



**Vinícius de Jesus Towsend**

**Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos:  
estudo comparativo do processo de  
biossorção/flotação com *Rhodococcus erythropolis*  
e biossorção em casca de banana modificada**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Maurício Leonardo Torem  
Co-Orientador: Dr. Antonio Gutiérrez Merma

Rio de Janeiro  
Setembro de 2017



**Vinícius de Jesus Towsend**

**Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos:  
estudo comparativo do processo de  
biossorção/flotação com *Rhodococcus  
erythropolis* e biossorção em casca de banana  
modificada**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Maurício Leonardo Torem**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Antonio Gutiérrez Merma**

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Diego Macedo Veneu**

Universidade Severino Sombra

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Marcio da Silveira Carvalho**

Coordenador (a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC - Rio

Rio de Janeiro, 06 de setembro de 2017.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Vinícius de Jesus Towsend**

Graduou-se em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Severino Sombra, Vassouras em 2013.

#### Ficha Catalográfica

Towsend, Vinícius de Jesus

Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos: estudo comparativo do processo de bioissorção/flotação com *rhodococcus erythropolis* e bioissorção em casca de banana modificada / Vinícius de Jesus Towsend ; orientador: Maurício Leonardo Torem ; co-orientador: Antonio Gutiérrez Merma. – 2017.

141 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Bioflotação. 4. Flotação bioessortiva. 5. Bioissorção. 6. *Rhodococcus erythropolis*. 7. Casca de banana modificada. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Gutiérrez Merma, Antonio. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD:620.11

Aos meus pais Luiz Eduardo Towesend e Sandra Helena de Jesus Towesend,  
minha irmã Ana Paula de Jesus Towesend, minha avó Ariete Alvarez de Jesus e  
aos demais que me fortaleceram nessa caminhada

## Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por sempre me dar forças nos momentos difíceis, e permitir aproveitar as oportunidades oferecidas e não desistir de mim nem quando eu mesmo já tinha desistido.

Agradeço aos meus pais, Luiz Eduardo Towesend e Sandra Helena de Jesus Towesend, minha irmã Ana Paula de Jesus Towesend e minha avó Ariete Alvarez de Jesus por estarem sempre comigo, me apoiando e me dando amor, sendo uma verdadeira família.

Agradeço aos meus tios, Ronaldo Rodrigues Towesend e Renata Raposo Towesend por terem me acolhido verdadeiramente como filho e ao meu primo, Renan Raposo Towesend que se tornou um irmão mais novo pra mim, graças a eles tive todo suporte mais que necessário para finalizar essa caminhada.

Agradeço aos meus amigos do grupo “os colegas legal”, Cristiane Caruso, Marla Horta, Felipe Zanone e aos demais integrantes que se tornaram uma família pra mim desde quando comecei essa caminhada, especialmente aos amigos Bruno Muniz e Fabiola Vieira que sempre estiveram comigo nas fases mais difíceis.

Agradeço a minha namorada Sheila Pestana por todo apoio dado nos momentos difíceis, todo amor, carinho e a compreensão das várias vezes que tive que me ausentar para me dedicar plenamente a esse trabalho.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório Thiago Ribeiro, Lisa Marinho, Elivone Lopes e Kirenia Alvarez pela amizade, risadas e apoio nos momentos de stress e aos meus colegas Ronald Hojas e Carlos Cantañeda por toda colaboração para a elaboração deste trabalho.

Agradeço as alunas de iniciação científica Rafaela Carvalho, Maria Isabel Sampaio e Caroline Grossi, no qual tive o prazer de trabalhar, pelo o intercâmbio de ideias e pela contribuição para esse trabalho.

Agradeço aos meus colegas da PUC-Rio, professores, pesquisadores e

funcionários do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio pelos ensinamentos, orientações e sugestões para minha formação e crescimento profissional.

Agradeço a equipe do LabAgua, Douglas e Rodrigo, do departamento de Química da PUC-Rio ao Júlio Spadotto e Roberta Santoro que tiveram uma participação fundamental para finalização desse trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor Maurício Leonardo Torem, meu orientador, e ao Doutor Antonio Gutierrez Merma, meu co-orientador pela confiança.

Meu agradecimento à CNPq e PUC-Rio pelo apoio financeiro durante o meu curso de mestrado.

## Resumo

Towesend, Vinícius de Jesus; Torem, Mauricio Leonardo. **Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos: estudo comparativo do processo de bioissorção/flotação com *Rhodococcus erythropolis* e bioissorção em casca de banana modificada.** Rio de Janeiro 2017, 141p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A remoção de espécies metálicas em baixas concentrações a fim de atingir os padrões exigidos pela legislação vigente, tem se mostrado um desafio. A bioissorção pode ser definida como um processo físico-químico que remove substâncias de uma solução aquosa onde o sorvente é uma matriz biológica. Este é um processo reversível e de ligação rápida das espécies metálicas nos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Neste trabalho foi avaliada a capacidade bioissorativa da cepa bacteriana *Rhodococcus erythropolis* e da casca de banana modificada quimicamente na remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em soluções aquosas em ensaios de batelada. Foi avaliado também a flotação bioissorativa utilizando a *R. erythropolis* devido seu alto grau de hidrofobicidade, além de agir como bioespumante e biocoletora. O valor de pH adequado para a bioissorção com *R. erythropolis* foi entorno de 7 para ambos metais e para a casca de banana modificada como bioissorvente foi entre 6 e 7 para ambos metais. Os resultados da capacidade de captação dos bioissorventes foram bem ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir, onde as capacidades de captação máximas utilizando a casaca de banana modificada foram de 29,35 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$  e 24,70 mg/g para  $\text{Co}^{2+}$  e utilizando a *R. erythropolis* foram de 14,46 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$  e 16,06 mg/g para  $\text{Co}^{2+}$ . As propriedades superficiais dos bioissorventes foram avaliadas antes e após a interação dos metais para poder determinar os possíveis mecanismos de bioissorção, mediante medições eletrocinéticas, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Nos ensaios de flotação bioissorativa foi verificado que a *R. erythropolis* apresenta propriedades como biorreagente (bioespumante e biocoletora), onde foi obtido porcentagens de remoção de 40,20 e 23,52% para o níquel e cobalto, respectivamente. Os resultados apresentados mostram que apesar de ambos os bioissorventes se apresentarem como alternativa para remoção de metais em efluentes de baixa concentração a casca de banana modificada apresentou uma maior remoção.

## Palavras-chave

Bioflotação; Flotação bioselectiva; Biossorção; *Rhodococcus erythropolis*; Casca de banana modificada.



## Abstract

Towesend, Vinícius de Jesus; Torem, Mauricio Leonardo (Advisor). **Nickel and cobalt removal from water streams: comparative study of biosorption/flotation with *Rhodococcus erythropolis* and modified banana peel**. Rio de Janeiro, 2017, 141p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The removal of metallic species at low concentrations in order to reach the standards required by current legislation has been a challenge. Biosorption can be defined as a physicochemical process that removes substances from an aqueous solution where the sorbent is a biological matrix. This is a fast and reversible binding process between the metallic species and the functional groups present on the surface of the biomass. The main objective of this work was to evaluate the biosorptive capacity of the bacterial strain *Rhodococcus erythropolis* and banana peel chemically modified on the removal of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in aqueous solutions in batch. Biosorptive flotation was also evaluated using *R. erythropolis* due to its high hydrophobicity degree. The appropriate pH value for biosorption with *R. erythropolis* was around 7 for both metals and for biosorbent modified banana peel was between 6 and 7 for both metals. The results of the uptake capacity of the biosorbents were well adjusted by the Langmuir isotherm model, where the maximum capture capacities using the modified banana peel were 29.35 mg/g for  $\text{Ni}^{2+}$  and 24.70 mg/g for  $\text{Co}^{2+}$ , and, using the *Rhodococcus erythropolis* bacteria were 14.46 mg/g for  $\text{Ni}^{2+}$  and 16.06 mg/g for  $\text{Co}^{2+}$ . The surface properties of the biosorbents were evaluated before and after interaction with the metallic species in order to determine the possible mechanisms of biosorption, through electrokinetic measurements, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. In the biosorptive flotation experiments it was verified that *R. erythropolis* presents properties as biocollector and biofrother, achieving removal percentages of 40.20% and 23.52% for nickel and cobalt, respectively. The results show that although both biosorbents present significant behavior for metal removal at low concentration the modified banana peel showed a greater removal.

## Keywords

Bioflotation; Biosorptive flotation; Biosorption; *Rhodococcus erythropolis*; Modified banana peel.

# Sumário

1 Introdução .....	20
2 Objetivos .....	23
2.1. Objetivo geral .....	23
2.2. Objetivos específicos .....	23
3 Revisão bibliográfica .....	24
3.1. Metais pesados e meio ambiente .....	24
3.1.1. Cobalto.....	25
3.1.2. Níquel.....	26
3.2. Métodos convencionais para remoção de metais.....	28
3.3. Biossorção .....	29
3.3.1. Biossorventes.....	31
3.4. Adsorção.....	35
3.4.1. Mecanismos de adsorção.....	35
3.4.2. Fatores que afetam a biossorção .....	37
3.5. <i>Rhodococcus</i> .....	41
3.5.1. <i>Rhodococcus erythropolis</i> .....	42
3.6. Banana ( <i>Musa spp.</i> ).....	44
3.7. Modificação química da superfície .....	46
3.8. Isotermas de adsorção .....	49
3.8.1. Isoterma de Langmuir .....	50
3.8.2. Isoterma de Freundlich.....	53
3.9. Cinética de biossorção .....	54
3.9.1. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	55
3.9.2. Modelo de pseudo-segunda ordem .....	56
3.10. Dupla camada elétrica.....	57
3.10.1. Potencial zeta.....	59
3.11. Flotação no tratamento de efluentes líquidos .....	60
3.11.1. Técnicas de flotação para a remoção de íons .....	61
3.11.2. Técnicas para geração de bolhas.....	62
3.11.3. Flotação biossortiva .....	63

4 Materiais e métodos.....	66
4.1. Obtenção do bioissorvente .....	66
4.1.1. Cultivo e preparo da biomassa a partir da <i>R. erythropolis</i> .....	66
4.1.2. Preparo da biomassa a partir da casca de banana .....	67
4.2. Preparo das soluções estoque dos íons de Ni <sup>2+</sup> e Co <sup>2+</sup> .....	68
4.3. Experimentos de modificação da superfície .....	68
4.4. Análise quantitativa da concentração dos metais.....	69
4.5. Caracterização do bioissorvente .....	70
4.5.1. Análise Termogravimétrica.....	71
4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X .....	71
4.5.3. Caracterização por espectroscopia de infravermelho .....	72
4.5.4. Medições de potencial zeta .....	73
4.6. Experimentos de bioissorção em batelada.....	73
4.6.1. Efeito do pH .....	74
4.6.2. Efeito da concentração de bioissorvente.....	75
4.6.3. Efeito da concentração inicial de metal .....	75
4.6.4. Determinação do tempo de contato.....	76
4.7. Estudos de flotação por ar disperso .....	77
4.7.1. Descrição da linha experimental.....	77
4.7.2. Testes de flotação bioissorativa .....	78
5 Resultados e discussões.....	80
5.1. Estudos eletrocinéticos .....	80
5.2. Análises de microscopia eletrônica de varredura .....	83
5.3. Análises por espectrometria no infravermelho - FTIR.....	88
5.4. Análise termogravimétrica.....	91
5.5. Modificação química da superfície .....	94
5.6. Experimentos de bioissorção em batelada.....	96
5.6.1. Efeitos do pH no processo de bioissorção .....	97
5.6.2. Efeito da concentração inicial dos bioissorventes no processo de bioissorção.....	103
5.6.3. Isotermas de adsorção .....	106
5.6.4. Cinética de bioissorção .....	114
5.7. Ensaio de flotação bioissorativa .....	121

6 Conclusões .....	125
7 Referências bibliográficas .....	127

## Lista de Figuras

Figura 1- Organização da parede celular da <i>Rhodococcus</i> (Minnikin 1991). .....	41
Figura 2 - Micrografia eletrônica da <i>R. Erythropolis</i> . (Yang <i>et al.</i> , 2013). .....	43
Figura 3 - Organização da parede celular vegetal (Adaptado - Cheng <i>et al.</i> , 2015). .....	44
Figura 4 - Micrografia eletrônica da casca de banana madura. (El-din <i>et al.</i> , 2017). .....	45
Figura 5 - Classificação das isotermas segundo a curvatura (Dornellas <i>et al.</i> , 2000). .....	50
Figura 6 - Dupla camada elétrica segundo a teoria de Stern (Shaw, 1975). .....	58
Figura 7 - Modelo da dupla camada de Stern com a contribuição de Grahame (adaptado Butt, 2003). .....	59
Figura 8- Casca de banana seca: (A) antes da cominuição; (B) após a cominuição .....	68
Figura 9- Procedimento realizado nos experimentos de bioissorção em batelada, (A) utilizando a <i>R. erythropolis</i> ; (B) utilizando a casca de banana modificada .....	74
Figura 10- Linha experimental utilizada nos ensaios de flotação bioSORTIVA .....	77
Figura 11- Potencial zeta da biomassa <i>R. erythropolis</i> antes e após a bioissorção com os íons $Ni^{2+}$ e $Co^{2+}$ (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min). .....	81
Figura 12- Potencial zeta da casca de banana antes e após a modificação química com NaOH. ....	82
Figura 13- Potencial zeta da casca de banana modificada antes e após a bioissorção com os íons $Ni^{2+}$ e $Co^{2+}$ (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min) .....	83
Figura 14 - Imagens obtidas por MEV da biomassa <i>R. erythropolis</i> com aumento de: (A) 1000 x; (B) 2000 x; (C) 5000 x; e (D) 10000 x. ....	84

Figura 15- (A) MEV da <i>R. erythropolis</i> antes da bioissorção;	
(B) XEDS da região correspondente a Figura 15 (A) .....	84
Figura 16- (A) MEV da <i>R. erythropolis</i> após a bioissorção de $\text{Ni}^{2+}$ ;	
(B) XEDS da região correspondente a Figura 16 (A) .....	85
Figura 17- (A) MEV da <i>R. erythropolis</i> após a bioissorção de $\text{Co}^{2+}$ ;	
(B) XEDS da região correspondente a Figura 17 (A) .....	85
Figura 18- Imagens obtidas por MEV da casca de banana antes da modificação química com aumento de: (A) 200 x;	
(B) 500 x; e após a modificação com aumento de (C) 200 x; e (D) 500 x.....	86
Figura 19 – (A) MEV da casca de banana antes da modificação química; (B) XEDS da região correspondente a Figura 19 (A) .....	86
Figura 20 – (A) MEV da casca de banana após a modificação química; (B) XEDS da região correspondente a Figura 20 (A) .....	87
Figura 21 – (A) MEV da casca de banana após a bioissorção de $\text{Ni}^{2+}$ ; (B) XEDS da região correspondente a Figura 8 (A).....	87
Figura 22 – (A) MEV da casca de banana após a bioissorção de $\text{Co}^{2+}$ ; (B) XEDS da região correspondente a Figura 9 (A) .....	87
Figura 23 - Espectros de FTIR para a biomassa <i>R. erythropolis</i> antes e após a bioissorção dos íons $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).....	88
Figura 24 - Espectros de FTIR para a casca de banana antes e após a modificação em NaOH a 0,005 mol/L por 5 horas.....	89
Figura 25 - Espectros de FTIR para casca de banana modificada antes e após a bioissorção dos íons $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).....	90
Figura 26 - Análises termogravimétricas da casca de banana antes e após o tratamento de modificação química (taxa de aquecimento: 50 °C/min; Atmosfera: Nitrogênio; Peso da amostra sem modificação: 62,75 mg; Peso da amostra com modificação: 50,61 mg).....	92
Figura 27- Efeito da modificação química ácida e alcalina na superfície da casca de banana na bioissorção de $\text{Co}^{2+}$ (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min).....	95

Figura 28 - Diagrama de especiação do Cloreto de níquel em solução aquosa ( $[\text{Ni}^{2+}] = 25 \text{ mg/L}$ ).....	99
Figura 29 - Diagrama de especiação do Cloreto de cobalto em solução aquosa ( $[\text{Co}^{2+}] = 25 \text{ mg/L}$ ). ....	100
Figura 30 - Efeito do pH na bioissorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min). ....	101
Figura 31- Efeito do pH na bioissorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min). ....	102
Figura 32 - Efeito da concentração inicial de <i>R. erythropolis</i> na bioissorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ (concentração inicial de metal: 20 mg/L; pH: 7,0; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min).....	104
Figura 33 - Efeito da concentração inicial de casca de banana modificada na bioissorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ (concentração inicial de metal: 20 mg/L; pH: 7,0; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min).....	105
Figura 34 - Isotermas de adsorção dos íons $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).....	107
Figura 35 - Isotermas de adsorção dos íons $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por casca de banana modificada (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min). ....	108
Figura 36 - Isoterma de Langmuir linearizada para $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).....	109
Figura 37 - Isoterma de Langmuir linearizada para $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por casca de banana modifica (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min). ....	110
Figura 38 - Isoterma de Freundlich linearizada para $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min). ....	111
Figura 39 - Isoterma de Freundlich linearizada para $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por casca de banana modifica (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min). ....	112



Figura 40 - Efeito do tempo de equilíbrio na bio sorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0). .....	115
Figura 41 - Efeito do tempo de equilíbrio na bio sorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0). .....	115
Figura 42 – Reação de pseudo-primeira ordem na bio sorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0). .....	117
Figura 43 – Reação de pseudo-primeira ordem na bio sorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por Casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 m/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0). .....	117
Figura 44 – Reação de pseudo-segunda ordem na bio sorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0). .....	118
Figura 45 – Reação de pseudo-segunda ordem na bio sorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ por casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 /L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0). .....	119
Figura 46 - Influência do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ em sistema simples (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1g/L; concentração inicial de metal: 20 mg/L; vazão: 180 mL/min).....	122
Figura 47- Influência do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ em sistema de mistura (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1g/L; concentração inicial de Ni: 20 mg/L; concentração inicial de Co: 2 mg/L; vazão: 180 mL/min).....	123

## Lista de tabelas

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das principais técnicas de tratamento na remoção de metais pesados de águas residuais.....	28
Tabela 2- Principais grupos funcionais dos bio sorventes.....	32
Tabela 3 – Composição percentual da casca de banana madura.....	45
Tabela 4 - Flotação bio sortiva na remoção de íons metálicos .....	65
Tabela 5 - Composição do meio de cultura TSB .....	67
Tabela 6- Condições para avaliar a modificação da superfície. ....	69
Tabela 7- Condições operacionais utilizadas para a determinação dos íons $Ni^{2+}$ e $Co^{2+}$ em espectrofotômetro de absorção atômica.....	70
Tabela 8 - Parâmetros da bio sorção para os ensaios de caracterização.....	71
Tabela 9- Condições empregadas para a determinação da influência do pH no processo de bio sorção.....	74
Tabela 10- Condições empregadas para a determinação da influência da concentração de bio sorvente no processo de bio sorção. ....	75
Tabela 11- Condições empregadas para a determinação da influência da concentração inicial de metal no processo de bio sorção.....	76
Tabela 12- Condições empregadas para a determinação da influência do tempo de contato no processo de bio sorção. ....	77
Tabela 13- Condições para avaliar a velocidade de flotação em sistema simples. ....	79
Tabela 14- Condições para avaliar a velocidade de flotação em sistema de misturas. ....	79
Tabela 15 - Constantes de adsorção estimadas com os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich. ....	112
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a bio sorção de $Co^{2+}$ e $Ni^{2+}$ por <i>R. erythropolis</i> e casca de banana modificada.....	120

*“Os fatos são os dados do mundo. As teorias são estruturas que explicam e interpretam os fatos. Os fatos continuam a existir enquanto os cientistas debatem teorias rivais para explica-las. A Teoria da Gravitação Universal de Einstein tomou lugar da de Newton, mas as maçãs não ficaram suspensas no ar aguardando o resultado”*  
J. Gould

# 1

## Introdução

A crescente preocupação com os impactos das atividades de mineração e metalurgia gerados sobre o meio ambiente, além da conscientização da importância da qualidade da água, tem proporcionado um aumento nos estudos que visam não só a utilização racional dos recursos hídricos, como também o tratamento e reuso das águas descartadas durante os processamentos industriais. A Organização dos Estados Americanos, OEA, aponta as indústrias dos setores minero-metalúrgico como as que mais contaminam o meio ambiente. Os problemas ambientais relativos às águas utilizadas nas atividades da indústria extrativa que podem provocar contaminação dos recursos hídricos, principalmente das águas subterrâneas, precisam ser sanados para permitir a consolidação do desenvolvimento sustentável do setor mineral (Rubio, 1998).

O níquel é extraído de dois tipos de jazidas minerais: lateríticas e sulfetadas. Apesar de 70% das reservas mundiais serem encontradas na forma laterítica, apenas 40% do níquel é produzido pelo mesmo. Os depósitos de origem lateríticos são usados principalmente para produzir ferroníquel, que é utilizado diretamente na produção de aço. Os sulfetos são refinados para produzir níquel de alta qualidade. Todos os minérios de níquel contêm cobalto, em maior ou menor extensão (Crundwell *et al.*, 2011). Assim, todas as soluções de lixiviação contêm níquel e cobalto, como consequência seus efluentes gerados contêm também a mistura dos dois metais.

Considerando os efluentes de indústrias extrativas, que não são devidamente tratados, estes contribuem substancialmente, no impacto ambiental causado pelos metais pesados processados durante as distintas operações e processos unitários praticados. Os tratamentos tradicionais dos efluentes e das águas recicladas no processamento mineral necessitam do aprimoramento de tecnologias já existentes e de novas tecnologias. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. Os processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada e/ou atingir o limite de descarte da legislação vigente. Contudo, estas técnicas tradicionais são

inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional, e aos elevados custos de extração resultantes deste processo (Vásquez, 2005; Volesky, 2001).

A conscientização ambiental e a necessidade de melhorar e conservar a qualidade dos recursos hídricos, amplamente comprometidos pelos lançamentos de efluentes industriais sem tratamento adequado tem levado ao desenvolvimento tecnológico de processos para o controle e remoção de fontes de degradação ambiental. A afinidade natural de compostos biológicos por elementos metálicos contribuiu para o desenvolvimento de um processo de tratamento econômico de águas contaminadas. A bio sorção vem ganhando importância e credibilidade durante os últimos anos, devido ao promissor desempenho e ao baixo custo. A competitividade dessa nova tecnologia para captação de metais pesados depende de uma série de fatores relativos tanto às características da biomassa, quanto às características do sistema operacional(Pineda, 2005; Veneu 2010).

A estrutura da parede celular do bio sorvente desempenha um papel importante no processo de bio sorção. Uma variedade de grupos funcionais localizados nas paredes de diversos bio sorventes são conhecidas por apresentar uma característica de sorção de metais. O mecanismo de bio sorção de metais ocorre através de complexação, coordenação, adsorção física, formação de quelatos, troca iônica, precipitação inorgânica e/ou combinação destes processos (Volesky, 2007).

A eficiência de um bioprocessos é fundamental para qualquer indústria biotecnológica e depende de muitos fatores, tais como capacidade de bio sorção, seletividade, facilidade de recuperação do metal e equivalência com processos tradicionais em desempenho e economia. Desde as primeiras pesquisas sobre bio sorção, grandes esforços têm sido feitos para obtenção de biomassas eficientes, eficazes e econômicas. Nos últimos anos, a atenção tem sido orientada para os materiais de resíduos agrícolas e resíduos industriais. Além disso, uma vasta gama de microrganismos, especialmente bactérias, algas, leveduras e fungos chamam muita atenção para a remoção e recuperação de íons metálicos devido ao bom desempenho, baixo custo e disponibilidade em grandes quantidades(Veneu, 2010; Bueno,2007).

Deve-se enfatizar que a bio sorção não necessariamente substitui metodologias existentes, mas pode atuar como um sistema de “polimento” a processos que não são completamente eficientes (Bueno,2007).

As indústrias do ramo alimentício muitas vezes utilizam somente a polpa da fruta, desfazendo-se das cascas. Assim gerando resíduos orgânicos não aproveitados no processo industrial, a casca de banana é uma delas. O uso da casca de banana como adsorvente reduz o impacto ambiental de duas formas, reutilizando a biomassa residual, que muitas vezes torna-se um poluente pelo acúmulo e o tratamento dos efluentes contaminados (Bonio, 2008).

A casca de banana é composta de lignina, celulose e hemicelulose como constituintes principais. Esses componentes são avaliados em diversos estudos por apresentarem grupos funcionais com propriedades para atuarem nos mecanismos presentes na bioadsorção. Em geral os adsorventes lignocelulósicos podem ser modificados por vários métodos para aumentar sua capacidade de adsorção, pela inclusão ou modificação de grupos funcionais. O uso da casca de banana como adsorvente reduz o impacto ambiental pelo tratamento do efluente e pela reutilização da biomassa residual (Schulz, 2010; Emaga *et al.*, 2008).

A *Rhodococcus erythropolis* é um microrganismo não patogênico, encontrado amplamente na natureza e tem sido amplamente utilizado para a bioremediação de águas e solos. A estirpe microbiana da *R. erythropolis* apresenta a presença de uma variedade de grupos funcionais, os que são conhecidos por ter um elevado poder de adsorção de metais, apresentando também um alto grau de hidrofobicidade, podendo assim, agir como bioespumante e biocoletora, descartando a necessidade de aditivos químicos na flotação, favorecendo positivamente ambos os processos (Yang *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2017).

Um tipo de sistema viável seria uma combinação da técnica de flotação com a bioadsorção, num processo denominado flotação biossortiva. Esta combinação de operações elimina um dos principais problemas da aplicação da bioadsorção, a separação da biomassa carregada com os metais do efluente. A flotação biossortiva apresenta-se como uma tecnologia promissora, bastante atrativa sob o ponto de vista de sua seletividade de aplicação, e por se tratar de um processo ambientalmente amigável (Stocia *et al.*, 2015; Rubio e Tessele, 1997).

## 2 Objetivos

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação foi comparar a capacidade bioSORTIVA do microrganismo *R. erythropolis* e da casca de banana modificada durante a bioSORÇÃO de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em soluções aquosas em batelada.

### 2.2. Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos deste trabalho citam-se:

- Caracterizar os bioSORVENTES, identificando suas características físicas e químicas;
- Investigar o efeito da modificação alcalina na biomassa de casca de banana;
- Determinar os valores adequados das variáveis relevantes para a bioSORÇÃO: pH da solução, tempo de contato, concentração de biomassa e concentração inicial do metal, na capacidade máxima de captação do *R. erythropolis* e da casca de banana modificada;
- Avaliar a cinética de bioSORÇÃO de cada metal para ambos bioSORVENTES, assim como identificar um modelo teórico que melhor represente o processo de sorção;
- Avaliar a capacidade máxima de captação através do emprego dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich;
- Realizar ensaios de flotação por ar disperso em bancada, para avaliar a influência do tempo na flotação bioSORTIVA utilizando *R. erythropolis*.

### 3

## Revisão bibliográfica

### 3.1.

#### Metais pesados e meio ambiente

O aumento das atividades industriais intensificou a poluição ambiental e a deterioração de alguns ecossistemas, com o acúmulo de alguns poluentes como os metais pesados. Mineração e efluentes metalúrgicos são considerados as maiores fontes de contaminação de metais pesados (Veglio e Beolchini, 1997). Os metais pesados são considerados como "componentes químicos que são altamente tóxicos". Além disso, eles são definidos como metais com pesos atômicos entre 63,5 e 200,6 g/mol e uma gravidade específica maior que 5 g/cm<sup>3</sup> (Gumpu *et al.*, 2015).

Os metais pesados podem ser acumulados em sedimentos abaixo das colunas de água e atuar como fonte de metais através de resolubilização. Alguns metais pesados como o chumbo e o mercúrio podem também entrar para a atmosfera devido a poluição gerada por tráfego de veículos e atividades industriais, podendo ser depositados em solos ao redor de reservatórios e depois entrar na água juntamente com o escoamento superficial (Chowdhury *et al.*, 2016). Os metais pesados podem ser bioacumulados e biomagnificados pela cadeia alimentar e finalmente ser assimilados pelos consumidores humanos, resultando em riscos para a saúde. A exposição a metais pesados podem provocar efeitos adversos diferentes, incluindo inibição do crescimento, câncer, lesão de órgãos, danos ao sistema nervoso e no caso extremo, morte (Javanbakht *et al.*, 2014; Gumpu *et al.*, 2015; Chowdhury *et al.*, 2016).

Alguns desses metais, considerados como micronutrientes ou elementos traços essenciais, são requeridos pela maioria dos organismos vivos em baixas concentrações, podendo causar toxicidade em concentrações mais elevadas (cobre, manganês, ferro e zinco, essenciais às plantas e animais; cobalto, cromo, selênio e iodo essenciais aos animais; boro, molibdênio e possivelmente o níquel, essenciais às plantas). Os metais que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais são chamados de "elementos não-essenciais" ou



“elementos tóxicos” (arsênio, cádmio, mercúrio, chumbo, plutônio, antimônio, tálio, e urânio) (Veneu, 2010).

Baixas concentrações de metais são importantes no funcionamento biológico celular, tais como transporte e sinalização das células. Se os íons metálicos interagem com as proteínas de outra forma ao invés das ligações naturais, conduzem, assim, à toxicidade em humanos, animais e plantas (Gumpu *et al.*, 2015).

Trinta e cinco metais representam uma ameaça à saúde humana devido à exposição residencial e/ou ocupacional, 23 dos quais são metais pesados. Entre os metais pesados destacam-se: As, Cd, Pb, Cr, Cu, Hg e Ni são de grande preocupação, principalmente devido à sua presença em concentrações relativamente elevadas na água potável e seus efeitos na saúde humana. É essencial compreender os efeitos sinérgicos ou antagônicos na saúde decorrentes da co-exposição a múltiplos metais na água potável. Quando vários metais tóxicos estão presentes na água potável, os efeitos sobre a saúde humana podem ser observados a um nível inferior aos limites regulatórios desses metais (Chowdhury *et al.* 2016).

### **3.1.1. Cobalto**

O cobalto é um elemento natural que aparece na primeira série de transição do Grupo VIII. Existe apenas um isótopo estável de cobalto,  $^{59}\text{Co}$ , e cerca de 26 conhecidos isótopos radioativos, dos quais apenas dois são de importância comercial,  $^{60}\text{Co}$  e  $^{57}\text{Co}$ . O cobalto geralmente ocorre nos estados de valência 0, 2+ e 3+, os compostos contendo cobalto nos grupos 1-, 1+, 4+ e 5+ são pouco comuns. Seu estado de valência 2+ é muito mais estável (Faroon *et al.*, 2001). O Co é um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas similares ao ferro e ao níquel. Co é um elemento relativamente raro. Ocorre na crosta terrestre na faixa de 0,001 - 0,002%, onde é encontrado na forma de minérios. A principal utilização industrial do Co é na produção de ligas metálicas, onde apresentam alto ponto de fusão, dureza e resistência à oxidação. Um terço do Co é utilizado na produção de outras formas químicas, como catalisadores e pigmentos. Vários sais de Co, são utilizados como pigmentos na indústria de vidro e de cerâmica e como agente secante de tintas e vernizes. Os óxidos de Co são utilizados como catalisadores na indústria química e de óleo. O Co

também é utilizado como  $^{60}\text{Co}$  na cobalto-terapia para substituir o rádio no tratamento de alguns tipos de câncer (Alves e Rosa, 2013).

Estima-se que o organismo humano contenha de 0,7 a 1,1 mg de Co, sendo que 4,4% (0,09 a 0,22 mg) estão na forma de vitamina B12. A concentração de Co é de 1,5 a 2 vezes maior nos glóbulos vermelhos do que no plasma, no qual o Co é transportado ligado à transcobalamina (Alves e Rosa, 2013).

#### **3.1.1.1.**

##### **Toxicidade do cobalto**

Estudos experimentais têm demonstrado que o cobalto é absorvido pelo trato gastrointestinal e pela via respiratória e sua velocidade de absorção depende da solubilidade dos compostos, da presença de ferro, aminoácidos e proteínas. cobalto em concentrações mais elevadas, quando ingerido, acumula-se no fígado também podendo ser encontrado, porém em menores concentrações, nos rins, na tireoide, nas glândulas adrenais, no coração, baço, pâncreas, cérebro e pulmão (Silva, 2010).

O mecanismo de toxicidade do Co, foi evidenciado experimentalmente nos processos metabólicos e em órgãos e glândulas, dentre outros efeitos, inclui, substituição do Zn pelo Co, provocando deficiência de zinco, inibição da tirosina iodinase com diminuição reversível na captação de iodo pela tireoide, no fígado, prejuízo da função hepática com infiltração gordurosa, alterações enzimáticas nos hepatócitos, resultando no aumento de enzimas hepáticas no soro (Alves e Rosa, 2013). Uma vez absorvido, pelo trato gastrointestinal ou respiratório, ele é excretado principalmente pela urina. A eliminação urinária é caracterizada por uma fase rápida de poucos dias de duração e uma fase lenta, com meia-vida biológica de 2 a 15 anos (Silva, 2010).

#### **3.1.2.**

##### **Níquel**

O níquel é um elemento da série de transição e pertence ao grupo VIII B. O níquel natural é uma mistura de cinco isótopos estáveis; dezenove outros isótopos instáveis são conhecidos. O estado de oxidação predominante encontrado em condições ambientais no estado de valência 2+. Outras valências (1-, 1+, 3+ e 4+) também são encontradas, embora com menor frequência. Níquel é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, compreendendo

cerca de 3% da composição da terra. O níquel é um elemento natural que pode existir em várias formas minerais. A maior parte do níquel é utilizada para a produção de aço inoxidável e ligas de níquel com alta resistência à corrosão e à temperatura. As ligas metálicas de níquel são amplamente utilizadas nas indústrias metalúrgicas e químicas, especialmente como catalisadoras e pigmentos. Os sais de níquel de maior importância comercial são cloreto de níquel, sulfato, nitrato, carbonato, hidróxido, acetato e óxido (Cempel e Nickel, 2006). O níquel se encontra no ambiente, no ar em níveis mínimos como resultado da liberação da combustão de carvão e óleo, em refinarias de níquel, incineração de lodo residual, nas instalações industriais e outras fontes (Cayllahua, 2008).

### **3.1.2.1. Toxicidade níquel**

A absorção de níquel depende da sua forma físico-química, sendo as formas solúveis em água (cloreto, nitrato, sulfato) mais facilmente absorvidas. Em particular, os níveis de outros metais como: ferro, magnésio, zinco e cálcio, podem alterar a absorção de níquel a partir do intestino (Cempel e Nickel, 2006). Compostos solúveis são mais tóxicos ao trato respiratório que os compostos menos solúveis. O acetato, nitrato, sulfato e sais hialoideos do níquel são todos solúveis em água, enquanto os óxidos, sulfetos, carbonatos, fosfatos são insolúveis em água (Cayllahua, 2008).

Os órgãos alvo primários para a toxicidade sistêmica induzida pelo níquel são os pulmões e o trato respiratório por inalação e o rim para exposição oral. Outros órgãos-alvo incluem o sistema cardiovascular, o sistema imunológico e o sangue. Muitos efeitos nocivos do níquel são devidos à interferência com o metabolismo de metais essenciais, como o  $\text{Fe}^{2+}$ , o  $\text{Mn}^{2+}$ , o  $\text{Ca}^{2+}$ , o  $\text{Zn}^{2+}$ , o  $\text{Cu}^{2+}$  ou o  $\text{Mg}^{2+}$ . As funções tóxicas do níquel provavelmente resultam principalmente da sua capacidade de substituir outros íons metálicos em enzimas e proteínas ou de se ligar a compostos celulares contendo átomos de O, S e N, tais como enzimas e ácidos nucleicos, os quais são então inibidos. O níquel é frequentemente responsável por reações alérgicas na pele e tem sido relatado como uma das causas mais comuns de dermatite de contato alérgica, como refletido nos testes de correção dérmica positivos (Cempel e Nickel, 2006).

### 3.2.

#### Métodos convencionais para remoção de metais

A eliminação de poluentes nas águas residuais é controlada por legislações cada vez mais exigentes. A fim de atingir os atuais limites de descartes estabelecidos pelos órgãos ambientais é necessário um método de controle de remoção adequado para remover os poluentes. Assim, as indústrias enfrentam muitos problemas para reduzir a descarga desses poluentes, o uso de água e o consumo de energia. Por isso, para proteger a segurança ambiental, foram criados vários métodos de tratamento. Em geral o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados são usualmente realizados por meio de processos físico-químicos, tais como coagulação, troca iônica, processos de membrana, fotocatalise, tratamento eletroquímico e adsorção. Contudo, esses processos possuem alto custo, baixa eficiência ou podem gerar outros produtos que necessitem de depósito ou tratamento (Ahmed e Ahmaruzzaman, 2016; Bueno, 2007; Kurniawan *et al.*, 2006; Carolin *et al.*, 2017). Cada tecnologia possui certas vantagens e desvantagens descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das principais técnicas de tratamento na remoção de metais pesados de águas residuais.

