

3. Revisão da literatura

3.1. Chumbo

O chumbo é o quinto elemento do grupo 14-A da tabela periódica, cujo símbolo é Pb. É um metal dúctil, altamente maleável, apresentando baixa condutividade elétrica, possui uma coloração azulada e quando exposto ao ar adquire uma cor acinzentada. Possui massa específica de $11,37\text{g/cm}^3$ a 20°C , possui um baixo ponto de fusão (327°C), e seu ponto de ebulição é 1.717°C , sendo que antes desta temperatura, emite vapores tóxicos.

A sua maleabilidade possibilita ser utilizado na forma de tubos. Demonstra-se ser um excelente metal para proteção contra a corrosão atmosférica em função da sua rápida oxidação superficial em forma de película de óxido, formando o PbO (www.dnpm.gov.br).

O chumbo tem a propriedade singular de absorver radiações de ondas curtas, tais como, a radiação gama e a radiação-X. Possui, na forma de algumas ligas metálicas, boas propriedades de anti-fricção. As suas propriedades e a facilidade de combinar-se com outros elementos fazem do chumbo um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como sob a forma de compostos, é um dos principais metais do grupo dos não ferrosos (www.dnpm.gov.br).

3.1.1. Emprego do chumbo

O chumbo é o sexto metal de maior utilidade industrial. O seu uso principal é na construção de baterias para automóveis e máquinas estacionárias, que consomem em torno de 70% do total produzido no mundo.

O metal tem sofrido uma concorrência proporcionada pelo avanço tecnológico ao criar sucedâneos para o uso na construção civil. No seguimento de revestimento de cabos telefônicos e de energia, a substituição progride, com o surgimento de outros produtos, especialmente o plástico. No setor de material

de embalagem, o alumínio e certos plásticos oferecem vantagens na fabricação de papéis, folhas, tubos, bisnagas e cápsulas (www.dnpm.gov.br).

3.1.2.

Obtenção do chumbo

O chumbo raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos, sendo os mais importantes minérios a galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoíta e a wulfenita.

A galena é o principal minério do chumbo, (PbS). Ela é preta, dura e muito densa (Pb = 86,6% m/m e S = 13,4% m/m), geralmente se encontra associada com a prata, é o seu mineral-minério mais importante. Zinco, cobre, ouro e antimônio são outros metais que, por vezes, aparecem associados ao chumbo. Os principais fornecedores são: ex-URSS (17%), Austrália (14%), Estados Unidos (10%), Canadá (9%), Peru, México, China (6%) respectivamente (Lee, 1999).

3.1.3.

Reservas e produção mundial do chumbo

As reservas mundiais (medidas e indicadas) atingiram 171 milhões de toneladas métricas em 2007, no Brasil somam 687 mil toneladas métricas, representando 0,40% das reservas. A produção mundial de minério/concentrado de chumbo em 2007 alcançou 3,6 milhões de toneladas métricas do metal contido, sendo registrado um crescimento de 3,2% em relação a 2006. Os principais produtores de chumbo primário são geralmente os países detentores das maiores reservas do mundo. São eles, na ordem decrescente das reservas (medidas mais indicadas): Austrália (59 milhões de toneladas métricas), China (36 milhões de toneladas métricas), Estados Unidos (19 milhões de toneladas métricas), Cazaquistão (7 milhões de toneladas métricas), Polônia (5 milhões de toneladas métricas), Canadá (5 milhões de toneladas métricas), Peru (4 milhões de toneladas métricas) e México (2 milhões de toneladas métricas). A produção brasileira de concentrado de chumbo, em metal contido, em 2007 foi de 15,5 mil toneladas métricas de metal contido e quando comparada com a produção mundial de 3,6 mil toneladas métricas, representa 0,45%.

A Tabela 1 representa as principais reservas e produção mundial de minério concentrado de chumbo.

Tabela 1- Reservas e produção mundial de chumbo

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (10 ³ t)		Produção ⁽²⁾ (10 ³ t)		
	2007	(%)	2006 ^(r)	2007 ^(p)	(%)
Brasil	687	0,40	16	16	0,45
África do Sul	700	0,41	48	45	1,26
Austrália	59.000	34,55	686	640	17,95
Canadá	5.000	2,93	82	75	2,10
China	36.000	21,08	1.200	1.320	37,02
Índia	-	-	67	75	2,10
Islândia	-	-	62	55	1,54
Estados Unidos	19.000	11,12	429	430	12,06
Cazaquistão	7.000	4,10	48	50	1,40
Marrocos	1.000	0,59	45	45	1,26
México	2.000	1,17	120	110	3,08
Peru	4.000	2,34	313	330	9,25
Polônia	5.400	3,16	51	50	1,40
Suécia	1.000	0,59	77	75	2,10
Outros Países	30.000	17,57	240	250	7,01
TOTAL	170.787	100,00	3484	3575	100,00

Fonte: (www.dnpm.gov.br)

3.1.4.**Consumo setorial do chumbo**

No Brasil os principais setores consumidores de chumbo são: os acumuladores (baterias) 80%, que representam cerca de 88 mil toneladas de metal; os óxidos, 12% equivalendo a 13 mil toneladas; e eletroeletrônico (ligas, soldas e diversos), 8%, com 9 mil toneladas. Em comparação com os Estados Unidos da América, os acumuladores (baterias) correspondem por 76% representando um total de 1,5 milhões de toneladas, os eletroeletrônicos a 22% equivalendo a 371 mil toneladas, e outros com 2% representando um consumo de 34 mil toneladas como demonstra os gráficos da Figura 1.

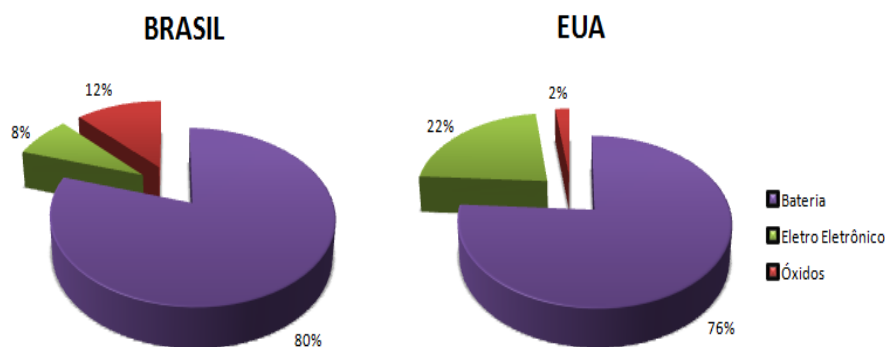


Figura 1- Consumo do minério de chumbo, (www.dnpm.gov.br).

3.1.5. Toxicidade

A toxicidade do chumbo pode afetar todos os órgãos humanos. Em um nível molecular, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais. Estas incluem a habilidade de inibir ou impossibilitar as ações do cálcio de interagir com as proteínas (incluindo aqueles com grupos sulfidríla, grupos amina, fosfato e carboxílicos) (www.atsdr.cdc.gov).

