apresentou uma importante diferença (0,02; 0,11 e 1,0 g.mg⁻¹.min⁻¹) nas três temperaturas estudadas e a energia de ativação no processo foi alta, caracterizando predominância do processo de quimiossorção ativada.

Dursun (2006) caracterizou como quimiossorção ativada a biossorção Cu(II) e Pb(II) utilizando a biomassa *A. Níger*, pois as energias de ativação encontradas foram de 27,48 e 36,76 kJ.mol⁻¹ respectivamente e as velocidades de reação aumentaram com o aumento da temperatura.

Já a velocidade de reação para a biossorção do manganês apresentou pouca variação (0,15; 0,16 e 0,21 g.mg⁻¹.min⁻¹) nas temperaturas estudadas e a energia de ativação apresentou valor relativamente pequeno sugerindo a existência de biossorção por forças químicas não ativadas, no entanto a existência de forças físicas de Van der Waals não podem ser descartadas.

Os resultados obtidos por Cayllahuma (2008) sugerem que a etapa controladora da biossorção do níquel por *R. opacus* seja endotérmico e de natureza química, mas no caso do alumínio os resultados sugerem a existência de forças físicas e o processo exotérmico.

5.2.7. Estudos termodinâmicos para o processo de biossorção do Co(II) e Mn(II)

Os resultados da Figura 36 mostram a influência da temperatura no processo de biossorção do Co(II) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C em diferentes concentrações de solução metálica, 10 a 120 mg.L⁻¹. Observa-se que a remoção do Co(II) apresentou comportamentos semelhantes para todas as faixas de temperaturas nas concentrações de Co(II) analisadas.

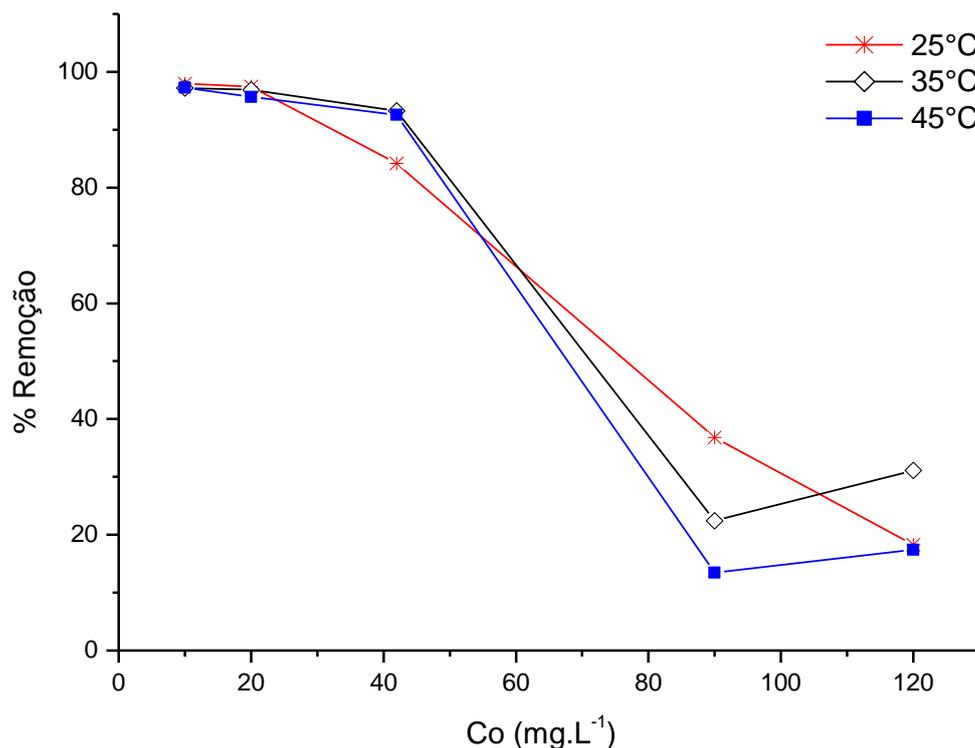


Figura 36. Comparação percentual da remoção do Co(II) a diferentes temperaturas.