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Referencias
Coagulação	Baixo custo	Geração de lodos, alta utilização de produtos químicos	Ahmed e Ahmaruzzaman (2016)
Processos de Membrana	Alta remoção de metais e menor requisito de espaço	Custo elevado, incrustação de membrana e processo complexo	Ahmed e Ahmaruzzaman (2016)
Adsorção	Fácil operação, menor produção de lodo	Dessorção	Ruihua <i>et al.</i> (2011)
Tratamento Eletroquímico	Eficiente para remoção de íons, baixo utilização de produtos químicos	Alto investimento inicial e custo elevado com energia elétrica	Ahmed e Ahmaruzzaman (2016)
Eletrodiálise	Alta segregação de metais	Obstrução e perda de energia	Nguyen <i>et al.</i> (2013)
Troca Iônica	Não produz lodo menor requisito de espaço	Requer pré-tratamento	Kurniawan <i>et al.</i> (2006)
Fotocatalise	Remove simultaneamente os íons metálicos e os poluentes orgânicos	Requer muito tempo para remover os metais	Abbas <i>et al.</i> (2016)

### 3.3. Biossorção

O conceito de "biossorção" é multidimensional e tem evoluído ao longo das últimas décadas. As dificuldades com uma definição sólida do termo "biossorção" está relacionada à existência de muitos mecanismos, o biossorvente utilizado, fatores ambientais e a presença ou ausência de processos metabólicos no caso de organismos vivos (Fomina e Gadd, 2014; Volesky, 2017).

O termo "biossorção" foi utilizado por diferentes autores para uma gama diversificada de processos, incluindo bioadsorção, bioabsorção e bioacumulação em uma variedade diversa de substâncias (Metais, radionuclídeos e orgânicos) (Fomina e Gadd, 2014).

O prefixo "bio" indica o envolvimento de uma entidade biológica, ou seja, organismo vivo, componente ou produto produzido ou derivado de um organismo vivo. Exatamente como em outros termos, tais como, biotecnologia, bioengenharia e bioprocessamento, A adição de "bio" a uma expressão físico-química como "sorção" também indica o envolvimento de materiais biológicos, mas não significa necessariamente que o processo de sorção é de alguma forma diferente da sorção em sistemas abióticos. Por exemplo, bioprecipitação e a biolixiviação são termos usados frequentemente para englobar precipitação de metais em soluções e lixiviação de minérios mediante às atividades bacterianas, respectivamente (Gadd, 2009).

Sorção é um termo usado para absorção e adsorção. Esses termos geralmente são confundidos. A absorção é a incorporação de uma substância em um determinado estado em outra em estado diferente (ex. líquidos absorvidos por um sólido ou gases absorvidos por água), isto é, numa matriz tridimensional. A adsorção é a aderência física ou ligação de íons e moléculas à superfície de outra molécula, isto é, sobre uma superfície bidimensional. Neste caso, o material acumulado na interface é o adsorbato e a superfície sólida é o adsorvente. Se a adsorção ocorre e resulta na formação de uma fase molecular estável na interface, isso pode ser descrito como um complexo de superfície (Fomina e Gadd, 2014; Gadd, 2009).

Abdel-Ghani *et al.* (2014) define a biossorção como um processo físico-químico que remove substâncias da solução por material biológico. Ainda segundo Abdel-Ghani *et al.* (2004) biossorção é uma propriedade de organismos vivos ou mortos (e seus componentes) e foi reconhecida como uma

biotecnologia promissora por sua simplicidade, operação análoga à tecnologia convencional de troca iônica, eficiência aparente e disponibilidade de biomassa e resíduos de bio-produtos como bioissorventes.

Segundo Michalak *et al.* (2013) A bioissorção é uma subcategoria de adsorção, onde o sorvente é uma matriz biológica, sendo um processo de ligação rápida e reversível nos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (bioissorvente). Este processo é independente do metabolismo celular.

Assim, o termo bioissorção pode aparentemente descrever qualquer sistema onde uma superfície sólida de uma matriz biológica interage com um sorbato, resultando na redução da concentração de sorbato na solução (Fomina e Gadd, 2014).

Conforme Fomina e Gadd (2014) há uma diferente dimensão do termo "bioissorção" que refere-se aos processos passivos (organismos inativos) versus ativos (organismos vivos). Três níveis sobrepostos de definições nesta dimensão podem ser reconhecidos:

(i) uma definição restrita quando a bioissorção é definida como um processo passivo, metabolicamente independente;

(ii) uma definição mais ampla, incluindo processos passivos e ativos em caso de biomassa viva e muitas vezes referida como bioacumulação e, finalmente;

(iii) bioissorção como uma generalização fundamental abrangendo todos os aspectos das interações de qualquer sorbato com uma matriz biológica.

Bioissorção foi definida pela maioria dos pesquisadores como um processo passivo e metabolicamente independente, como por exemplo a adsorção passiva de metais por biomassa microbiana (Volesky, 1990; Malik, 2004; Gadd, 2009).

A bioissorção compreende um processo que não envolva energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando biomassas vivas forem usadas, pois a bioissorção pode ocorrer com biomassa viva ou inativa (Tobin *et al.*, 1994; Veneu, 2010; Fomina e Gadd, 2014). Isto significa que a primeira fase é a bioissorção, e quando empregada biomassa viva as fases subsequentes ocorrem relacionadas com o transporte dos poluentes principalmente através de sistemas de transporte ativo dependente de energia para dentro das células (bioacumulação) (Veneu, 2010).

Contudo existem vários tipos de biomassa diferentes, qualquer tipo de material biológico tem afinidade por poluentes orgânicos e inorgânicos, o que significa que existe um enorme potencial em inúmeros bioissorventes. Todos os tipos de biomassas (bioissorventes) microbiana, vegetal e animal e produtos derivados, atualmente tem sido investigado de várias formas na remoção de várias substâncias. Muitos bioissorventes, incluindo fungos, bactérias, lodo ativado, resíduos agrícolas, resíduos de biomassa de crustáceos foram aplicados com sucesso para o tratamento de solução aquosa (Fomina e Gadd, 2014; Li *et al.*, 2017; Volesky, 2007). A bioissorção é uma parte importante de muitos processos que ocorrem naturalmente, tais como, sorção no solo, reações imunes de antígeno-anticorpo e adsorção às células hospedeiras como uma primeira etapa na replicação do vírus, que são todos sujeitos de diferentes disciplinas científicas. Muitas abordagens metodológicas utilizadas em biologia, biotecnologia e medicina são, de fato, baseadas em processos de bioissorção. Todos os fenômenos da vida estão de alguma forma relacionados às interações entre superfícies biológicas e sorvetes (Fomina e Gadd, 2014).

### **3.3.1. Bioissorventes**

Uma ampla gama de biomassas disponíveis na natureza tem sido empregada como bioissorvente para a remoção de poluentes. No entanto, nos últimos anos, a atenção tem sido orientada para os materiais de resíduos agrícolas, polissacarídeos e biomateriais de resíduos industrial. Além disso, uma vasta gama de materiais biológicos, especialmente bactérias, cianobactérias, algas (incluindo Microalgas, macroalgas, algas marinhas), leveduras, fungos e líquenes chamaram muita atenção para a remoção e recuperação de íons metálicos devido ao bom desempenho, baixo custo e disponibilidade em grandes quantidades. Devido à presença de abundantes grupos funcionais, todos os materiais biológicos têm maior afinidade por íons metálicos (Michalak, 2013).

Geralmente a maioria dos bioissorventes utilizados são originados de biomassas inativas (mortas). Algumas vantagens específicas são apresentadas em comparação com o uso de microrganismos vivos, tais como, as células mortas podem ser facilmente armazenadas ou usadas por períodos mais longos de tempo, a biomassa morta não é sujeita a limitações de toxicidade, o fornecimento de nutrientes não é necessário, os bioissorventes carregados com íons metálicos podem ser dessorvidos e reutilizados (Michalak, 2013).

É sabido que existem sítios ativos (grupos funcionais) nos bioissorventes que são responsáveis por sequestrar metais em soluções. Nos primeiros indicativos de troca de íons na adsorção de metal por bioissorção levaram a examinar os sítios ativos envolvidos na ligação de metal (Volesky, 2007). Os mais importantes são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2- Principais grupos funcionais dos bioissorventes.

Grupo Químico	Forma Estrutural	pKa	Átomo Ligante	Localização
Hidroxila	–OH	9,5 - 13,0	O	PS, AU, SPS, AA
Carbonila	>C=O	-	O	Peptídeos
Carboxila	$\begin{array}{c} \text{–C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,7 – 4,7	O	AU, AA
Sulfidril	–SH	8,3 - 10,8	S	AA
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{–S=O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1,3	O	SPS
Tioéter	>S	-	S	AA
Amina	–NH <sub>2</sub>	8 - 11	N	Cto, AA
Amina Secundária	–NH	13,0	N	Cto, PG, Peptídeos
Amida	$\begin{array}{c} \text{–C=O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	-	N	AA
Imina	=NH	11,6 - 12,6	N	AA
Imidazol	$\begin{array}{c} \text{–C–N–H} \\    \quad >\text{CH} \\ \text{H–C–N} \end{array}$	6,0	N	AA
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{–P=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	0,9 - 2,1 6,1- 6,8	O	PL
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} >\text{P=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	O	TA, LPS

**PS=** Polissacarídeos; **UA=** Ácido urônico; **SPS=** sulfatados PS; **Cto=** Quitosana; **PG=**Peptideoglicana; **AA=** Aminoácidos; **TA=** Ácido teicóico; **PL=** Fosfolipídios; **LPS=** lipoPS

Fonte: (Volesky, 2007).



Pode-se facilmente ver a importância do conhecimento da estrutura do bioissorvente que se origina em diferentes disciplinas científicas, como a bioquímica e a microbiologia (Volesky, 2007).

A composição da biomassa não varia significativamente entre diferentes espécies do mesmo gênero ou ordem. Por exemplo, a estrutura e a composição da parede celular são semelhantes em todas as bactérias Gram-positivas. De modo semelhante, todas as bactérias Gram-negativas possuem a mesma estrutura celular básica; principais ordens fúngicas são semelhantes. Plantas e o material de algas também mostram uma uniformidade considerável, embora com algumas diferenças entre os gêneros principais. O bioissorvente pode ser considerado de baixo custo se requer pouco processamento, é abundante na natureza, ou é um subproduto de outra indústria (Fomina e Gadd, 2014; Gadd, 2009).

#### **3.3.1.1.**

##### **Bioissorventes a partir de algas**

Entre os materiais bioissorventes, as algas provaram ser econômicas e ecológicas, pois estão abundantemente disponíveis, alta eficiência em efluentes diluídos e alta relação superfície/volume. A bioissorção nas algas tem sido atribuída principalmente às propriedades da parede celular, onde tanto a atração eletrostática como a complexação podem desempenhar este papel. As biomassas de algas contêm alto teor de grupos carboxílicos a partir de ácidos manurônico e gulurônico nos polissacarídeos da parede celular. (Abdel-Ghani *et al.*, 2014).

De acordo com Romera *et al.* (2007) as algas são divididas em: algas vermelhas (Rhodophyta), algas marrons (*inter alia*, Chromophyta) e algas verdes (Chlorophyta). As algas que apresentam um menor desempenho de sorção são as algas vermelhas que possuem carragenina, que contém grupos hidroxila e sulfonato (Vieira e Volesky, 2000).

#### **3.3.1.2.**

##### **Bioissorventes a partir de fungos**

Os fungos representam um grupo de microrganismos que foram utilizados eficientemente na remoção de íons metálicos de águas contaminadas. São fáceis de cultivar; produzem altos rendimentos de biomassa e ao mesmo tempo podem ser manipulados geneticamente e morfológicamente. A excelente

propriedade de ligação com metais é uma característica da parede celular dos fungos (Abdel-Ghani *et al.*, 2014).

As biomassas de fungos contêm quitina e quitosana e, portanto, aminoácidos, amido e grupos hidroxila são encontrados na superfície celular. Por esta razão, os fungos possuem propriedades únicas de ligação em sua parede celular tanto para cátions quanto para ânions (Chojnacka, 2010).

### **3.3.1.3.**

#### **Biossorventes a partir de bactérias**

A bactérias podem ser distinguidas em dois grupos: Gram-positivas e Gram-negativas, nas bactérias gram-negativas sua parede celular é composta por peptidoglicano e a parede celular das Gram-positivas é composta por ácidos teicóicos, contendo os grupos fosforil e hidroxil (Chojnacka, 2009).

O mecanismo de bioadsorção de metal por biomassa bacteriana pode ocorrer por complexação, coordenação, adsorção física, quelação, troca iônica, precipitação inorgânica e/ou uma combinação desses processos. O processo independente do metabolismo é o principal mecanismo presente no caso da biomassa inativas para ligação de metais nas paredes celulares (Abdel-Ghani *et al.*, 2014).

### **3.3.1.4.**

#### **Biossorventes a partir de resíduos agrícolas**

Os resíduos agrícolas representam uma fonte potencial para a produção de biossorventes, uma vez que não possuem uma utilização proeminente. A produção de biossorvente pode eventualmente reduzir os problemas de gerenciamento de resíduos agrícolas (Abdel-Ghani *et al.*, 2014).

Resíduos agrícolas, particularmente aqueles que contêm celulose, apresentam uma potencial capacidade de bioadsorção de metais (Sud, 2008). Resíduos agrícolas geralmente são compostos de lignina e celulose como constituintes principais e também podem incluir outros grupos funcionais polares de lignina, que incluem álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e éter. Esses grupos têm a capacidade, até certo ponto, de formar complexos com os íons metálicos em soluções (Abdel-Ghani *et al.*, 2014).

### 3.4. Adsorção

A adsorção é um processo onde as substâncias solúveis presentes em solução são captadas em uma interface, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase aquosa para uma fase sólida. Em geral, a adsorção inclui o acúmulo de moléculas do soluto em uma interface, neste caso, líquido-sólido (Tobin et al., 1994).

As forças envolvidas na adsorção de metais em biossorventes podem ser forças (de van der Waals) não específicas, ou forças específicas mais fortes, tais como as que se manifestam durante a formação de ligações químicas. As primeiras são as responsáveis pela adsorção física, e as últimas pela adsorção química (Shaw, 1975).

- Sorção física ou fisiossorção: deve-se a forças intermoleculares, possui uma energia de adsorção menor do que 10 kcal/mol, pode-se dizer que é um processo de natureza reversível e pouco seletivo (Ramírez, 2005).

- Sorção química ou quimiossorção: basicamente se deve a interações interatômicas de curto alcance, a energia de adsorção é maior do que 10 kcal/mol, pode não ser reversível (Ramírez, 2005).

#### 3.4.1. Mecanismos de adsorção

É essencial investigar os mecanismos de adsorção para melhor entendimento do processo e possíveis melhorias no sistema futuramente. Vários fatores afetam a adsorção de metais, incluindo tipo do biossorvente, propriedades químicas da solução e condições ambientais. O mecanismo real da biossorção de metais não é totalmente compreendido, embora muitos mecanismos tenham sido propostos. (Nguyen *et al.*, 2013).

A biossorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, complexação, adsorção, quelação e microprecipitação, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky, 1990). Para entender como os metais se ligam à biomassa, é essencial identificar os grupos funcionais responsáveis pela ligação metálica (Demirbas, 2008).

No entanto, o material biológico é complexo e as variedades de componentes estruturais presente na parede celular apresentam muitos grupos

funcionais que são capazes de interagir com as espécies metálicas em graus variados e influenciados pelos fatores físico-químicos. Os vários mecanismos envolvidos na bio sorção provavelmente funcionarão simultaneamente em diferentes graus (Fomina e Gadd, 2014).

#### **3.4.1.1. Troca iônica**

A troca iônica consiste na troca de íons fixados em uma superfície, por íons de diferentes espécies presentes em uma solução aquosa. A troca iônica é um conceito importante na bio sorção, porque explica muitas observações feitas durante experimentos de captação de metais. Os polissacarídeos encontrados nos bio sorventes são basicamente blocos que contêm os ânions e cátions responsáveis pela troca iônica. Existem íons de maior e menor afinidade que se encontram ligados aos bio sorventes. Dependendo das condições do meio, o íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com o íon do sítio ativo, realizando-se assim a troca de íons. Igualmente na adsorção, podem apresentar-se dois tipos de interações, tanto covalentes como iônicas entre a biomassa e o metal (Mesquita, 2000; Javanbakht *et al.*, 2014).

#### **3.4.1.2. Complexação**

A remoção de metais da solução também pode ocorrer por uma formação de complexos na superfície celular após a interação entre o metal e os grupos funcionais na parede celular. Alguns destes grupos são carboxila, amino, tiol, hidroxila, fosfato e hidroxí-carboxila que podem interagir de forma coordenada com íons metálicos (Javanbakht *et al.*, 2014). Cada ligante, em um complexo, tem pelo menos um par de elétrons livres com o qual se liga ao íon ou átomo central, assim, os ligantes se coordenam com o metal ao formarem complexos (Atkins e Jones, 2009). Este fenômeno pode trocar os estados de oxidação dos metais tanto para torná-los solúveis como insolúveis (Mesquita, 2000). Se um ligante estiver ligado ao átomo central através de dois ou mais átomos de coordenação, o complexo é chamado de quelato (Javanbakht *et al.*, 2014).

### **3.4.1.3. Quelação**

A formação de quelatos de metais é basicamente igual a de complexos, apresentam-se como quelatos os quais possuem mais do que um grupo de ligação o qual poderia formar ligações com os íons metálicos, isto é, um complexo que contém um ou mais ligantes, que formam um anel de átomos incluindo o átomo central de metal (Atkins e Jones, 2009; Cardoso, 2010).

### **3.4.1.4. Precipitação**

Segundo Javanbakht *et al.*, (2014) a precipitação pode ser dependente ou independente do metabolismo celular. No primeiro caso, a remoção de metal da solução é frequentemente associada a um sistema de defesa ativo de microrganismos. Em alguns casos, as células podem excretar produtos metabólicos tais como  $H_2S$  ou  $H_2O_2$  que podem precipitar os metais como sulfetos ou óxidos (Veneu, 2010). No caso da precipitação, a adsorção de metal pode ocorrer tanto na solução quanto na superfície celular (Javanbakht *et al.*, 2014).

### **3.4.2. Fatores que afetam a bioissorção**

A quantidade particular das ligações metálicas depende não apenas do bioissorvente, mas também do tipo de íon metálico, sua concentração, bem como outros fatores físico-químicos, como a temperatura da solução, o pH, a força iônica e as interferências de íons por outros metais presentes (Naja e Volesky, 2011).

#### **3.4.2.1. Efeitos do pH**

No fenômeno de bioissorção, o valor do pH afeta dois aspectos: a especiação dos íons metálicos e a carga total do bioissorvente, uma vez que os prótons podem ser adsorvidos ou liberados. A acidez do meio afeta a capacidade de competição de íons de hidrogênio com íons metálicos nos sítios ativos da superfície do bioissorvente (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

De acordo com Feng *et al.* (2011) a menor bioadsorção em pH baixo deve-se ao fato da alta concentração e alta mobilidade dos íons  $H^+$ , os íons de hidrogênio são preferencialmente adsorvidos ao invés dos íons metálicos. Em valores de pH mais elevados, o menor número de  $H^+$  e um maior número de ligantes com cargas negativas resulta em maior captação de íons metálicos.

Em relação ao papel do pH na relação da superfície do bioadsorvente, os diferentes grupos funcionais presentes na estrutura devem ser discutidos. Como mencionado anteriormente, os principais grupos funcionais geralmente encontrados na superfície dos bioadsorventes incluem grupos carboxila, sulfidril, hidroxila e amino. A desprotonação desses grupos ocorre quando o pH da solução é aumentado. Nestes valores de pH mais elevados o bioadsorvente adquire uma carga superficial negativa a qual atrai as espécies metálicas carregadas positivamente. (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

Com menores valores de pH os grupos funcionais são protonados resultando em uma superfície carregada positivamente, sendo assim, a repulsão eletrostática irá ocorrer entre os íons metálicos catiônicos e a superfície dos bioadsorventes. O acúmulo de  $H^+$ /  $H_3O^+$  presentes na solução aquosa também pode competir com os íons metálicos catiônicos pelos sítios ativos disponíveis, o que resulta em uma menor adsorção (Zhang *et al.*, 2016).

Outro aspecto que deve ser considerado é a especiação do metal em solução, que também depende do pH (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

#### **3.4.2.2.**

##### **Efeito da temperatura**

A temperatura é percebida como um parâmetro importante para a adsorção de íons. A temperatura da solução pode afetar as interfaces sólido/líquido, a propriedade de injeção de adsorventes e a mobilidade de íons metálicos (Zhang *et al.*, 2016). A biomassa geralmente contém mais de um tipo de sítio de ligação, o efeito da temperatura em cada tipo de sítio pode, assim, contribuir para a captação total dos íons metálicos (Naja e Volesky, 2011).

A bioadsorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. Para prevermos o tipo de adsorção (física ou química) o calor de adsorção terá um papel fundamental, se a variação de entalpia for menor que zero ( $\Delta H^0 < 0$ ) a adsorção é exotérmica e desenvolve-se melhor a temperaturas menores, quando  $\Delta H^0 > 0$  a reação é endotérmica sendo favorecida com a elevação da temperatura. O incremento da temperatura em

alguns experimentos, se justificam pelo fato do aumento da taxa de difusão dos íons metálicos através da camada limite externa para dentro dos poros do bioissorvente (Veneu, 2010).

Segundo Naja e Volesky (2011) para aplicações práticas da bioissorção, pode-se esperar uma faixa de temperatura razoavelmente estreita. Nessa faixa, o efeito da temperatura é pequeno em comparação com outros fatores de influência.

### **3.4.2.3.**

#### **Efeito da concentração de bioissorvente**

A biomassa fornece sítios ativos para a bioissorção dos íons metálicos e, portanto, sua concentração afeta fortemente. A quantidade de bioissorvente é um parâmetro importante, que determina o potencial do bioissorvente (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

Um aumento da dose dos adsorventes pode implicar nos números de sítios ativos disponíveis, levando ao aumento da remoção. No entanto, quando quase todos os íons metálicos presentes na solução forem adsorvidos, o número de sítios ativos desocupados aumenta, o que resulta em uma diminuição da capacidade de adsorção dos adsorventes (Zhang *et al.*, 2016). Para uma concentração inicial de metal fixo, aumentando a dose de adsorvente proporciona uma maior área de superfície e disponibilidade de mais sítios ativos, levando ao aumento da captação de íons metálicos. A capacidade de adsorção é reduzida quando a dosagem de bioissorvente é aumentada como o resultado da menor proporção de íons metálicos por sítios ativos, no entanto, com uma dosagem mais elevada, os íons adsorvidos são mais elevados devido à disponibilidade de mais locais de ligação vazios em comparação com uma dosagem mais baixa que tem menos locais de ligação para adsorver a mesma quantidade de íons metálicos na solução de adsorvente (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

Em aplicações reais, a dose de bioissorvente mais favorável deve ser definida como a menor quantidade que proporciona um nível razoável de eficiência de remoção e, adicionalmente, se ajusta às regulamentações ambientais para descartar os íons metálicos no ambiente (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

O tamanho de partícula do bioissorvente também desempenha um papel vital na bioissorção. Partículas de menor dimensão têm uma maior área de

superfície, que por sua vez, favorece a bioissorção e resulta em um menor tempo de equilíbrio (Vijayaraghavan e Yun, 2008).

#### **3.4.2.4.**

##### **Efeito da concentração inicial de íons metálicos**

A concentração inicial de íons metálicos na solução desempenha um papel fundamental como força motriz para superar a resistência de transferência de massa entre as fases aquosa e sólida (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

A bioissorção pode ser aplicada em uma ampla faixa de concentração metálica. Com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de bioissorção (mg de metal/g de biomassa) aumenta e a eficiência de bioissorção diminui (Sandau *et al.*, 1996).

A eficiência de remoção dos íons pelo bioissorvente aumenta inicialmente com o aumento da concentração inicial de íons. Em concentrações menores de íons na solução, os íons interagem mais facilmente com os sítios ativos enquanto em concentrações mais elevadas, menos íons são adsorvidos da solução devido à saturação dos locais de ligação (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

#### **3.4.2.5.**

##### **Efeito do tempo de equilíbrio**

Em experimentos de bioissorção em batelada, a determinação do tempo de equilíbrio necessário para obter a maior remoção de íons metálicos é um dos principais fatores avaliados (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014). Basicamente, a taxa de remoção de íons é rápida, mas diminui gradualmente com o tempo até atingir o equilíbrio. A adsorção de metal na superfície do bioissorvente será rápida inicialmente, diminuindo a velocidade quando a competição pela diminuição da disponibilidade de sítios ativos se intensificar pelos íons metálicos que permanecem em solução (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

Segundo Godlewska-Zylkiewicz (2006) dados de literatura afirmam que o tempo de equilíbrio entre a faixa de sorção e a dessorção acontece no tempo de contato na faixa de 10 a 40 min. Porém em muitos sistemas de bioissorção, a maior porcentagem do acúmulo de metal na biomassa ocorre entre o intervalo de 5 a 15 min. (Veneu, 2010; Modak & Natarajan, 1995; Ozer *et al.*, 1999).



Segundo Zhang *et al.* (2016) em aplicações práticas o tempo de contato reflete diretamente na eficiência econômica do processo, que está relacionado à cinética de adsorção.

### 3.5. *Rhodococcus*

*Rhodococcus* é derivado das palavras gregas *rhodon* "rosa" e *coccus* "grãos", o gênero foi proposto pela primeira vez por Zopf em 1891 (Alvarez, 2010). *Rhodococcus* são actinobactérias aeróbias, Gram-positivas, apresentam ciclo de vida alternante entre cocos e bastonetes, algumas vezes mostrando projeções filamentosas (Finnerty, 1992). O gênero *Rhodococcus* pertence ao táxon supragenético *Mycolata*, o qual inclui outros gêneros como *Corynebacterium*, *Mycobacterium* e *Nocardia*. Membros deste táxon exibem uma complexidade pouco comum na composição e organização de seu envelope celular, quando comparada com outras bactérias Gram-positivas (Pacheco, 2008; Sutcliffe, 1998). A Figura 1 mostra os componentes da parede celular da *Rhodococcus*, observa-se a presença de ácidos micólicos e dimicolatos na camada externa.

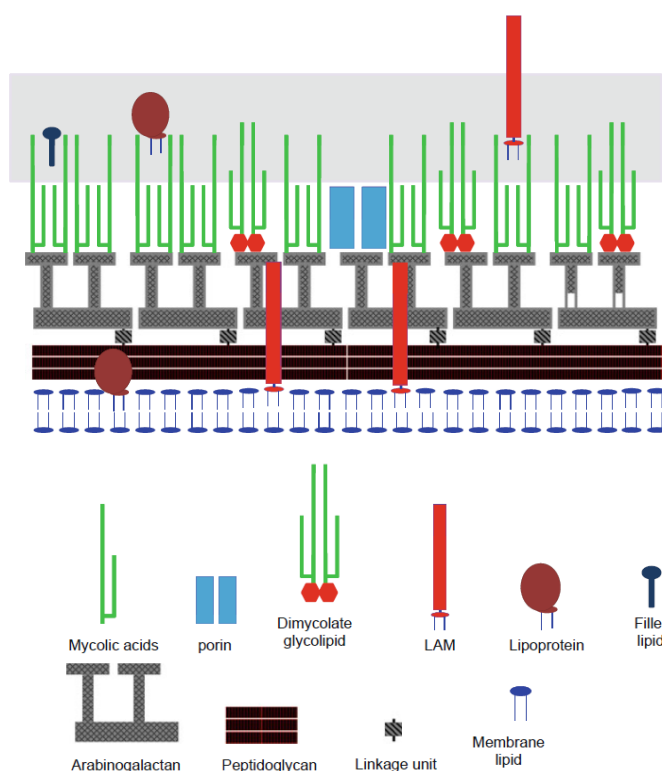


Figura 1- Organização da parede celular da *Rhodococcus* (Minnikin 1991).

As Bactérias do gênero *Rhodococcus* são capazes de atuar em vários compostos recalcitrantes e possuem uma alta capacidade de transformar ou biodegradar compostos hidrofóbicos como parafinas, hidrocarbonetos aromáticos, policíclicos, bifenilas poliaromáticos policlorados, esteróides e lignina (Bicca *et al.*, 1999; Carvalho e Fonseca, 2005). Essa capacidade de degradação de compostos hidrofóbicos está associada à produção de agentes surfactantes que poderiam auxiliar na assimilação de substratos hidrofóbicos modificando a hidrofobicidade na superfície celular (Whyte *et al.*, 1999). São amplamente distribuídas no ambiente e habitam diversos nichos ecológicos, tais como, ambientes marinhos, em solos Alpinos, no Ártico, na Antártica, em águas subterrâneas, excretas de animais, intestinos de insetos e em plantas (Bell *et al.*, 1998; Whyte *et al.*, 2002; Carvalho e Fonseca, 2005; Ciapina, 2008).

### 3.5.1.

#### ***Rhodococcus erythropolis***

*R. erythropolis* são microrganismos não patogênicos, vastamente encontrados na natureza e tem sido amplamente utilizado para a bioremediação de águas e solos contaminados por petróleo (Yang *et al.*, 2013). Na Figura 2, pode-se observar as características morfológicas da *R. erythropolis*.

As células *R. erythropolis* contêm um grande conjunto de enzimas que permitem a realização de um número enorme de bioconversões e degradações; como oxidações, desidrogenações, epoxidações, hidrólises, hidroxilações, desalogenações e dessulfurizações. Assim, justifica-se a aplicação prospectiva desta bactéria na biotecnologia (Carvalho, 2012).

*R. erythropolis* podem produzir biofloculante com uma atividade eficiente na floculação de uma ampla gama de sólidos de suspensão. O floculante consiste em conjuntos de polipeptídios e lipídios, especialmente glicolípidos contendo ácidos micólicos. Esses materiais podem ajudar a remover os sólidos suspensos no tratamento de águas ou efluentes (Bell *et al.*, 1998).



Figura 2 - Micrografia eletrônica da *R. Erythropolis*. (Yang *et al.*, 2013).

Baltazar (2017), realizou estudos com *R. Erythropolis* isoladas de ambientes contaminados para ensaios de bioissorção de cobre, obtendo a captação máxima do metal de 121,95 mg/g. No momento, existem pouquíssimos relatos da *R. erythropolis* utilizada como bioissorvente. No entanto, existem alguns relatos de bioissorção com bactérias do gênero *Rhodococcus*.

Lusa *et al.* (2016) estudaram a remoção de iodeto usando *Rhodococcus sp* como bioissorvente, onde a adsorção do iodeto foi afetada pelo meio de cultura utilizado. A adsorção máxima foi encontrada utilizando meio de cultura com extrato de levedura (1%), com valores máximos de 200 L/kg.

A bioissorção de chumbo<sup>2+</sup>, cromo<sup>3+</sup> e cobre<sup>2+</sup> por *Rhodococcus opacus* foi estudada por Bueno *et al.* (2007) neste estudo comprovou-se que a capacidade máxima de remoção foi de 94,3 mg/g, 32,2 mg/g e 72,9 mg/g para chumbo, cobre e cromo, respectivamente.

Dobrowolski *et al.* (2017) fizeram um estudo comparativo da capacidade bioissoritiva entre a *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus rhodochrous* na captação de cádmio<sup>2+</sup>, chumbo<sup>2+</sup>, níquel<sup>2+</sup>, cobalto<sup>2+</sup> e cromo (VI). Onde a *Rhodococcus opacus* apresentou uma capacidade bioissoritiva de 165 mg/g, 330 mg/g, 80 mg/g, 100 mg/g e 62 mg/g para Cd, Pb, Ni, Co e Cr, respectivamente. Enquanto que, a bactéria *Rhodococcus rhodochrous* apresentou valores de capacidade bioissoritiva de 170 mg/g, 220 mg/g, 100 mg/g, 50 mg/g e 82 mg/g para Cd, Pb, Ni, Co, e Cr, respectivamente.

Devido a parede celular possuir diversos componentes, tais como: polissacarídeos, ácidos micólicos e lipídeos; que conferem um caráter anfótero à

superfície celular, semelhante aos surfactantes comerciais (Mesquita *et al.*, 2003). Esta característica torna esta espécie microbiana um potencial agente de sorção, além de conferir propriedades de coletor em sistemas de flotação (Bueno, 2007).

### 3.6.

#### Banana (*Musa spp.*)

A bananeira (*Musa spp.*) é uma frutífera não-lenhosa constituída por um conjunto rígido de camadas sucessivas de folhas sobrepostas, o rizoma é do tipo subterrâneo e os frutos se desenvolvem a partir do pseudocaule (Carmo, 2015). A bananeira (Família das Musáceas) é uma planta monocotiledônea, da ordem *Scitamineae*, que se inclui a família *Musaceae*, subfamília *Musoidae* e gênero *Musa* (Angelis, 2009). Segundo Cruz (1995) *Musa* é a mais importante do gênero, pois possui os frutos comestíveis e de interesse tecnológico.

Segundo Razera (2016) as fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule; folhas, do fruto; do tronco e outros. Sendo assim, elas diferem consideravelmente uma das outras, mas possuem em comum o fato de serem constituídas basicamente por três componentes: celulose, lignina e hemicelulose como mostrado de forma esquemática na Figura 3.

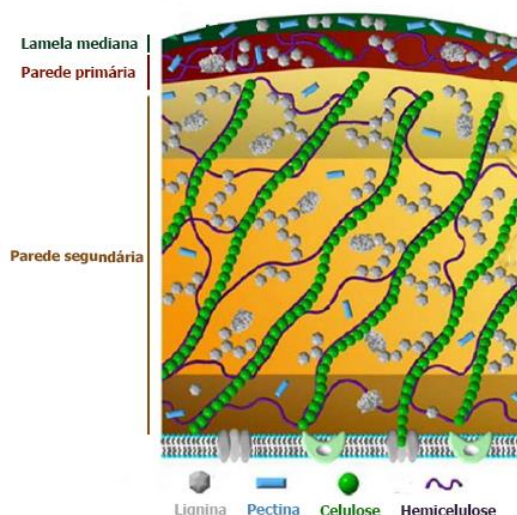


Figura 3 - Organização da parede celular vegetal (Adaptado - Cheng *et al.*, 2015).

A biomassa vegetal tem como principais componentes celulose, hemicelulose e lignina. Em resíduos agrícolas, resíduos de madeiras e

plantações os valores percentuais desses componentes (em base de massa seca) variam de 30 a 50% para a celulose, 20 a 30% para a hemicelulose e 20 a 25% para a lignina (Schulz, 2010). Contudo a Tabela 3 mostra valores menores na composição da casca da banana madura.

Tabela 3 – Composição percentual da casca de banana madura

Composição	Percentual (%)	Fonte
Umidade	83,5	Mohapatra <i>et al.</i> (2010).
Celulose*	7,5	Emaga <i>et al.</i> (2008)
Hemicelulose*	8,4	
Lignina*	7,0	

\* Massa seca

A celulose, a hemicelulose e a lignina conferem estruturas fibrosas aos vegetais. Elas são avaliadas em diversos estudos por apresentarem grupos funcionais com propriedades para atuarem nos mecanismos presentes na bioadsorção. A Figura 4 apresenta as características morfológicas da casca de banana.

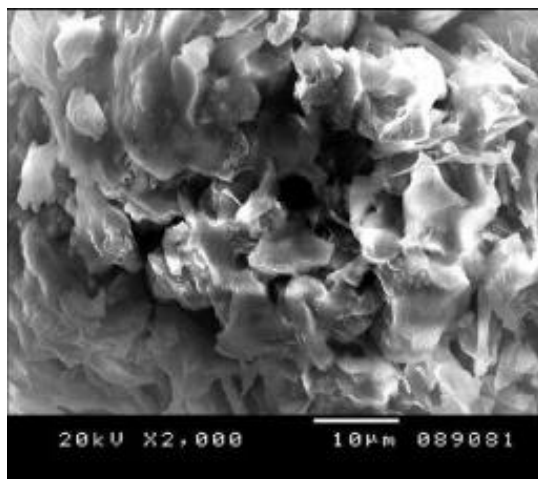


Figura 4 - Micrografia eletrônica da casca de banana madura. (El-din *et al.*, 2017).

Oyewo *et al.* (2012) fizeram um estudo comparativo da capacidade bioadsorptiva da casca de banana em 45 °C na remoção de urânio e tório em um efluente sintético e um efluente real de mineração. No efluente sintético a capacidade máxima de captação para U e Th foram 27 mg/g e 45,5 mg/g, respectivamente. Para o efluente real da mina a capacidade máxima foi de 34,13 mg/g para U e 10,1 mg/g para Th.