A exposição ao chumbo é perigosa uma vez que se trata de um metal que se acumula no organismo. O contato excessivo pode provocar doenças como: anemia, doenças renais, disfunções reprodutivas, perturbações neurológicas (como atraso mental ou alterações do comportamento). Mesmo em doses relativamente baixas, o chumbo está associado a alterações no desempenho das enzimas, transferência de energia e outros processos bioquímicos do corpo humano, sendo especialmente as crianças susceptíveis a doses mais baixas de chumbo, que freqüentemente afetam o seu sistema nervoso central e o seu desenvolvimento mental e físico (<http://fct.unl.pt/>).

3.2. Manganês

O manganês (Mn) é o primeiro elemento do grupo 7-B da tabela periódica. É um metal de cor cinza, sendo mais duro e quebradiço que o Fe, é encontrado na natureza em seu estado sólido. Seu peso atômico é 54,938 g, a densidade varia de 7,21 a 7,40 g/cm³ (dependendo de forma alotrópica), tem ponto de fusão 1.245°C e ponto de ebulição de 2.097°C. Dissolve-se bem em ácidos inorgânicos diluídos (www.ambientebrasil.com.br).

Suas aplicações na indústria siderúrgica são devidas às suas características físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuição da quantidade de enxofre) e desoxidante (maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro). Nos processos modernos de aciaria, é crescente o emprego de ferro-liga à base de manganês. O maior consumo de manganês na indústria siderúrgica é feito sob a forma de ferro-liga (www.dnpm.gov.br).

3.2.1.

Emprego do manganês

O minério de manganês é um recurso natural que ocupa um papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes, seja pela essencialidade na produção de ferro-liga e aço, para a qual ainda é um insumo fundamental.

O principal setor consumidor é o siderúrgico, o qual em escala mundial, representa 85% da demanda por manganês (www.dnpm.gov.br).

O espectro de consumo ainda abrange a produção de pilhas, cerâmicas, ligas especiais, esmalte porcelanizado, fertilizantes, fungicidas, rações para animais, eletrodos para solda, catalisadores, vidros, tintas, cerâmicas, materiais elétricos, produtos farmacêuticos, produtos químicos, etc. (www.ambientebrasil.com.br).

3.2.2.

Obtenção do manganês

O manganês é o décimo segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre, sendo extraído predominantemente como minério pirolusita, MnO_2 . A produção mundial de minérios de manganês em 1998 foi de 22,7 milhões de toneladas, contendo cerca de 9 milhões de toneladas de Mn. Os principais produtores são a ex-URSS 40,5%, África do Sul 15%, Gabão 10%, Austrália 9%, Brasil 8%, China 7% (Lee, 1999).

O manganês é um metal distribuído nos ambientes geológicos nas formas de óxido, hidróxido, silicatos e carbonatos. Porém, os óxidos constituem as mais importantes fontes comerciais tais como: pirolusita (MnO_2) e uma forma coloidal, psilomelana; manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$) e hausmanita (Mn_3O_4) (www.dnpm.gov.br).

3.2.3.

Reservas e produção mundial de Mn

As reservas mundiais de manganês, pela classificação adotada no Brasil (medidas+indicadas), no ano 2007, tiveram um pequeno decréscimo chegando à cifra de 5,6 bilhões de toneladas. A distribuição dessas reservas apresentadas por países detentores é a seguinte: África do Sul detém 4,0 bilhões de t, Ucrânia 520 milhões de t, Gabão 160 milhões de t, Índia 150 milhões de t, Austrália 160 milhões e China 100 milhões de t. O Brasil detém 570 milhões de t de Manganês, o que equivale a cerca de 10% das reservas mundiais.

A produção mundial de manganês concentrado registrou um decréscimo de 12% em relação ao ano de 2006, passando de 12.872 mil/t para 11.276 mil/t, das quais 73% se encontram em apenas cinco países. O Brasil ocupa o segundo lugar de produção de minério com 1,8 milhões/t (16,6%) e perdeu a liderança da produção mundial para a África do Sul (www.dnrm.gov.br).

A Tabela 2 apresenta as principais reservas e produção mundial de manganês.

Tabela 2- Reservas e produção mundial de manganês

Discriminação	Reservas (10 ³ t)		Produção (10 ³ t)		
Países	2007 ^(p)	%	2006 ^(r)	2007 ^(p)	%
Brasil	570.000	10,1	3.128	1.866*	16,6
África do Sul	4.000.000	70,6	2.300	2.300	20,4
Austrália	160.000	2,8	1.370	1.000	8,9
China	100.000	1,8	1.600	1.600	14,2
Gabão	160.000	2,8	1.350	1.550	13,8
Índia	150.000	2,7	811	650	5,8
México	9.000	0,2	133	130	1,2
Ucrânia	520.000	9,2	820	820	7,3
Outros Países	-	-	1.360	1.360	12,1
TOTAL	5.669.000	100,0	12.872	11.276	100,0

Fonte: (www.dnrm.gov.br)

3.2.4.

Consumo setorial do manganês

Os principais países industrializados (Estados Unidos, Japão, Rússia e os da União Européia – UE), exceto a Rússia, ainda dependem inteiramente de

fontes externas de minério para suprir suas indústrias siderúrgicas. O consumo aparente de minério de manganês (doméstico) caiu na última década em função da retração do mercado interno. O gráfico da Figura 2 apresenta o consumo setorial de manganês em percentagem (%) do Brasil e dos EUA no ano 2000.

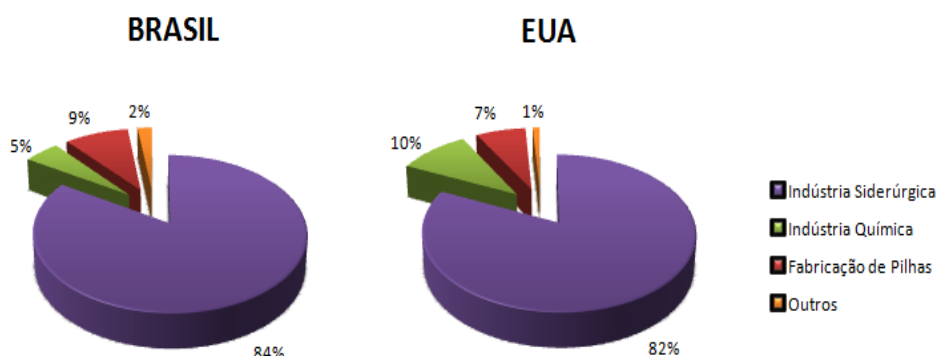


Figura 2- Consumo do minério de manganês, (www.dnmp.gov.br).

3.2.5. Toxicidade

O manganês é um oligoelemento essencial para uma boa saúde. Ele pode ser encontrado em vários alimentos como chá, grãos e cereais (www.atsdr.cdc.gov).