Nos experimentos feitos nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, as soluções com 10 e 20 mg.L⁻¹ de Co(II) variaram os percentuais de remoção de 97,96% a 95,67%. Nas soluções de concentração de 42 mg.L⁻¹ as porcentagens de remoção foram de 84,17% em 25°C; 93,24% em 35°C e 92,57% em 45°C. Em concentrações de 90 e 120 mg.L⁻¹ as porcentagens de remoção foram de 36,79 e 18,26% a 25°C; 22,45 e 31,11% a 35°C e 13,47 e 17,40% a 45°C.

Os resultados da Figura 37 mostram a influência da temperatura no processo de biossorção de Mn(II) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C em diferentes concentrações de solução metálica, 10 a 120 mg.L⁻¹. Observa-se pela figura que, para todas as faixas de concentração de Mn(II), as melhores porcentagens de remoção foram obtidas a 25°C.

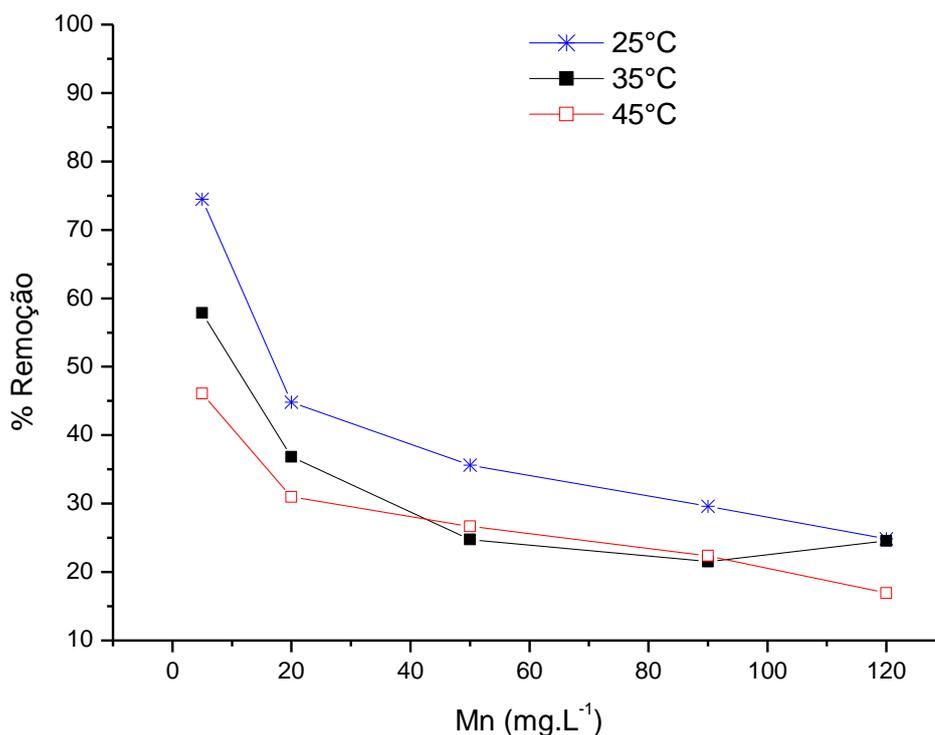


Figura 37. Comparação percentual de remoção do Mn(II) a diferentes temperaturas.

Nota-se que houve uma tendência na redução da eficiência da biossorção com o aumento da temperatura nas concentrações estudadas. Nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, na concentração de 5 mg.L⁻¹, as porcentagens de remoção foram de 74,5, 57,88 e 51,08 % e 44,8, 36,85 e 30,95% na concentração de 20 mg.L⁻¹. Em solução de 50 mg.L⁻¹ foram removidos 35,6, 24,76 e 26,68% e em 90 mg.L⁻¹ foram 29,61, 21,5 e 22,4% de remoção. A 120 mg.L⁻¹ foram removidos 24,86, 24,54 e 16,90% nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção dos íons Co(II) e Mn(II) em diferentes concentrações e temperaturas foram calculados a variação de entalpia (ΔH), a variação de entropia (ΔS) e a variação da energia livre (ΔG) utilizando as equações 12 e 14. Os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS foram obtidos através da equação de Van't Hoff (12). As constantes de equilíbrio K_{ads} para adsorção do Co(II) e Mn(II) foram calculadas através das isotermas de Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, apresentadas nas

Figuras 38 e 39, respectivamente. A Figura 38 apresenta as isotermas de Langmuir aplicadas a biossorção do Co(II) e a Figura 39 mostra a equação Van't Hoff representada no gráfico $\ln K_{ads}$ em função de $1/T$.