Ali (2017) estudou a remoção de  $Mn^{2+}$  usando casca de banana modificada quimicamente como bioissorvente. Em outro estudo Ali *et al.* (2016) demonstraram a eficiência da casca de banana modificada para remoção de Cr (VI) chegando a valores máximos de captação de 6,17 mg/g.

A remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  por casca de banana foi estudada por Anwar *et al.* (2010). Foram encontrados valores máximos de capacidade de captação para  $Pb^{2+}$  de 2.18 mg/g e 5,71 mg/g para  $Cd^{2+}$ .

### 3.7.

#### Modificação química da superfície

O tratamento químico de adsorventes vem sendo estudado há décadas para melhorar a capacidade adsorviva de materiais. Em geral, adsorventes lignocelulósicos podem ser modificados por vários métodos para aumentar sua capacidade de adsorção, pela inclusão ou modificação de grupos funcionais, sendo os grupos carboxílicos e os fenólicos os principais (Ribeiro, 2012). A alteração dos grupos funcionais na superfície, ou a introdução de grupos químicos nas mesmas é denominada funcionalização (Leitão, 2013).

A ativação química é um método, no qual são utilizados agentes químicos para a modificação da superfície. Existem diferentes agentes de ativação química que podem ser utilizados nesse processo. Tais como soluções alcalinas (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio), soluções ácidas (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido cítrico), compostos orgânicos (etilenodiamina, Formaldeído, epícloridrina, metanol), agente oxidante (peróxido de hidrogênio) e corantes etc. A ativação química pode remover lignina, hemicelulose e reduzir a cristalinidade da celulose. Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade da biomassa por meio de desidratação e degradação (Abreu, 2013; Wan Ngah e Hanafiah, 2008).

Segundo Hokkanen *et al.* (2016) o tratamento alcalino induz mudanças na superfície do bioissorvente aumentando assim sua área superficial, volume médio de poro e diâmetro dos poros. O hidróxido de sódio é também utilizado para conversão de um grupo éster em carboxila e álcool.

O tratamento alcalino também ativa a celulose provocando o seu inchamento, o que aumenta a superfície interna e diminui a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose (Galbe e Zacchi, 2007). Esses processos físicos diminuem as forças intermoleculares por solvatação, tornando as moléculas mais reativas. A razão da reatividade é o rompimento das ligações de

hidrogênio entre as cadeias de celulose, tornando a molécula intumescida permitindo que o reagente químico propague-se com mais facilidade (D'Almeida, 1988).

O tratamento alcalino baseia-se na saponificação intermolecular das ligações de ésteres formando novos grupos carboxila (Min et al., 2004). Essas ligações compreendem cerca de 50 a 70% da estrutura de lignina, onde NaOH dissolvido reagem com essas ligações (Gupta e Lee 2010). A interrupção das ligações de ésteres entre a lignina e os carboidratos por meio do tratamento com NaOH causa a solubilização da lignina (Galbe e Zacchi 2007; Hendriks e Zeeman 2009). Como consequência da remoção da lignina teremos o aumento da porosidade do material lignocelulósico (Tarkow e Feist, 1969). A celulose e a maioria da hemicelulose permanecem na fase sólida (Jorgensen et al., 2007).

A seguir são apresentados alguns trabalhos que estudaram a utilização de soluções de NaOH na hidrolização do éster em grupo carboxila para modificação da superfície e na deslignização.

Tiemann et al. (1999) estudou o efeito da modificação química utilizando NaOH como agente modificador no bioissorvente a partir de alfafa na captação de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Os autores analisaram o efeito da inibição do grupo carboxila por metanol, comprovando a redução de captação de 100% para  $\text{Cr}^{3+}$  e de 91 % para  $\text{Ni}^{2+}$ . Posteriormente, analisaram o efeito da hidrolização do éster em grupos carboxila, constatando que a captação foi melhorada para o bioissorvente hidrolisado, obtendo incrementos de 29% para  $\text{Ni}^{2+}$  e 111% para  $\text{Cr}^{3+}$ , quando comparados com o bioissorvente não hidrolisado. Estes resultados sugerem que o aumento da remoção dos metais ( $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) é devido ao grupo de carboxila formado durante o processo de modificação química.

Zafar et al. (2015) avaliaram o efeito dos tratamentos químicos no farelo de arroz para a remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução aquosa. Os reagentes químicos utilizados nas soluções para os tratamentos foram bases inorgânicas (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio), ácidos inorgânicos (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico), solventes orgânicos (formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol, Anidrido acético) e sais inorgânicos (carbonato de sódio, Bicarbonato de sódio). A biomassa foi tratada com soluções de cada reagente químico a uma concentração de 0,5 mol/L durante 24 h. O tratamento que apresentou o melhor resultado de modificação foi utilizando solução de NaOH. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos resultados foi o modelo de Langmuir, apresentando valor de captação máxima de 245,4 mg/g para a

biomassa sem tratamento e 408,4 mg/g para biomassa tratada com solução de NaOH.

Gray (2013) avaliou a remoção de lignina de quatro diferentes biomassas farinha de milho, palha de trigo, *Panicum virgatum* e *Miscanthus sinensis* pelo método de deslignização alcalina. Dez gramas de cada biomassa foram imersos em solução de 20 mL de NaOH 5 mol/L e 30 mL de água deionizada, por um período de 24 horas, sob agitação de 90 RPM em temperatura ambiente (25 °C). Para as quatro matérias-primas, as quantidades de lignina foram significativamente reduzidas pelo tratamento. As frações de lignina reduziram aproximadamente cerca de 19% para 9% na farinha de milho, de 23% para 15% na palha de trigo, 23% para 18% na *Panicum virgatum* e 26% para 21% para *Miscanthus sinensis*.

Subhedar e Gogate (2014) utilizaram jornal como biomassa lignocelulósica para experimentos de deslignização. A biomassa apresentava uma composição de 41,02% de celulose, 24,85% de hemicelulose e 23,07% de lignina. Foi constatado que a condição mais favorável, apresentou uma concentração de NaOH 1,75 N, temperatura de 80 °C e tempo de tratamento de 6h. Nessas condições houve uma deslignização de cerca de 40,0%.

Soares e Gouveia (2013) estudaram a remoção de lignina do bagaço de cana para produção de etanol. A biomassa sofreu pré-tratamento com explosão de vapor a 200 ° C durante 7 min. Após o pré-tratado a biomassa foi deslignificada a 100 ° C durante 30 min em duas condições de concentração de NaOH, 0,5% e 1% p/v. A biomassa sem tratamento apresentava 25% de lignina e, após a deslignificação alcalina, foram obtidas biomassas com 6% (NaOH 1%) e 12% (NaOH 0,5%) de lignina.

Carvalho et al. (2016) estudaram o tratamento alcalino em diferentes concentrações (5%, 10% e 15% de NaOH p/p, em base seca) na biomassa de eucalipto, bagaço e palha da cana-de-açúcar. Os tratamentos foram realizados em um reator Regmed, em temperatura máxima de 175 ° C, tempo até atingir a temperatura máxima foi de 90 min, e tempo na temperatura máxima foi de 15 min. Para a biomassa de eucalipto, a remoção de lignina foi de 11%, 30% e 51% para as concentrações de NaOH de 5%, 10% e 15%, respectivamente. Para o bagaço, a remoção de lignina foi de 22%, 74% e 90% e para a palha, esses valores atingiram 60%, 94% e 99% para o tratamento alcalino com NaOH a 5%, 10% e 15%, respectivamente.



### 3.8. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida e a concentração destes nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (Bueno, 2007). A capacidade de captação do metal pode ser quantificada experimentalmente através das isotermas de adsorção em condições de equilíbrio através da variação da concentração inicial da espécie metálica estudada à temperatura constante. É uma exigência básica que estes processos sejam realizados a temperatura constante (Zouboulis *et al.*, 2004; Martins, *et al.*, 2004; Veneu, 2010).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas, as quais permitem avaliar a capacidade de adsorção e a força com a qual os metais se ligam a um determinado adsorvente. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado sorbato adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (Ferreira *et al.*, 2007).

Os processos de adsorção foram observados primeiramente em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás. De acordo com a quantidade de adsorbato presente no gás, há uma quantidade definida de adsorbato presente na fase adsorvida ao atingir o equilíbrio. Essas relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante. Para gases, a concentração é dada em porcentagem molar como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa (Bueno, 2007).

A principal variável obtida da construção das isotermas corresponde à captação, a qual expressa a quantidade de metal adsorvido por massa unitária de biomassa. Esta variável é governada por uma série de propriedades, tais como a distribuição de tamanho do poro e da partícula, a área de superfície específica, a capacidade de troca do cátion, o pH, os grupos funcionais da superfície, e igualmente a temperatura (Febrianto, 2009). A variável é calculada mediante a seguinte equação:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

Onde:

$q$  é a capacidade de captação de metal (mg de metal/g de biossorvente);

$C_0$  é a concentração inicial do metal (mg de metal/L de solvente);

$C_e$  é a concentração do metal no equilíbrio (mg de metal/L de solvente);

$V$  é a volume da solução contendo o metal (L);

$M$  é a massa do biossorvente (g)

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 5. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, as linhas que apresentam uma curvatura descendente são referidas como favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, e outras isotermas com uma curvatura ascendente são referidas com desfavoráveis.

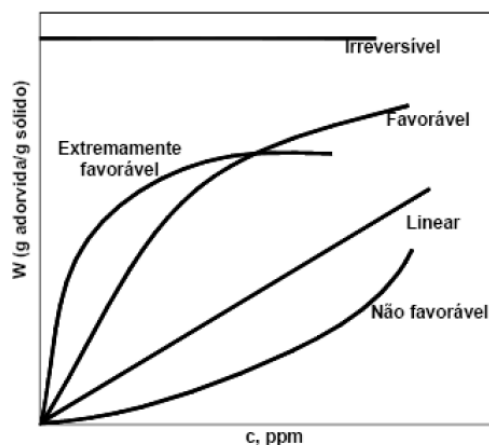


Figura 5 - Classificação das isotermas segundo a curvatura (Dornellas *et al.*, 2000).

Diversas isotermas de adsorção originalmente são usadas para a adsorção da fase gasosa e, também, são adotadas para correlacionar equilíbrios da adsorção na biossorção de metais pesados. Algumas são bem conhecidas como a equação de Langmuir, Freundlich, Redlich-Paterson e Sips. As mais amplamente utilizadas entre elas são as equações de Langmuir e de Freundlich (Febrianto *et al.*, 2009).

### 3.8.1.

#### Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto em 1916, originalmente derivado da adsorção de gás em carvão ativado. Mas este modelo pode ser empregado para

descrever a sorção de solutos em soluções aquosas (Ho *et al.*, 2004). O modelo de Langmuir assume que:

- O sistema esteja em condição ideal;
- Que a adsorção seja em monocamada, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- Não acontece interação entre as espécies adsorvidas.

A isoterma de Langmuir (1918) considera a adsorção como um fenômeno químico. A equação de Langmuir pode ser escrita conforme a Equação 2.

$$q = \frac{q_{\max} K_{\text{ad}} C_e}{1 + K_{\text{ad}} C_e} \quad (2)$$

Onde:

$q$  é a quantidade de metal adsorvido no bioissorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_{\max}$  é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

$K_{\text{ad}}$  é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg);

$C_e$  é a concentração do íon em solução em equilíbrio (mg/L).

Por conseguinte, se considerarmos a reação de adsorção expressa como seguinte reação química:



Onde:

B Indica os sítios livres presentes no bioissorvente;

M Indica os íons metálicos;

BM Indica a ligação dos íons metálicos com o bioissorvente.

A constante de equilíbrio de adsorção é obtida mediante a Equação 4.

$$K_{ad} = \frac{[BM]}{[M][B]} \quad (4)$$

Segundo a lei de conservação de massa, para B, a capacidade total de ligação  $q_{max}$  será expressa pela Equação 5:

$$q_{max} = [BM] + [B] \quad (5)$$

Combinando as Equações 4 e 5, obtemos a Equação 6.

$$[BM] = \frac{q_{max} K_{ad} [M]}{1 + K_{ad} [M]} \quad (6)$$

Onde,  $[BM]$  representa a quantidade de metal adsorvido no biossorvente ( $q$ ) e  $[M]$  representa a concentração do metal em solução, em equilíbrio. Assim obtemos a Equação 6, sendo uma das formas convencionais da equação de Langmuir.

Os valores de  $K_{ad}$  e  $q_{max}$  podem ser determinados graficamente reorganizando a Equação 6 como demonstra a Equação 7 na forma:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max} K_{ad}} \quad (7)$$

A inclinação da representação gráfica de  $C_e/q$  contra  $C_e$  é igual a  $1/q_{max}$  e a interseção com o eixo  $C_e/q$  é igual a  $1/(q_{max} K_{ad})$ , essa representação é uma função linear. Sendo assim, podemos calcular  $q_{max}$  (considerando a cobertura como uma monocamada) através do coeficiente angular da reta, a partir deste valor podemos calcular o valor da constante de adsorção  $K_{ad}$ , através do coeficiente linear. (Wang e Qin, 2005; Dornellas, 2000; Gomes, Veneu, 2010).

A constante de Langmuir  $K_{ad} = 1/k$ ; representa o inverso da afinidade, também é relacionada com a energia de adsorção através da equação de

Arrhenius. Quanto maior “ $K_{ad}$ ” e menor “ $k$ ”, maior a afinidade do bioissorvente pelo metal. Então  $q_{max}$  será interpretado como o número total de sítios de ligação que estão disponíveis para a bioissorção e “ $q$ ” é o número de sítios de ligação que são de fato ocupados pelo adsorbato na concentração  $C_e$  (Veneu, 2010; Cayllahua, 2008).

### 3.8.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica e está entre as isotermas mais amplamente utilizadas para a descrição do equilíbrio da adsorção (Cardoso, 2010). Freundlich (1907) propôs a equação para adsorção de gases em superfícies sólidas e atualmente usada para descrever as características em soluções aquosas. Este modelo considera a captação em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, assim podendo ser utilizados em sistemas não ideais. Este modelo é representado pela Equação 8.

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Onde:

$q$  é a quantidade de metal adsorvido no bioissorvente no equilíbrio (mg/g);

$K_f$  é a constante que indica a capacidade de adsorção (L/mg);

$C_e$  é a concentração do íon em solução em equilíbrio (mg/L);

$n$  é a constante que indica a intensidade de adsorção.

A Equação 8 é frequentemente utilizada na forma logarítmica linearizada, conforme apresentada na Equação 9:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

A representação gráfica de  $\log q$  contra  $\log C_e$  onde a inclinação é igual a  $1/n$  e a interseção com o eixo  $\log q$  é igual a  $\log K_f$ , essa representação é uma

função linear. Sendo assim, podemos calcular  $n$  através do coeficiente angular da reta e através do coeficiente linear podemos calcular o valor de  $K_f$ . No geral, a adsorção tende a ser favorável quando a constante  $n$  estiver entre valores de 1 e 10. Valores maiores de  $n$  (valores menores de  $1/n$ ) implicam em uma interação mais forte entre bioissorvente e os íons metálicos, quando  $1/n$  é igual a 1, indica que a adsorção é linear, o que conduz as energias de adsorção idênticas para todos os sítios de adsorção (Delle Site, 2001).

### 3.9. Cinética de bioissorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção. No entanto, também se faz útil estudar o tipo de mecanismo envolvido no processo de adsorção. Com o intuito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas, modelos cinéticos têm sido utilizados para testar os dados experimentais (Ho e MacKay, 1999; Azizian, 2004; Andia, 2009).

Assim é de interesse reconhecer a cinética de adsorção e determinar seus coeficientes fenomenológicos, caracterizando o transporte do adsorbato nos bioissorventes (Ho e Mackay, 2000).

Segundo Veneu (2010) a cinética da adsorção é expressa como a taxa de remoção do soluto que controla o tempo de residência do sorbato na interface sólido-líquido. A velocidade de remoção de um soluto "A" ( $-r_A$ ), pode ser escrita como o produto de uma constante de velocidade de reação ( $k$ ), e uma função das concentrações (atividades) das espécies envolvidas na reação. A equação algébrica que relaciona  $-r_A$  com as concentrações das espécies é chamada expressão cinética ou lei de velocidade:

$$-r_A = K(T) f_n(C_A, C_B \dots) \quad (10)$$

Calcular os parâmetros cinéticos pode ser de grande valor prático e tecnológico referente ao tempo e quantidade de metal adsorvido nos experimentos. Além disso, é necessário conhecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade de um adsorvente (Andia, 2009).

Os modelos cinéticos de sorção, também inclui os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, os quais são os mais preferidos para estudar a cinética de bioadsorção de espécies metálicas e para quantificar a extensão ligada a cinética de bioadsorção (Febrianto *et al.*, 2009).

### 3.9.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren foi umas das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção do sólido. Podendo ser representada na Equação 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_t$  é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no tempo “t” (mg/g);

$k_1$  é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>).

Integrando a equação (10) de  $t=0$  até  $t=t$  e  $q_t=0$  até  $q_t = q_t$ , obtemos a Equação 11.

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -K_1 t \quad (11)$$

A Equação 11 é apresentada de forma linearizada na Equação 12.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (12)$$

Aplicando-se o logaritmo decimal, a equação é descrita pela Equação 13

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10}(q_e) - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (13)$$

De acordo com Figueredo (2013), a constante  $k_1$  pode ser estimada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log(q_e - q)$  contra  $t$ . Comparada à Equação 17, onde o coeficiente angular corresponde  $-k_1/2,303$  da equação linear de pseudo-primeira ordem. O valor do  $q_e$  adquirido através do coeficiente linear, deve ser comparado com o valor experimental. Caso haja discrepância nos valores, a reação não pode ser classificada como de primeira-ordem embora o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) seja elevado (Cardoso, 2010).

### 3.9.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida, porém relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (Andia, 2009). A Equação 14 demonstra o modelo de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_t$  é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no tempo “t” (mg/g);

$k_2$  é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Equação 14 de  $t=0$  até  $t=t$  e  $q_t=0$  até  $q_t = q_t$ , obtemos a Equação 15.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (15)$$



A Equação 15 é apresentada de forma linearizada na Equação 16.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem for aplicável, um gráfico ( $t/q_t$ ) contra  $t$ , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ( $1/k_2 q_e^2$ ) e coeficiente angular ( $1/q_e$ ) (Andia, 2009).

### 3.10.

#### Dupla camada elétrica

Nas interfaces entre a fase dispersa e o meio de dispersão, fenômenos característicos são manifestados na superfície, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica (Veneu, 2010). Devido à elevada constante dielétrica, a água é um bom solvente para os íons. Por tanto, a maioria das superfícies na água são carregadas (Butt, 2003). Diferentes processos podem criar essas cargas: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição dos íons no meio aquoso próximos a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, e íons de mesma carga (co-íons) são repelidos, juntamente com esse fenômeno, a tendência da mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica, constituída por uma superfície carregada e a solução aquosa em que os íons (contra-íons e co-íons) se distribuem, de maneira difusa (Shaw, 1975).

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Essa etapa é necessária para compreender muitas observações experimentais referentes a propriedades eletrocinéticas.

Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas, separadas por um plano (plano Stern), localizado a uma distância da superfície, igual ao raio do contra-íon hidratado como ilustra a Figura 6.

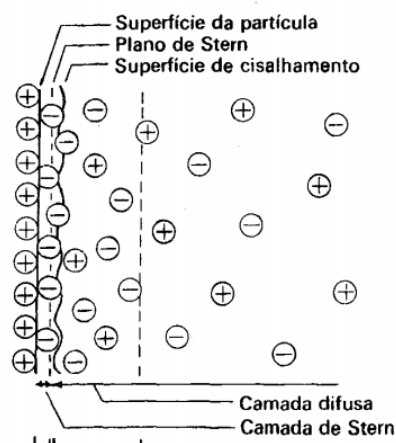


Figura 6 - Dupla camada elétrica segundo a teoria de Stern (Shaw, 1975).

Stern levou ainda em consideração a possibilidade de adsorção específica de íons. Íons adsorvidos especificamente são aqueles ligados à uma superfície por forças eletrostáticas e/ou forças de van der Waals suficientemente fortes para se sobreponem à agitação térmica. Esses íons podem estar desidratados, ao menos na direção da superfície. Os centros de quaisquer íons adsorvidos especificamente se localizam na camada de Stern, ou seja, entre a superfície e o plano de Stern (Shaw, 1975).

Segundo Bockris e Reddy (1970) a contribuição de Grahame ao modelo de Stern, considerando a adsorção específica, consistiu em subdividir a camada de Stern em duas partes, caracterizadas por dois planos. O Plano Interno de Helmholtz (PIH), plano esse localizado no centro dos íons adsorvidos especificamente, e o Plano Externo de Helmholtz (PEH), onde estariam adsorvidos os contra-íons hidratados, coincidindo esse (o PEH) com o plano de Stern.

Na realidade, todos os modelos só podem descrever certos aspectos da dupla camada. A Figura 7 demonstra um modelo mais avançado da dupla camada segundo Stern. Íons adsorvidos especificamente se ligam firmemente a uma curta distância em uma superfície negativamente carregada. Esta distância caracteriza o plano interno de Helmholtz. Em seguida, vem uma camada de contra-íons adsorvidos com sua camada de hidratação. Esta camada específica é chamada de plano externo Helmholtz (Butt, 2003). Por fim, temos a camada difusa, região no qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico (Shaw, 1975).

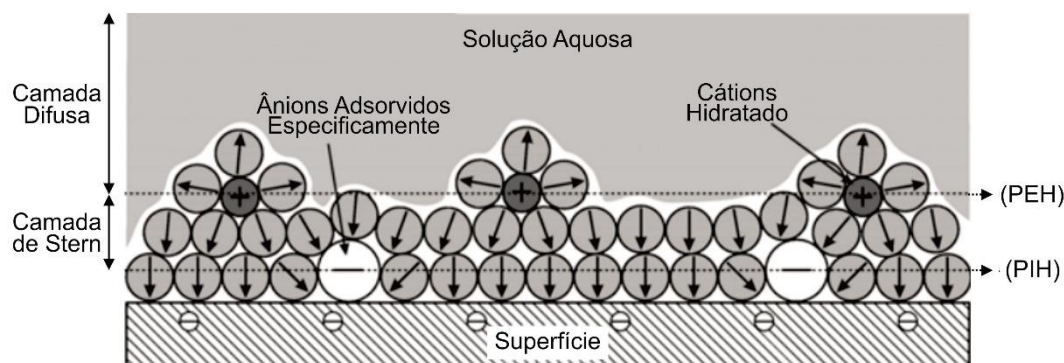


Figura 7 - Modelo da dupla camada de Stern com a contribuição de Grahame (adaptado Butt, 2003).

### 3.10.1. Potencial zeta

Quase todos os materiais tanto macroscópicos quanto particulados adquirem uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido. O potencial zeta é um indicador dessa carga e é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais (Bueno 2010). O único potencial que pode ser medido experimentalmente é o potencial zeta ( $\zeta$ ), isto é, o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico. O plano de Stern é considerado por alguns autores como o plano de cisalhamento onde são efetuadas as determinações eletrocinéticas do potencial zeta (Monte e Peres, 2010). O potencial zeta determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O valor de pH onde se anulam as cargas (valor de potencial zeta igual a zero) é chamado de ponto isoelétrico (PIE sendo logaritmo negativo da atividade da espécie determinadora do potencial correspondente ao potencial zeta nulo) e indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície (Bueno, 2010). O ponto isoelétrico se distingue do ponto de carga zero (PCZ). No ponto de carga zero, a carga da superfície é zero. O potencial zeta refere-se à interface hidrodinâmica (plano de cisalhamento) enquanto a carga superficial é definida para a interface sólido-líquido (Butt, 2003).

Se um líquido se move tangencialmente a uma superfície carregada, então os chamados fenômenos eletrocinéticos aparecem. Os fenômenos eletrocinéticos podem ser divididos em quatro categorias: eletroforese,

eletrosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação. Em todos esses fenômenos, o potencial zeta desempenha um papel crucial (Butt, 2003).

Na medição de potencial zeta a eletroforese tem se apresentado com maior aplicação prática. Onde o movimento de partículas carregadas, mais os materiais ligados à sua superfície, em relação a um líquido estacionário por efeito de um campo elétrico aplicado são descritos. Através dela determina-se a mobilidade eletroforética das partículas no plano de cisalhamento. A mobilidade eletroforética, relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado, é convertida em potencial zeta, a partir da Equação de Smoluchowski (Veneu, 2010; Bueno 2010). A Equação 17 demonstra a determinação do potencial zeta à partir da equação de Smoluchowski.

$$\zeta = \frac{4 \pi \mu v}{\varepsilon} \quad (17)$$

Onde:

$\zeta$  é o potencial zeta (mV);

$\mu$  é a viscosidade do meio de dispersão (P);

$v$  é a mobilidade eletroforética ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{cm}$ );

$\varepsilon$  é a constante dielétrica.

Para a água a 25 °C ( $\varepsilon = 78,4$  e  $\mu = 0,0089$  P), obtém-se a equação:

$$\zeta = 12,83v \quad (18)$$

A afinidade do biossorvente a espécies metálicas depende em grande parte da força iônica da solução aquosa, assim como a variação do pH. Estes fatores determinam a ativação dos grupos funcionais presentes na superfície conduzindo uma maior ou menor aderência (Veneu, 2010).

### 3.11.

#### Flotação no tratamento de efluentes líquidos

Tradicionalmente empregada na tecnologia mineral a flotação é uma operação unitária de separação e/ou concentração de minerais. Onde se faz necessário a modificação das propriedades interfaciais, onde partículas são separadas por tornarem-se hidrofóbicas ou hidrofílicas, por uso de reagentes

específicos. Partículas de carácter hidrofóbicas são aderidas às bolhas de ar então transportadas até o topo, dentro de uma camada de espuma, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na dispersão (Wills, 1997).

As principais diferenças entre a flotação de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de efluentes líquidos são basicamente os mecanismos de geração de bolhas, teor de sólidos e tipo de separação (Luz *et al.*, 2002; Rubio *et al.*, 2007). Onde:

- Porcentagem de sólidos a ser separada no tratamento de efluentes é muito menor, na ordem de 1 - 4% em peso.
- O tipo de separação no tratamento de efluentes, sólido/líquido ou líquido/líquido.
- Método de produção de bolhas de ar (gás), no tratamento de efluentes são empregadas bolhas bem menores que as empregadas para minérios.

No tratamento de efluentes a diferença de densidade entre as fases tende a ser menor, tornando mais difícil e/ou demorado a utilização de processos como: decantação ou centrifugação na separação das fases. Portanto a flotação, processo de concentração de fases de uso já conhecido na área mineiro-metalúrgica, surge como alvo de grande interesse para tratamento de efluentes líquidos (Bueno, 2007).

### **3.11.1. Técnicas de flotação para a remoção de íons**

Dentre as técnicas de flotação comumente usadas para remoção de íons metálicos em efluentes, destacam-se:

#### **Flotação iônica**

Implica na remoção de íons com o uso de surfactantes ou compostos orgânicos para formar unidades insolúveis. Em alguns casos é necessária a adição de um reagente ativador. Embora exista um enorme número de estudos em bancada, também são conhecidos trabalhos em escala piloto com aplicações industriais (Scorzelli, 1999).

#### **Flotação de precipitados**

Baseia-se na formação de precipitados com o uso de reagentes adequados e depois separados por microbolhas ou por bolhas de tamanho

intermediário. De acordo com a natureza do íon, a precipitação pode ser realizada na forma de sais insolúveis ou como hidróxidos no caso dos cátions de metais pesados (Braga, 2002).

### **Flotação de coloides**

Esta técnica é similar a flotação de precipitados, sendo que a formação de coloides envolve a adição de um coagulante para produzir um floco. As espécies iônicas de interesse são adsorvidas na partícula, então um surfactante é adicionado adsorvendo a partícula floculada, tornando-a hidrofóbica. O floco contendo os íons então é removido através da flotação (Torem e Casqueira, 2003).

### **Flotação Sortiva**

A flotação sortiva é uma combinação dos processos de sorção e flotação. Consiste na adsorção dos íons em um sorvente adequado, que age como partícula transportadora e uma posterior separação sólido/líquido e feita por flotação (Schneider *et al.*, 1999). Esta técnica é similar à da flotação de colóides.

## **3.11.2. Técnicas para geração de bolhas**

Diferentes processos de flotação existentes são utilizados para tratamento de efluentes líquidos e são diferenciados pelo mecanismo de geração de bolhas, os principais são: flotação por ar induzido (FAI) e flotação por ar dissolvido (FAD) (Bueno, 2007).

### **3.11.2.1. Flotação por ar induzido (FAI)**

A flotação por ar induzido ou disperso consiste em introduzir ar na solução através de dispositivos capazes de produzir pequenas bolhas como, por exemplo, placas porosas, sistemas de injeção em que o ar sofre a ação cisalhante de impelidores rotativos na saída dos tubos de aplicação, ou em sistemas em que o ar é disperso em água e em seguida injetado na câmara de flotação através de bicos especiais. O regime turbulento, a alta cinética de flotação e a elevada razão gás/líquido são as principais características do processo FAI (Bueno, 2007).

### 3.11.2.2.

#### **Flotação por ar dissolvido (FAD)**

O processo de FAD caracteriza-se pela produção de um elevado número de microbolhas com diâmetro entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ . O ar é dissolvido em água num saturador sob pressão (3 - 6 atm) e quando esta água saturada com gás é injetada a pressão atmosférica, na câmara de flotação, o gás em excesso é liberado sob a forma de microbolhas, as quais aderem à fase em suspensão promovendo a sua flotação. O pequeno tamanho das bolhas produzidas na FAD é sua principal vantagem com respeito aos processos de flotação que utilizam geração mecânica de bolhas (Solari, 1981).

### 3.11.3.

#### **Flotação bioassortiva**

A flotação bioassortiva, de acordo com os dados disponíveis na literatura, é a técnica de flotação associada à bioassorção, utilizada principalmente como método de separação sólido/líquido (Stocia *et al.*, 2015). Uma extensão do processo de "flotação de transportadores", mais antiga, levou ao desenvolvimento do novo processo denominado flotação sortiva, que geralmente é uma técnica capaz de eliminar íons metálicos a partir de soluções aquosas diluídas, usando materiais adsorventes apropriados. A capacidade dos microrganismos em adsorver íons metálicos em soluções aquosas é denominada bioassorção. O uso potencial da capacidade específica dos microrganismos na captação de metais foi revisado extensivamente. A necessidade de métodos de tratamento eficazes e de baixo custo na remoção de metais de soluções aquosas diluídas resultou no desenvolvimento de novas tecnologias de separação, e entre elas, a bioassorção em combinação com a flotação (Zouboulis e Matis, 2008).

No processo de flotação os surfactantes desempenham uma importante função, que consiste em tornar as superfícies hidrofílicas do sorvente (junto com o metal) em hidrofóbicas e formar uma camada de espuma estável para suportar os complexos flotados na superfície da solução. Contudo, algumas células microbianas apresentam elevada hidrofobicidade superficial, sendo consideradas por si só como biosurfactantes (Nitschke e Pastore, 2002).

A literatura recente demonstrou que é possível usar espécies microbianas como reagentes na flotação bioassortiva de íons metálicos (Veneu, 2010; Bueno, 2007; Cayllahua e Torem, 2011; Stocia *et al.*, 2015).

Stocia *et al.* (2015) estudaram a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de solução aquosa por flotação bioassortiva, utilizando *S. cerevisiae* como bioassorvente e o processo de FAD com o método de geração de bolha, a influência de três tipos de coletores, DDA (0,01 mol/L), CPB (0,01 mol/L) e CTAB (0,01 mol/L), também foi estudada. Foi encontrado uma eficiência de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de 97,09% e um tempo ótimo de 10 min de flotação.

Cayllahua e Torem (2011) avaliaram a estirpe *Rhodococcus opacus* como bioassorvente num processo de flotação bioassortiva para remoção de  $\text{Al}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em tubo de Hallimond modificado na temperatura 25 °C. Foi obtida uma remoção de 93% para Al e 90% para Ni após 15 min. As melhores condições de captação foram entorno de pH 5.

Zouboulis e Matis (2008) empregaram a flotação bioassortiva para remoção de zinco, cobre e níquel utilizado *Penicillium chrysogenum* como bioassorvente. A remoção de metais por bioassorção e as recuperações de biomassa por flotação foram encontradas na ordem de 95% utilizando Dodecilamina, diluído em etanol, como surfactante no processo de flotação por ar induzido.

Loukidou *et al.* (2001) examinaram a remoção de  $\text{As}^{5+}$  empregando *Penicillium chrysogenum* como bioassorvente. A flotação por ar disperso foi utilizada como uma etapa subsequente da bioassorção, atingindo 90% de eficiência com o uso de dodecilamina como surfactante. O equilíbrio foi atingido nos 20 minutos de contato.

Na Tabela 4 apresenta resumidamente alguns dos estudos publicados empregando flotação bioassortiva na remoção de íons metálicos.



Tabela 4 - Flotação biossortiva na remoção de íons metálicos

Íons Metálicos	Biossorventes	Referencias
Zn, Cu e Ni	<i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> <i>Streptomyces rimosus</i>	(Matis <i>et al.</i> , 2003)
Cd	<i>Actinomicetos</i> (AK61 e JL322)	(Kefala <i>et al.</i> , 1999)
Zn, Cu e Ni	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	(Zouboulis <i>et al.</i> , 2001)
Pb	<i>Streptomyces pilosus</i>	(Sadowski e Golag, 1991)
As	<i>Penicillium chrysogenum</i>	(Loukidou <i>et al.</i> 2001)
Cd	<i>Streptomyces griseus</i> <i>Streptomyces clavuligerus</i>	(Matis <i>et al.</i> 1994)
Zn, Cu e Ni	<i>Penicillium chrysogenum</i>	(Zouboulis e Matis 2008)
Al e Ni	<i>Rhodococcus opacus</i>	(Cayllahua e Torem 2011)
Cu	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	(Stocia <i>et al.</i> , 2015)
Pb, Cr e Cu	<i>Rhodococcus opacus</i>	(Bueno, 2007)
Zn, Cu e Cd	<i>Streptomyces lunalinharesii</i>	(Veneu, 2010)

## 4

## Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no processo de bio sorção utilizando a *R. erythropolis* e a casca de banana modificada e flotação bio sortiva utilizando a *R. erythropolis* para a remoção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  bem como a metodologia experimental desenvolvida para o estudo em questão. Inicialmente é descrito o procedimento para preparação dos bio sorventes, em seguida são descritas as metodologias empregadas para a obtenção das soluções estoque dos íons metálicos, estudo da modificação da casca de banana, caracterização dos bio sorventes antes e após a interação com os íons metálicos mediante as técnicas de MEV/XEDS, FTIR, Potencial Zeta e TGA. São descritas também as condições operacionais empregadas nos ensaios das variáveis em estudo para o processo de bio sorção. Finalmente é descrita a metodologia experimental desenvolvida para o estudo de flotação bio sortiva empregando a técnica de flotação por ar induzido (FAI).

### 4.1.

#### Obtenção do bio sorvente

##### 4.1.1.

##### Cultivo e preparo da biomassa a partir da *R. erythropolis*

A bactéria *R. erythropolis*, foi fornecida pela Coleção Brasileira de Microrganismos de Ambiente e Indústria – CBMAI – UNICAMP.

Para o cultivo e propagação da bactéria, utilizaram-se placas de Petri e Erlenmeyers esterilizados. Para obter essas condições de esterilização o material de vidro e soluções de meios de cultura foram autoclavados a 1,2 atm de pressão, durante 20 min. O meio de cultura empregado para a propagação das bactérias foi o Tryptic Soy Broth (TSB), a composição do meio de cultura pode ser observada na Tabela 1. Em frascos Erlenmeyer de 500 mL, foram acrescentados aproximadamente 250 mL de meio de cultura e esterilizados. A partir de cultivos em meios sólidos se replicou em meio líquido. Esse processo foi realizado em uma câmara de fluxo laminar para evitar que durante a

manipulação houvesse contaminações. Depois, os frascos são mantidos em shaker durante 60 horas, a uma temperatura de 28°C e 150 RPM, para atingir o crescimento máximo (Oliveira *et al.*, 2017).

Tabela 5 - Composição do meio de cultura TSB

Componente	Sólido (g/L)	Líquido (g/L)
Peptona de caseína-digestão pancreática	17	17
Peptona de farinha de soja	3	3
Cloreto de sódio	5	5
Fosfato de potássio bibásico	2,5	2,5
Glicose	2,5	2,5
Agar	20	-
pH	7,2	7,2

Após o crescimento a cultura foi separada por centrifugação a uma velocidade de 3800 RPM por 8 minutos. O precipitado obtido da centrifugação foi lavado com água deionizada por três vezes, suspenso em solução de NaCl 0,01 mol/L, esterilizado (com a finalidade de evitar a contaminação e tornar as bactérias inativas) e posteriormente mantido sob refrigeração. A determinação da concentração celular foi realizada pelo método de peso seco.