As causas de problemas de saúde mais comuns em pessoas expostas a níveis elevados de manganês está no sistema nervoso. Estes efeitos sobre a saúde provocam alterações comportamentais, dentre as quais estão movimentos lentos e desajeitados; Disfunção cerebral e do sistema neurológico; Disfunções renais, hepáticas e respiratórias; Teratogênico. Essa combinação de sintomas quando se torna grave suficientemente é referido como manganismo (parkinson mangânico) (<http://www.atsdr.cdc.gov>).

3.3. Normas e padrões de qualidade de água

Os efeitos causados pelos metais pesados no meio ambiente vêm estimulando inúmeras pesquisas, que abordam outras tecnologias para a remoção e recuperação de soluções aquosas residuais de atividades industriais, antes da descarga em corpos receptores de água. Evitar a poluição industrial é tecnicamente fácil, mais nem sempre é barato. Todas as indústrias devem tratar

seus efluentes com fins de redução dos teores de seus contaminantes, para posteriormente serem descartados nos corpos receptores. Para cada uso da água são exigidos limites máximos de impurezas que a mesma pode conter. Estes limites, quando estabelecidos por organismos oficiais, são chamados de padrões de qualidade.

A Tabela 3 fornece os padrões de diversos metais e seus valores máximos permitidos em águas para consumo humano, e para fins de enquadramento de corpos de água doce e lançamento de efluentes.

Tabela 3- Valores máximos permitidos de metais em corpos hídricos

METAL	CONAMA 357		PORTARIA ⁽⁶⁾ 518	CONAMA 397	NT ⁽⁵⁾ 202
	Classe (1 e 2)	Classe (3 e 4)			
Cádmio	0,001 ⁽¹⁾	0,01 ⁽¹⁾	0,005	0,2 ⁽¹⁾	0,1 ⁽¹⁾
Chumbo	0,01 ⁽¹⁾	0,033 ⁽¹⁾	0,01	0,5 ⁽¹⁾	0,5 ⁽¹⁾
Cobre	0,009 ⁽²⁾	0,013 ⁽²⁾	2,0	1,0 ⁽²⁾	0,5 ⁽¹⁾
Cromo	0,05 ⁽¹⁾	0,05 ⁽¹⁾	0,05	0,1 ⁽³⁾ ; 1,0 ⁽⁴⁾	0,5 ⁽¹⁾
Manganês	0,1 ⁽¹⁾	0,5 ⁽¹⁾	0,1	1,0 ⁽²⁾	1,0 ⁽²⁾
Níquel	0,025 ⁽¹⁾	0,025 ⁽¹⁾		2,0 ⁽¹⁾	1,0 ⁽¹⁾
Prata	0,01 ⁽¹⁾	0,05 ⁽¹⁾		0,1 ⁽¹⁾	0,1 ⁽¹⁾
Zinco	0,18 ⁽¹⁾	5,0 ⁽¹⁾	5,0	5,0 ⁽¹⁾	1,0 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Total; ⁽²⁾ Dissolvido; ⁽³⁾ Hexavalente; ⁽⁴⁾ Trivalente; ⁽⁵⁾ Normas Técnicas (INEA); ⁽⁶⁾ Ministério da Saúde.

Fonte: (<http://www.mma.gov.br>; <http://www.agrolab.com.br>; <http://www.iap.pr.gov.br>; NT-202. - <http://www.inea.rj.gov.br>).

3.4.

Métodos convencionais utilizado para tratamento de efluentes

Um dos principais problemas da sociedade do século XXI é poluição ambiental, herança do século anterior. Os principais poluentes incluem metais pesados, cuja quantidade aumenta permanentemente no meio ambiente como o resultado do aumento da atividade industrial. Uma vez que os metais pesados estão presentes no meio ambiente eles passam por ciclos de suas fases abiótica e biótica, causando toxicidade, no último grupo (bióticos). De modo que seja impossível degradar esses poluentes, a única maneira de removê-los do meio ambiente é a exclusão de seu ciclo, com uma possível recuperação e

reutilização (Volesky, 1997). Isso reduziria também o consumo de recursos não-renováveis (Chojnacka, 2010).

Dentre as diferentes alternativas para o tratamento de efluentes que são utilizadas estão: a precipitação química, a coagulação e floculação, a troca iônica, processos de separação com membranas, tratamento eletrolíticos, etc. Porém, as aplicações destes processos são freqüentemente restritas por razões técnicas ou econômicas, sobretudo para as unidades industriais de pequena e média dimensão que proliferam no Brasil (Pagnanelli, et al, 2001).

3.4.1. Precipitação química

A precipitação química é um método para tratamento de águas residuais e exige a adição de produtos químicos para alterar o estado físico do dissolvido e sólidos em suspensão e facilitar a sua remoção por sedimentação (Metcalf & Eddy).

Este é o processo de remoção de metais mais utilizado. As espécies em solução são precipitadas através de um ajuste do pH, ocorrendo assim, um aumento no tamanho de partícula do precipitado na solução e fazendo com que os metais sejam retirados como lamas residuais. (Mc Entee, et al, 1983; Volesky, 2004).

Geralmente, o metal precipitado da solução está na forma de hidróxido. O mecanismo conceitual de remoção de metal pesado através de precipitação química é apresentada na Equação (1) (Kurniawan, et al 2006).



Onde:

M^{X+} : Íons do metal dissolvidos;

OH^- : Precipitante;

$M(OH)_X$: Hidróxido metálico insolúvel

Devido a sua disponibilidade na maioria dos países, o hidróxido de sódio é geralmente o agente precipitante mais usado. A precipitação com o hidróxido de sódio pode ser empregada para tratar de efluentes com uma concentração de metal maior que 1000 mg.L⁻¹. Outras vantagens de utilizar o hidróxido de sódio na precipitação é a simplicidade no processo, utilização de equipamento barato e

conveniente e de operação segura, fazendo disto um método popular para remoção de metal de efluentes contaminados.

Apesar de suas vantagens, a precipitação química requer uma grande quantidade de substâncias químicas para reduzir metais a um nível aceitável para descarte. Outras desvantagens são a produção excessiva de lodo, o aumento do custo devido à disposição do lodo final, a precipitação do metal ou a decantação do hidróxido é lenta, e os impactos ambientais em longo prazo devido à disposição do lodo (Kurniawan, et al 2006).

3.4.2. Coagulação e floculação

O processo de coagulação-floculação utilizado para tratamento de efluentes tem como ação principal a desestabilização das partículas coloidais pela adição de um coagulante (sais de alumínio/ferro) fazendo com que estes superem as forças de repulsão das partículas, e assim obtendo resultados na sedimentação.

Para aumentar o tamanho das partículas, a coagulação é seguida pela floculação de partículas instáveis em flocos mais volumosos.

Em geral, na coagulação-floculação o tratamento de efluentes inorgânicos pode ser tratado em concentrações abaixo de 100 mg.L^{-1} ou acima de 1000 mg.L^{-1} . Preferencialmente na decantação dos metais, o pH variando de 11,0 para 11,5 consegue-se um melhor desempenho na remoção de metais pesados pelo processo de coagulação/floculação (Kurniawan, et al 2006).