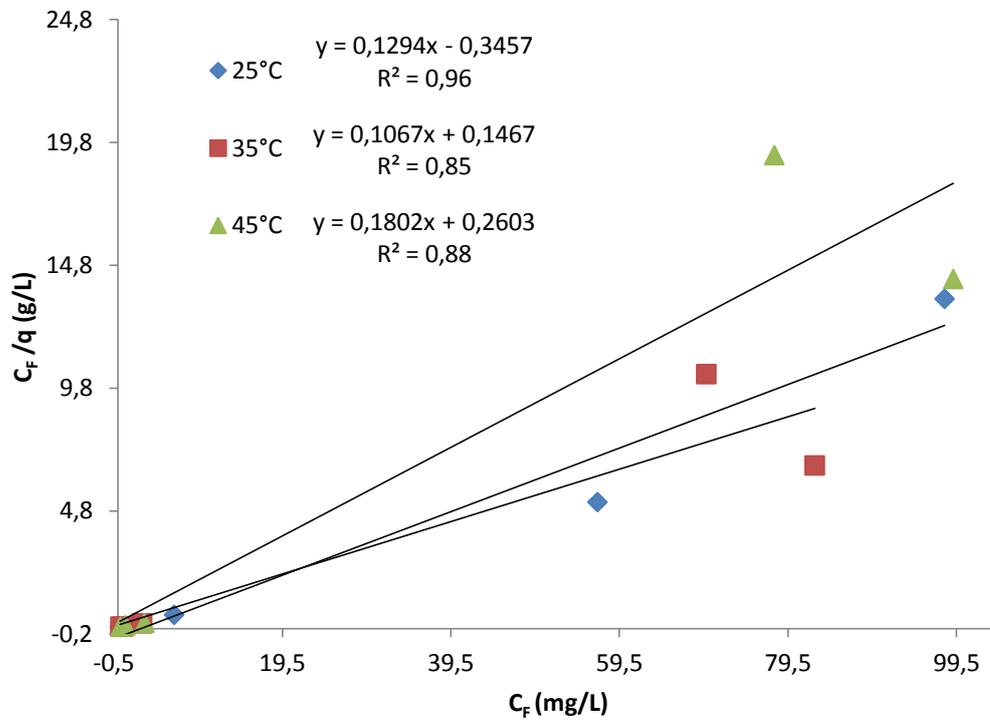


Figura 38. Isotermas de Langmuir para biossorção do Co(II) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