#### 4.1.2.

#### Preparo da biomassa a partir da casca de banana

A banana (*Musa spp.*) foi comprada em mercado localizado no bairro Gávea na cidade do Rio de Janeiro. A casca foi separada da polpa e então lavada com água deionizada para remoção de impurezas, depois as cascas foram cortadas em pequenos pedaços de aproximadamente 1cm e secas em estufa a 60°C por 48 h (Figura 8 (A)). As cascas de banana secas foram trituradas em moinho analítico da Quimis do modelo Q298A21 e peneiradas para manter a granulometria entre 0,075 e 0,25 mm (Figura 8 (B)).

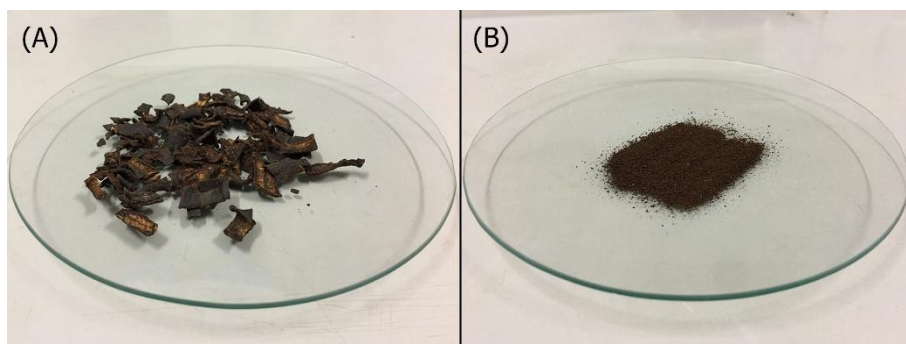


Figura 8- Casca de banana seca: (A) antes da cominuição; (B) após a cominuição

#### 4.2.

##### **Preparo das soluções estoque dos íons de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$**

As soluções foram preparadas com água deionizada a partir dos sais de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Vetec com 97% de pureza e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Proquímios com 98% de pureza. As soluções teste foram preparadas a partir de soluções estoque com concentração de 500 mg/L adicionando os volumes necessários da solução estoque para a obtenção das concentrações iniciais empregadas nos ensaios de biossorção. Com o objetivo de certificar as concentrações das soluções dentro da padronização, foram feitas previamente análises das mesmas em absorção atômica. O pH foi ajustado para os valores desejados com alíquotas de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L.

#### 4.3.

##### **Experimentos de modificação da superfície**

Na modificação da superfície da casca de banana foram feitos ensaios com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da Proquímios com 98% de pureza e NaOH da Proquímios com 97% de pureza. O efeito da modificação da superfície por NaOH foi estudado para conhecer a condição de tempo de contato e concentração adequada para obter maiores captações dos íons metálicos. Para isso foram realizados os ensaios com diferentes concentrações de NaOH, em dois tempos distintos. Para fins de comparações, foi feito um ensaio em meio ácido. Todos os ensaios foram feitos com 2g de biomassa e 300 mL de solução em Erlenmeyer de 500 mL de capacidade a 25 °C e sob 175 RPM de rotação. Na Tabela 6 estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 6- Condições para avaliar a modificação da superfície.

Reagentes	Concentração (mol/L)	Tempo (h)
NaOH	0,1	5
NaOH	0,05	5
NaOH	0,1	3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	5

Após os ensaios de modificação a biomassa foi filtrada e lavada abundantemente com água deionizada até o pH da água de lavagem atingir a neutralidade em pH 7, em seguida a biomassa foi seca em estufa a 60 °C por 24h. As amostras foram armazenadas em dessecador para preservação da mesma.

Afim de avaliar qual a melhor condição do tratamento de modificação da superfície foram feitos ensaios de biossorção com Co<sup>2+</sup>. As condições experimentais empregadas do teste de biossorção para determinar a melhor condição estudada de modificação química foram pH 7, concentração inicial de Co<sup>2+</sup> de 20 mg/L, concentração de biomassa de 0,5 g/L, tempo de contato de 30 min, volume 50 mL, agitação 175 e temperatura de 25 °C.

#### 4.4.

#### **Análise quantitativa da concentração dos metais**

Os valores das concentrações residuais das espécies metálicas Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> obtidas nos experimentos foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica do modelo Analytikjena ContrAA 300 pelo Laboratório de Análise Química, Departamento de Química/PUC-Rio. Na Tabela 7 são apresentadas as condições operacionais utilizadas nos ensaios de determinação dos íons Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>. Todos os ensaios foram feitos em triplicata e o desvio padrão desses valores foram utilizados para calcular as respectivas barras de erros.

Tabela 7- Condições operacionais utilizadas para a determinação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em espectrofotômetro de absorção atômica

<b>Condições Operacionais</b>	
<b>Tempo de Leitura (s)</b>	3
<b>Vazão de ar-acetileno (L/h)</b>	
$\text{Ni}^{2+}$	60
$\text{Co}^{2+}$	70
<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>	
$\text{Ni}^{2+}$	232,6030
$\text{Co}^{2+}$	240,7254

A capacidade de captação e remoção pelos bioissorventes nas correspondentes condições de equilíbrio foram determinadas usando as Equações (19) e (20) respectivamente.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (19)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad (20)$$

Onde:

$q$  é a capacidade de captação de metal (mg de metal/g de bioissorvente);

$R$  é a remoção de íon metálico pela biomassa (%);

$C_0$  é a concentração inicial do metal (mg de metal/L de solvente);

$C_e$  é a concentração do metal no equilíbrio (mg de metal/L de solvente);

$V$  é a volume da solução contendo o metal (L);

$M$  é a massa do bioissorvente (g).

#### 4.5. Caracterização do bioissorvente

Técnicas para caracterizar os bioissorventes como a determinação da carga global da superfície (potencial zeta), espectroscopia no infravermelho mediante transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura

(MEV/XEDS) serão descritas a seguir. Os parâmetros da bioissorção foram fixados para todos os ensaios de caracterização e são apresentados na Tabela 8. Para os ensaios de caracterização, a casca de banana foi modificada por solução de NaOH a 0,05 mol/L por um período de 5h.

Tabela 8 - Parâmetros da bioissorção para os ensaios de caracterização

Parâmetros	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Vol. Solução metal (mL)	50	50
Conc. inicial metal (mg/L)	20	20
Conc. biomassa (g/L)	1	1
Agitação (RPM)	120	120
Temperatura (°C)	25	25
pH	7	7
Tempo (min)	30	30

#### 4.5.1. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida que é aquecida. As curvas de variação de massa em função da temperatura foram estudadas para determinar a composição do bioissorvente. Os ensaios foram realizados com as amostras de casca de banana antes e após a modificação química com a granulometria entre 0,075 e 0,25 mm, na balança termogravimétrica do modelo TGA-51H da Shimadzu. Nos ensaios foi utilizada atmosfera inerte, atmosfera de N<sub>2</sub>, com uma vazão do gás de 20 mL/min, com taxa de aquecimento 50°C por minuto, até a temperatura de 900 °C.

#### 4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para analisar morfologicamente a superfície e qualitativamente a composição da bactéria *R. erythropolis* e a casca de banana modificada antes e após a modificação da superfície. Foram analisados também a bactéria *R. erythropolis* e a casca de

banana modificada após a bioadsorção e assim, analisar qualitativamente o processo de bioadsorção. A caracterização por MEV foi realizada em um microscópio JEOL-FEG JSM-7100F acoplado com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X (XEDS) (X-ray energy dispersive spectrometer). Localizado no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanoestruturas (LabNano) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O equipamento foi operado a 10-15 kV para obtenção de imagens com elétrons secundários e operado a 15 kV para a realização da microanálise (XEDS). Para a realização da microanálise, as amostras foram recobertas com carbono e posteriormente recobertas com ouro para uma maior nitidez na obtenção das imagens.

As amostras a serem analisadas por MEV/XEDS foram retiradas antes e após do processo de bioadsorção. O preparo das amostras de *R. erythropolis* para análise por MEV/XEDS constituiu da fixação da estrutura da bactéria por um período de 3 horas em glutaraldeído a 5% (v/v), preparado em solução tampão de cacodilato de sódio a 0,1 mol/L; em seguida foi feita a desidratação mergulhando a amostra em soluções crescentes de acetona entre 10% a 100% e levando ao aparelho de Ponto Crítico. As amostras da casca de banana foram retiradas antes e após do processo de modificação química e após o processo de bioadsorção com a casca de banana modificada. Em seguida a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24. Para garantir a remoção total da umidade.

#### 4.5.3.

#### **Caracterização por espectroscopia de infravermelho**

Espectros no Infravermelho da *R. erythropolis* e da casca de banana modificada antes e após o contato com os íons metálicos e da casca de banana antes da modificação química da superfície foram usados para identificar os grupos funcionais presentes antes e após o processo de bioadsorção. Foi comparado também os grupos funcionais presentes na superfície da casca de banana antes e após a modificação química. Todas as amostras secas separadamente a 60 °C em estufa durante 24 horas. Após a secagem o bioadsorvente foi apropriadamente misturado com uma matriz de brometo de potássio (KBr) numa relação de 1% (m/m). As medições dos espectros das amostras foram feitas com 32 varreduras numa faixa de comprimento de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando um espectrofotômetro FTIR Nicolet.



#### 4.5.4. Medições de potencial zeta

As medições de potencial zeta da *R. erythropolis* e da casca de banana modificada antes e após a bioadsorção e da casca de banana antes da modificação química da superfície foram realizadas usando um equipamento denominado Malvern Zetasizer Nano. O equipamento permite determinar o valor de potencial Zeta baseado na velocidade da partícula em suspensão (aquosa) submetida a uma diferença de voltagem entre dois eletrodos. As suspensões dos bioadsorventes foram preparadas empregando KCl como eletrólito indifferente em uma concentração de  $10^{-3}$  M e concentrações de 0,1 g L<sup>-1</sup> de amostra. O valor de pH desejado para a medição foi ajustado com soluções diluídas de HCl e NaOH.

#### 4.6. Experimentos de bioadsorção em batelada

Os fatores que afetam a taxa de adsorção e a capacidade de captação do bioadsorvente foram examinados em escala de bancada. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) com uma suspensão de bioadsorvente em 50 mL de solução em frascos Erlenmeyer de 100 mL de capacidade sob agitação constante de 120 RPM, para elucidar as condições adequadas (pH, concentração de bioadsorvente, tempo de contato e concentração inicial de íon metálico). Para os ensaios de bioadsorção a casca de banana foi modificada por solução de NaOH a 0,05 mol/L por um período de 5h.

Após cada ensaio realizado com a *R. erythropolis* a suspensão era então concentrada por meio de centrifugação onde o sobrenatante era então coletado e transformado em amostra. Para a casca de banana modificada a suspensão era filtrada em membrana de 0,45 µm e o material filtrado era coletado e transformado em amostra.

As amostras eram acidificadas com uma solução de HCl (P.A) e armazenados em tubos de ensaio para sua preservação e posterior análise da concentração residual do metal pelo método de absorção atômica. A Figura 9 demonstra os procedimentos realizados nos experimentos de bioadsorção em batelada.

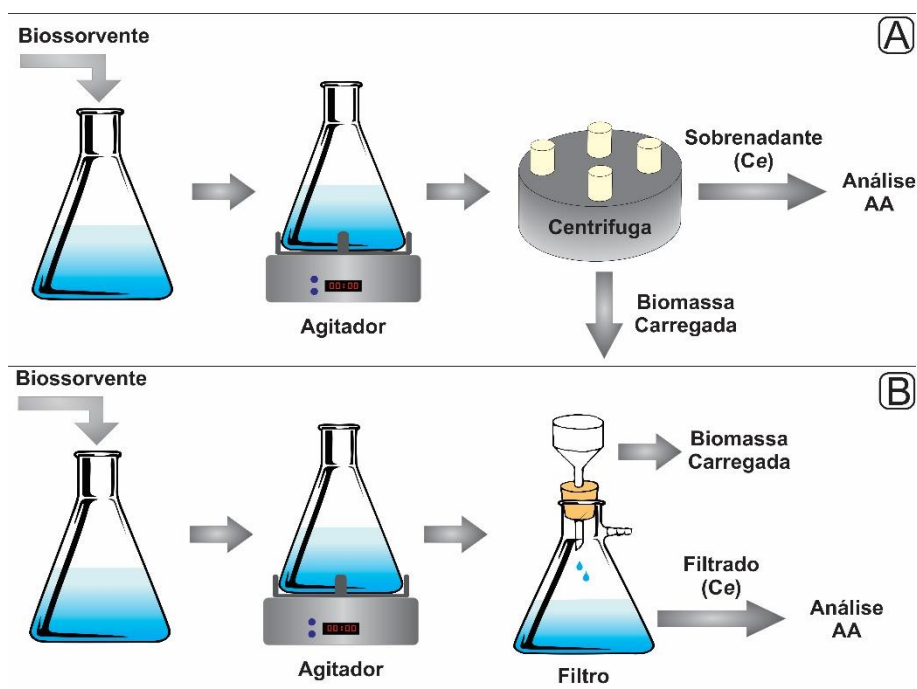


Figura 9- Procedimento realizado nos experimentos de biossorção em batelada, (A) utilizando a *R. erythropolis*; (B) utilizando a casca de banana modificada

#### 4.6.1. Efeito do pH

O efeito do pH na capacidade de captação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis* e casca de banana modificada foi determinado ajustando-se o pH das soluções metálicas para a faixa de 4,0 a 8,0. Foram empregadas soluções de NaOH 0,1mol/L e/ou HCl 0,1mol/L para ajuste do pH. Na Tabela 9 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos testes.

Tabela 9- Condições empregadas para a determinação da influência do pH no processo de biossorção.

Parâmetros	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Vol. Solução metal (mL)	50	50
pH	4; 5; 6; 7 e 8	4; 5; 6; 7 e 8
Conc. biomassa (g/L)	0,5	0,5
Conc. inicial metal (mg/L)	20	20
Tempo (min)	30	30
Temperatura (°C)	25	25
Agitação (RPM)	120	120

#### 4.6.2.

##### Efeito da concentração de bioissorvente

O efeito da concentração de bioissorvente foi estudado para conhecer a concentração adequada de *R. erythropolis* e casca de banana modificada, para obter a máxima remoção dos íons metálicos. Para isso foram realizados os ensaios com diferentes concentrações de bioissorvente, empregando o valor de pH que obteve a melhor eficiência do ensaio apresentado na seção 4.6.1 para os metais em estudo. Na Tabela 10 estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 10- Condições empregadas para a determinação da influência da concentração de bioissorvente no processo de bioissorção.

Parâmetros	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Vol. Solução metal (mL)	50	50
pH	7	7
Conc. biomassa (g/L)	0,25; 0,5; 1; 2 e 4	0,25; 0,5; 1; 2 e 4
Conc. inicial metal (mg/L)	20	20
Tempo (min)	30	30
Temperatura (°C)	25	25
Agitação (RPM)	120	120

#### 4.6.3.

##### Efeito da concentração inicial de metal

O efeito da concentração de metal na capacidade de captação dos íons Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> por *R. erythropolis* e casca de banana modificada foi avaliada na faixa de 2,5 a 50 mg/L. Os experimentos foram realizados com pH, concentração de biomassa e tempo de equilíbrio determinados pelas eficiências já estabelecidas nas seções anteriores. Os resultados obtidos nestes testes foram empregados para a construção das isotermas. Na Tabela 11 estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 11- Condições empregadas para a determinação da influência da concentração inicial de metal no processo de bioissorção.

Parâmetros	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Vol. Solução metal (mL)	50	50
pH	7	7
Conc. biomassa (g/L)	1	1
Conc. inicial metal (mg/L)	2,5; 5; 7,5; 15; 20; 25 e 50	2,5; 5; 7,5; 15; 20; 25 e 50
Tempo (min)	30	30
Temperatura (°C)	25	25
Agitação (RPM)	120	120

#### 4.6.4. Determinação do tempo de contato

O efeito do tempo de contato entre a biomassa e a solução contendo a espécie metálica foi estudado a fim de conhecer o tempo de residência necessário para obter a melhor remoção dos íons metálicos por *R. erythropolis* e casca de banana modificada. Para isso foram coletadas amostras em intervalos de tempo de 5 a 120 minutos. Os experimentos foram realizados com pH e concentração de biomassa determinados pelas eficiências já estabelecidas nas seções anteriores. Os resultados obtidos nestes testes foram empregados para verificação dos modelos cinéticos. Na Tabela 12 estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 12- Condições empregadas para a determinação da influência do tempo de contato no processo de bioadsorção.

Parâmetros	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Vol. Solução metal (mL)	50	50
pH	7	7
Conc. biomassa (g/L)	1	1
Conc. inicial metal (mg/L)	20	20
Tempo (min)	5; 10; 15; 20; 30; 60 e 120	5; 10; 15; 20; 30; 60 e 120
Temperatura (°C)	25	25
Agitação (RPM)	120	120

#### 4.7. Estudos de flotação por ar disperso

##### 4.7.1. Descrição da linha experimental

A linha experimental dos ensaios de flotação bioadsorção realizados por ar disperso é apresentada na Figura 10.

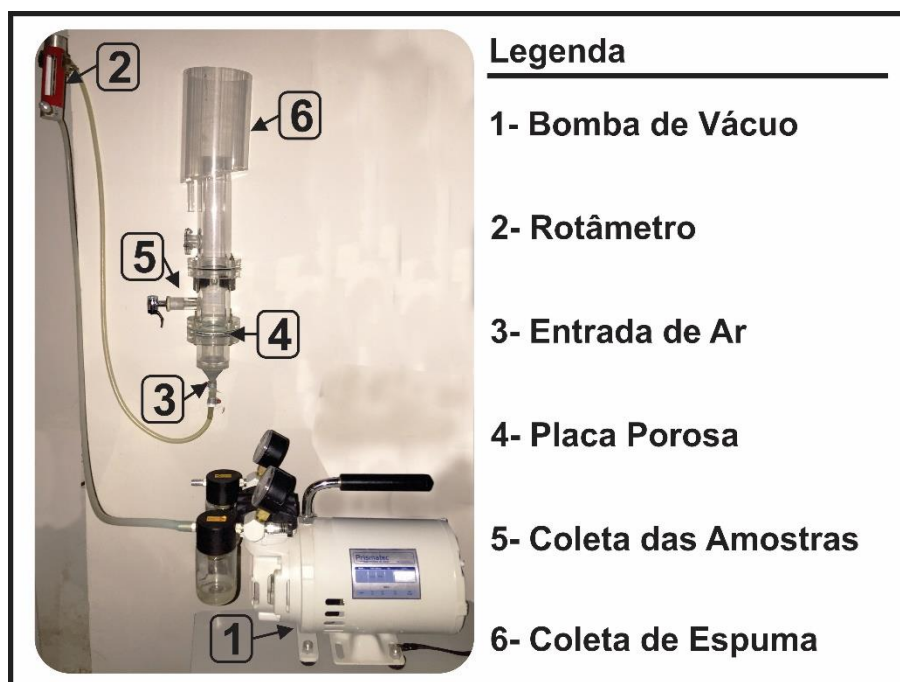


Figura 10- Linha experimental utilizada nos ensaios de flotação bioadsorção

Os ensaios de flotação bioassortiva foram realizados em uma coluna de flotação feita em acrílico com as seguintes dimensões: 33 cm de comprimento (da placa porosa até o topo da coluna) e diâmetro interno igual a 5,7 cm, constituída de quatro partes desmontáveis.

Na parte superior da coluna foi adaptado um recipiente, também em acrílico, com o objetivo de suportar melhor a espuma gerada, com adaptação para drenagem da mesma. Em seu segundo flange foi colocada uma torneira, para que se tornasse possível coletar as alíquotas sem que a coluna precisasse ser aberta.

De acordo com suas dimensões, a coluna de flotação possui um volume interno suficiente para a realização dos testes com soluções de 500 mL, ainda contando com a formação de uma coluna de espuma.

O ar foi utilizado como fase gasosa e gerado através de uma bomba a vácuo. Para a geração de bolhas foi utilizada uma placa porosa (porosidade 4/10-15  $\mu\text{m}$ ) e a vazão de ar foi controlada por um rotâmetro.

Depois de cada experimento foi realizada a drenagem da solução teste e lavagem da coluna e da placa porosa com água da torneira para retirar o excesso da solução teste, enxaguadas com uma solução de HCl (10% v/v) de forma a decompor qualquer complexo metal-biomassa aderido à parede e à placa e enxaguados com água deionizada.

#### **4.7.2. Testes de flotação bioassortiva**

A solução (metal + *R. erythropolis*) foi introduzida na coluna de flotação promovendo imediatamente a passagem de ar pela solução na vazão desejada, tornando-se turva a solução devido à ascensão das bolhas. Inicialmente o tempo de flotação foi de 90 minutos e as alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 15, 20, 30 e 60 min, através da janela de amostragem. O armazenamento das amostras foi feito em tubos de ensaio, em  $\text{pH} \leq 2$ , realizando-se a acidificação por HCl (PA), para preservar as amostras.

Nos ensaios para se determinar o tempo no qual se atinge maiores percentagens de remoção foram fixados os parâmetros obtidos nos ensaios de bioassorção, as condições de flotação em sistema simples encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13- Condições para avaliar a velocidade de flotação em sistema simples.

Parâmetros	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Vol. Solução metal (mL)	500	500
Conc. inicial metal (mg/L)	20	20
Conc. biomassa (g/L)	1	1
Vazão de ar (mL/min)	180	180
Temperatura (°C)	25	25
pH	7	7
Tempo (min)	5; 10; 15; 20; 30 e 60	5; 10; 15; 20; 30 e 60

A fim de representar as condições reais foi preparado um efluente sintético em sistema de mistura de Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> onde a concentração de níquel é dez vezes maior que a concentração de cobalto em efluentes do processo de extração desses metais, baseado nas proporções de concentrações semelhante às citadas na literatura (Crundwell *et al.*, 2011; Chakraborty *et al.*, 2009). Foram fixados os parâmetros obtidos nos ensaios de biossorção, as condições de flotação em sistema de mistura encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14- Condições para avaliar a velocidade de flotação em sistema de misturas.

Parâmetros	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Vol. Solução metal (mL)	500	500
Conc. inicial metal (mg/L)	20	2
Conc. biomassa (g/L)	1	1
Vazão de ar (mL/min)	180	180
Temperatura (°C)	25	25
pH	7	7
Tempo (min)	5; 10; 15; 20; 30 e 60	5; 10; 15; 20; 30 e 60

## 5

### Resultados e discussões

#### 5.1.

##### Estudos eletrocinéticos

A fim de avaliar uma possível alteração nas propriedades eletrocinéticas dos bioissorventes em diferentes valores de pH, ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a carga superficial do bioissorvente antes e após a bioissorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Para casca de banana também foram realizados ensaios antes e após a modificação química. O cloreto de potássio a uma concentração de  $10^{-3}$  mol/L foi escolhido como eletrólito indifferente. O efeito da variação do pH sugere que os íons  $\text{H}^{+}$  e  $\text{OH}^{-}$  são os determinadores de potencial nesse sistema em estudo (Hunter, 1981).

A carga superficial do bioissorvente é fortemente influenciada pelos grupos funcionais constituintes da parede celular. Diante deste fato, uma mudança de carga pode indicar uma possível interação entre as espécies metálicas e os sítios ativos na parede celular da biomassa (Veneu, 2010).

A Figura 11 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH para a *R. erythropolis* antes e após a bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  para a faixa de pH entre 2,0 e 7,5.



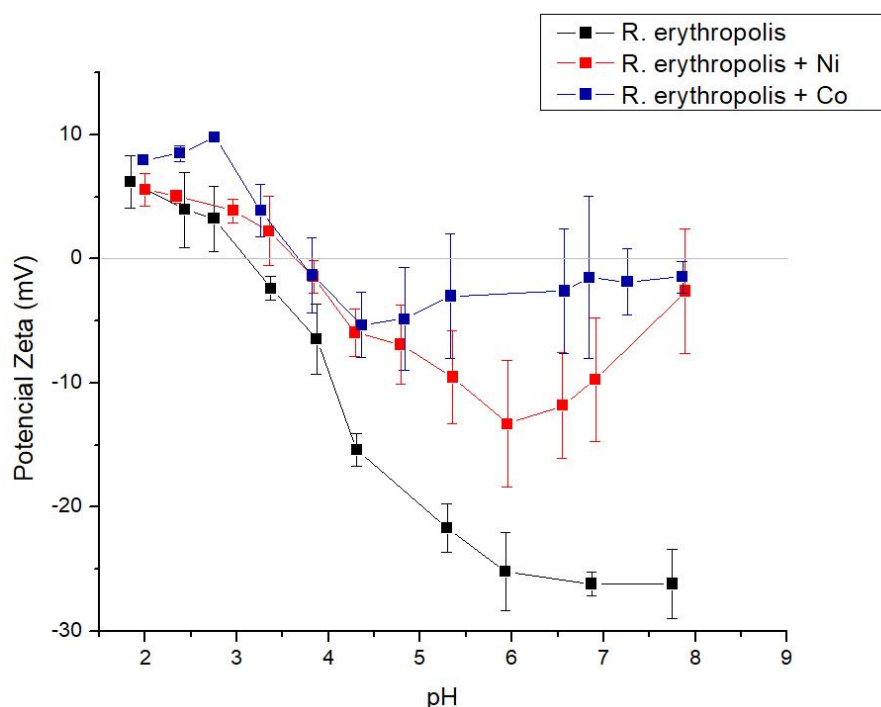


Figura 11- Potencial zeta da biomassa *R. erythropolis* antes e após a bioadsorção com os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min)

Os resultados apresentados na Figura 11 mostram que o ponto isoelétrico (PIE) da *R. erythropolis* encontrado foi ao redor pH 3,1. Valor relativamente próximo (em torno de pH igual 2,2) foi encontrado por Oliveira *et al.* (2017), para bactérias do mesmo gênero *Rhodococcus*, foram encontrados valores muito mais próximos, cerca de 3,2 (Cayllahua e Torem, 2011; Botero *et al.*, 2007). A superfície da biomassa *R. erythropolis* apresentam-se negativamente carregada para uma faixa de pH acima do ponto isoelétrico, isso ocorre devido a desprotonação dos grupos funcionais da parede celular, e o contrário acontece quando a superfície se apresenta positivamente carregada devido à adsorção de prótons nos grupos funcionais (Matis *et al.*, 2003). Podemos observar também que a bioadsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  modificou o perfil das curvas de potencial zeta, alterando ligeiramente o ponto isoelétrico para 3,7 para os dois metais, propondo que houve uma adsorção específica dos íons metálicos na superfície da *R. erythropolis*.

A Figura 12 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH para casca de banana antes e após a modificação química da superfície. Em seguida a Figura 13 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH antes e após a

bio sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  pela a casca de banana modificada. Para estes experimentos a faixa de pH estudada foi entre 2,0 e 10,0.

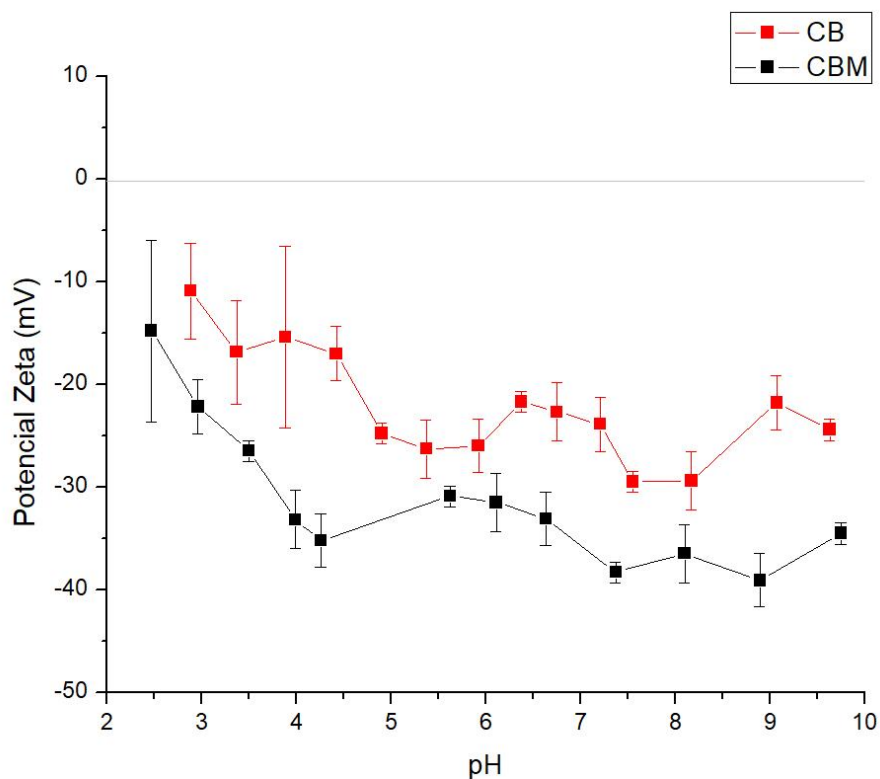


Figura 12- Potencial zeta da casca de banana antes e após a modificação química com NaOH

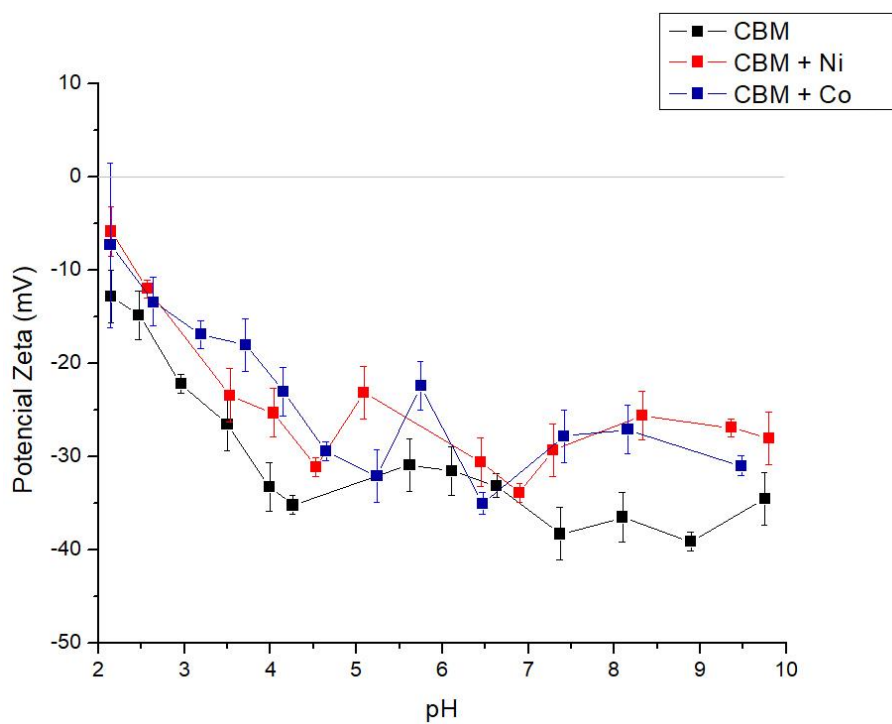


Figura 13- Potencial zeta da casca de banana modificada antes e após a bioadsorção com os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min)

As Figuras 12 e 13 mostram que a carga superficial da biomassa de casca de banana se mostra negativa em toda faixa de pH não apresentando ponto isoelétrico (PIE), mesmo após a modificação, estes resultados estão de acordo com os obtidos por Oyewo *et al.* (2016). Na Figura 12 pode-se observar que a carga superficial da biomassa deslocou-se para valores mais negativos após o tratamento na superfície. Como a carga superficial é fortemente influenciada pelos grupos funcionais presentes na superfície, podemos deduzir então que o aumento da negatividade foi devido ao aumento dos grupos funcionais após o tratamento. Na Figura 13 podemos observar que a carga superficial da biomassa sofreu mudança após a bioadsorção com os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , gerando novos perfis de curvas de potencial zeta, onde a carga superficial da biomassa deslocou-se para valores menos negativos e indicando que o fenômeno de bioadsorção dos íons metálicos nos sítios ativos da superfície da casca de banana modificada realmente ocorreu.

## 5.2.

### Análises de microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de avaliar morfologicamente a superfície dos bioadsorventes e verificar a presença dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  após a adsorção nos bioadsorventes, foram realizadas análises com microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (XEDS).

As imagens da biomassa *R. erythropolis* são apresentadas na Figura 14 em diferentes aumentos, onde podemos observar que suas células apresentam forma de bastonete curtos, como apresentado por Alvarez (2010). A *R. erythropolis* apresentou diâmetro em torno de 0,5  $\mu\text{m}$  e comprimento de 0,7 - 2,8  $\mu\text{m}$ , assim como citado por Oliveira *et al.* (2017) e Yang *et al.* (2013).

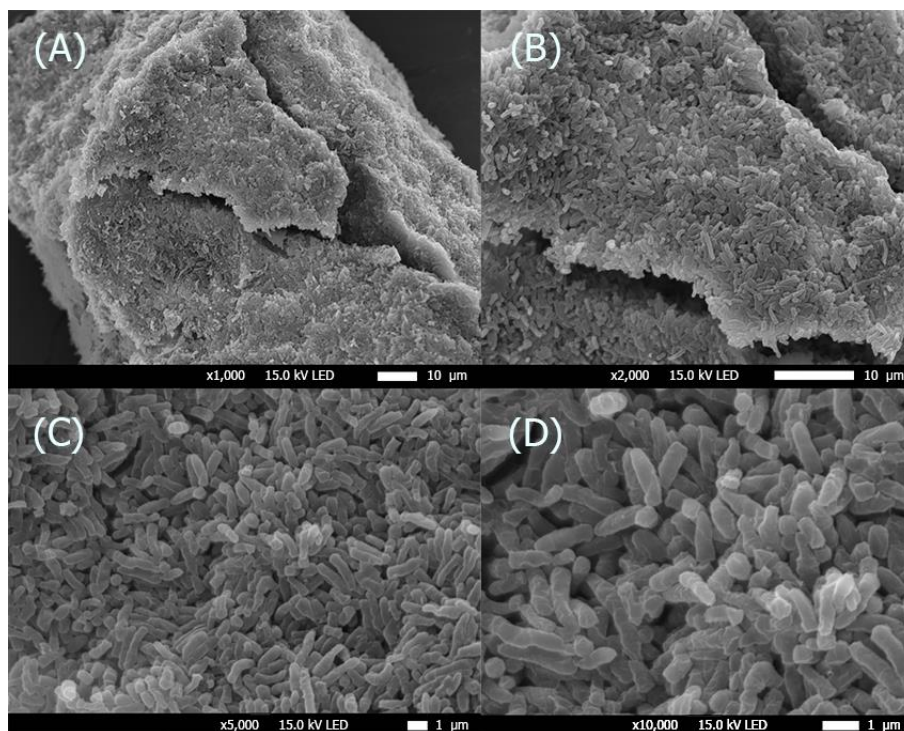


Figura 14 - Imagens obtidas por MEV da biomassa *R. erythropolis* com aumento de: (A) 1000 x; (B) 2000 x; (C) 5000 x; e (D) 10000 x.

As Figuras 15,16 e 17 mostram a *R. erythropolis* recoberta com carbono (para adicionar condutividade da superfície) e o espectro de XEDS correspondente a região analisada, antes da biossorção e após a biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente.