Uma das vantagens da coagulação é que melhora a capacidade de sedimentação do lodo, favorece a formação de flocos mais estáveis e facilidade de remoção do lodo devido a sua estabilidade (Cayllahua, 2008).

A coagulação/floculação apresenta também algumas limitações tais como custos operacionais elevados, devido ao consumo de reagentes químicos. O aumento no volume de lodo gerado na coagulação/floculação pode prejudicar sua escolha como uma estratégia global para o tratamento de efluentes. Isto pode ser atribuído ao fato de que os resíduos tóxicos devem ser convertidos em um produto estabilizado para não contaminar o meio ambiente, ou que esses sejam levados para um aterro industrial (Ayoub, et al 2001).

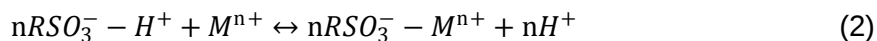
3.4.3. Troca iônica

O processo de troca iônica é também um dos tratamentos mais aplicados no mundo para o tratamento de efluentes contendo metais pesados (Kurniawan et al, 2006).

A troca iônica baseia-se no emprego de resinas sintéticas. Estas sequestram os íons presentes na solução por meio de uma reação de troca de íons acumulando-os na resina (Masterton et al, 1985; Volesky, 2004).

Durante o processo acontece uma troca interna reversível de íons entre fases sólidas e líquidas, onde os íons são capturados de uma solução eletrolítica e são liberados outros íons de carga igual em quantidades equivalentes quimicamente sem qual quer mudança estrutural (Vigneswaran et al, 2004; Rengaraj et al, 2001).

Após a separação da resina carregada, o metal é recuperado em uma forma mais concentrada por eluição com reagentes adequados. Como os grupos funcionais da resina fortemente ácidas consistem somente de grupos sulfônicos $R-SO_3H$, é assumido que as interações físico-químicas que podem ocorrer durante a remoção de metal sejam expressas como:



Onde:

$(-RSO_3^-)$: Representa o grupo sulfônico ligado à resina de troca iônica;

M : o cátion metálico;

n : é o coeficiente do componente da reação, dependendo do estado de oxidação dos íons do metal

Uma das vantagens do processo de troca iônica é que não apresenta nenhum problema de disposição de lodo, reduzindo assim os custos operacionais para a disposição do lodo residual do metal. O equipamento requerido é portátil, os resultados de especiação são seguros e as experiências podem ser feitas rapidamente. As resinas também possuem certos ligantes que podem ligar seletivamente com certos cátions, fazendo com que a troca iônica seja versátil.

Apesar destas vantagens, a troca iônica possui também algumas limitações. É requerido um sistema de pré-tratamento para o efluente secundário

como a remoção de sólidos suspensos. Além disso, as resinas de troca iônica não são disponíveis para todos os metais pesados, sendo que apresentam um alto custo operacional (Kurniawan, et al 2006).

3.4.4. Processo de separação com membranas

No processo de separação por membranas empregam-se membranas sintéticas porosas com o tamanho dos poros tão pequenos que filtram os sais dissolvidos em água (Masterton et al. 1985; Volesky, 2004).

A filtração por membrana tem recebido importância considerável para o tratamento de efluentes inorgânicos, já que é capaz de remover não somente sólidos suspensos e componentes orgânicos, mas também contaminantes inorgânicos como os metais pesados. Dependendo do tamanho da partícula que será retida, Existem vários tipos de filtração por membrana como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa que podem ser usadas para remoção de metal pesado.

3.4.4.1. Ultrafiltração (UF)

A ultrafiltração utiliza uma membrana permeável para separar metais pesados, macromoléculas e sólidos suspensos de soluções inorgânicas com base no tamanho do poro (5 – 20 nm) e por peso molecular (1.000 - 100.000 Da) (Vigneswaran et al, 2004). Estas propriedades permitem que a ultrafiltração conceda a passagem de água e solutos de baixo peso molecular, enquanto retém as macromoléculas que possuem tamanho maior do que o tamanho do poro da membrana (Sablani, et al, 2001).

3.4.4.2. Nanofiltração (NF)

A nanofiltração possui propriedades únicas entre membranas de ultrafiltração e osmose reversa. Um potencial é criado entre as cargas aniônicas da membrana de nanofiltração e os contraíons no efluente, ocasionando posteriormente a captação (Bruggen e Vandecasteele, 2003).

Em geral, a membrana de nanofiltração pode tratar efluentes inorgânicos com uma concentração de metal de 2000 mg.L⁻¹. Dependendo das características da membrana, a nanofiltração pode remover metal efetivamente a

uma faixa ampla de pH (3 - 8) e a uma pressão de (3 - 4 bar). Porém, é pesquisada menos intensivamente que a ultrafiltração e a osmose reversa na remoção de metais pesados.

3.4.4.3.

Osmose reversa (RO)

A osmose reversa é um processo de alta pressão, onde a água pode atravessar uma membrana semipermeável, enquanto os íons metálicos são retidos (Ujang e Anderson, 1996; Benito e Ruiz, 2002). Devido à crescente restrição da legislação ambiental, a osmose reversa foi desenvolvida com um menor tamanho de poro de membrana até $10^{-4}\mu\text{m}$; (Bohdziewicz, et al 1999). Assim aplica-se uma maior pressão hidrostática que a pressão osmótica da solução de alimentação, ocorrendo uma melhor separação entre os componentes catiônicos e da água (solvente).

3.4.5.

Tratamento eletroquímico

O processo baseia-se na remoção dos contaminantes presentes em meio aquoso, mediante a passagem de uma corrente elétrica através do mesmo. Esta corrente provoca reações químicas que conduzem os contaminantes a um estado estável visando sua precipitação e posteriormente sua remoção.

Dentro das técnicas utilizadas para tratamentos eletroquímicos temos a eletrodialise, a eletrólise de membrana e a precipitação eletroquímica.

3.4.5.1.

Eletrodialise (ED)

Consiste em uma técnica que é utilizada na separação por membrana na qual as espécies ionizadas na solução são passadas por uma membrana de troca iônica, onde é aplicado um potencial elétrico (Bruggen e Vandecasteele, 2002). As membranas são folhas finas de materiais plásticos com características aniônicas ou catiônicas. Quando as espécies iônicas contidas em uma solução passam pelos compartimentos da célula, os ânions migram para o ânodo e os cátions para o cátodo, cruzando a membrana de troca aniônica e de troca catiônica (Itoi, et al, 1980; Chen, 2004).

A literatura mostra que a eletrodialise não é eficiente para tratar efluentes inorgânicos com concentração de metal acima de 1000 mg.L^{-1} , sendo assim, sugere-se que o tratamento mais satisfatório para uma concentração de metal seja menor que 20 mg.L^{-1} . Apesar de sua limitação, a eletrodialise oferece vantagens como: habilidade para produzir um alto fluxo de concentrado para recuperação e a capacidade de rejeição de impurezas indesejáveis na água (Kurniawan, et al 2006).