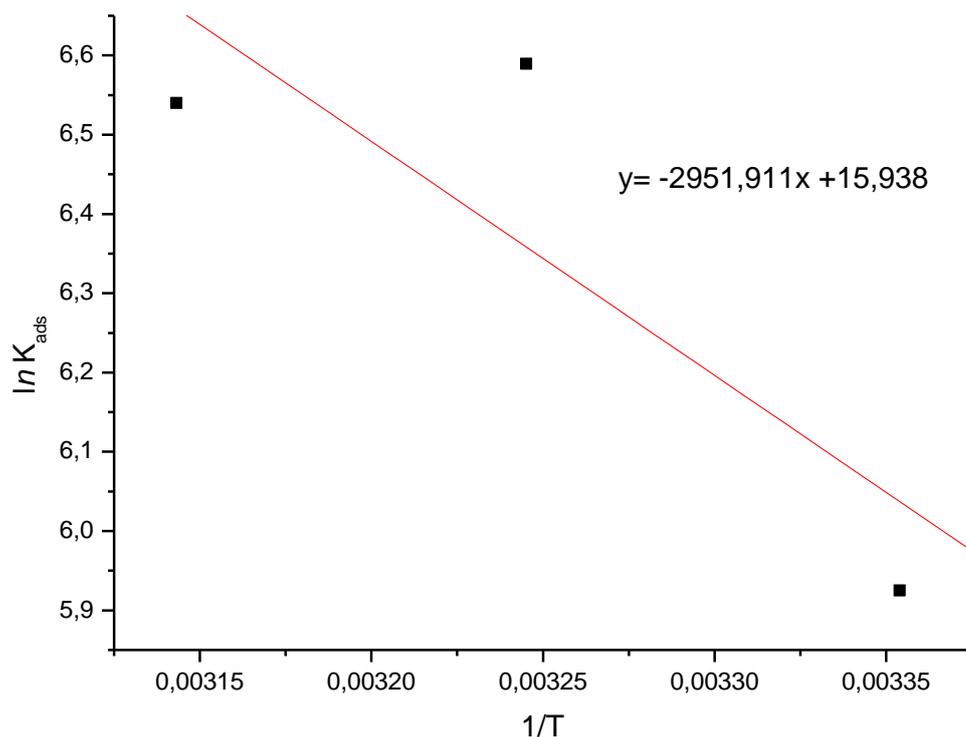


Figura 39. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do Co(II) por *R. opacus*.

Tabela 17. Valores de K_{ads} , ΔG , ΔH , ΔS na biossorção do cobalto por *R. opacus*.

Metal	Temperatura (K)	K_{ads} ($dm^3 \cdot g^{-1}$)	ΔG ($J \cdot mol^{-1}$)	ΔH ($J \cdot mol^{-1}$)	ΔS ($J/mol \cdot K$)
Co(II)	298,15	374	-14685,16	2951,91	15,38
	308,15	727	-16880,56		
	318,15	692	-17297,85		

A partir do cálculo e da análise dos parâmetros termodinâmicos, pode-se dizer que a biossorção do cobalto por *R. opacus* apresentou valor de ΔH positivo sugerindo que processo que é endotérmico, ou seja, é favorecido pelo aumento da temperatura, o que indica uma biossorção de natureza química (Akzu, 2002). O

valor positivo da variação da entropia indica o aumento da desordem do sistema com o aumento da temperatura e a irreversibilidade do processo. Para todas as temperaturas analisadas, os valores negativos de ΔG mostram a viabilidade termodinâmica do processo. Observa-se também que a variação da energia livre de Gibbs torna-se mais negativa com o aumento da temperatura, mostrando que o processo é favorecido com o aumento da temperatura.

Para Dursun (2006) os experimentos e a análise realizada sobre a biossorção do Cu(II) e Pb(II) com *A. niger* mostraram que o valor positivo do ΔH sugerem a natureza endotérmica desta biossorção, o valor positivo do ΔS confirma que a aleatoriedade aumentou na interface sólido-solução durante a biossorção e o valor negativo do ΔG indica a viabilidade do processo e a natureza espontânea da biossorção.

A Figura 40 apresenta as isotermas de Langmuir aplicadas a biossorção do manganês e a Figura 41 mostra a equação Van't Hoff plotada no gráfico $\ln K_{ads}$ versus $1/T$.

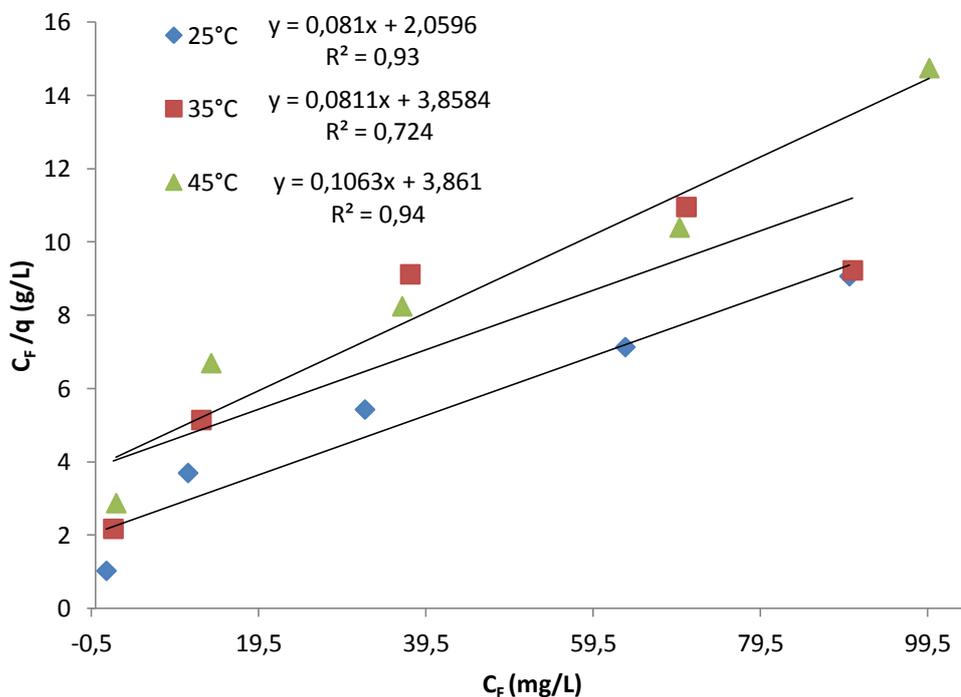


Figura 40. Isotermas de Langmuir para biossorção do Mn(II) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