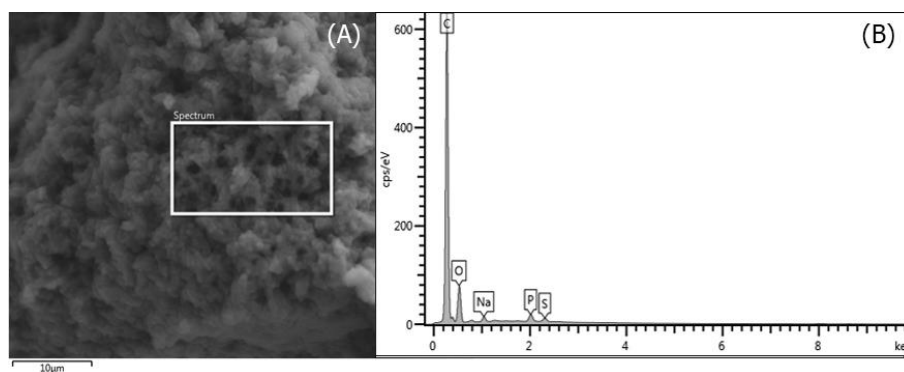


Figura 15- (A) MEV da *R. erythropolis* antes da biossorção; (B) XEDS da região correspondente a Figura 15 (A)

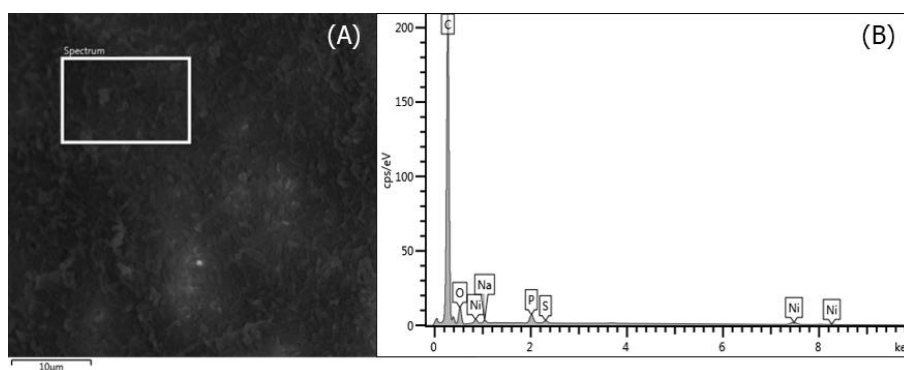


Figura 16- (A) MEV da *R. erythropolis* após a bioacumulação de  $\text{Ni}^{2+}$ ; (B) XEDS da região correspondente a Figura 16 (A)

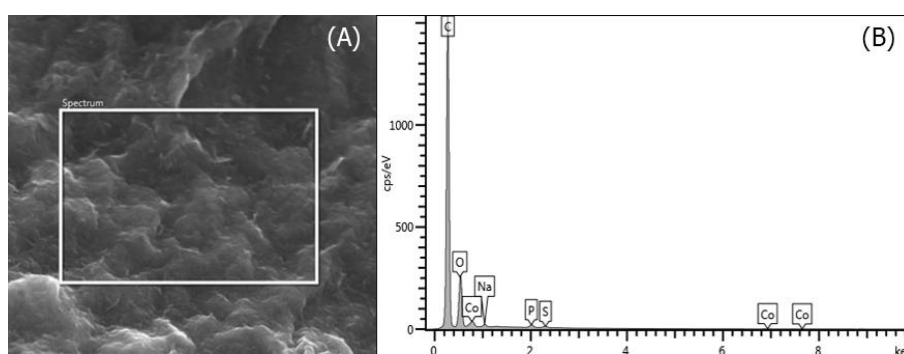


Figura 17- (A) MEV da *R. erythropolis* após a bioacumulação de  $\text{Co}^{2+}$ ; (B) XEDS da região correspondente a Figura 17 (A)

Comparando as análises de XEDS apresentadas pode-se observar as bandas representativas dos elementos C, O, P, S, Cl e Na, em comum nas Figuras 15, 16 e 17 que podem ser justificados pela composição química da bactéria e pelo meio de cultura. A banda referente ao carbono pode ser justificada também pelo recobrimento da amostra para análise. Podemos notar na Figura 16 as bandas representativas de Ni, assim como podemos notar as bandas representativas de Co na Figura 17. O que pode ser justificado pela provável captação dos respectivos íons metálicos após os ensaios de bioacumulação.

Na Figura 18 podemos ver imagens da casca de banana antes e após a modificação da superfície por NaOH em diferentes aumentos. Podemos observar que as imagens 18 (C) e (D) apresentaram uma maior porosidade na superfície comparadas com as imagens 18 (A) e (B). Como já discutido antes, o hidróxido de sódio rompe as ligações de ésteres presentes na lignina aumentando assim a área superficial e o volume total de poros, que justifica as diferenças de porosidade demonstrado na Figura 18.

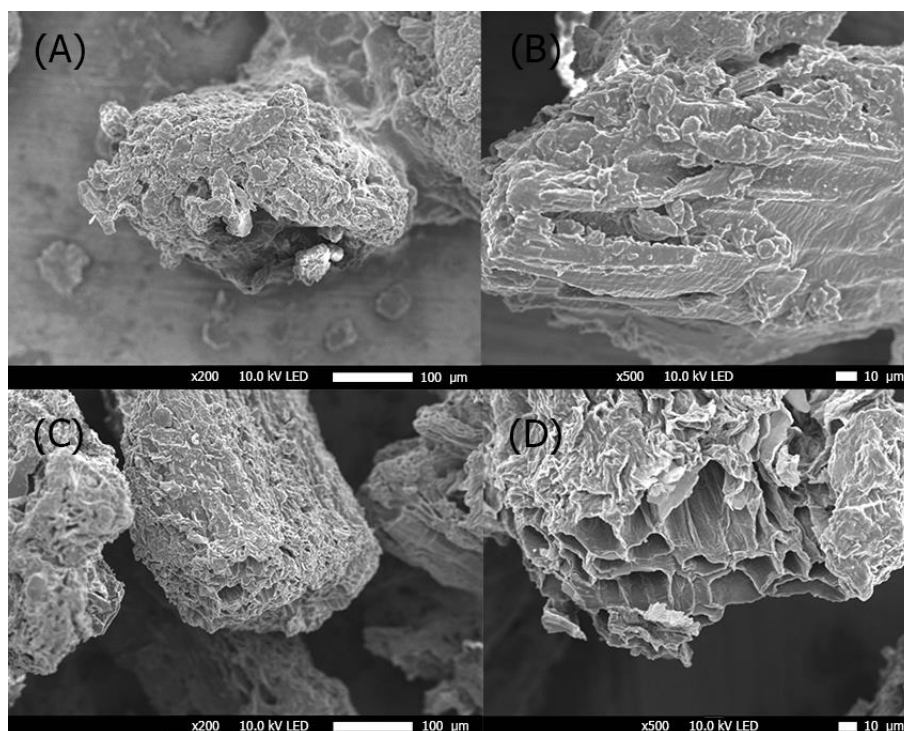


Figura 18- Imagens obtidas por MEV da casca de banana antes da modificação química com aumento de: (A) 200 x; (B) 500 x; e após a modificação com aumento de (C) 200 x; e (D) 500 x.

As Figuras 19 e 20 mostram a casca de banana recoberta com carbono (para adicionar condutividade da superfície) e o espectro de XEDS correspondente a região analisada, antes e após a modificação química com NaOH e as Figuras 21 e 22 mostram casca de banana modificada recoberta com carbono e o espectro de XEDS correspondente a região analisada, antes e após a biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente.

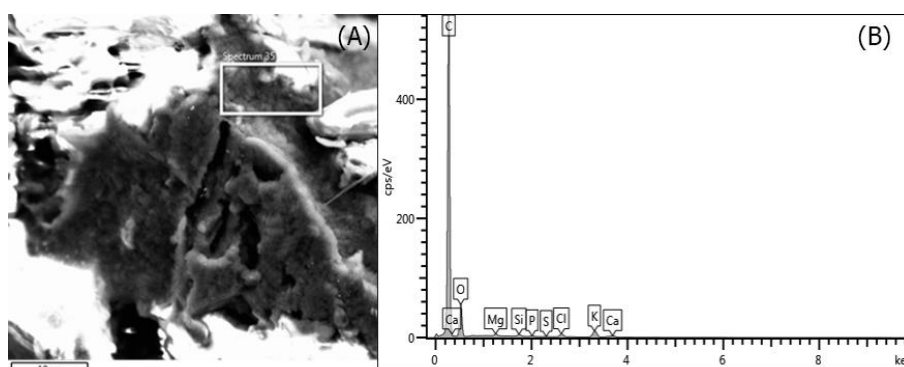


Figura 19 – (A) MEV da casca de banana antes da modificação química; (B) XEDS da região correspondente a Figura 19 (A)

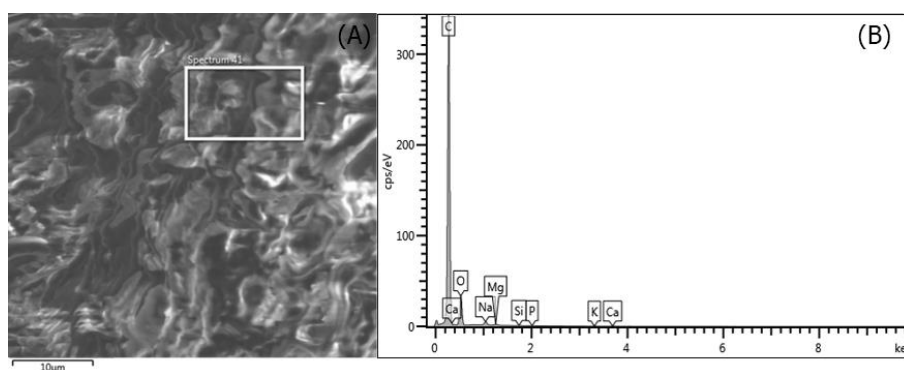


Figura 20 – (A) MEV da casca de banana após a modificação química; (B) XEDS da região correspondente a Figura 20 (A)

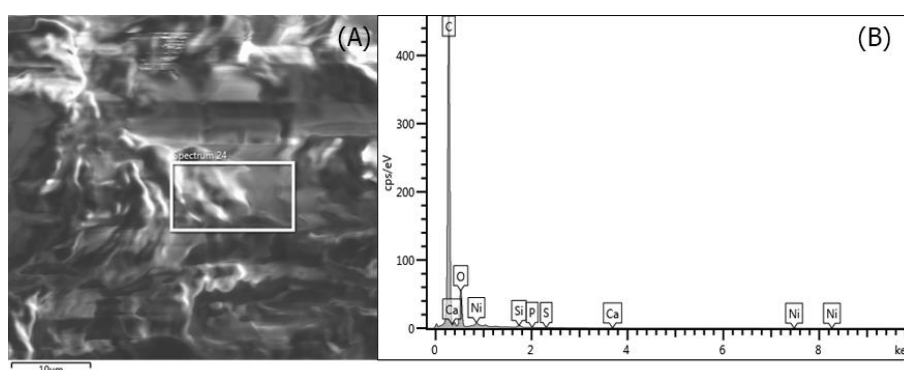


Figura 21 – (A) MEV da casca de banana após a bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$ ; (B) XEDS da região correspondente a Figura 8 (A)

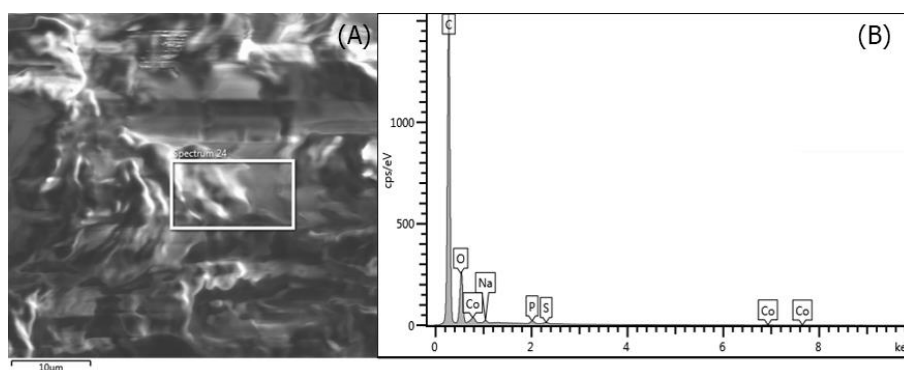


Figura 22 – (A) MEV da casca de banana após a bioissorção de  $\text{Co}^{2+}$ ; (B) XEDS da região correspondente a Figura 9 (A)

As Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam as análises de XEDS onde podemos observar as bandas representativas dos elementos C, O, Mg, Si, Ca, P, S e K, espécies comumente presente nas cascas de Banana, os resultados estão de acordo com Memon *et al.* (2009). Podemos notar na Figura 21 as bandas representativas de Ni, assim como podemos notar as bandas representativas de Co na Figura 22. Assim como nos ensaios feitos com *R*.

*erythropolis* (Figuras 16 e 17) a provável captação de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  justificam o aparecimento das bandas desses metais. A banda de carbono pode ser justificada também pela deposição da amostra ter sido realizada com este elemento.

### 5.3.

#### Análises por espectrometria no infravermelho - FTIR

Espectros no infravermelho dos bio sorventes antes e após a interação com os metais foram realizados na faixa de  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  para identificar os grupos funcionais presentes nos bio sorventes e obter informação dos possíveis grupamentos responsáveis pela remoção das espécies metálicas. Na Figura 23 são apresentados os espectros FTIR da *R. erythropolis* antes e após a bio sorção dos metais.

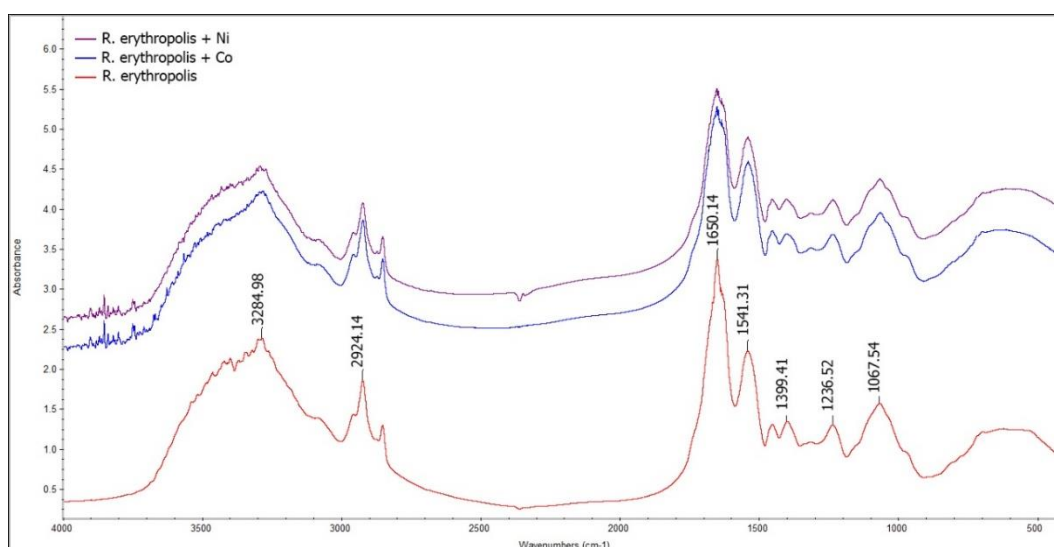


Figura 23 - Espectros de FTIR para a biomassa *R. erythropolis* antes e após a bio sorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial dos metais:  $20\text{ mg/L}$ ; concentração de biomassa:  $1,0\text{ g/L}$ ; temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e tempo de contato:  $30\text{ min}$ ).

A Figura 23 apresenta o espectrograma de infravermelho da bactéria *R. erythropolis* e os principais comprimentos de ondas antes e após a bio sorção das espécies metálicas. Os resultados do espectrograma estão de acordo com os trabalhos apresentados por Garip *et al.*, (2009), Yang *et al.*, (2013) e Oliveira *et al.*, (2017).

Podemos observar picos no comprimento de onda de  $3284,98\text{ cm}^{-1}$  que são correlacionados com grupos de vibração de estiramento NH e OH; picos em  $2924,14\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a grupos de estiramento assimétrico C-H



alifáticos; picos de  $1650,14\text{ cm}^{-1}$  para grupos de estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de amina I correspondentes a proteína; picos de  $1541,31\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos às vibrações de dobramento  $\text{NH}$  de amida II correspondente a proteína; picos em  $1399,41\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a grupos de vibrações de dobramento de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ; picos em  $1236,52\text{ cm}^{-1}$  para grupos de estiramento assimétrico  $\text{PO}_2^-$ , picos em  $1067,54\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos para grupos de estiramento simétrico  $\text{PO}_2^-$ .

Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os espectros FTIR para casca de banana antes e após a modificação química e da casca de banana modificada após a bioissorção, respectivamente.

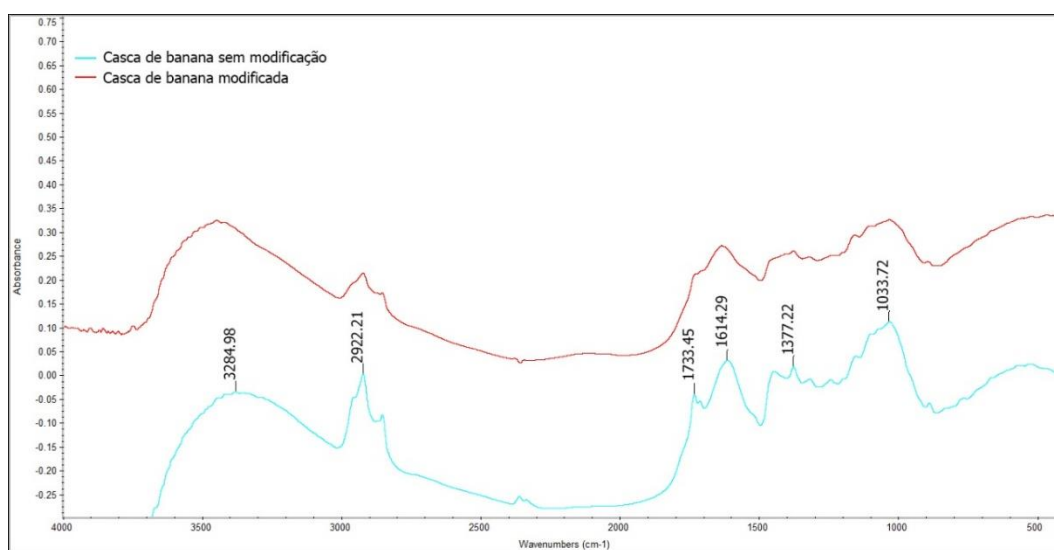


Figura 24 - Espectros de FTIR para a casca de banana antes e após a modificação em  $\text{NaOH}$  a  $0,005\text{ mol/L}$  por 5 horas.

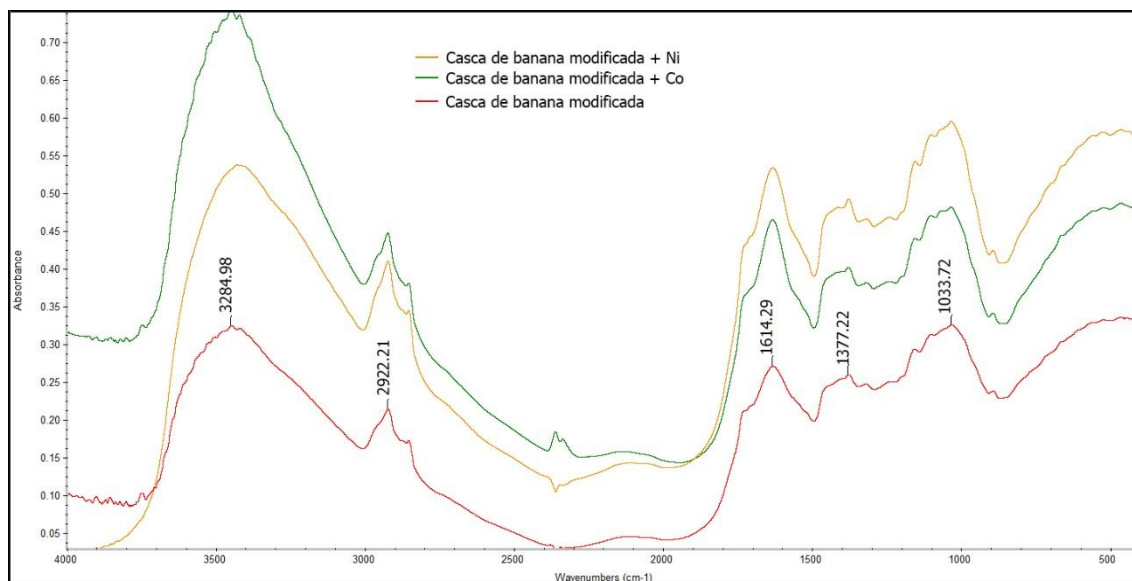


Figura 25 - Espectros de FTIR para casca de banana modificada antes e após a bio sorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial dos metais: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

Na Figura 24 podemos observar picos em  $3284,98 \text{ cm}^{-1}$  que são correlacionados com grupos de vibração de estiramento NH e OH; picos em  $2922,21 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes a grupos de estiramento assimétrico C-H alifáticos; picos em  $1733,45 \text{ cm}^{-1}$  para grupos ésteres e grupos dos ácidos carboxílicos; picos em  $1614,29 \text{ cm}^{-1}$  para grupos dos íons carboxilatos; picos em  $1377,22 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às vibrações de dobramento -C-H; picos em  $1033,72 \text{ cm}^{-1}$  é devida a vibração axial de C-O. Os principais comprimentos de ondas apresentados a seguir estão de acordo com os trabalhos de Martins *et al.*, (2015), Min *et al.*, (2004), El-Din *et al.*, (2017) e Kamel *et al.*, (2017).

Na Figura 24 podemos observar que o espectro do Infravermelho da casca de banana após a modificação química mostrou perdas nas bandas típicas dos grupos éster ( $1733,45 \text{ cm}^{-1}$ ). Segundo Min *et al.* (2004) esse fato está relacionado a hidrolização dos grupos éster em grupos carboxílicos mediante a modificação em solução de NaOH.

Nas Figuras 23 e 25 Os espectros de FTIR da *R. erythropolis* e da casca de banana modificada após a interação com os metais, respectivamente, apresentaram pequenas mudanças entre os picos citados acima, após a bio sorção, visto que foram mantidas as proporções entre os principais picos. A diferença de intensidade dos picos entre as amostras pode ser justificada pela variação da quantidade de cada amostra analisada. Contudo podemos apontar que somente com as pequenas variações nos picos encontradas pela análise de

FTIR não comprovam quais foram os possíveis grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção dos íons metálicos.

#### **5.4.**

##### **Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica de uma amostra gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece dados de perda mássica em função da variação da temperatura de trabalho (Fifield e Kealey, 2000). A técnica consiste em aquecer uma quantidade de massa pequena da amostra em uma balança analítica, a fim de estabelecer a faixa de temperaturas na qual o material apresenta composição química definida ou a temperatura onde inicia o processo de decomposição (Paniagua, 2015).

A análise termogravimétrica pode ser usada para variados tipos de investigações (Ionashiro, 2004). A perda mássica pode ser relacionada com muitos fenômenos, como desidratação, sublimação, decomposição, entre outros. As curvas termogravimétricas apresentam informações sobre estabilidade térmica e a composição da amostra original, composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e a composição de resíduos, caso haja (Wendlandt, 1964).

A perda mássica de bioadsorvente de origem vegetal pode ser dividida em quatro estágios individuais: perda de umidade, seguida da decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e decomposição da lignina. Esses três são os principais componentes orgânicos dos bioadsorventes derivados de vegetais, onde deve ser considerado também a sobreposição desses componentes (Yang *et al.*, 2007; Chen e Kuo, 2010).

Na Figura 26 estão representadas as curvas de perda mássica em função da temperatura para a amostra de casca de banana sem tratamento e após o tratamento com NaOH a 0,05 mol/L por 5h.

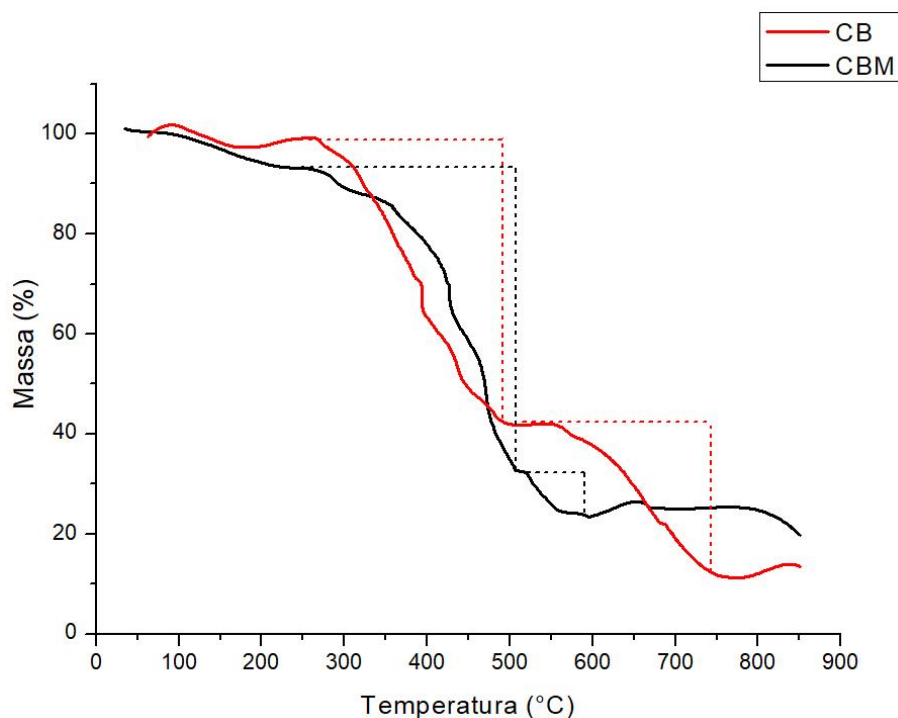


Figura 26 - Análises termogravimétricas da casca de banana antes e após o tratamento de modificação química (taxa de aquecimento: 50 °C/min; Atmosfera: Nitrogênio; Peso da amostra sem modificação: 62,75 mg; Peso da amostra com modificação: 50,61 mg).

Segundo Rambo *et al.* (2015) a degradação térmica para biomassas lignocelulósicas, apresentam liberação de umidade na faixa de 50 a 100 °C, decomposição de carboidratos (Considerando a degradação da hemicelulose e celulose como único evento) no intervalo de 250 a 400 °C, acima de 400 °C a degradação da lignina e ao final do processo ocorre a formação de carvão e cinzas.

Na Figura 26 podemos observar que os perfis das curvas da casca de banana com e sem tratamento são semelhantes até a faixa de temperatura de 450 °C. Abaixo de 150 °C, a perda mássica está associada à evaporação da água do biossorvente. O primeiro evento significativo em ambas as curvas possivelmente está associado à sobreposição da decomposição da hemicelulose e celulose, na faixa de temperatura entre 250 a 500°C. O segundo evento significativo se inicia na faixa de 500 °C e está associada à decomposição da lignina. Como podemos observar no perfil da curva termogravimétrica da casca de banana sem tratamento, o segundo evento, na faixa da decomposição da lignina, se apresenta com uma maior perda mássica, cerca de 30%, estendendo a variação de massa entre 500 a 750 °C, aproximadamente. No perfil da curva termogravimétrica da casca de banana com tratamento, o segundo evento se

apresenta com uma menor perda mássica, cerca de 10 % variando a massa aproximadamente entre a faixa de temperatura de 500 a 600 °C.

Jesus (2016), obteve curvas termogravimétricas do bagaço de coco em que a hemicelulose e a celulose se decompõem na mesma região. Onde a primeira perda de massa que prossegue até 134°C é proveniente da evaporação da água dos materiais. A segunda perda de massa está associada a decomposição da hemicelulose e celulose com máximo em 321°C e a terceira perda de massa em 489 °C estaria associada à decomposição da lignina.

Avelar (2013), estudou a decomposição térmica da biomassa de avelós. Foi constatado que a primeira decomposição se inicia em cerca de 50 °C, seguindo até 180 °C que corresponde à perda de umidade da amostra. A segunda grande perda de massa se inicia a partir de 200 °C, até cerca de 360 °C, a qual se deve à decomposição da hemicelulose. A decomposição da celulose vem em seguida, com perda de massa ocorrendo entre 380 e 450 °C. Por fim, a degradação da lignina que se inicia em torno de 500°C e continua até temperaturas superiores a 600 °C.

Paniagua (2015) analisou a curva termogravimétrica para casca de banana, onde foi possível concluir que em até 100 °C, a perda de massa está associada a evaporação de água ligada a umidade das fibras. As fibras presentes na casca da banana possuem estabilidade térmica até aproximadamente 239 °C, correspondendo ao início da decomposição de polioses (hemiceluloses), seguida de celulose. Em torno de 400 °C observa-se o início de outro processo de decomposição, provavelmente envolvendo ligações da lignina.

Fernandes *et al.* (2013) relatou no estudo da degradação térmica da folha da bananeira que o primeiro estágio, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200 ° C, corresponde à energia necessária para aquecer e secar a amostra. O segundo estágio, de 200 °C até 400-450 ° C, corresponde à degradação da matéria volátil (incluindo hemicelulose, celulose e parte das frações de lignina) na amostra. Em temperaturas menores que 500 °C, que aparece como a terceiro estágio, corresponde à zona de degradação da lignina restante e ocorre em uma faixa de temperatura prolongada.

Podemos supor então que a diferença, a partir do segundo evento, entre os perfis das curvas termogravimétricas antes e após ao tratamento provavelmente esteja associada a remoção de lignina devido ao tratamento.

## 5.5.

### Modificação química da superfície

O uso de diferentes biossorventes contendo celulose na remoção de poluentes em soluções aquosas tem sido amplamente divulgado na literatura Hokkanen *et al.*, 2016; O'Connell *et al.*, 2008; Min *et al.*, 2004; Zafar *et al.*, 2015). Devido à abundância de grupos hidroxila na estrutura da celulose, são realizadas diferentes modificações químicas para permitir a adsorção e/ou a melhoria da captação de diferentes tipos de poluentes em meios aquosos. Os métodos de modificação podem ser divididos em duas categorias principais. O primeiro é o enxerto de monómeros que permite anexar uma ampla gama de grupos específicos a estrutura da celulose. A outra abordagem é a modificação direta da estrutura da celulose, onde os grupos funcionais podem ser anexados a grupos hidroxila da estrutura da celulose através de uma variedade de substâncias químicas, como soluções básicas e soluções ácidas (Hokkanen *et al.*, 2016; O'Connell *et al.*, 2008).

A modificação química também tem a finalidade de remover compostos orgânicos solúveis, eliminar a coloração e aumentar a eficiência da adsorção, bem como remover lignina, hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade ou a área superficial (Wan Ngah e Hanafiah, 2008).

Os resultados obtidos no tratamento da casca de banana são apresentados na Figura 27. Foram utilizadas duas concentrações de NaOH variando o tempo de modificação em 5 e 3 horas. Um ensaio foi efetuado em meio ácido (Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L) para ser utilizado na comparação da eficiência da modificação química por meio alcalino. A fim de testar qual a melhor condição do tratamento químico os ensaios de biossorção foram feitos somente com Co<sup>2+</sup>.

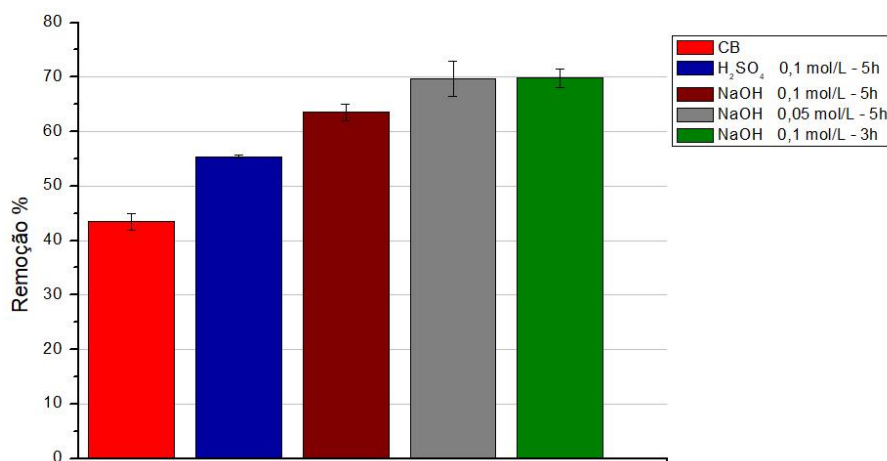


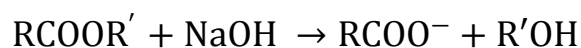
Figura 27- Efeito da modificação química ácida e alcalina na superfície da casca de banana na bioadsorção de  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min)

Como podemos observar na Figura 27 o processo de modificação provocou uma maior eficiência de adsorção da biomassa. Pode ser observado, claramente, que os ensaios de modificação conduzidos em meio alcalino apresentam uma maior eficiência quando comparados ao ensaio em meio ácido.

As melhores condições dos ensaios em meio alcalino apresentaram uma remoção 2,2 vezes maior do que o ensaio em meio ácido.

Podemos observar que em solução de menor concentração de NaOH (0,05 mol/L) e maior tempo de contato (5h) foi obtida a mesma eficiência que a solução com maior concentração de NaOH (0,1 mol/L) em menor tempo de contato (3h), apresentando uma remoção maior que o bioadsorvente sem tratamento. O ensaio em meio ácido apresentou uma melhora de somente 27% na capacidade bioadsorptiva comparado com o bioadsorvente sem tratamento.

Os grupos funcionais presentes na biomassa que contém ésteres e não são ativos para captação de metais podem ser hidrolizados (ou saponificados) com soluções de NaOH formando novos grupos carboxila. A Equação 21 demonstra um resumo da reação de hidrólise química (Tiemann *et al.*, 1999; Min *et al.*, 2004).



(21)

Portanto, ao hidrolisar estes ésteres, podem-se formar novos locais de ligação que anteriormente não estavam disponíveis para a captação dos íons metálicos.

Min *et al.* (2004) analisaram a modificação por NaOH na biomassa de *Juniperous monosperma* para captação de  $\text{Cd}^{2+}$ . Os grupos carboxila produzidos pela hidrolização durante o tratamento em solução básica, foram os principais grupos funcionais responsáveis na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ . A concentração ótima de NaOH para maximizar a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e para minimizar a exsudação de extrativos durante o tratamento foi de cerca de 0,5 mol/L.

Calero *et al.* (2013) realizaram um estudo que inclui uma completa caracterização físico-química do bioissorvente proveniente de resíduos de podas de oliveiras. Foi avaliado o efeito dos tratamentos químicos por soluções ácida e básica em experimentos de bioissorção de chumbo. O bioissorvente foi submetido ao tratamento químico em três soluções químicas diferentes: ácido nítrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio com concentração de 1 mol/L. Nos ensaios de caracterização por BET foi encontrado uma área superficial de 0,631  $\text{m}^2/\text{g}$  para o bioissorvente sem tratamento e após o tratamento com NaOH a área superficial foi mais de cinco vezes maior (3,526  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Os ensaios de IFTR indicaram que a hidrolização conduziu à formação de grupos carboxila. Os dados ajustados ao modelo de Langmuir encontraram valores de captação máxima de 27,05 e 121,60 mg/g para a biomassa sem tratamento e após o tratamento com NaOH, respectivamente.

Podemos deduzir que o tratamento com hidróxido de sódio melhora a característica dos bioissorventes por romper as ligações de ésteres presente na lignina tornando-a solúvel, aumentando assim a área superficial e o volume total de poros. Além das reações de hidrolização formarem novos grupos carboxila, formando assim novos locais de ligação disponíveis para captação. Nos ensaios subsequentes foi utilizado o tratamento químico com a menor concentração de NaOH (0,05 mol/L) em maior tempo de contato (5h).

## 5.6.

### Experimentos de bioissorção em batelada

As principais variáveis que afetam o processo de bioissorção foram avaliados para determinar as condições mais adequadas para obter melhores remoções de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  das soluções aquosas. O processo de bioissorção foi investigado em testes em batelada.



### 5.6.1. Efeitos do pH no processo de bio sorção

Já é bastante documentado na literatura que os valores de pH são determinantes no processo de bio sorção (Das e Kumari, 2016; Kulkarni e Kaware, 2014; Oves *et al.*, 2013; Prithviraj *et al.*, 2014; Baltazar, 2017).

De acordo com Abdel-Ghani e El-Chaghaby (2014) o valor de pH afeta o estado de equilíbrio do sistema, podendo ser representado pelas seguintes equações de desprotonação do bio sorvente:



$$K_a = \frac{[B^{-}] [H^{+}]}{[B-H]} \quad (23)$$

$$pK_a - pH = \log \frac{[B-H]}{[B^{-}]} \quad (24)$$

Para valores de pH inferiores ao  $pK_a$ , o equilíbrio se desloca para a esquerda, consumindo prótons e aumentando o pH até o seu valor igualar ao  $pK_a$ . Quando o pH da solução for maior do que o  $pK_a$ , ocorrerá o contrário. Em soluções altamente ácidas ( $pH \approx 2$ ), a remoção de íons metálicos é quase insignificante. Com o aumento do pH a captação de íons tende a aumentar (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

Para valores de pH maiores que o  $pK_a$ , prótons são liberados, cada grupo funcional possui diferentes  $pK_a$ . Assim para valores de pH maiores do que os  $pK_a$  os sítios encontram-se dissociados, podendo assim trocar prótons com íon metálico da solução. No entanto a valores de pH menores do que os  $pK_a$ , o fenômeno de complexação também poderia acontecer especialmente com os grupos carboxílicos (Espósito *et al.*, 2002; Fourest e Volesky, 1996).

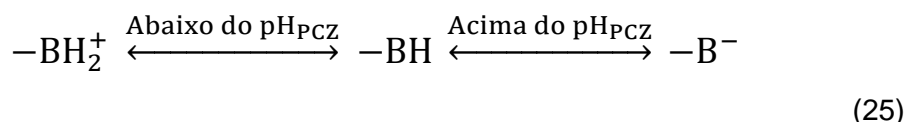
A baixa captação em pH inferiores deve-se ao fato da alta concentração e alta mobilidade de íons  $H^{+}$ , os íons de hidrogênio são preferencialmente adsorvidos ao invés dos íons metálicos. Em valores de pH mais elevados, o

número de  $H^+$  é menor e o maior número de ligantes com cargas negativas é maior, assim resultando em uma maior captação dos íons metálicos.