3.4.5.2.

Eletrólise de membrana (ME)

A eletrólise de membrana é um processo químico que é regido por um potencial eletrolítico, sendo também aplicado para remover impurezas metálicas dos efluentes finais.

Há dois tipos de catodo usados: Um catodo de metal convencional e um de alta área de superfície catódica (Pedersen, 2003). Quando o potencial elétrico é aplicado por uma membrana de troca iônica, reações de oxirredução acontecem nos eletrodos. No anodo, acontecem reações de oxidação como segue abaixo:



Onde:

M : representa o metal;

n : é o coeficiente do componente da reação (depende do número de oxidação dos íons do metal).

Diferentemente da eletrodialise, a eletrólise de membrana pode ser empregada para tratar efluente de indústria metalúrgicas com uma concentração de metal maior que 2000 mg.L^{-1} ou menor que 10 mg.L^{-1} . A principal desvantagem desta é o seu alto consumo de energia (Kurniawan, et al, 2006).

3.4.5.3. Precipitação eletroquímica (EP)

No tratamento de efluente contendo metais pesados é utilizado um potencial elétrico para modificar a precipitação química convencional aumentando assim a remoção do contaminante.

Em geral, o processo de precipitação eletroquímica pode tratar de efluentes inorgânicos com uma concentração de metal maior que 2000 mg.L^{-1} . Dependendo das características dos eletrodos, os processos eletroquímicos podem ser utilizados em quaisquer condições, ácida ou básica (Subbaiah, et al, 2002).

Grebenyuk et al, (1989) & Grebenyuk et al, (1996) informaram que a remoção de metal pesado pode ser alcançado através de processos de oxidação/redução em uma célula eletroquímica sem uma alimentação contínua de reduções químicas, evitando assim um espaço caro, tempo e consumo de energia.

A seguir a Tabela 4 compara alguns principais tipos de tratamento físico-químicos e suas vantagens e desvantagens.

Tabela 4- Tratamentos físico-químicos para efluentes inorgânicos

Tratamentos	Alvo de Remoção	Vantagens	Desvantagens
Precipitação Química	Metais pesados e metais divalentes	Processo simples e baixo custo	Geração de lodo, eliminação de lama e custos extra-operacionais
Coagulação/ Floculação	Metais pesados e Sólidos suspensos	Melhor sedimentação do lodo, menor tempo de remoção dos sólidos suspensos	Produção de lodo, eliminação de lama e custos extra-operacionais
Troca Iônica	Compostos dissolvidos (cátions/ ânions)	Não gera lodo, menor tempo de retenção hidráulica	Nem todas as resinas são adequadas para a remoção do metal, alto custo operacional
Ultrafiltração	Compostos alto peso molecular (100 -10000 Da)	Requer menor espaço	Elevado custo operacional, propenso a incrustação da membrana
Nanofiltração	Sais sulfatos edureza Ca(II) e Mg(II)	Menor pressão RO (7 - 30 Bar)	Propenso à incrustação da Membrana
Osmose Reversa	Compostos orgânicos e inorgânicos	Alta taxa de rejeição, suporta altas temperaturas	Alto consumo de energia devido as altas pressões, suscetíveis a incrustação de membranas

Fonte: (Kurniawan, et al, (2006).

3.5. Sorção por biomassas

As interações entre materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser divididas em duas principais categorias:

Bioacumulação: Processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa (biomassa ativa ou viva).

Biossorção: Processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, é independente da energia (Ozturk, et al. 2004; Zouboulis, et al,2004).

3.5.1. Bioacumulação

A bioacumulação é definida como a acumulação intracelular do sorvente, que ocorre em duas etapas: a primeira é idêntica a biosorção o qual é rápida, e a subsequente que é mais lenta, pois inclui o sorvente no interior das células, e mais freqüentemente, o sistema de transporte ativo.

A bioacumulação não é um processo de equilíbrio (Aksu e Dönmez, 2000), este processo é mais complexo do que a biossorção, pois o próprio requer atividade metabólica das células. Ela pode ser definida como o cultivo de um organismo na presença de sorvato.

Na bioacumulação os poluentes são transportados através da parede celular e membrana, e no seu interior são ligadas a estruturas intracelulares (Kujan et al., 1995). O processo é muito complexo e depende de vários fatores como: a composição do meio de crescimento, o pH, temperatura, presença de outros poluentes (que são inibidores do crescimento) ou outros inibidores, surfactantes, etc. (Kujan et al., 1995).

Durante este processo é possível obter uma maior remoção a concentração residual de sorvato porque as células oferecem sítios de ligação na superfície e no seu interior. Na bioacumulação uma parte do sorvato é transportado no interior da célula, liberando assim os sítios de ligação presentes na superfície. Além disso, a concentração da biomassa aumenta eventualmente, o que permite ligar ainda mais sorvato.

3.5.2. Biossorção

Segundo Chojnacka (2010) os efluentes que podem ser tratados por biossorção são incluídos em águas residuárias da indústria metalúrgica, águas de lavagem de galvanoplastia, acabamento metálico e circuitos impressos, fabricação de placas, operações de mineração, lixiviação, águas subterrâneas e da superfície, entre outros. Há uma longa lista de sorvatos que podem ser removidos por biossorção: Al, Cd, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Pt, Se, Ag, U, V, Zn.

Na maioria das pesquisas publicadas sobre biossorção, existem preocupações sobre ligações de cátions metálicos, que resultam da composição da parede da biomassa. Enfim, os papéis da biossorção são escritos por grupos de pesquisa de várias áreas da ciência: químicos, biólogos e engenheiros. Cada grupo tem o seu próprio, diferente, mas valioso ponto de vista, com aspectos importantes na tecnologia a ser elaborada (Chojnacka, 2009).

Volesky (1990) sugere que o processo de biossorção seja baseado na capacidade de certos tipos de biomassa, sejam ativas ou inativas, de concentrar e ligar metais pesados de soluções aquosas muito diluídas através de sua

parede celular. Esta propriedade permite que a biomassa atue como um reagente químico na remoção de metais.

A bioissorção ocorre na superfície de algas, fungos, bactérias e em diversos materiais orgânicos (leveduras, rejeitos industriais, etc.), onde a captura e a acumulação passiva dos íons são ocasionados por diferentes mecanismos como: adsorção, formação de complexos, quelação, troca iônica (Ozturk et al, 2004; Zouboulis et al, 2004).

Já Chojnacka (2010), cita a bioissorção como um processo de concentração de sorvente e o prefixo 'bio ' significa que o sorvente é de origem biológica. O material biológico carregado com sorvente é então regenerado e reutilizado, assim o sorvato é recuperado pelo eluente. A dessorção é cuidadosa, pois a escolha do agente é importante para que todo o sorvato seja removido a partir de um baixo volume de biomassa em solução, e que o bioissorvente não seja destruído para que suas propriedades de adsorção se sustentem para realizar outros ciclos (Chojnacka, 2009). A Figura 3 apresenta um diagrama do processo de tratamento de efluentes resumido utilizando bioissorção.