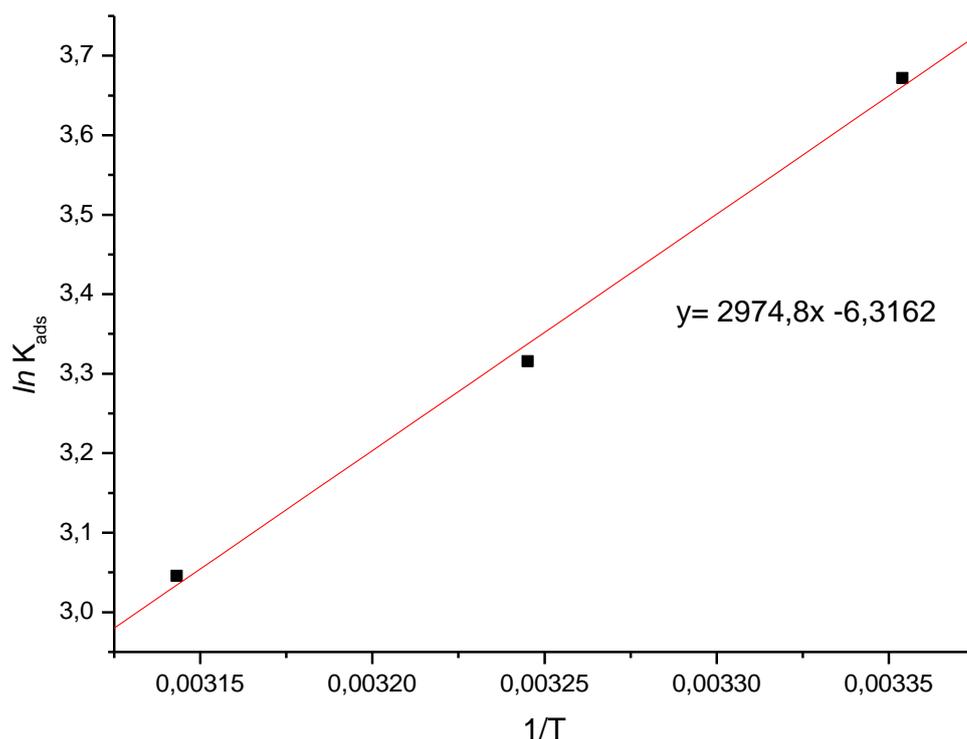


Figura 41. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do Mn(II) por *R. opacus*.

Tabela 18. Valores de K_{ads} , ΔG , ΔH , ΔS na biossorção do Mn(II) por *R. opacus*.

Metal	Temperatura (K)	K_{ads} ($dm^3 \cdot g^{-1}$)	ΔG ($J \cdot mol^{-1}$)	ΔH ($J \cdot mol^{-1}$)	ΔS ($J/mol \cdot K$)
Mn(II)	298,15	39,33	-9102,2	-2974,8	-6,3162
	308,15	27,54	-8494,5		
	318,15	21,02	-8055,6		

A biossorção do manganês por *R. opacus* apresentou valor de ΔH e ΔS negativos sugerindo que processo é de natureza exotérmica, ou seja, é desfavorecido pelo aumento da temperatura, o que indica uma biossorção de natureza física (Akzu, 2002) e reversível. Nas temperaturas analisadas os valores

de ΔG são negativos, mas observa-se que os valores da variação da energia livre de Gibbs tornam-se menos negativos com o aumento da temperatura, indicando que o aumento da temperatura diminui a viabilidade do processo.

Cayllahua (2008) observaram que a biossorção do alumínio por *R. opacus* apresentou valor negativo de ΔH sugerindo a natureza exotérmica do processo de biossorção e o decréscimo no valor de ΔG indica que o processo é desfavorecido com o aumento da temperatura.