Os principais grupos funcionais geralmente encontrados na superfície dos bioissorventes são os grupos carboxila, sulfidril, hidroxila e amino. Com o aumento do pH a desprotonação desses grupos funcionais ocorre e estes se comportam como partes carregadas negativamente que começam a atrair os íons metálicos carregados positivamente. Com a diminuição do pH ocorre a protonação desses grupos funcionais, tornando positiva a carga global da superfície, repelindo os íons metálicos que geralmente são carregados positivamente (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014; Baltazar, 2017; Naja e Volesky, 2008). É mais enfático afirmar que a captação de cátions metálicos pela maioria de bioissorventes diminui consideravelmente à medida que o pH das soluções diminui. Portanto, o pH influencia na magnitude das cargas negativas na superfície da biomassa através da protonação ou desprotonação dos sítios de ligação metálica (Ofomaja e Ho, 2007; Ahemad e Kibret, 2013).

O efeito do pH no processo de bioissorção também pode ser explicado em termos do pH no ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) em que a superfície do bioissorvente é neutra.

Farooq *et al.*, (2010) representaram o efeito de  $pH_{pzc}$  considerando a equação:



Quando o pH da solução for inferior ao  $pH_{pcz}$  do bioissorvente, ocorre a protonação de certos grupos funcionais. Um aumento do pH acima deste ponto faz com que ocorra a desprotonação dos grupos funcionais e atuem como espécies negativas (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014).

Outro aspecto que deve ser considerado é a especiação do metal em solução, que também depende do pH. Aumentando o pH, em geral, a carga global da superfície tende a ficar negativa até que todos os grupos funcionais são desprotonados, assim, favorece a atração eletrostática e de adsorção de cátions (Vijayaraghavan e Yun, 2008). Contudo, experimentos conduzidos em altos valores de pH dificultam a determinação da capacidade bioisortiva devido a precipitação do metal em meios mais alcalinos (Selatnia *et al.*, 2004; Iqbal e Saeed, 2007).

As Figuras 28 e 29 mostram os diagramas de especiação do cloreto de níquel e cloreto de cobalto, respectivamente, elaborados pelo software *make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms* (MEDUSA). A Figura 28 apresenta o diagrama de especiação do cloreto de níquel, onde podemos observar que com valores maiores do que pH 7,0 a concentração das espécies  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{NiCl}^+$  começam a diminuir enquanto as espécies de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  aumentam. A concentração da espécie  $\text{NiOH}^+$  aumenta com o acréscimo do pH até uma concentração máxima para valores próximos de pH 7,0 entretanto para valores de pH maiores a concentração de  $\text{NiOH}^+$  começa a diminuir e surge a espécie  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  insolúvel. Na especiação do cloreto de cobalto na Figura 29 podemos observar que as concentrações das espécies  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{CoCl}^+$  começam a diminuir para valores superiores a pH 7,8 e as espécies  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$  aumentam. De forma similar ao cloreto de níquel a espécie hidroxilada de cobalto ( $\text{CoOH}^+$ ) aumenta com o acréscimo do pH até sua concentração máxima em valores aproximados pH 7,8 e diminuindo sua concentração em valores maiores de pH.

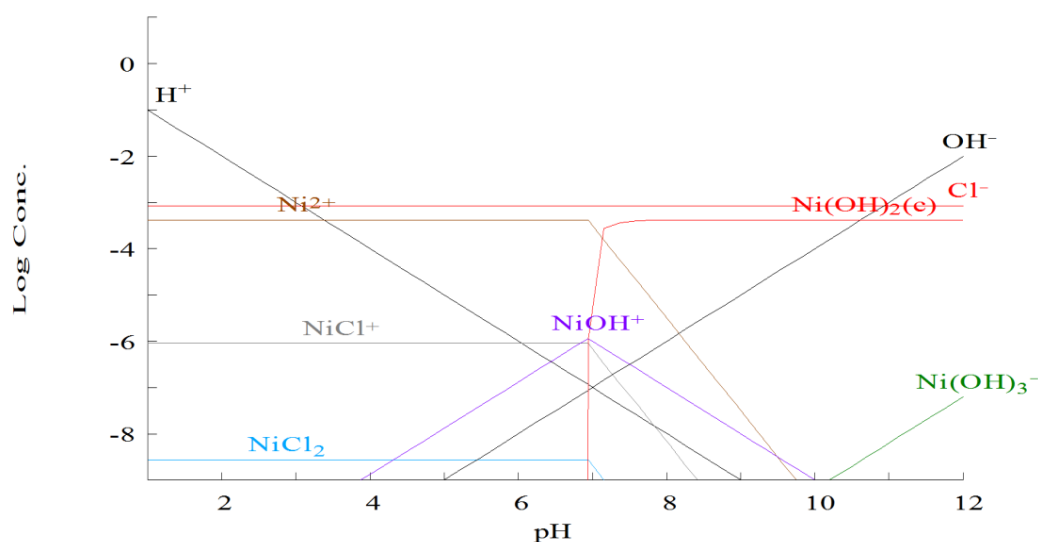


Figura 28 - Diagrama de especiação do Cloreto de níquel em solução aquosa ([Ni<sup>2+</sup>] = 25 mg/L).

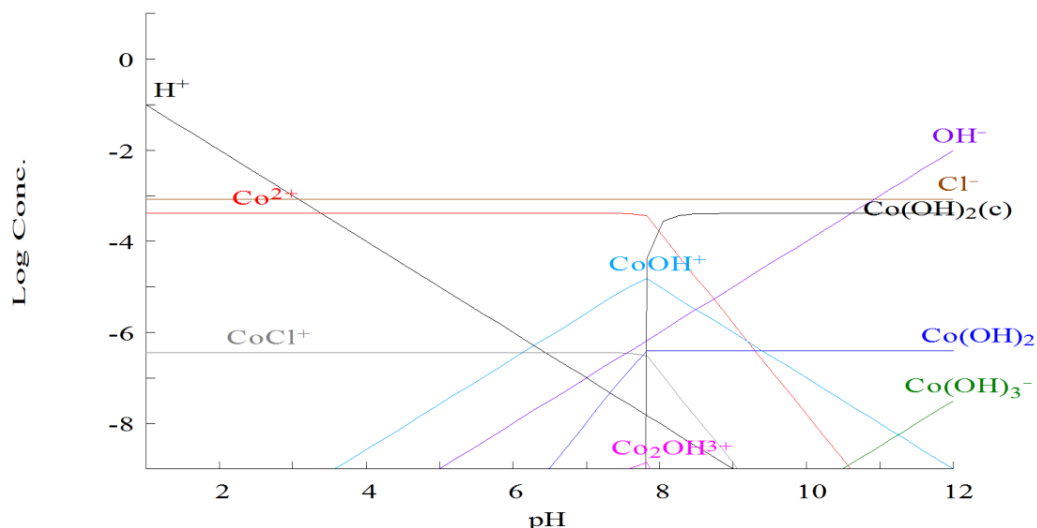


Figura 29 - Diagrama de especiação do Cloreto de cobalto em solução aquosa ( $[\text{Co}^{2+}] = 25 \text{ mg/L}$ ).

O pH da solução afeta não somente a superfície do bioissorvente, mas também a especiação do metal. O aumento de pH da solução faz com que os íons metálicos da solução sofram hidrólise. A sequência habitual de hidrólise é a formação de espécies monoméricas hidroxiladas, seguido pela formação de espécies poliméricas, e em seguida uma precipitação (Baes e Mesmer, 1976).

Nos ensaios de bioadsorção de íons metálicos, altos valores de pH devem ser evitados para que não ocorra a precipitação do metal, e assim poder distinguir a remoção entre adsorção e precipitação.

A remoção dos metais  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em função do pH usando a *R. erythropolis* como bioissorvente é demonstrada na Figura 30. Foi observado que os melhores resultados ocorreram em pH 7,0 para ambos os metais, onde a remoção das espécies metálicas para níquel e cobalto foram cerca de 38% e 29%, respectivamente.

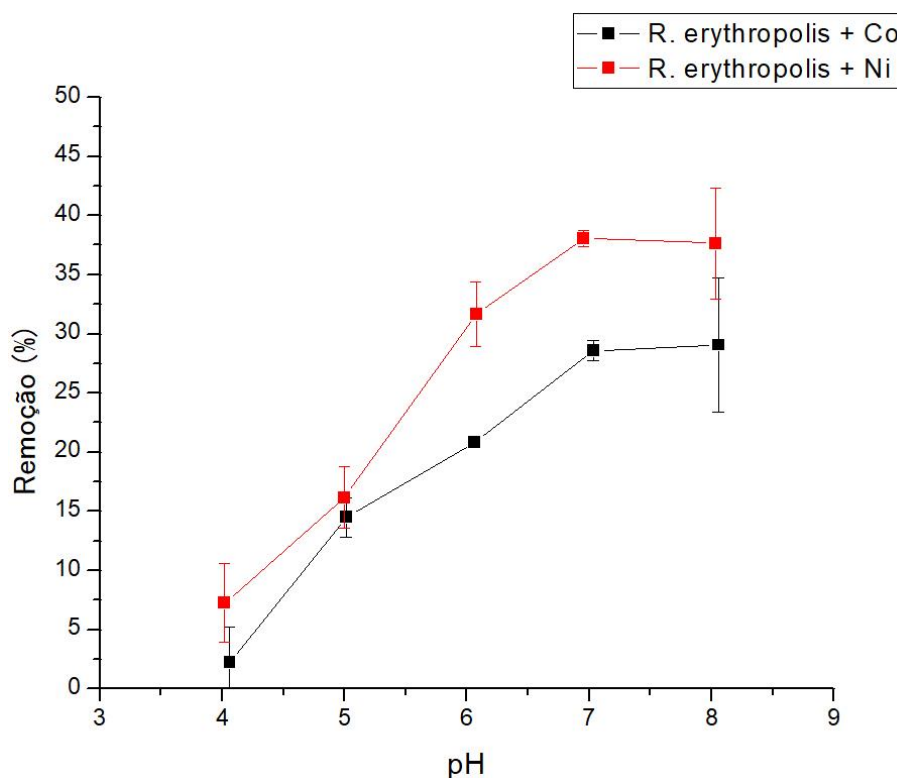


Figura 30 - Efeito do pH na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis* (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min).

A Figura 30 mostra que a remoção inicia com cerca de 4,8% a pH 4,0 para níquel e cerca de 2,2% a pH 4 para cobalto, atingindo valores máximos de remoção de 38% a pH 7,0 para níquel e 29% a pH 7,0 para cobalto. Para a faixa de pH entre 7,0 e 8,0 o aumento da porcentagem de remoção não foi significativo.

A Figura 31 apresenta a biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em função do pH utilizando a casca de banana modificada como biossorvente. Os melhores resultados foram observados em pH 7,0 para ambos os metais, obtendo uma remoção de níquel de 64% e uma remoção de 59% de cobalto.

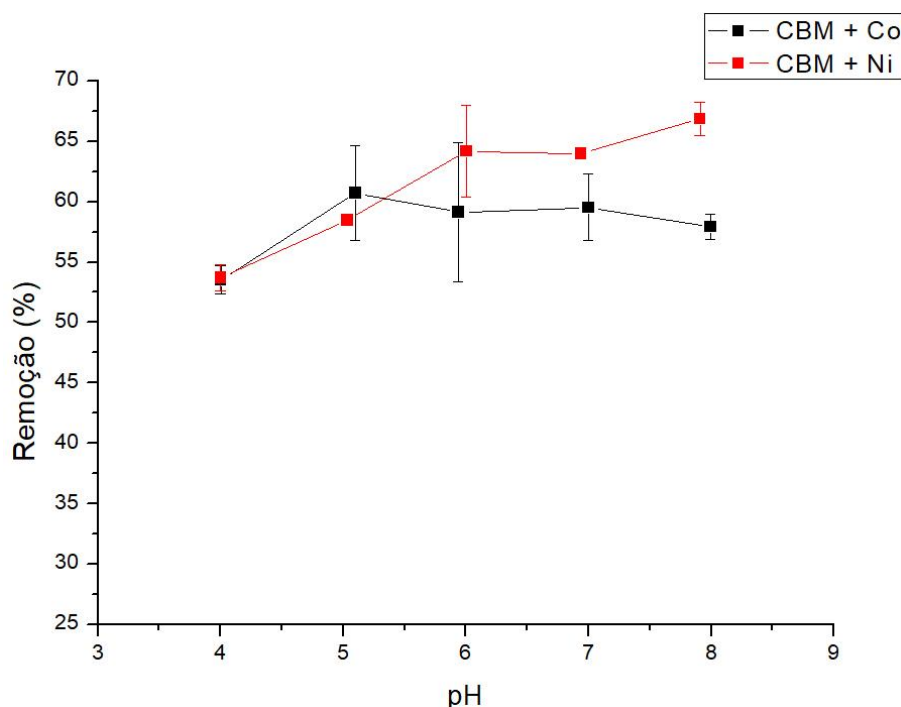


Figura 31- Efeito do pH na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min).

Na Figura 31, podemos observar que a medida em que se incrementa o valor do pH a remoção das espécies metálicas aumentam até atingir 66% para um valor de pH igual a 8,0 nos ensaios com níquel e uma remoção de 59% a um valor de pH 7 para o cobalto. Para menores valores de pH (pH 4,0), apesar da pequena diferença observou-se uma menor porcentagem de remoção de níquel e cobalto, 53,6% e 53,8% respectivamente.

Com menores valores de pH, os grupos funcionais são protonados na superfície do biossorvente, de modo que restringem à adsorção dos cátions metálicos. Para valores de pH próximos da neutralidade (7), o  $\text{H}^+$  ligado aos grupos funcionais é liberado e a quantidade adsorvida de íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  é aumentada. A valores de pH superiores a 7, pode acontecer a precipitação ou a formação de hidróxido do metal, concorrendo com o processo de biossorção na remoção dos metais (Kumar, 2010; Masoumi, 2016).

No diagrama de especiação do cloreto de níquel (Figura 28) podemos observar que na faixa de pH 7,0 é onde se encontra a maior concentração de espécies catiônicas ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiCl}^+$  e  $\text{NiOH}^+$ ). Na Figura 29 podemos observar pelo diagrama de especiação do cloreto de cobalto que as espécies catiônicas ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoCl}^+$  e  $\text{CoOH}^+$ ) se encontram em maior concentração em pH 8,0, porém, a partir do pH 7,8 há um aumento de  $\text{Co(OH)}_2$ .

Associando os resultados obtidos nos estudos do efeito do pH na bioissorção, com os estudos eletrocinéticos apresentados nas Figura 11 e 12 (curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. erythropolis* e a casca de banana modificada, respectivamente) podemos observar que em ambos os bioissorventes os valores de potencial zeta mais negativos foram obtidos pH 7,0, onde a superfície dos bioissorventes apresentam a carga global mais negativa, devido a desprotonação dos grupos funcionais. Os valores de pH favoráveis para bioissorção para estas espécies metálicas podem então ser atribuídos à natureza das interações eletrostáticas e químicas de cada espécie com os bioissorventes.

Foi observada por vários autores que investigaram a bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  a mesma tendência, maiores captações em valores de pH entre 6 e 7,5, em diversos bioissorventes, como: carvão ativado de casca de banana (Van Thuan *et al.*, 2017), *Litchi chinensis* (Flores-Garnic *et al.*, 2013), farelo de arroz (Zafar *et al.*, 2015), *Cystoseira indicia* (Akbari *et al.*, 2015), *Mortierella* SPS 403 (Pal *et al.*, 2006) e Palha de arroz (Swelam *et al.*, 2016).

A fim de comparação de remoção entre os bioissorventes os experimentos subsequentes, foram usados valor de pH 7,0. Além de garantir que estas espécies não precipitem na forma de seus hidróxidos.

### 5.6.2.

#### **Efeito da concentração inicial dos bioissorventes no processo de bioissorção**

A concentração da biomassa influencia diretamente na bioissorção, visto que determina o nível de captação do metal em solução. Concentrações menores de bioissorvente apresentam um melhor rendimento na bioissorção com maiores eficiências no percentual de remoção. Em geral um aumento na concentração do bioissorvente, aumenta a quantidade bioissorvida do soluto, devido à maior área de superfície do bioissorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios ativos (Vijayaraghavan e Yun, 2008; Zhang *et al.*, 2016; Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014). Por outro lado, o aumento da dosagem de bioissorvente irá resultar em uma baixa captação específica.

O efeito da quantidade de bioissorvente na remoção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foi observada realizando um estudo variando a dosagem de bioissorvente entre as concentrações de 0,25 a 4 g/L. Na Figuras 32 e 33 podemos observar o efeito da concentração da *R. erythropolis* e casca de banana modificada, respectivamente.

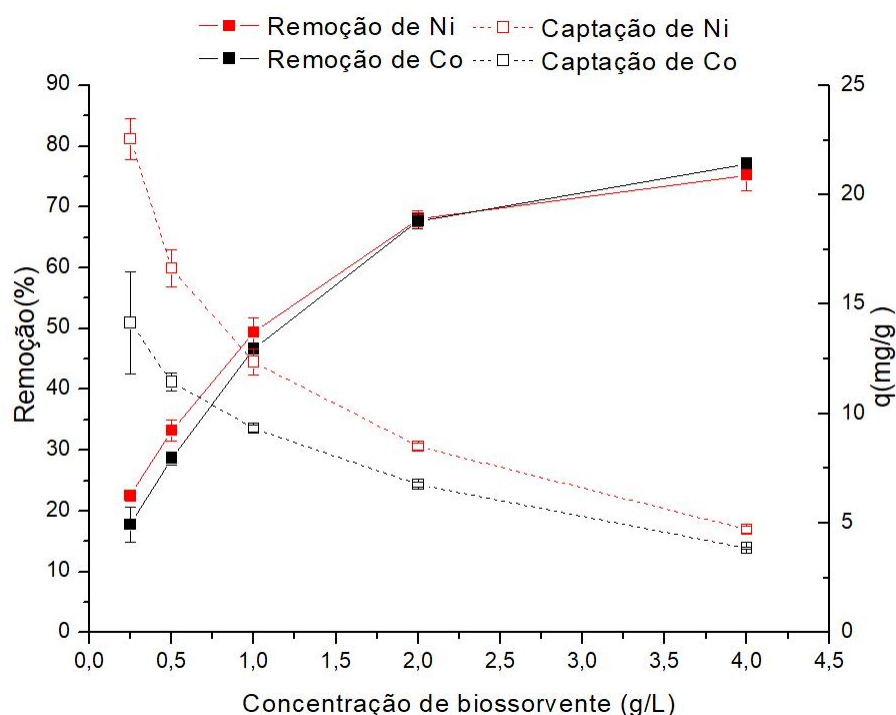


Figura 32 - Efeito da concentração inicial de *R. erythropolis* na bio-sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial de metal: 20 mg/L; pH: 7,0; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min)

Na Figura 32 vemos que em uma concentração de biossorbente de 0,25 g/L a remoção foi de 22,53% para Ni e 17,17% para Co, apresentando uma capacidade de captação específica de 22,53 mg/g para Ni e 14,16 mg/g para Co, enquanto que a uma concentração de 4 g/L de biossorbente a remoção foi de 75,27% para Ni e 77,16% para Co com uma capacidade de captação específica de 4,70 mg/g para Ni e 3,85 mg/g para Co, sendo a capacidade de captação aproximadamente quatro vezes menor na captação de Ni e cerca de 6 vezes menor na captação de Co.



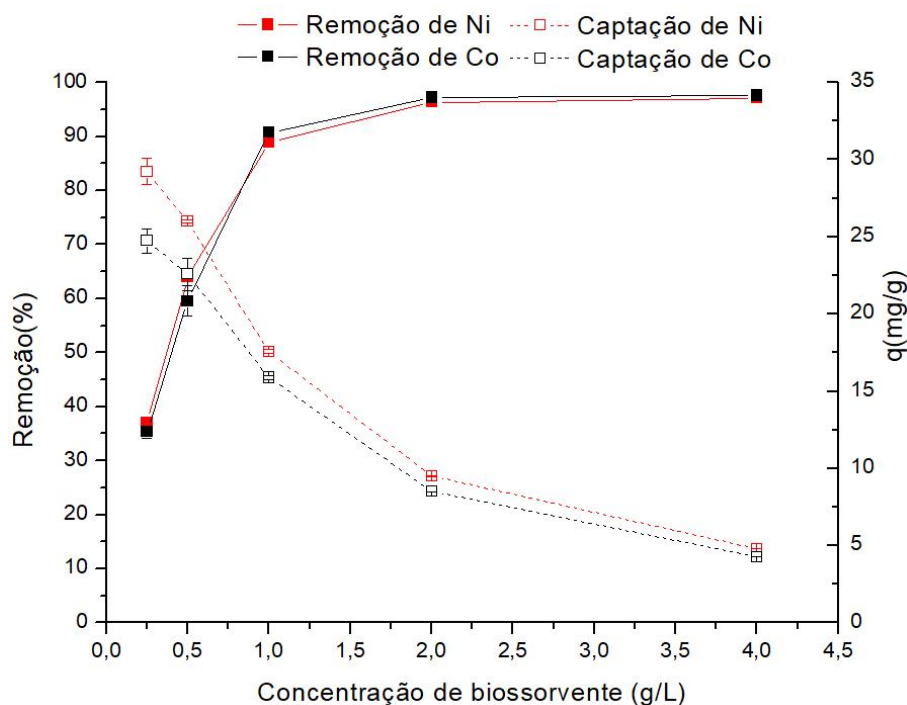


Figura 33 - Efeito da concentração inicial de casca de banana modificada na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (concentração inicial de metal: 20 mg/L; pH: 7,0; temperatura: 25 °C; e tempo de contato: 30 min)

Na Figura 33 podemos observar que em uma concentração de biossorvente de 0,25 g/L a remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  foi de 36,99% e de  $\text{Co}^{2+}$  foi 34,53 % e uma capacidade de captação específica de 29,22 e 24,74 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente. Já a uma concentração de 4 g/L de biossorvente a remoção foi de 97,10 % e 97,57 % para Ni e Co, respectivamente. A capacidade de captação específica se apresentou 6 vezes menor, com valores de 4,79 e 4,27 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente.

Nas Figuras 32 e 33 podemos observar que o efeito da variação das concentrações de biossorvente na remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , tendem a um perfil similar para ambos biossorventes. Conforme a concentração do biossorvente é incrementada a remoção aumenta, porem a capacidade de captação específica diminui. Com o incremento da concentração do biossorvente há o aumento do número de sítios ativos disponíveis, levando ao aumento da remoção. No entanto, quando quase todos os íons metálicos na soluções são adsorvidos, o número de sítios ativos desocupados aumenta, o que resulta em uma diminuição da capacidade de adsorção dos adsorventes. (Abdel-Ghani e El-Chaghaby, 2014; Zhang *et al.*, 2016).

Perfis similares também foram observados por diferentes autores que investigaram a bioissorção de íons metálicos por diversos bioissorventes, como: gel de lignina na remoção de chumbo (Ogunsile e Bamgboye, 2017), quitosana na remoção de cádmio (Madala *et al.*, 2017), Alga (*2-Hypnea Valentiae*) na remoção de cobalto (Vafajoo *et al.*, 2017), *Prunus persica L* na remoção de Cobre (Lopičić *et al.*, 2017), *R. erythropolis* e *enterobacter cloacae* na remoção de cobre (Baltazar, 2017).

É evidente que a capacidade de bioissorção no equilíbrio e a porcentagem de remoção são sensíveis às mudanças na dosagem de bioissorvente. Considerando o estudo comparativo entre os bioissorventes na remoção de  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  a dose de bioissorvente foi fixada em 1 g/L para todos os experimentos posteriores para ambos bioissorventes, uma vez que apresenta uma boa relação entre eficiência de remoção e de captação.

### 5.6.3. Isotermas de adsorção

A concentração inicial de íons metálicos desempenha um papel importante na eficiência da bioissorção. Com baixas concentrações iniciais do metal a remoção é maior, em contrapartida com maiores concentrações iniciais, a remoção diminui. Com elevadas concentrações a superfície do bioissorvente fica saturada, assim os grupos funcionais ficam indisponíveis. Em concentrações mais baixas, a superfície dos bioissorventes não atingem a concentração de saturação (Sadeek, 2015).

Para descrever a relação dos íons metálicos entre o bioissorvente e a solução aquosa, em condição de equilíbrio, é necessário expressar a quantidade de íons metálicos adsorvido por unidade de peso de bioissorvente ( $q$ ), em função da concentração do metal na solução ( $C_e$ ) no equilíbrio. Essa relação é chamada de isoterma de adsorção.

A isoterma de adsorção é significativa para desenvolver uma equação que represente corretamente os resultados e analise a natureza da interação adsorbato-adsorvente, assim podendo otimizar o uso do bioissorvente, também é importante para avaliar a capacidade de captação do metal (Wang *et al.*, 2017; Mitrogiannis *et al.*, 2015).

As Figuras 34 e 35 apresentam as isotermas de adsorção dos cátions metálicos de ambos bioissorventes, *R. erythropolis* e casca de banana modificada, respectivamente. Os experimentos foram desenvolvidos para uma

faixa de concentração inicial de metal 2,5 até 50 mg/L mantendo constantes os demais parâmetros.

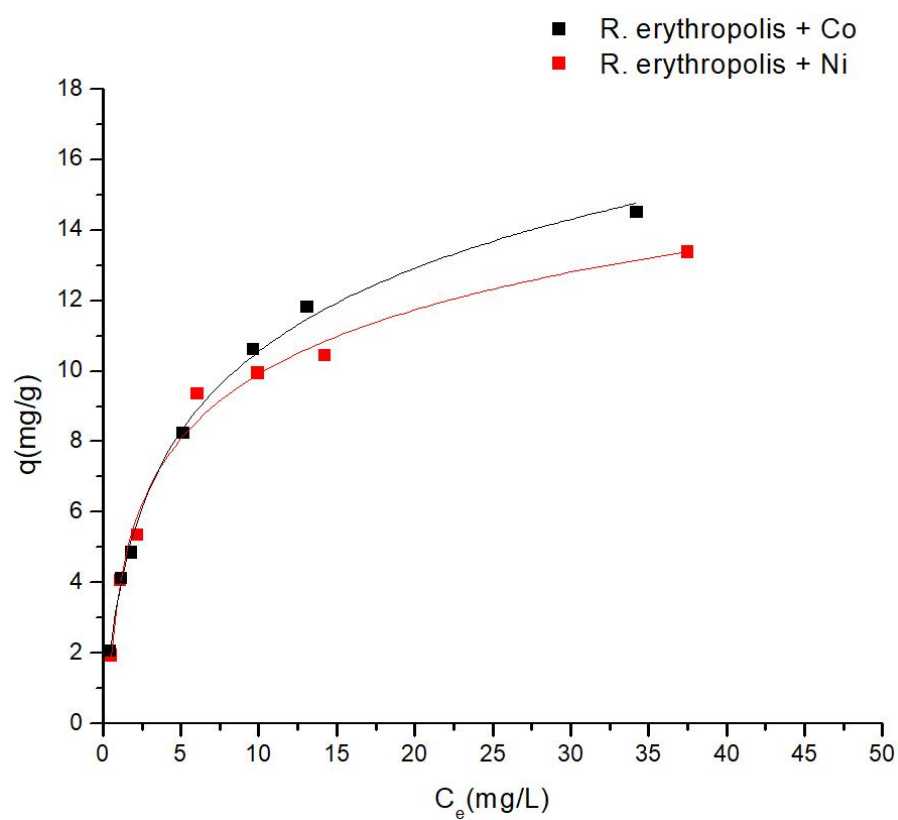


Figura 34 - Isotermas de adsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por *R. erythropolis* (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

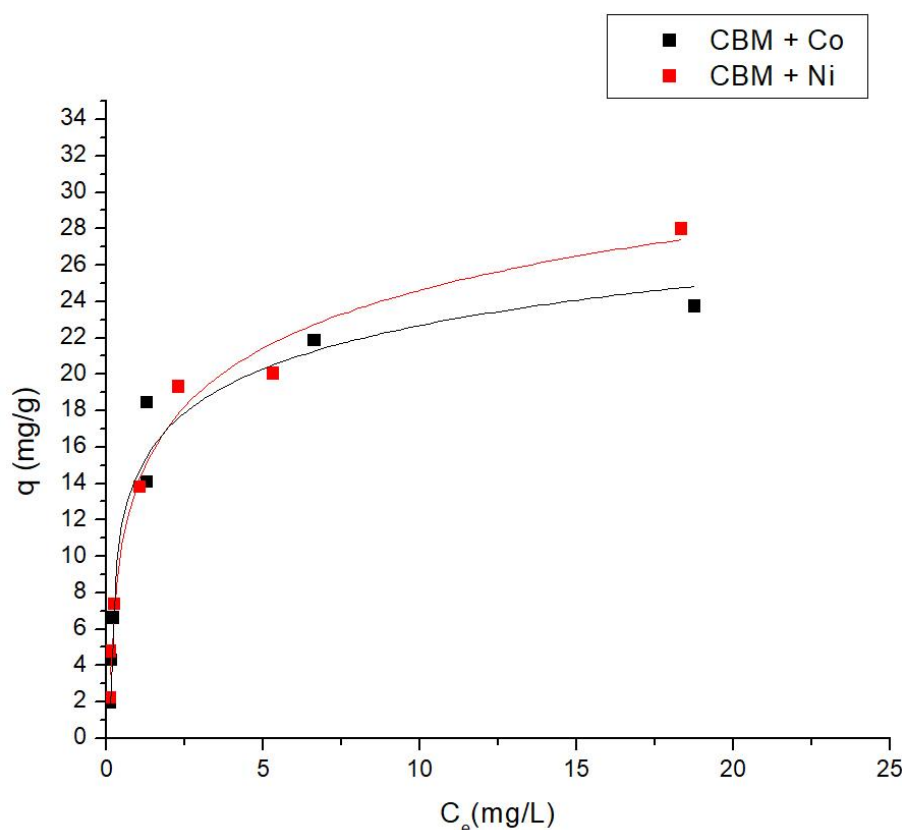


Figura 35 - Isotermas de adsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por casca de banana modificada (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

Podemos observar na Figura 34 os valores encontrados de  $q$ , utilizando a *R. erythropolis* como bioissorvente, para bioissorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , é 13, 38 e 14,51 mg/g, respectivamente, para uma concentração inicial de metal de 50 mg/L. Já na Figura 35 os valores encontrados de  $q$  na bioissorção utilizando casca de banana modificada foram de 23,37 mg/g para  $\text{Co}^{2+}$  e de 27,98 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$ .

De forma geral, as isotermas de adsorção para os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de ambos bioissorventes apresentaram-se com um formato convexo e à medida que as concentrações iniciais aumentam tende-se a formação de um platô, mostrando um rápido aumento de íons adsorvidos à medida que se aumenta a concentração dos mesmos. Segundo Oscik (1982) essa isoterma é dada para sorventes que tenham superfícies externas relativamente pequenas e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada. Esse modelo de isoterma é considerado reversível devido o processo de adsorção coincidir com o processo de dessorção.

Modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para representar quantitativamente a capacidade de captação do bioissorvente em função da concentração do metal na solução em condição de equilíbrio. Os modelos mais amplamente utilizados são os modelos da isoterma de Langmuir e de Freundlich.

As Figuras 36 e 37 apresentam os resultados da bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  ajustados ao modelo de Langmuir por *R. erythropolis* e casca de banana modificada, respectivamente. Através da forma linearizada (Equação 7). Na Figura 38 podemos observar o modelo de Freundlich aplicado aos resultados da bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis* e na Figura 39 o modelo de Freundlich aplicado aos resultados de bioissorção utilizando casca de banana modificada para ambos metais. Nos dois casos foram utilizados a forma linearizada da equação de Freundlich (Equação 9). A Tabela 15 apresenta os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, bem como os seus respectivos coeficientes de correlação.

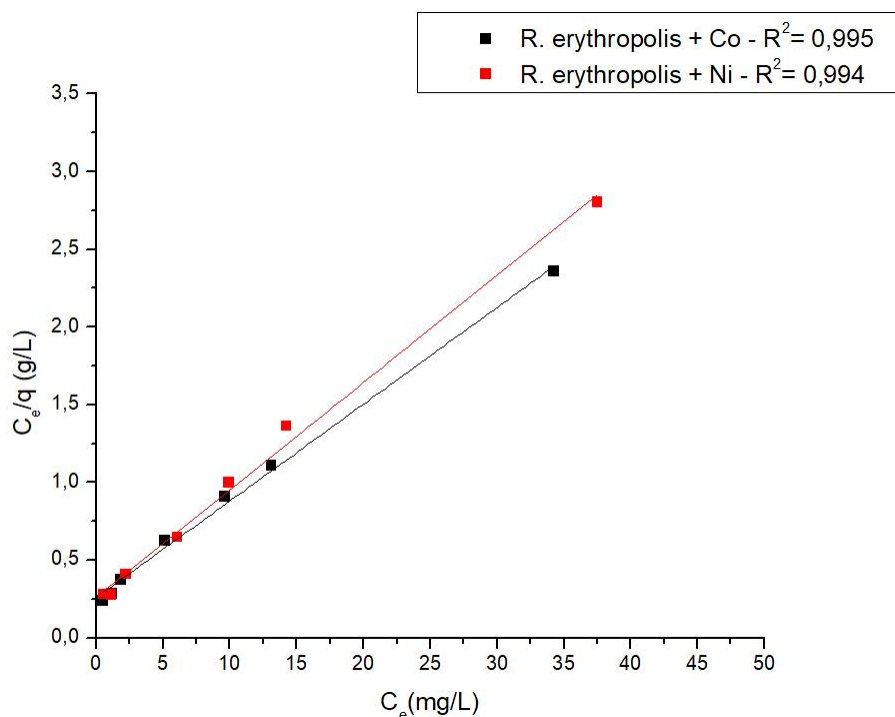


Figura 36 - Isoterma de Langmuir linearizada para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por *R. erythropolis* (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

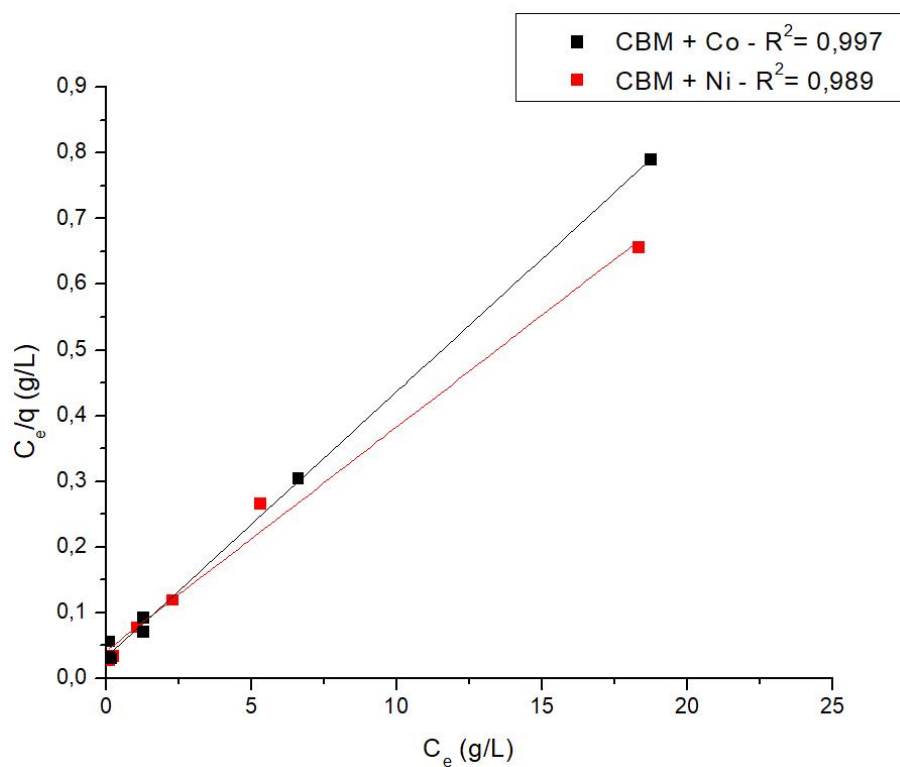


Figura 37 - Isoterma de Langmuir linearizada para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por casca de banana modifica (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

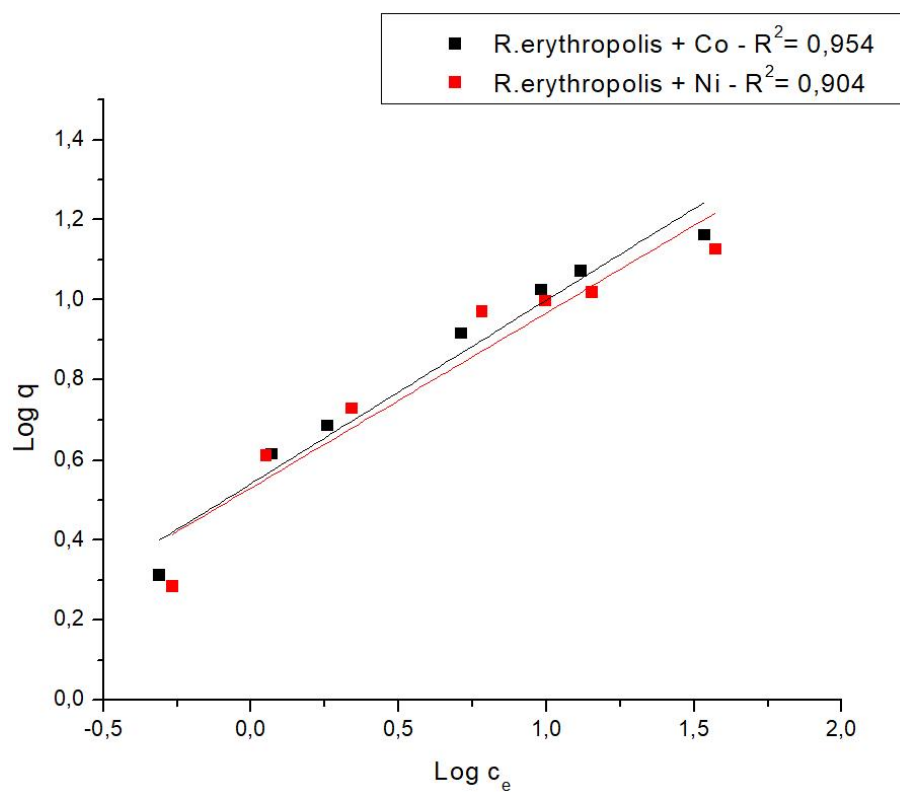


Figura 38 - Isoterma de Freundlich linearizada para Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> por *R. erythropolis* (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

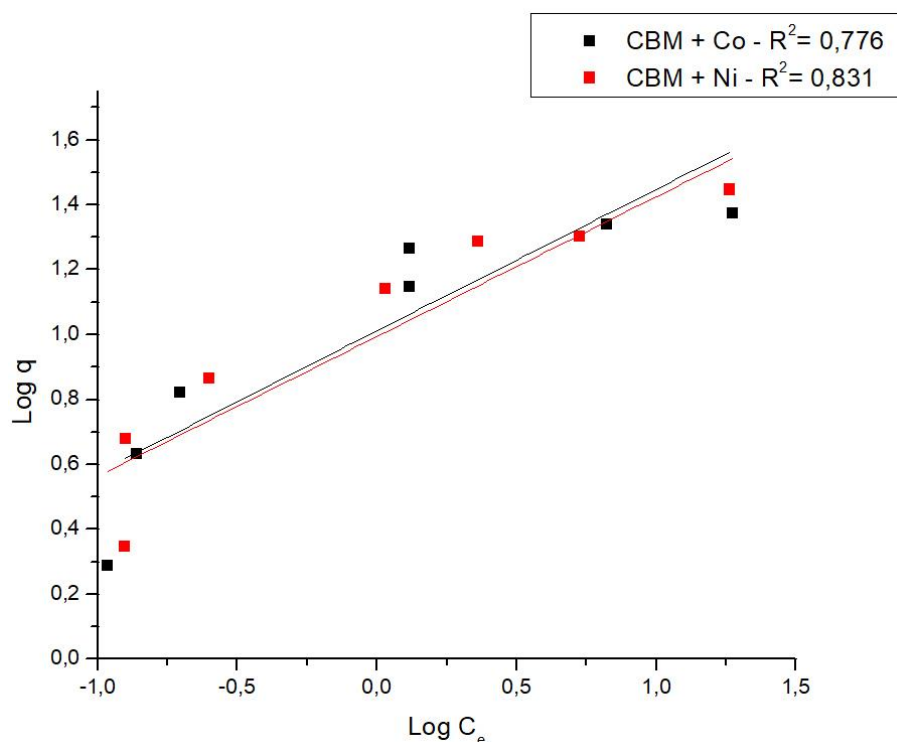


Figura 39 - Isoterma de Freundlich linearizada para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por casca de banana modifica (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1 g/L; temperatura: 25 °C e tempo de contato: 30 min).