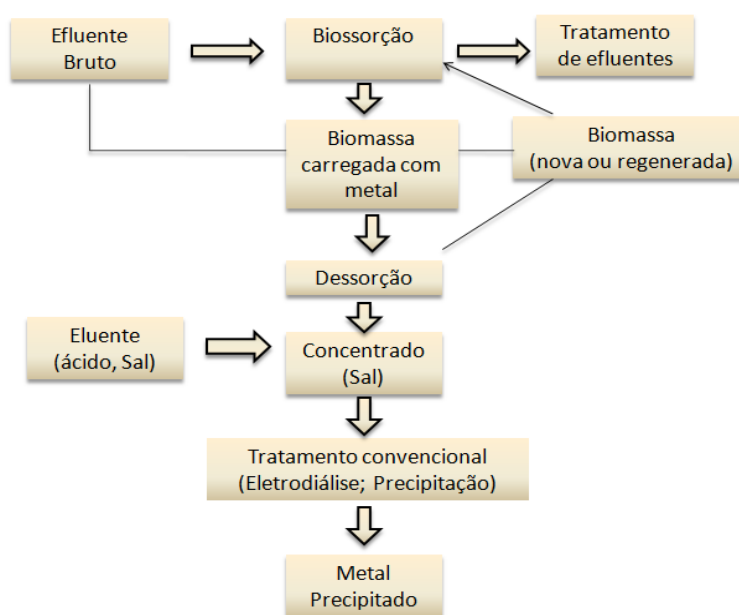


Figura 3- Diagrama esquemático de bioissorção, Chojnacka, (2009).

As vantagens do processo de bioissorção incluem a utilização de uma biomassa de baixo custo operacional, uma minimização do volume de lodos ou lamas a ser eliminado, o bioissorvente é seletivo e regenerável, o processo é simples e de alta eficiência para o tratamento de efluentes líquidos diluídos

(Orhan et al, 2006; & Norton et al, 2004). As vantagens do processo de bioissorção têm servido como incentivo para os processos em larga escala. Esses processos são geralmente rápidos e, conforme trabalhos de literatura são viáveis para extração de íons metálicos de grandes volumes de água, além de dispensar a adição de reagentes caros (Bueno, 2007).

3.5.3. Materiais bioissorventes

Os bioissorventes são sorventes reutilizáveis. Esses materiais podem ser bactérias, fungos, algas, resíduos industriais, resíduos agrícolas e outros materiais à base de polissacarídeos. Em geral, todos os tipos de biomateriais têm demonstrado boa capacidade de bioissorção para todos os tipos de íons metálicos (Alluri et al, 2007; Asma Saeed et al, 2005; Gupta et al, 2000; Ivo et al, 2001; Muraleedharan et al., 1995; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Frequentemente as biomassas podem efetivamente remover íons metálicos de soluções (Kuyucak, 1997), por exemplo, casca de ovo, ossos, turfa, resíduos de algodão ou casca de arroz (Aksu, 2005). Os materiais bioissorventes podem ser classificados em sorventes de baixo e de alto custo. O primeiro grupo inclui materiais que podem ser coletado diretamente do meio ambiente (por exemplo, algas, cascas de vegetais, bagaço de frutas, etc.), de resíduos ou por produtos de indústria, processos de fermentação de leveduras (vinícola ou cervejaria). O segundo grupo inclui os materiais que são preparados especificamente para fins da bioissorção. Esses devem ter boas propriedades bioissorventes e de fácil regeneração (Wang e Chen, 2006).

A capacidade de uma biomassa em recuperar metais de efluentes depende de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Existem muitos materiais biológicos que removem metais pesados, mas somente aqueles com capacidade suficientemente alta e seletividade de ligar metais são convenientes para um processo de bioissorção em larga escala (Bueno, 2007).

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos (Da Luz, et al, 2002; Chandra et al, 2003; Feng e Aldrich, 2004) podemos citar:

- **Partes ou tecidos específicos de vegetais:** Cascas, bagaço ou sementes;
- **Microrganismos:** Bactérias, microalgas e fungos;
- **Vegetais macroscópicos:** algas, gramíneas, plantas aquáticas.

3.5.3.1. Algas

A biossorção utilizando algas, tem sido atribuída principalmente à parede celular onde a atração eletrostática e a complexação desempenham um papel importante (Romera et al, 2007; Schmitt et al, 2001).

As algas são apresentadas como bons sorventes, porque sua parede celular contém alginato, o qual estes possuem grupos carboxila e hidroxila (Davis et al., 2003; Vieira e Volesky, 2000). 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).

3.5.3.2. Fungos

A biossorção por fungos é de forma semelhante à das algas e bactérias, sendo que a parede celular é o sítio principal de deposição dos íons metálicos dos fungos (Bishnoi et al, 2005).

A biomassa de levedura e outros fungos contém quitina e quitosana e, portanto, aminoácidos, amido e grupos hidroxila são encontrados na superfície celular. Por esta razão, os fungos possuem propriedades únicas de uma ligação em sua parede celular tanto para cátions e ânions (Chojnacka, 2009).

3.5.3.3. Bactérias

Entre os grupos de bactéria podem distinguir 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 teicoicos, contendo fosforil e grupos hidroxilas, apresentando um melhor desempenho no processo de biossorção de alguns metais pesados (Chojnacka, 2010).

Dentro dos mecanismos de biossorção presentes, a microprecipitação é um fenômeno comum na ligação do metal pela bactéria, devido à complexação das substâncias extracelulares ou pelos ligantes “N” e “O” na parede celular. Apresenta-se também a atração eletrostática e a troca iônica devido aos grupos na parede celular (Cayllahua, 2008).

3.5.3.4.

Cocos nucifera

A literatura relata a utilização de diversos materiais agroindustriais como potenciais adsorventes na remoção de íons metálicos de águas residuais (Nasernejad et al, 2005 e Lamim et al, 2001).

A biomassa *Cocos nucifera* L. é estudada como material bioissorvente nesta dissertação, sendo este um subproduto agrícola originado do coqueiro.

O coqueiro é uma palma alta e reta, usualmente de 10 a 20 m de altura, sendo o seu fruto utilizado como fonte de alimentação e bebida, óleo, fibra, combustível, madeira e outros produtos. Os principais produtos do coco que derivam de sua fruta são:

- Água de coco: É obtida dos frutos maduros, é utilizado na indústria de cosméticos;
- Óleo: É extraído da crosta seca, que logo se utiliza para a alimentação do gado;
- A fibra: Utilizada para produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras e bolsas;
- Casca do coco: Utilizada para fazer diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos, etc., assim para fazer carvão ativado de alta qualidade (Pino, 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde e a região Nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 75% da produção nacional. O país produziu uma quantidade de 1,9 bilhões de coco verde em 2004.