Tabela 15 - Constantes de adsorção estimadas com os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich.

Metal	Modelo de Isoterma					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	$K_{\text{ad}}$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (L/mg)	$n$	$R^2$
<b><i>R. erythropolis</i></b>						
$\text{Co}^{2+}$	16,068	0,240	0,995	3,478	2,182	0,954
$\text{Ni}^{2+}$	14,469	0,264	0,994	3,394	2,289	0,904
<b>Casca de Banana Modificada</b>						
$\text{Co}^{2+}$	24,719	1,262	0,997	9,865	2,322	0,776
$\text{Ni}^{2+}$	29,359	0,805	0,989	10,265	2,293	0,831

Segundo os valores apresentados na Tabela 15 podemos concluir que os dados experimentais obtidos ajustam-se melhor ao modelo de Langmuir em todos os casos. Onde todos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) apresentados são maiores que 0,98.

Para bioadsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram obtidos valores de  $q_{\text{max}}$  de 16,068 e 14,469 mg/g respectivamente, utilizando a *R. erythropolis* como



biossorvente. Na utilização da casca de banana modificada foram obtidos valores de  $q_{\max}$  de 24,719 e 29,359 mg/g na biossorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente.

Embora os modelos de isotermas mais utilizados sejam de Langmuir e Freundlich, o modelo de Langmuir é ainda mais utilizado, já que um platô claro pode ser distinguido, indicando que a maioria dos sorventes tem um número finito de sítios de sorção, sendo possível definir a capacidade máxima de biossorção do biossorvente (Baltazar, 2017).

Isotermas de Langmuir utiliza-se de duas constantes de fácil interpretação,  $q_{\max}$ , que corresponde a maior taxa de captação e a constante  $K_{\text{ad}}$ , que está relacionada a afinidade entre o biossorvente e as espécies metálicas. Baixos valores de  $K_{\text{ad}}$  indicam alta afinidade, logo, bons biossorventes apresentam altos valores de  $q_{\max}$  e baixos valores de  $K_{\text{ad}}$  (Kratochvil e Volesky, 1998).

Baltazar (2017) estudou o uso da *R. erythropolis* e *E. cloacae* isoladas de ambiente contaminado para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ . Sendo o modelo de Langmuir ligeiramente mais apropriado para ajuste dos dados.

Van Thuan *et al.* (2017) estudaram carvão a partir da casca de banana ativada com KOH na adsorção de íons  $\text{Ni}^{2+}$ . O coeficiente de correlação do modelo de Langmuir foi consideravelmente maior do que os obtidos no modelo de Freundlich. O valor de  $q_{\max}$  encontrado foi de 20,88 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$  e 13,81 mg/g para  $\text{Cu}^{2+}$ .

Cayllahua *et al.* (2009) estudaram vários modelos de isotermas de adsorção para melhor descrever o equilíbrio de biossorção de íons  $\text{Ni}^{2+}$  por *R. Opacus*. Onde o modelo de Langmuir foi o que melhor representou. A capacidade máxima de saturação em monocamada de Langmuir para níquel<sup>2+</sup> foi de 7,62 mg/g.

Podemos observar também na Tabela 15 que a casca de banana modificada apresentou uma capacidade biossortiva maior em comparação a *R. erythropolis*, apresentando uma capacidade biossortiva 53% maior para o cobalto e 103% maior para o níquel. Geralmente os biossorventes oriundos de resíduos agroindustriais apresentam maior capacidade biossortiva do que os biossorventes a partir de bactérias. Podemos observar no vasto estudo de Raval *et al.* (2016) que os biossorventes provenientes de resíduos agroindustriais apresentam maior capacidade biossortiva do que os biossorventes oriundos de microrganismos na biossorção de níquel. Segundo os estudos de Abdel-Ghani e El-Chaghaby (2014) na comparação de diversos biossorventes para biossorção de metais pesados, podemos também observar uma maior capacidade de

captação nos bio sorventes oriundos de resíduos agroindustriais comparado aos de bactérias.

#### 5.6.4. Cinética de bio sorção

A eficácia do processo de bio sorção pode ser determinada pelo estudo do equilíbrio cinético do sistema. A cinética da adsorção é expressa como a taxa da remoção do soluto que controla o tempo de residência do sorbato na interface sólido/líquido. Para determinar as melhores condições operacionais os parâmetros cinéticos são necessários, uma vez que ao atingir o equilíbrio não ocorre bio sorção adicional (Veneu, 2010).

Os estudos cinéticos da remoção de níquel e cobalto foram realizados retirando amostras em diferentes intervalos de tempo de uma solução com concentração de metal e bio sorvente fixas.

A Figura 40 mostra o efeito do tempo de contato na bio sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis*. Pode-se observar que a bio sorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foi rápida nos primeiros 5 minutos, alcançando valores de remoção de 48% para  $\text{Ni}^{2+}$  e 47% para  $\text{Co}^{2+}$ .

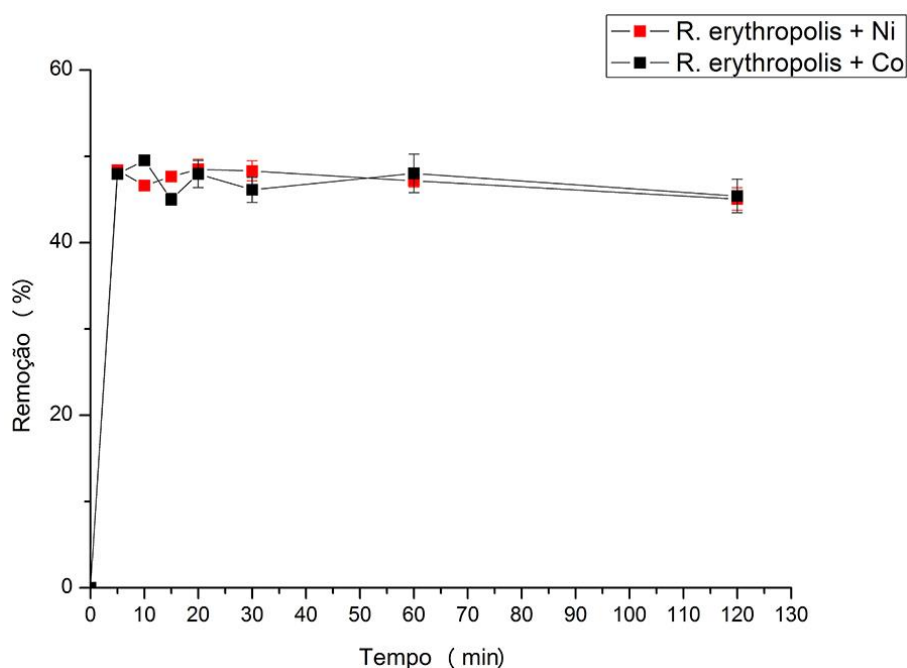


Figura 40 - Efeito do tempo de equilíbrio na bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis* (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0).

A bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  apresentou uma maior remoção no tempo de 20 min, aproximadamente 48,5%, com variações não significantes nos tempos subsequentes, considerando então que o sistema atingiu o equilíbrio. Na remoção de  $\text{Co}^{2+}$  houve um aumento de remoção no tempo de contato de 10 min de (49,5%). No tempo de 20 min, ocorre uma diminuição na remoção para o valor de 47,9%, mantendo a remoção com baixas variações desde então.

O efeito do tempo de contato na bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por casca de banana modificada é mostrado na Figura 41. Pode-se observar um comportamento similar onde, a taxa de remoção dos íons metálicos é elevada nos primeiros 5 minutos, havendo variações consideráveis até os primeiros 30 min.

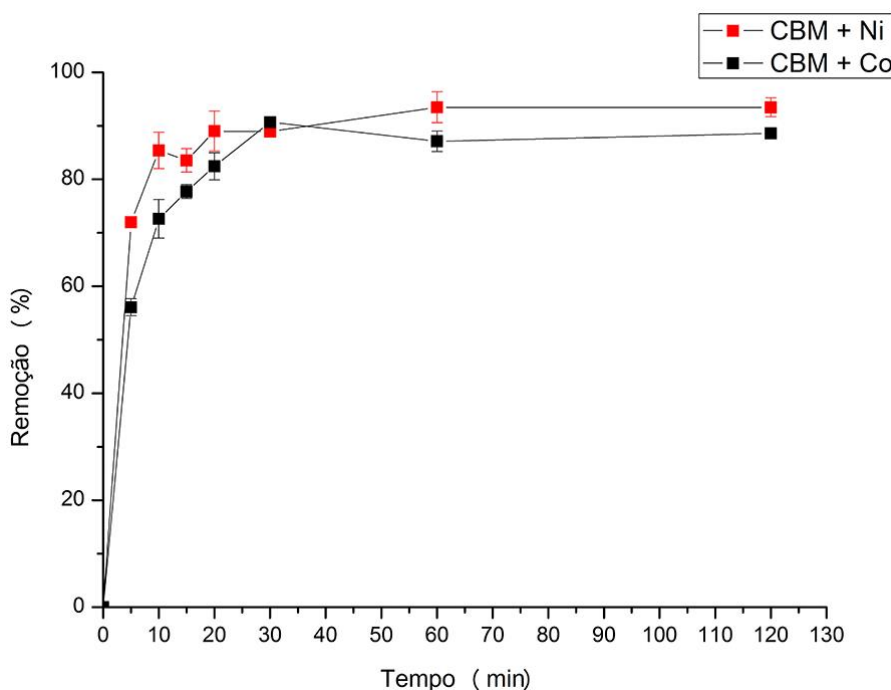


Figura 41 - Efeito do tempo de equilíbrio na bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0).

Pode-se observar que a máxima remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  foi atingida após 60 min de contato, alcançando um valor de 93% e se manteve constante. Já na remoção de  $\text{Co}^{2+}$  a remoção máxima foi atingida em 30 min de contato, cerca de

90,6%, havendo uma diminuição para 87% de remoção após 60 min e se manteve em equilíbrio.

A bioissorção é considerada como um processo espontâneo, ocorrendo assim muito rapidamente (Volesky, 2001). Estudos têm relatado que a bioissorção de metais por diversos bioissorventes não requer muito tempo para atingir o equilíbrio, alcançando-o nos primeiros minutos do processo onde a concentração de metal na solução diminui rapidamente nos primeiros 30 min de contato e permanecem constante ou com menores variações da remoção de metais após esse período (Bağda et al., 2017; Elsalamouny et al., 2017; Fadel et al., 2015; Vijayaraghavan e Yun, 2008).

Constatar o modelo cinético que melhor se ajusta ao processo de bioissorção é necessário para determinar o momento de equilíbrio e, também, para projetar sistemas de tratamento baseados na taxa da reação. Os modelos mais utilizados para estudar a cinética da bioissorção dos metais pesados e para quantificar a extensão de ligantes na cinética de bioissorção são os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem supõe que a taxa de variação da concentração na superfície do bioissorvente é proporcional à quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície. A aplicação do modelo linearizado de pseudo-primeira ordem na bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$  utilizando *R. erythropolis* e casca de banana modificada são representados nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

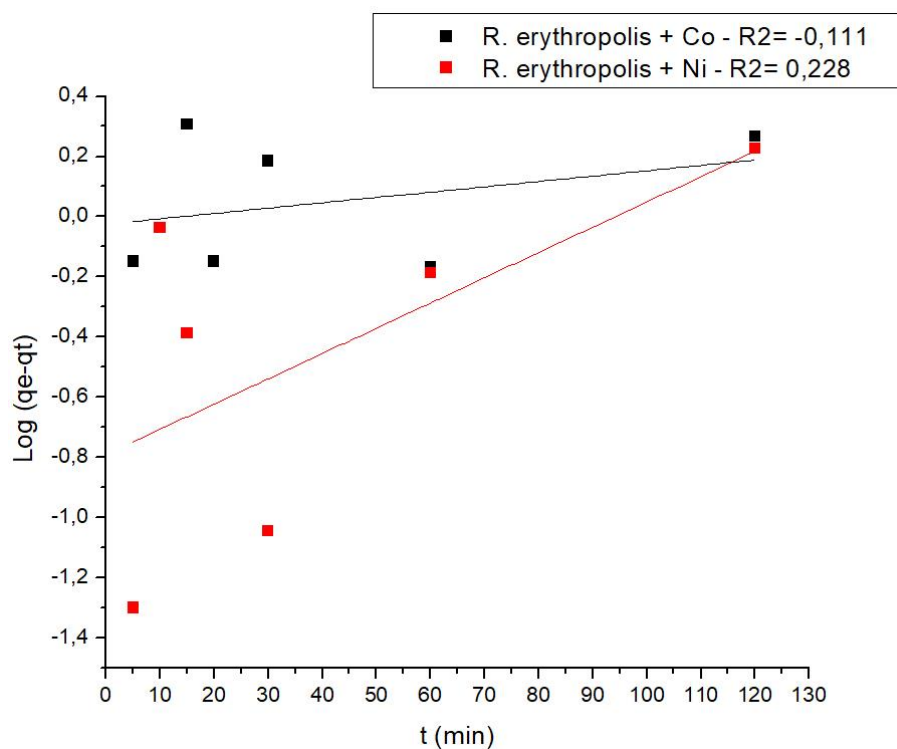


Figura 42 – Reação de pseudo-primeira ordem na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis* (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0).

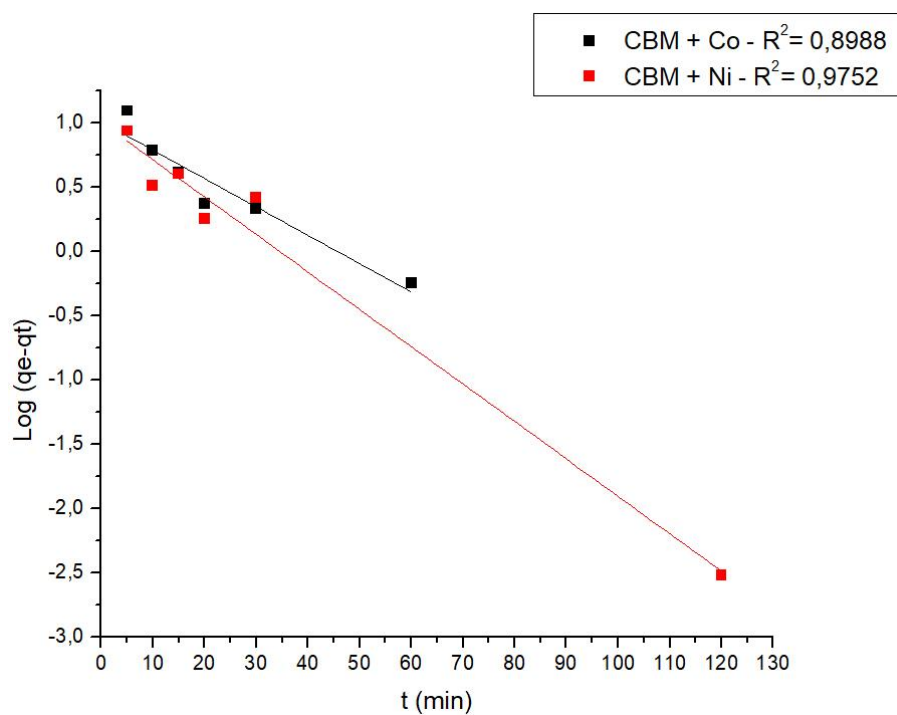


Figura 43 – Reação de pseudo-primeira ordem na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por Casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 m/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0).

Na Figura 42 é possível observar que o modelo de pseudo-primeira ordem, no uso da *R. erythropolis* como bioissorvente, não pode ser utilizado para descrever a adsorção de metais na biomassa. O coeficiente de correlação linear apresentando valores de  $R^2$  de -0,111 para  $\text{Ni}^{2+}$  e 0,228 para  $\text{Co}^{2+}$ . Já os dados de bioissorção da casca de banana modificada ajustam-se melhor ao modelo com valores de  $R^2$  0,975 para  $\text{Ni}^{2+}$  e 0,898 para  $\text{Co}^{2+}$  demonstrados na Figura 43.

O modelo de pseudo-segunda ordem supõe que a taxa de variação da concentração na superfície do bioissorvente é proporcional ao quadrado da quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície. A aplicação dos dados de bioissorção ao modelo linearizado de pseudo-segunda ordem para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  são mostrados nas Figuras 44 e 45 utilizando a *R. erythropolis* e casca de banana modificada, respectivamente.

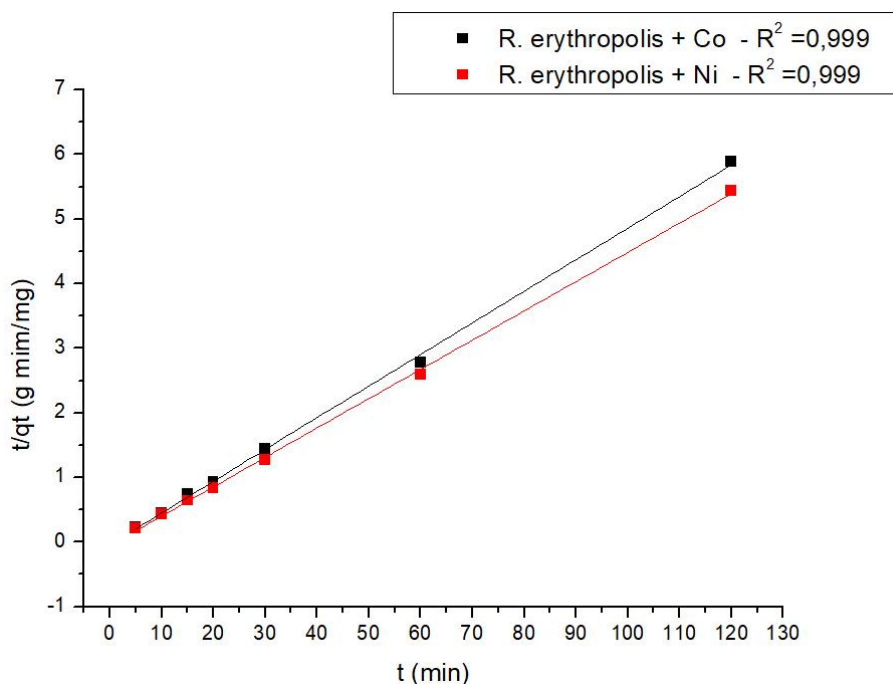


Figura 44 – Reação de pseudo-segunda ordem na bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por *R. erythropolis* (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 g/L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0).

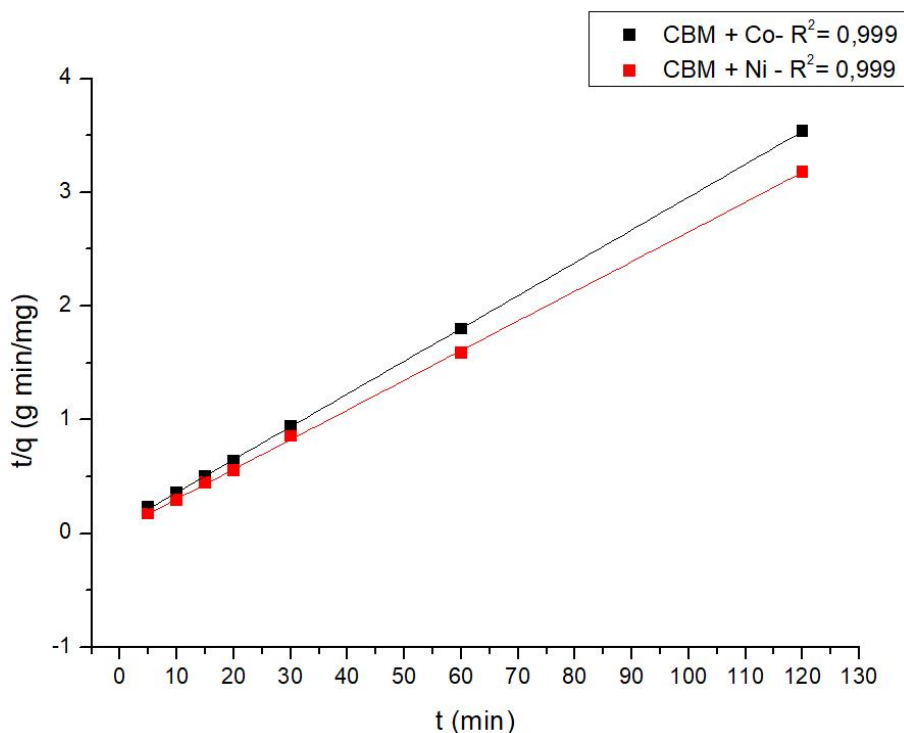


Figura 45 – Reação de pseudo-segunda ordem na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por casca de banana modificada (concentração inicial de metal: 20 mg/L; concentração de biomassa: 1,0 /L; temperatura: 25 °C; e pH 7,0).

Nas Figuras 44 e 45 podemos observar que os dados de biossorção ajustam-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem fornecendo uma descrição mais apropriada dos parâmetros cinéticos para ambos biossorventes, apresentando altos coeficiente de correlação ( $R^2 > 0,999$ ).

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Podemos verificar que os dados cinéticos obtidos não se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para *R. erythropolis*, devido ao baixo valor de coeficiente de correlação, apresentando valores de  $R^2 < 0,230$ . Utilizando a casca de banana modificada podemos verificar que os dados cinéticos obtidos se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando um  $R^2$  de 0,898 para  $\text{Co}^{2+}$  e 0,975 para  $\text{Ni}^{2+}$ , porém os valores de  $q_e$  calculados não apresentaram uma boa correlação com o  $q_{\text{exp}}$ .

Sendo assim, pode-se verificar que os melhores ajustes foram obtidos empregando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para ambos os

biossorventes, que apresentou um  $R^2$  de 0,999 para  $\text{Co}^{2+}$  e 0,999 para  $\text{Ni}^{2+}$  para remoção utilizando a *R. erythropolis* e  $R^2$  de 0,999 para  $\text{Co}^{2+}$  e 0,999 para  $\text{Ni}^{2+}$  para remoção utilizando a casca de banana modificada. Os valores calculados de  $q_e$  obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem concordaram bem com os valores de  $q_{\text{exp}}$  obtidos. Para *R. erythropolis* os valores calculados de  $q_e$  obtidos foram de 20,430 mg/g para  $\text{Co}^{2+}$  e 22,055 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$ , concordando com os valores de  $q_{\text{exp}}$  (valores experimentais) obtidos de 22,23 mg/g  $\text{Co}^{2+}$  e 23,77 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$ . Já para casca de banana modificada os valores calculados de  $q_e$  foram de 34,654 mg/g para  $\text{Co}^{2+}$  e 38,308 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$ , também concordando com os valores de  $q_{\text{exp}}$  obtidos para 33,90 mg/g  $\text{Co}^{2+}$  e 37,75 mg/g para  $\text{Ni}^{2+}$ .

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a bio sorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por *R. erythropolis* e casca de banana modificada.

Metal	Modelos Cinéticos						q <sub>exp</sub> (mg/g)
	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem			
	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
	R. erythropolis						
Ni <sup>2+</sup>	0,161	-0,019	0,228	22,055	-0,039	0,999	23,770
Co <sup>2+</sup>	0,944	-0,004	-0,111	20,430	-0,067	0,999	22,230
Casca de Banana Modificada							
Ni <sup>2+</sup>	10,097	0,067	0,975	38,308	0,016	0,999	37,751
Co <sup>2+</sup>	10,192	0,050	0,898	34,654	0,011	0,999	33,905

De acordo com a maioria dos estudos de bio sorção, disponíveis na literatura, a equação de pseudo-segunda ordem é o modelo que melhor se adequa para todo o intervalo de tempo de contato, enquanto que equação de pseudo-primeira ordem é geralmente aplicável ao tempo de contato inicial. (Torres *et al.*, 2016; Mudhoo *et al.*, 2012; Markou *et al.*, 2015).

O modelo de pseudo-segunda ordem também foi aplicado com sucesso na bio sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por diferentes bio sorventes.

Bhatnagar e Minocha (2010), usaram casca de *Punica granatum* para a bio sorção de níquel, os autores demonstraram que os dados obtidos nos estudos cinéticos revelaram que a bio sorção seguia uma cinética de pseudo-segunda ordem.

Abbas *et al.*, (2014), verificaram que a bio sorção de  $\text{Co}^{2+}$  em uma solução contendo 80 mg L<sup>-1</sup> por carvão ativado, melhor se ajustava ao modelo cinético de



pseudo-segunda ordem, com um  $R^2$  de 0,99. Obtendo os valores de  $q_e$  calculado e  $q_{exp}$  com variações não significativas: 15,93 mg/g e 16,5 mg/g, respectivamente.

Flores-Garnica *et al.* (2013), estudando a remoção de níquel pela biomassa *Litchi chinensis*. Puderam concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o coeficiente de correlação de 0,990, obtendo valor de  $q_e$  de 35,80 mg/g e  $q_{exp}$  de 32,81 mg/g.

Tounsadi *et al.* (2015), Utilizando *Diplotaxis harra* e *Glebionis coronaria L.* como bioissorvente na remoção de cobalto, verificou que os dados obtidos nos estudos cinéticos revelaram que a bioissorção seguia uma cinética de pseudo-segunda ordem que com os coeficientes de correlação igual 0,998 e valores de  $q_e$  de 14,07 mg/g e  $q_{exp}$  de 14,26 mg/g para *Diplotaxis harra* e  $q_e$  de 15,00 mg/g e  $q_{exp}$  de 15,14 mg/g para *Glebionis coronaria L.*

De acordo com os resultados obtidos, podemos observar que ambos os bioissorventes seguiram o modelo cinético de pseudo-segundo ordem, o que podemos sugerir que a taxa limitante da sorção é a sorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou seja, troca iônica entre cátions metálicos e os sítios ativos no bioissorvente (Febrianto *et al.*, 2009; Flores-Garnica *et al.*, 2013).

## 5.7.

### Ensaio de flotação bioissorativa

A necessidade de encontrar um processo onde possa separar o bioissorvente carregado com íons metálicos da solução tem levado em consideração a utilização da técnica de flotação. A flotação é empregada na separação de sólidos ou líquidos dispersos em uma fase líquida utilizando a adesão em bolhas. As partículas aderidas são separadas da suspensão pela ascensão das bolhas. A flotação tem hoje uma utilização extensiva no tratamento de águas residuais, mas certamente foi originada no processamento mineral. (Fu e Wang 2011; Deliyanni *et al.*, 2017; Kurniawan *et al.*, 2006). A flotação oferece vantagens para a separação sólido/líquido se comparada a métodos como filtração ou centrifugação (Bueno, 2007).

A flotação foi utilizada nesse estudo para separação da biomassa a partir da *R. erythropolis* carregada com os íons de  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  da solução aquosa.

Na Figura 46 podemos observar o efeito do tempo de flotação na remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em sistema simples, onde cada metal é flotado individualmente. Na Figura 47 podemos observar o efeito do tempo de flotação na remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , em sistema de mistura. A fim de representar as condições reais, o efluente sintético no sistema de mistura apresentou proporções de concentrações semelhantes às citadas na literatura. Durante a extração destes metais é produzido um efluente com uma concentração de níquel dez vezes maior que a concentração de cobalto (Crundwell *et al.*, 2011; Chakraborty *et al.*, 2009). As melhores condições experimentais encontradas no processo de bioissorção foram aplicadas no processo de flotação bioSORTIVA.

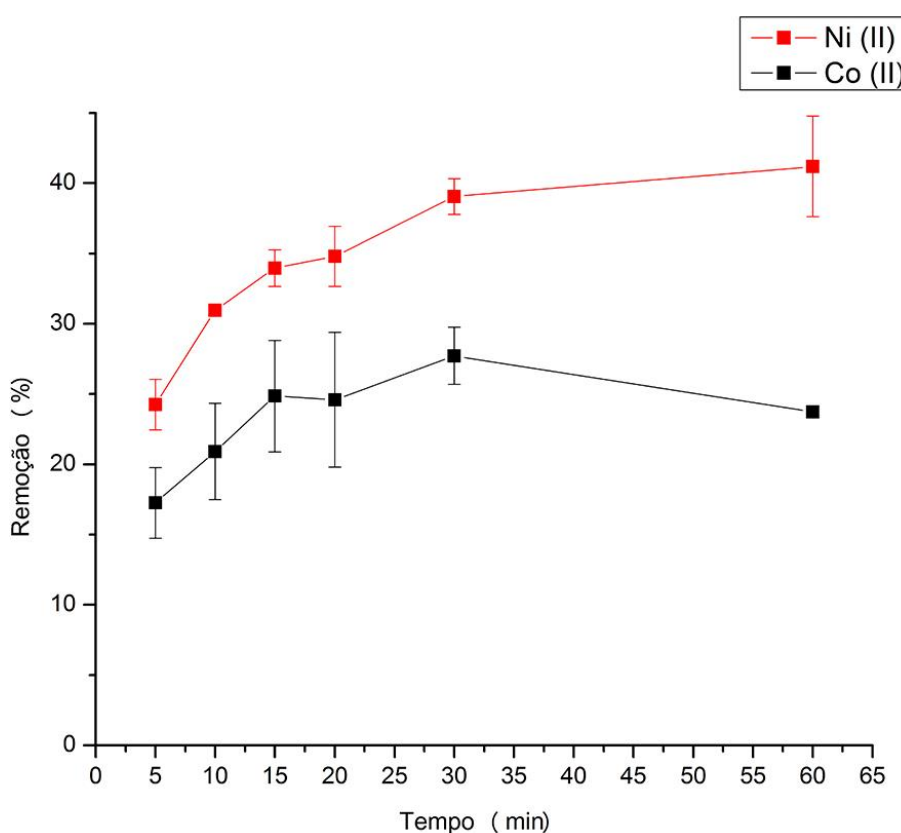


Figura 46 - Influência do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em sistema simples (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1g/L; concentração inicial de metal: 20 mg/L; vazão: 180 mL/min)

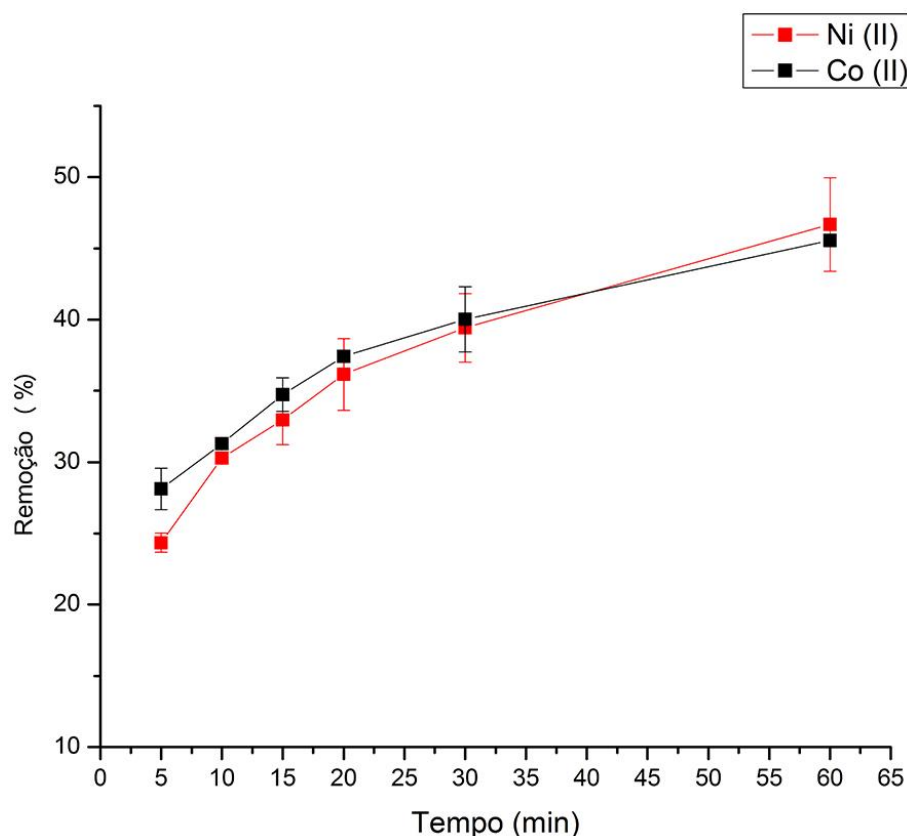


Figura 47- Influência do tempo de flotação na separação da biomassa carregada com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em sistema de mistura (pH: 7,0; concentração inicial de biomassa: 1g/L; concentração inicial de Ni: 20 mg/L; concentração inicial de Co: 2 mg/L; vazão: 180 mL/min)

Como podemos observar o processo de flotação foi rápido, em todos os ensaios, apresentando um maior grau de remoção nos primeiros 15 minutos, após esse tempo a remoção continua incrementando, mas a taxa de remoção é menor. Isto pode ser considerado como uma vantagem no processo de flotação bioassortiva, pela rapidez de separação em custo relativamente menor, devido ao menor tempo de residência (Cayllahua, 2008).