O agronegócio do produto no Brasil destaca-se principalmente pelo consumo do líquido do fruto *in natura*, porém são conhecidas mais de 360 modalidades de aproveitamento industrial. Entretanto, o subproduto do fruto imaturo do coco verde tem como um de seus principais problemas ambientais a geração de resíduos sólidos (Nascimento et al, 2007).

Cerca de 70% do lixo gerado no litoral dos grandes centros urbanos do Brasil é composto por casca de coco verde, material de difícil degradação e que, além de focos e proliferação de doenças, vem diminuindo a vida útil de aterros sanitários. O problema, no entanto, é que o aumento no consumo da água de coco está gerando cerca de 6,7 milhões de toneladas de casca por ano, transformando-se em um sério problema ambiental, principalmente para as

grandes cidades. A cada 250 ml de água de coco há a geração de 1 kg desse resíduo, haja vista que cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde equivale a sua casca, que leva cerca de 8-10 anos para degradar-se (Azevedo et al, 2008).

Atualmente têm sido realizados esforços para encontrar novas aplicações economicamente viáveis das cascas de coco verde. Neste contexto, a utilização dessas cascas como adsorvente para tratar efluentes contaminados é um campo de atuação viável, devido à abundância e o baixo custo deste material (Pino, et al 2006; Sekar et al 2004).

A composição química da casca de coco verde depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, sendo os principais a fonte de plantio, a época do ano e a quantidade de chuvas. Na Tabela 5 são apresentados os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde apresentada por Rosa *et al. apud* Pino (2005).

Tabela 5- Caracterização química típica da casca de coco verde

Elemento	g/Kg	mg/Kg
N	6,52	-
P	1,42	-
K	11,5	-
Ca	6,8	-
Mg	1,79	-
Na	12,5	-
Fe	1,97	-
Cu	-	6,6
Zn	-	31,8
Mn	-	23,8
M.O. ¹	-	72,58

¹ M. O. Matéria orgânica em percentagem

Fonte: ROSA et al. apud PINO (2005).

O coco é constituído por três partes, conforme pode ser visto na Figura 4: Mesocarpo é a parte mais espessa do coco de onde a fibra e o pó de coco são retirados, o Endocarpo é uma casca bastante dura e o Exocarpo, parte externa do coco (Azevedo et al, 2008).

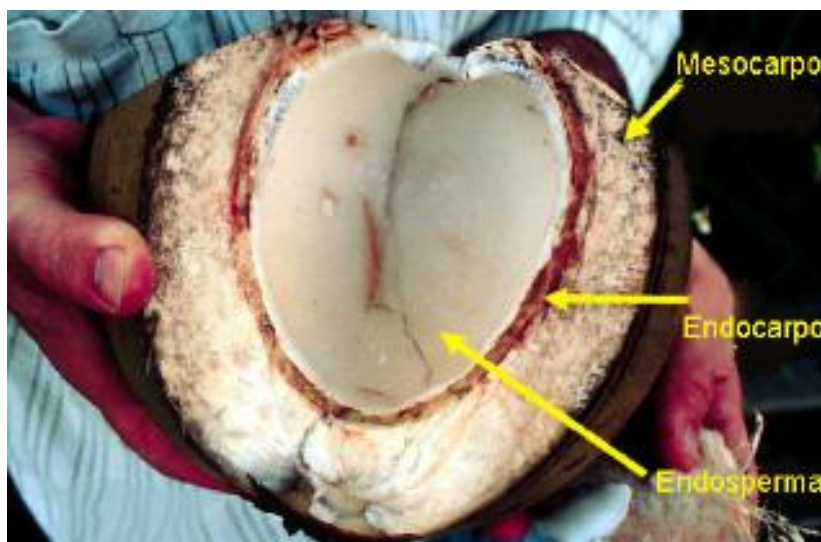


Figura 4- Foto de diferentes partes do coco, (PINO, 2005).

A casca do coco é rica em celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é definida como um polímero da glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose. De forma similar, elevados conteúdos de xilose indicam elevados teores de hemicelulose. Já a lignina é uma substância polimérica que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas; a combinação de ambas confere as plantas resistência e flexibilidade.

A capacidade de remoção de metais pelas fibras de coco depende da composição química da sua superfície (Tabela 6), onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela sorção. Grupos funcionais tais como, carboxila, hidroxila, carbonila entre outros, presentes no pó da casca de coco, facilitam a adsorção de metais pesados. A morfologia porosa da casca de coco facilita a remoção dos metais em solução, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais nas diferentes partes desse material (Pino, 2006).

Tabela 6- Composição química da fibra de coco

Parâmetro	Valor
pH	5
Nitrogênio total	0,51%
Fósforo total, P ₂ O ₅	0,20%
Potássio total, K ₂ O	0,60%
Cálcio total, CaO	1,40%
Magnésio total, MgO	0,20%
Sódio total, NaO	0,187%
Ferro total, Fe	0,206%
Celulose	43,44%
Lignina	45,84%
Pectina	3,0%

Fonte: www.burespro.com; apoud AZEVEDO et al, (2008).

3.5.4. Mecanismos de ligação

Os biossorventes compreendem vários tipos de células com uma estrutura altamente complexa cujos diferentes componentes consistem de uma grande variedade de moléculas diferentes que por sua vez podem exibir vários sítios de ligação. Além disso, em um mesmo sítio pode haver diferentes mecanismos de ligação: os grupos carboxila, por exemplo, pode estar presente na complexação e na atração eletrostática metálica de cátions. Em consequência, vários mecanismos muitas vezes atuam em combinação (Volesky, 2003).

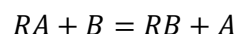
Quanto aos mecanismos globais de ligação metálica, podemos distinguir entre a troca iônica, adsorção de material eletricamente neutro (metal solúvel em complexos ligantes) para especificar sítios de ligação, e micro-precipitação. Estes mecanismos principais são baseados em interações sorvato / absorventes ou soluto/solvente que, por sua vez, dependem de uma combinação de ligações covalentes, eletrostática e forças de Van der Waals.

Complexação se da pela combinação de um cátion (íon metálico) com outro ligante que não seja a água, recebendo o nome de complexo (Tipping, 2002; Volesky, 2003; Veglio et al, 1997).

Coordenação segundo Tipping (2002) é o processo de completar a camada eletrônica externa mediante a interação com moléculas ou íons que contenham pares livres de elétrons (ligantes).

Quelação de metais é basicamente igual aos dos complexos, apresentam-se ligantes conhecidos como quelatos os quais possuem mais do que um grupo de ligação o qual poderia formar ligações com os íons metálicos (Tipping, 2002). Os quelatos são complexos metálicos nos quais se tem um composto orgânico ligado para o metal pelo menos por dois sítios disponíveis. Nem sempre todos os complexos metálicos são quelatos.