Na Figura 46 vemos que nos primeiros 15 minutos a remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foi de 34% e 25%, respectivamente. Foi obtida a maior remoção em 30 minutos para o  $\text{Co}^{2+}$  (27,72%) e em 60 minutos para  $\text{Ni}^{2+}$  (41,19%). Na Figura 47 pode-se perceber que a remoção de níquel não sofreu alterações com a presença das espécies de cobalto em solução, visto que a remoção apresentou valores similares aos demonstrados na Figura 46, com uma remoção de 39,43 % em 30 minutos e 46,67% em 60 minutos. Para as espécies de cobalto houve um aumento significativo na remoção, com valor máximo de 45,55 % em 60 minutos. Como já discutido anteriormente em concentrações iniciais de metal mais baixa

a remoção é aumentada, podendo assim justificar o aumento na remoção de Cobalto.

A remoção do metal da solução por flotação está relacionada à flotabilidade da biomassa carregada devido à presença de certas moléculas, principalmente ácidos micólicos na parede celular da *R. erythropolis* que atribuem as células propriedades hidrofóbicas. Os ácidos micólicos são ácidos graxos com cadeias longas  $\alpha$ -ramificadas e  $\beta$ -hidroxiladas, com um número de átomos de carbono variando entre 22-90. Quanto maior o número de átomos de carbono presentes nesta molécula, maior será a hidrofobicidade (Cayllahua, 2008; Bueno, 2007; Mesquita, 2000).

Bueno (2007) estudou a *R. opacus* como biomassa na flotação biossortiva de íons metálicos onde encontrou-se uma remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Cu^{2+}$  de 94%, 54% e 43%, respectivamente. Sem a necessidade de utilização de reagentes adicionais na flotação.

Cayllahua e Torem (2011) estudaram a flotação biossortiva utilizando também a *R. opacus* como biossorvente para remoção de  $Al^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em tubo de Hallimond modificado. Foi obtido uma remoção de 93% para Al e 90% para Ni sem reagentes de flotação adicionais.

Tendo assim, com os resultados obtidos de remoção de  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  para *R. erythropolis* pode-se afirmar que a cepa apresentou características importantes que justificam seu uso nos processos tanto de biossorção como de flotação biossortiva. A biomassa se comporta como um excelente coletor, com propriedades espumantes sem haver necessidade de adição de outros reagentes.

## 6 Conclusões

Este estudo avaliou a remoção das espécies metálicas de níquel e cobalto em soluções aquosas usando o microrganismo *R. erythropolis* e a casca de banana modificada quimicamente, avaliou-se também o uso da *R. erythropolis* na flotação bioassortiva na remoção destas espécies. Estes metais foram selecionados por seu grau de periculosidade à saúde humana, ao ambiente e por serem sempre associados na extração de níquel. Diante dos resultados apresentados e discutidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

A capacidade de captação de níquel e cobalto pelos bioassorventes é dependente do pH do meio, obtendo-se maior eficiência em pH 7,0 para ambos metais usando ambas as biomassas.

A remoção dos íons metálicos sofreu uma relevante influência pela concentração inicial de bioassorvente, sendo os melhores resultados de remoção obtidos com 4 g/L por ambos bioassorventes, porém, optou-se pelas concentrações iniciais de biomassa de 1 g/L para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , uma vez que apresenta uma boa relação entre eficiência de remoção e de captação.

As isotermas de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  apresentam um perfil de curvatura descendente. Considerando a faixa de concentração de 2,5 mg/L até 50 mg/L, os dados experimentais da captação de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  ajustam-se melhor ao modelo de Isoterma de Langmuir para ambos os bioassorventes, com valores de coeficientes de correlação superiores a 0,98. A capacidade máxima de bioassorção por *R. erythropolis* foi de  $q_{\text{max}}$  de 16,06 mg g<sup>-1</sup> e 14,46 mg g<sup>-1</sup> para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. Já a casca de banana modificada apresentou uma capacidade máxima de bioassorção de 24,71 mg g<sup>-1</sup> para  $\text{Co}^{2+}$  e 29,35 mg g<sup>-1</sup> para  $\text{Ni}^{2+}$ .

Para o estudo cinético do processo de bioassorção em batelada verificou-se que as interações entre os metais e os bioassorventes são rápidas, apresentado uma fase inicial rápida de 5 minutos e em seguida de uma segunda etapa mais lenta. A remoção das espécies metálicas utilizando a *R. erythropolis* não apresentou variações significantes após 20 minutos de contato. Para a casca de banana modificada a remoção não apresentou variações significantes após 30

minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais para ambas as espécies metálicas e bioissorventes, apresentando valores de coeficiente de correlação superiores a 0,999 com valores de  $q_e$  de 22,05 mg/g para o  $Ni^{2+}$  e de 20,43 mg/g para  $Co^{2+}$  utilizando a *R. erythropolis* e valores de  $q_e$  de 38,30 para o  $Ni^{2+}$  e de 34,65 para  $Co^{2+}$  utilizando a casca de banana modificada.

As interações entre os íons metálicos e os grupos funcionais na superfície da parede dos bioissorventes foram confirmadas pelas análises de potencial zeta, e MEV/XEDS.

A modificação conduzida em meio alcalino apresentou maior eficiência na remoção dos íons metálicos, apresentando mesmo resultado para a modificação feita com uma concentração de NaOH de 0,05 M por 5h de contato entre a concentração de NaOH de 0,01 M por 3h de contato. Sugere-se que o tratamento com hidróxido de sódio melhora a característica da casca de banana por hidrolisar as ligações de ésteres presente na lignina tornando-a solúvel, aumentando assim a área superficial e também por formar novos grupos carboxila pela hidrolização das ligações de ésteres. A hidrolização foi conformada pelas análises termogravimétricas e FTIR.

Nos ensaios de flotação bioissorviva, verificou-se que a *R. erythropolis* apresenta características de coletor e espumante, suprimindo a necessidade de adição de outros reagentes na flotação, obtendo-se percentagens de remoção de  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  de 39,05% e 27,72% respectivamente, nos experimentos em sistema simples aos 30 minutos da flotação e remoção de 46,67% e 45,55 % de  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  respectivamente, aos 60 minutos de flotação em sistema de mistura.

ABBAS, A., AL-AMER, A. M., LAOUI, T., AL-MARRI, M. J., NASSER, M. S., KHRAISHEH, M., ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v.157, p.141-161, 2016.

ABBAS, M., KADDOUR, S., & TRARI, M. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20(3), 745-75, 2014.

ABDEL-GHANI, N.; EL-CHAGHABY, G. Biosorption for Metal Ions Removal From Aqueous Solutions: a Review of Recent Studies. **Mnkjournals.Com**, v. 3, n. 1, p. 24–42, 2014.

ABDEL-GHANI, NOUR T.; EL-CHAGHABY, GHADIR A. Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies. **Int J Latest Res Sci Technol**, v. 3, n. 1, p. 24-42, 2014.

ABREU, M. B. **Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$** . Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

AHEMAD, M., & KIBRET, M. Recent Trends in Microbial Biosorption of Heavy Metals: A Review. **Biochemistry & Molecular Biology**, 1(1), 19–26, 2013.

AHMED, M.J. K. e AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 39-47, 2016.

AKBARI, M., HALLAJISANI, A., KESHTKAR, A. R., SHAHBEIG, H., & GHORBANIAN, S. A. Equilibrium and kinetic study and modeling of  $Cu^{2+}$  and  $Co^{2+}$  synergistic biosorption from  $Cu^{2+}$ - $Co^{2+}$  single and binary mixtures on brown algae *C. indica*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 3(1), 140-149, 2015.

ALI, A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p. 57–63, 2017.

ALI, A., SAEED, K., & MABOOD, F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 3, p. 2933-2942, 2016.

ALVAREZ, H. M. (Ed.). **Biology of *Rhodococcus***. Springer Science & Business Media, 2010.

ALVES, A. N. L., & DELLA ROSA, H. V. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 39(2), 129–139, 2003.

Andia, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.

ANGELIS, B.S.; SILVA, M. A. A. P.; NETTO, F. M. **Caracterização química, perfil sensorial e aceitabilidade de novos variedades de banana (*musa ssp*) resistentes à sigatoka-negra**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

ANWAR, J., SHAFIQUE, U., SALMAN, M., DAR, A., & ANWAR, S. Removal of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource technology**, v. 101, n. 6, p. 1752-1755, 2010.

ATKINS, PETER W.; JONES, LORETTA. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2009.

AVELAR, K. P. B. D. **Estudo da influência da temperatura na degradação termoquímica da biomassa de avelós**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

AZIZIAN, S., 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science** 276, 47–52.

BAES, C.F.; MESMER, R.E. **The Hydrolysis of Cations**. New York: John Wiley and Sons, 241–310, 1976.

BAĞDA, E., TUZEN, M., & SARI, A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations for biosorption of uranium with green algae (*Cladophora hutchinsiae*). **Journal of Environmental Radioactivity**, 175, 7-14, 2017.

BALTAZAR, M. P. G. **Estudo do potencial de bioadsorção de cobre por *Rhodococcus erythropolis* e *Enterobacter cloacae* isoladas de uma área de mineração**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2017.

BELL, K.S.; PHILP, J.C.; AW, K.J.W.; CHRISTOFI, N. The Genus *Rhodococcus*. **Journal of Applied Microbiology**, 85:195-210, 1998

BHATNAGAR, A., & MINOCHA, A. K. Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 76(2), 544-548, 2010.

BICCA, F.C. FLECK, L.C.; AYUB, M.A.Z. Production of biosurfactant by hydrocarbon degrading *Rhodococcus ruber* and *Rhodococcus erythropolis*. **Revista de Microbiologia**, 30: 231- 236, 1999.

BOCKRIS, J.O`M. AND REDDY, A.K.N. **Modern Electrochemistry**. Plenum Press, v. 2, p. 750-838, 1970.

BONIOLO, M. R. **Bioadsorção de urânio nas cascas de banana**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2008.



BOTERO, A. E. C., TOREM, M. L., & DE MESQUITA, L. M. S. Fundamental studies of *Rhodococcus opacus* as a biocollector of calcite and magnesite. **Minerals Engineering**, 20(10), 1026-1032, 2007.

BOTERO, A. E. C.. **Bioflotação de magnesita, calcita e barita usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007

BRAGA, N.C.A.S. **Remoção de Cr<sup>3+</sup> por flotação de precipitados**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

BUENO, B. Y. M. *et al.* Biosorption of lead<sup>2+</sup>, chromium<sup>3+</sup> and copper<sup>2+</sup> by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 1, p. 65-75, 2008.

BUENO, B. Y. M. **Remoção de Pb, Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção/ Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus***. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

BUTT, H., GRAF K., KAPPL M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Wiley-VCH, Berlin, 2003.

CALERO, M., PÉREZ, A., BLÁZQUEZ, G., RONDA, A., & MARTÍN-LARA, M. A. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. **Ecological engineering**, 58, 344-354, 2013.

CAMEOTRA, S. S.; MAKAR, R. S. Synthesis of biosurfactants in extreme conditions. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 50: 520-529, 1998.

CARDOSO, A. P. **Remoção de chumbo e manganês por biossorção usando a biomassa *Cocos nucifera***. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

CARMO, A. F. S. **Propriedades funcionais da biomassa e farinha de banana verde**. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2015.

CAROLIN, C. F., KUMAR, P. S., SARAVANAN, A., JOSHIBA, G. J., & NAUSHAD, M. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

CARVALHO, C.C.C.R. e FONSECA, M.M.R. The remarkable *Rhododoccus erythropolis*. **Applied Microbiology Biotchnology**, 67: 715-726, 2005

CARVALHO, C.C.R. Adaptation of *Rhodococcus erythropolis* cells for growth and bioremediation under extreme conditions. **Research in Microbiology**, v. 163, p. 125-136, 2012.

CAYLLAHUA J. E. B. **Flotação biosortiva de níquel e alumínio usando a cepa *Rhodococcus opacus***. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008.

CAYLLAHUA, J. E. B., DE CARVALHO, R. J., & TOREM, M. L. Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel<sup>2+</sup> ions

onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*. **Minerals Engineering**, 22(15), 1318-1325, 2009.

CAYLLAHUA, J. E. B.; TOREM, M. L. Biosorptive flotation of nickel and aluminum ions from aqueous solution. **Desalination**, v. 279, n. 1, p. 195-200, 2011.

CEMPEL, M.e NIKEL, G. (2006). Nickel: a review of its occupational and environmental toxicology. **Journal of Environmental Studies**, 15(3), 375–382, 2006.

CHAKRABORTY, P., ZHAO, J., CHAKRABARTI, C. L. Copper and nickel speciation in mine effluents by combination of two independent techniques, **Analytica Chimica Acta**, 636(1), pp. 70–76, 2009.

CHAVES, A. P; FILHO, L. S. L; BRAGA, P. F. A. Flotação. **Tratamento de Minérios**, p. 465-512, 2010.

CHEN, W-H.; KUO, P-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, 35, 2580 – 2586, 2010.

CHENG, XIN ZHANGA, BLAKE SIMMONSB AND SEEMA SINGH. Theory, practice and prospects of X-ray and neutron scattering for lignocellulosic biomass characterization: towards understanding biomass pretreatment. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 436-455, 2015.

CHOJNACKA K., 2009, **Biosorption and Bioaccumulation in Practice**, Nova Science Publishers, Inc. New York, pp.149

CHOJNACKA, Katarzyna. Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. **Environment international**, v. 36, n. 3, p. 299-307, 2010.

CHOWDHURY, S., MAZUMDER, M. A. J., AL-ATTAS, O., & HUSAIN, T. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of The Total Environment**, 569, 476–488, 2016.

CIAPINA, E. M. P. **Produção de biossurfactante por *Rhodococcus erythropolis* em biorreator de bancada e avaliação do seu efeito na biodegradação de borra oleosa da indústria do petróleo**. Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

CRUNDWELL, F. K., MOATS, M. S., RAMACHANDRAN, V., ROBINSON, T. G., DAVENPORT, W. G.. **Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals**. Elsevier, 2011.

CRUZ, G. L. **Dicionário das plantas uteis do Brasil – 5ª Ed.** Editora Bertand do Brasil S. A., 1995.

D.ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**.1988.

DAS, M. P., KUMARI, N. A microbial bioremediation approach: Removal of heavy metal using isolated bacterial strains from industrial effluent disposal site.

**International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, 38(1), 111–114, 2016.

DELIYANNI, E. A., KYZAS, G. Z., MATIS, K. A. Various flotation techniques for metal ions removal. **Journal of Molecular Liquids**, 225, 260–264, 2017.

DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical**, 30: 187–439, 2001.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2, p. 220–229, 2008.

DOBROWOLSKI, R. *et al.* Studies of cadmium<sup>2+</sup>, lead<sup>2+</sup>, nickel<sup>2+</sup>, cobalt<sup>2+</sup> and chromium (VI) sorption on extracellular polymeric substances produced by *Rhodococcus opacus* and *Rhodococcus rhodochrous*. **Bioresource technology**, v. 225, p. 113-120, 2017.

DORNELLAS DE BARROS, M.A. Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes. **Revista Tecnológica**, Ed. Especial: 65-72, 2000.

EL-DIN, G. A., AMER, A. A., MALSH, G., & HUSSEIN, M. Study on the use of banana peels for oil spill removal. **Alexandria Engineering Journal**, 2017.

ELSALAMOUNY, A. R., DESOUKY, O. A., MOHAMED, S. A., GALHOUM, A. A., & GUIBAL, E. Uranium and Neodymium biosorption using novel chelating polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

EMAGA, T. H., ROBERT, C., RONKART, S. N., WATHELET, B., & PAQUOT, M. Dietary fibre components and pectin chemical features of peels during ripening in banana and plantain varieties. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4346-4354, 2008.

ESPOSITO A., PAGNANELLI F., VEGLIO F. pH-Related equilibria models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, 57: 307-313, 2002.

FADEL, M., HASSANEIN, N. M., ELSHAFEI, M. M., MOSTAFA, A. H., AHMED, M. A., & KHATER, H. M. Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **HBRC Journal**, 2015.

FAROON, O., E KEITH, S. **Toxicological profile for cobalt**, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 2001

FAROOQ U, KOZINSKI J A, KHAN MA, ATHAR M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents--a review of the recent literature. **Bioresour Technol**, 101:5043–53, 2010.

FEBRIANTO, A. J; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J.; JUA, YI-HSU. NANI, I.B.; SURYADI; I. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent:. **A summary of recent studies Journal of Hazardous Materials** 162 (2009) 616–645.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using

biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 162: 616-645, 2009.

FENG N, GUO X, LIANG S, ZHU Y, LIU J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **J Hazard Mater**, 185:p49–54, 2011.

FERNANDES, E. R. K., MARANGONI, C., SOUZA, O., & SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy conversion and management**, 75, 603-608, 2013.

FERREIRA, J. M.; DA SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTI, E. B; e GOMES, W. C.; Estudo do equilíbrio e cinética da bioissorção do  $Pb^{2+}$  por *Saccharomyces cerevisiae*.- **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, 1188-1193, 2007

FIFIELD, F.W.; KEALEY, D. **Principles and Practice of Analytical Chemistry**. 5ed. Blackwell Science, Oxford, 2000.

FIGUEIREDO N. M. Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por bioissorção utilizando *Sargassum filipendula*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

FINNERTY, W.R. The Biology and Genetics of the Genus *Rhodococcus*. **Annual Review of Microbiology**, v. 46, p.193-218, 1992.

FLORES-GARNICA, J. G., MORALES-BARRERA, L., PINEDA-CAMACHO, G., & CRISTIANI-URBINA, E. Biosorption of  $Ni^{2+}$  from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. **Bioresource technology**, 136, 635-643, (2013).

FOMINA, M., & GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, 160, 3–14, 2014.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluidans*. **Environmental Science and Technology**, 30: 277-282, 1996.

Freundlich, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal Physical Chemistry**. 57 385–470, 1907.

FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, 92(3), 407–418, 2011.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 84(1), 13–28, 2009.

GALBE, M. AND ZACCHI, G. Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production. **Biofuels**. L. Olsson. 108: 41-65, 2007.

GUMPU, M. B., SETHURAMAN, S., KRISHNAN, U. M., & RAYAPPAN, J. B. B. A review on detection of heavy metal ions in water—An electrochemical approach. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 213, 515-533, 2015.

GUPTA, R., LEE, Y. Y. Pretreatment of Corn Stover and Hybrid Poplar by Sodium Hydroxide and Hydrogen Peroxide. **Biotechnology Progress**, 26(4): 1180-1186, 2010.

HENDRIKS, A. T. W. M., ZEEMAN, G. Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass. **Bioresource Technology** 100(1): 10-18, 2009.

HO, Y. S. E MCKAY, 1999. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith Resources, **Conservation and Recycling** 25, 171–193.

HO, Y. S., CHIU, W. T., HSU, C. S., & HUANG, C. T. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. **Hydrometallurgy**, 73: 55-61, 2004.

HO, Y., MCKAY, G., 2000. Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system, **Chemical Engineering Science** 55, 817-825.

HOKKANEN, S., BHATNAGAR, A., & SILLANPÄÄ, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water research**, 91, 156-173, 2016.

HUNTER R.J. **Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications**. Colloid Science. Academic Press Inc. England 1981.

IONASHIRO, M. – **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial** – Giz Editorial - Araraquara, São Paulo. 2004

IQBAL, M.; SAEED, A. Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution. **Process Biochem**, 42: 148–157, 2007.

JAVANBAKHT, V., ALAVI, S. A., ZILOUEI, H. (2014). Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. **Water Science and Technology**, 69(9), 1775–1787, 2014.

JAVANBAKHT, V.; ALAVI, S. A.; ZILOUEI, H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 9, p. 1775–1787, 2014.

JESUS, J. H. F. D. **Uso de biocarvão e suas biomassas precursoras para remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Sergipe, 2016.

JORGENSEN, H., J. B. KRISTENSEN, *ET AL*. Enzymatic Conversion of Lignocellulose into Fermentable Sugars: Challenges and Opportunities. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr** 1(2): 119-134, 2007.

KEFALA; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A. Biosorption of cadmium ions by Actinomycetes and separation by Flotation. **Environmental pollution**. 104, p. 283-293, 1999.

KULKARNI, S. J. J., & KAWARE, J. P. P. Fixed Bed Removal of Heavy Metal- a Review. **International Journal of Research**, 1(6), 861–871, 2014.

KUMAR, P. S., RAMAKRISHNAN, K., GAYATHRI, R. Removal of nickel<sup>2+</sup> from aqueous solutions by ceralite 120 cation exchange resins, **J. Engine. Sci. Technol.** 5 232-243, 2010.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H., & BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, 118(1–2), 83–98, 2006.

LANGMUIR I., The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40 1361–1368, 1918.

LEITÃO, J. A. A. **Funcionalização de nanofibras de carbono em fase gasosa**. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013.

LI, N., WEI, D., WANG, S., HU, L., XU, W., DU, B., & WEI, Q. Comparative study of the role of extracellular polymeric substances in biosorption of Ni(II) onto aerobic/anaerobic granular sludge. **Journal of Colloid and Interface Science**, 490, 754–761, 2017.

LOPIČIĆ, Z. R., STOJANOVIĆ, M. D., RADOIČIĆ, T. S. K., MILOJKOVIĆ, J. V., PETROVIĆ, M. S., MIHAJLOVIĆ, M. L., & KIJEVČANIN, M. L. Optimization of the process of Cu<sup>2+</sup> sorption by mechanically treated *Prunus persica* L.- Contribution to sustainability in food processing industry. **Journal of Cleaner Production**, 156, 95-105, 2017.

LOUKIDOU M. X., MATIS K. A., ZOUBOULIS A. I. Removal of Arsenic from Contaminated Dilute Aqueous Solutions Using Biosorptive Flotation, **Wastewater Treatment**, 73, 2001.

LUSA, M. *et al.* Uptake of radioiodide by *Paenibacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Burkholderia* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from a boreal nutrient-poor bog. **Journal of Environmental Sciences**, v. 44, p. 26-37, 2016.

LUZ A. B, SAMPAIO J.A., MONTE M.B.M. Almeida S.L. **Tratamento de Minérios**. CETEM – MCT 3 Ed. 2002.

MADALA, S., NADAVALA, S. K., VUDAGANDLA, S., BODDU, V. M., & ABBURI, K. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium<sup>2+</sup> biosorption on to composite chitosan biosorbent. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1883–S1893, maio 2017.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environ. Int.** 30, 261–278, 2004.

MARKOU, G. MITROGIANNIS D., ÇELEKLI A., BOZKURT H., GEORGAKAKIS, D. CHRYSIKOPOULOS, C.V. Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by *Arthrospira platensis* with different biochemical compositions, **Chem. Eng. J.** 259 806–813, 2015.

MARTINS, R.J.; PARDO, R.; BOAVENTURA, R. Cadmium<sup>2+</sup> And Zinc<sup>2+</sup> Adsorption By The Aquatic Moss *Fontinalis Antipyretica*: Effect Of Temperature, pH and Water Hardness. **Water Research**., 38: 693–699, 2004.

MASOUMI, F., KHADIVINIA, E., ALIDOUST, L., MANSOURINEJAD, Z., SHAHRYARI, S., SAFAEI, M., & NOGHABI, K. A. Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium* sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4(1), 950-957, 2016.

MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I., LAZARIDIS, N. K., & HANCOCK, I. C. Sorptive flotation for metal ions recovery. **International journal of mineral processing**, v. 70, n. 1, p. 99-108, 2003.

MATIS, K.A., ZOUBOULIS, A.I., HANCOCK, I.C. Biosorptive flotation in metal ions recovery, **Sep. Sci. Tech.**, Vol. 29, pp.1055–1071, 1994.

MEMON, J. R., MEMON, S. Q., BHANGER, M. I., EL-TURKI, A., HALLAM, K. R., & ALLEN, G. C. Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, 70(2), 232-237, 2009.

MERMA, A. G. **Aspectos Fundamentais da Bioflotação do sistema Apatita - Quartzo usando a bactéria *Rhodococcus opacus* como Biorreagente**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.

Mesquita, L. M. S. **Bioflotação de Hematita e Quartzo – Um Estudo de Seletividade**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2000.

MESQUITA, L.M.S., LINS F.F.; TOREM M.L. Interaction of a hydrophobic bacterium strain in a hematite–quartz flotation System. **International Journal of Mineral Processing**, v. 71, p. 31– 44, 2003.

MICHALAK, I., CHOJNACKA, K., & WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 170(6), 1389–1416, 2013.

MIN, S. H., HAN, J. S., SHIN, E. W., & PARK, J. K. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. **Water Research**, 38(5), 1289-1295, 2004.

MINNIKIN, D. E. **Chemical principles in the organization of lipid components in the mycobacterial cell envelope**. Research in Microbiology, 142(4), 423-427, 1991.

MITROGIANNIS, D., MARKOU, G., ÇELEKLI, A., & BOZKURT, H. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 670–680, jun. 2015.

MODAK, J. M. ; NATARAJAN, K. A. Biosorption of metals using nonliving biomass – A review. **Minerals Metallurgical Processes**, 12: 189-196, 1995.

MONTE, M. B M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. **Tratamento de Minérios**, p. 339-407, 2010.

MUDHOO A., GARG V.K., WANG S.B. Removal of heavy metals by biosorption. **Environ Chem Lett**, 10 (2) , pp. 109-117, 2012.

NAJA, G., & VOLESKY, B. Optimization of a biosorption column performance. **Environmental Science and Technology**, 42(15), 5622–5629, 2008.

NAJA, GHINWA; VOLESKY, BOHUMIL. The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. In: **Microbial biosorption of metals**. Springer Netherlands, 2011.

NGAH, W. W., & HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource technology**, 99(10), 3935-3948, 2008.

NGUYEN, T. A. H., NGO, H. H., GUO, W. S., ZHANG, J., LIANG, S., YUE, Q. Y., NGUYEN, T. V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource technology**, 148, 574-585, 2013.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, 25(5) 772-776, 2002.

O'CONNELL, D. W., BIRKINSHAW, C., & O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource technology**, 99(15), 6709-6724, 2008.

OFOMAJA, A. E., & HO, Y.-S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, 139(2), 356–362, 2007.

OGUNSILE, B. O., E BAMGBOYE, M. O. Biosorption of Lead<sup>2+</sup> onto soda lignin gels extracted from *Nypa fruticans*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 2017.

OLIVERA, C. A. C., MERMA, A. G., PUELLES, J. G. S., & TOREM, M. L. On the fundamentals aspects of hematite bioflotation using a Gram positive strain. **Minerals Engineering**, 106, 55-63, 2017.

OSCIK, J., **Adsorption**. Wiley, New York, 1982.

OVES, M., KHAN, M. S., & ZAIDI, A. Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. **Saudi Journal of Biological Sciences**, 20(2), 121–129, 2013.

OYEWO, O. A., ONYANGO, M. S., & WOLKERSDORFER, C. Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water. **Journal of environmental radioactivity**, v. 164, p. 369-376, 2016.

OYEWO, O. A., ONYANGO, M. S., WOLKERSDORFER, C. Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water. **Journal of environmental radioactivity**, 164, 369-376, 2016.

OZER, A. ; OZER, D. ; EKIZ, H. I. Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metals ions by using *Schizomeris leibleinii*. **Process Biochemistry**, 34: 919-927, 1999.

PACHECO, G. **Produção de biossurfactantes por *Rhodococcus erythropolis* e sua aplicação na remoção de óleo**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.



PAL, Arundhati; GHOSH, Suchhanda; PAUL, A. K. Biosorption of cobalt by fungi from serpentine soil of Andaman. **Bioresource Technology**, 97.10: 1253-1258, 2006.

PANIAGUA, C. E. D. S. **O uso da farinha da casca de banana in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio**. Dissertação de mestrado, Universidade federal de Uberlândia, 2015.

PINEDA V. T G., **Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Bioissorção e Bioflotação com Rhodococcus Opacus**, Dissertação de Mestrado; , Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2005

PRITHVIRAJ, D., DEBOLEENA, K., NEELU, N., NOOR, N., AMINUR, R., BALASAHEB, K., & ABUL, M. Biosorption of nickel by Lysinibacillus sp. BA2 native to bauxite mine. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 107, 260–268, 2014.

RAMBO, M. K. D., RAMBO, M. C. D., ALMEIDA, K. J. C. R., & ALEXANDRE, G. P. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, 37(3), 862, 2015.

RAMÍREZ, C.M. **Bioissorção de Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup> por Saccharomyces cerevisiae**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

RAVAL, N. P., SHAH, P. U., & SHAH, N. K. Adsorptive removal of nickel<sup>2+</sup> ions from aqueous environment: a review. **Journal of environmental management**, 179, 1-20, 2016.

RAZERA, I. Ai. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

REALI, M.A.P., CAMPOS, J.R. Emprego de Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas para abastecimento. Boletim (5), Boletim de Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos-USP, 1986.

RIBEIRO, R. F. L. **Avaliação de tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

ROMERA E, GONZÁLEZ F, BALLESTER A, BLÁZQUEZ ML, MUÑOZ J A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresour Technol** ;98:3344–53, 2007.

Rubio, J., Aspectos Ambientais no setor Minero-Metalúrgico. In: Luz, A. B.; Possa, M.V. e Almeida, S.L.M., **Tratamento de Minérios**, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 1998.

RUBIO J., RODRIGUES R.T. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing** 82 (1) 1-13, 2007.

RUBIO, J TESSELE, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation; **Minerals Engineering**, . 10, (7) 671-679,1997.

RUIHUA, L., LIN, Z., TAO, T., & BO, L. Phosphorus removal performance of acid mine drainage from wastewater. **Journal of hazardous materials**, 190(1), 669-676, 2011.

SADEEK, S. A., NEGM, N. A., HEFNI, H. H., & WAHAB, M. M. A. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 400–409, 2015.

SADOWSKI, Z., GOLAB, Z., SMITH, R. W. Flotation of *Streptomyces pilosus* after lead accumulation. **Biotechnol. and Bioeng.** 37, 955-959, 1991.

SANDAU, E.; SANDAU, P.; PULZ, O.; Zimmermann, M. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products. **Acta Biotechnol.**, 16: 103-119, 1996.

SCHNEIDER, I. A. H., FÉRIS, L. A. E RUBIO, J. **Remoção de corantes em efluentes do tingimento de ágatas por flotação de partículas adsorventes.** Anais do XIX Congresso da Associação Brasileira De Engenharia Sanitária, 1999.

SCHULZ, M. A. **Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana.** Dissertação de mestrado. Universidade da Região de Joinville, 2010.

SCORZELLI I.B. **Remoção de Cádmio e Zinco de soluções muito diluídas por flotação iônica.** Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1999.

SELATINIA, A.; BOUKAZOULA, A.; KECHID, N.; BAKHTI, M.Z.; CHERGUI, A. Biosorption of Fe<sup>3+</sup> from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Process Biochemistry**, 39: 1643-1651, 2004.

SHAW, D.J. **Introdução à química dos colóides e de superfície**, São Paulo, Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975.

SILVA, I. M. **Remoção de Cu e Co contido em soluções aquosas por Biossorção.** Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

SMITH, R.W., MISRA, M. Recent developments in the bioprocessing of minerals. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review** 12, 37–60, 1993.

SOLARI J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, 20(3), p. 332- 335, 1981

STOICA, L., STANESCU, A. M., CONSTANTIN, C., OPREA, O., & BACIOIU, G. Removal of Copper<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions by Biosorption-Flotation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 274, 2015.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, 2008.

SUTCLIFFE, I.C. Cell envelope composition and organization in the genus *Rhodococcus*. **Antonie van Leeuwenhoek** 74: 49-58, 1998.

SWELAM, A. A., AWAD, M. B., SALEM, A. M. A., & EL-FEKY, A. S. An economically viable method for the removal of cobalt ions from aqueous solution using raw and modified rice straw. **HBRC Journal**, 2016.

TARKOW, H.; FEIST, W.C. **A mechanism for improving the digestibility of lignocellulosic materials with dilute álcali and liquid NH<sub>3</sub>**. Advanced Chemistry Series. Washington. 1969.

TIEMANN, K. J., GARDEA-TORRESDEY, J. L., GAMEZ, G., DOKKEN, K., SIAS, S., RENNER, M. W., & FURENLID, L. R. Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ligands in alfalfa biomass. **Environmental science & technology**, 33(1), 150-154, 1999.

TOBIN, J.M.; WHITE, C.; GADD, G.M. Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. **Jornal of Industrial Microbiology**, 13: 126-130, 1994.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G.. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados**. CETEM, 2003.

TORRES, G. F. M., BARRAGÁN, M. T. C, FÉLIX, E. A., AMAYA, O. M. TAPIA, F. J.A. & ESTEFANÍA, L. A.G; Kinetic studies of heavy metals biosorption by acidogenic biomass immobilized in clinoptilolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 61, 241-246, 2016.

TOUNSADI, H., KHALIDI, A., ABDENNOURI, M., & BARKA, N. Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the removal of Cd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 3(2), 822-830, 2015.

VAFAJOO, L., CHERAGHI, R., DABBAGH, R. MCKAY, G. Removal of Cobalt<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions utilizing the pre-treated 2-Hypnea Valentiae algae: Equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 10, p. S1883–S1893, ago. 2017.

VAN THUAN, T. *et al.* Response surface methodology approach for optimization of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, v. 6, p. 209–217, mar. 2017.

VAN THUAN, T., QUYNH, B. T. P., NGUYEN, T. D., HO, V. T. T., BACH, L. G. Response surface methodology approach for optimization of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, v. 6, p. 209–217, mar. 2017.

VÁSQUEZ, T. G. P. **Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus Opacus***, Dissertação de Mestrado; , Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia; 2005.

VEGLIO, F., & BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, 44(3), 301–316, 1997.

VENEU, D. M. **Tratamento de soluções aquosas contendo Zinco, Cobre e Cádmio pelo processo combinado de bioissorção/Bioflotação**. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, (26): 266–291, 2008.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, 41(18), 4017–4029, 2007.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, 59: 203-216, 2001.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935–3948, jul. 2008.

WANG, X.S.; QIN, Y. Equilibrium sorption isotherms for  $\text{Cu}^{2+}$  on Rice bran. **Process Biochemistry**, 40: 677-680, 2005.

WANG, Z., LI, X., LIANG, H., NING, J., ZHOU, Z., & LI, G. Equilibrium, kinetics and mechanism of  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Ag}^{+}$  ions adsorption from aqueous solutions by graphene oxide functionalized persimmon tannin. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p. 227–236, out. 2017.

WENDLANDT, Wesley W. **Thermal Analysis**. Texas: University of Houston, 1964.

WHYTE, L. G.; SCHULTZ, A.; VAN BEILEN, J. B.; LUZ, A. P.; PELLIZARI, V.; LABBÉ, D.; GREER, C. W. Prevalence of alkane monooxygenase genes in Arctic and Antarctic hydrocarbon-contaminated and pristine soils FEMS **Microbiology Ecology**, 41:141-150, 2002.

WHYTE, L.G.; SLAGMAN, S.J.; PIETRANTONIO, F.; BOURBONNIÈRE, L.; KOVAL, S.F.; LAWRENCE, J.R.; INNIS, W.E.; GREER, C.W. Physiological adaptations involved in alkane assimilation at a low temperature by *Rhodococcus* sp. Strain Q15. **Applied Environmental Microbiology**, 65(7): 2961-68, 1999.

WILLS, B. **Mineral Processing and Metallurgy**. Butterworth Heinemann 6a ed. 1997.

YANG, H.; TANG, Q.; WANG, C. & ZHANG, J. Flocculation and flotation response of *Rhodococcus erythropolis* to pure minerals in hematite ores. **Minerals Engineering**, v. 45, p. 67–72, 2013

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, 86, 1781 – 1788, 2007.

ZAFAR, M. N., ASLAM, I., NADEEM, R., MUNIR, S., RANA, U. A., & KHAN, S. U. D. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of  $\text{Ni}^{2+}$ . **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 46, 82-88, 2015.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 175–191, 2016.

ZHAO, M., XU, Y., ZHANG, C., RONG, H., & ZENG, G. New trends in removing heavy metals from wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 100(15), 6509–6518, 2016.

ZOUBOULIS A. I., MATIS, K. A. e LAZARADIS N. K. Removal of Metal ions from simulated wastewater by *Saccharomyces* yeast biomass: Combining Biosorption and Flotation Process. **Separation Science and Technology**, 36(3), p. 349-365, 2001.

ZOUBOULIS A.I.; LOUKIDOU M.X.; MATIS K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, 39: 909–916, 2004.

ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. Biosorptive flotation for metal ions removal: the influence of surface tension. **Desalination**, v. 248, n. 1-3, p. 740-752, 2009.

ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.; LAZARIDIS, N.K.; GOLYSHIN, P.N. The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions. **Minerals Engineering**, 16: 1231-1236, 2003.