Troca iônica envolve uma situação de dupla camada elétrica na qual estão presentes dois tipos de contraíons (*A* e *B*), situação esta que pode ser representada por



Onde *R* é um sólido poroso com carga elétrica. Os íons *A* e *B*, de carga contrária a de *R*, competem entre si por um lugar na dupla camada elétrica em torno de *R*, sendo de importância fundamental nessa competição a concentração e a carga dos íons, *R* pode ser um trocador catiônico (grupo fixos com carga negativa, tais como $-SO_3^-$ ou $-COO^-$), ou um trocador aniônico (grupos fixos com cargas positivas, como $-NH_3^+$). Conhece-se um grande número de resinas sintéticas altamente porosas, empregadas para troca catiônica ou aniônica. A porosidade da resina facilita uma troca iônica razoavelmente rápida Shaw, (1975).

A troca iônica será o intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas que perdem ou ganham elétrons. Já que a biomassa libera prótons ou íons leves como Na^+ , Ca^{2+} , e/ou Mg^{2+} ; fazendo a troca por íons metálicos pesados que se encontre em solução aquosa, mantendo um equilíbrio (Davis et al, 2003; Tsezos et al, 1981).

Microprecipitação inorgânica acontece quando a solubilidade do adsorvato atinge ao limite, apresentando-se uma variação nas condições do meio próximo da superfície do bioissorvente (biomassa) gerando variação do pH o qual leva à precipitação das espécies metálicas (Holan et al, 1993; Veglio et al, 1997; Scott et al, 1990).

Adsorção é um processo pelas quais as moléculas aderem-se para superfícies sólidas. A atração baseia-se geralmente nas cargas eletrostáticas. A adsorção implica um fenômeno de superfície, por conseguinte a captação será baseada nas ligações físicas (forças eletrostáticas) ou nas ligações químicas (Volesky, 2003; Richard, 1996).

Segundo Shaw (1975), 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 ou fisissorção, e as últimas pela adsorção química ou quimissorção.

- I. Adsorção física ou fisissorção (forças de Van der Waals) - Na adsorção física o equilíbrio é normalmente atingido rapidamente, já que não há participação de energia de ativação, o processo é facilmente reversível, e a adsorção é em camadas múltiplas.
- II. Adsorção química ou quimissorção - Na adsorção química somente são possíveis camadas adsorvidas monomoleculares, o processo específico que pode exigir uma energia de ativação, sendo, em consequência, relativamente lento e pouco reversível.

Qualquer um destes mecanismos ou mesmo uma combinação destes pode estar ocorrendo, imobilizando uma ou várias espécies metálicas na biomassa. Os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da partícula, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela união destes e a superfície da partícula, tais como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e amina (Pino 2005).

Para uma melhor compreensão do mecanismo envolvido na ligação do metal à biomassa, é necessário o conhecimento ao redor dos sítios de ligação na biomassa. Os diferentes grupos funcionais têm alta afinidade aos metais pesados podendo formar complexos com eles (Bueno, 2007). A Tabela 7 apresenta diferentes grupos funcionais responsáveis pela captação dos íons metálicos na solução.

Tabela 7- Principais grupos ionizáveis nos componentes macromoleculares biológicos susceptíveis de participar na ligação de metais pesados

Grupo Químico	Formula Estrutural	pK _a	Atomo ligante	Localização
Hidroxila	R—OH	9,5-13	O	Polissacarídeos, ácidos urônicos, aminoácidos.
Carbonila	>C=O		O	Peptídeos
Carboxila	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C—OH} \end{array}$	1,4,4,7	O	Ácido urônico, aminoácidos.
Sulfidrila	R—SH	8,3-10,8		Aminoácidos
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1,3	O	Polissacarídeos sulfatados
Amina	R—NH ₂	8-11	N	Quitosana, aminoácidos
Amina secundária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	13	N	Peptídeo glicana
Amida	$\begin{array}{c} \text{R—C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		N	aminoácidos
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R—P=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,9-2,1 6,1-6,8	O	Fosfolipídios
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R—P=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	O	Ácido teicóico, polissacarídeos, diéster, lipopolissacarídeos

Fonte: Volesky, 2003.

3.5.5. Mecanismo de bioabsorção

A bioabsorção ocorre na superfície de algas, fungos e bactérias, onde a remoção e a acumulação passiva dos íons são ocasionados por diferentes mecanismos como: a adsorção, formação de complexos, quelação, troca iônica entre outros (Selatnia et al, 2004). O mecanismo também pode variar com as condições externas, tais como pH (volesky, 2003).

A quantidade de metal adsorvido em particular, não depende apenas do bioabsorvente, mas, também, do tipo de íon metálico, da sua concentração, bem como outras características físico-químicas, fatores como: temperatura da solução, pH e força iônica.

- **Efeito da temperatura**

A temperatura pode influenciar o processo de sorção. A ligação do cobre pela alga marrom *Ascophyllum nodosum* aumentou em 50-70% quando a temperatura foi aumentada de 4 a 23 °C. O aumento da temperatura para 40°C causou apenas um ligeiro aumento de ligação, enquanto que temperaturas iguais ou superiores a 60°C causaram uma mudança na textura do solvente e uma perda da capacidade de absorção devido à deterioração do material.

O efeito da temperatura na bioadsorção depende do calor de adsorção (variação de entalpia). O equilíbrio de adsorção intrínseca, a constante K_{int} , poderia ser descrito termodinamicamente como se segue:

$$K_{int} = \frac{e^{(-\Delta H^0 + T\Delta S^0)}}{RT} = e^{\frac{(-\Delta H^0)}{RT}} e^{\frac{(\Delta S^0)}{R}} \quad (8)$$

Onde ΔH^0 é a variação de entalpia (calor de adsorção), ΔS^0 é a mudança de entropia, R é a constante do gás e T é a temperatura. Para a física de adsorção de calor $\Delta H^0 < 0$, a reação de adsorção é exotérmica e preferida em temperaturas mais baixas. Para a química de sorção, $\Delta H^0 > 0$, a reação de adsorção é endotérmica e favorecida em altas temperaturas. Isso corresponde à observação de Haug e Smidsrod para ligações de metais alcalinos terrosos ligação ao alginato onde a reação foi exotérmica. Para a ligação de Cu, no entanto, a reação apresentou uma variação positiva de entalpia (endotérmica), uma vez que a constante de equilíbrio aumentou com a temperatura.

Geralmente, a biomassa tem mais de um tipo de local para a ligação metálica. O efeito da temperatura em cada tipo de local pode, assim, contribuir para a absorção de metais em geral.

- **Influência do pH**

O parâmetro mais importante na bioadsorção de cátion e ânion é o valor do pH na solução. No entanto, o pH ótimo para a bioadsorção ânion é oposta à de bioadsorção de cátions. Enquanto a bioadsorção do cátion é favorecida aumentando o pH (> 4,5), a adsorção de ânions é favorecida em um intervalo de pH, (1,5 – 4). Isso foi determinado baseado nas características da biomassa, bem como considerando a especiação de metais em solução (Volesky, 2003).

Há três formas de como o pH pode influenciar na bioadsorção de metal:

1º) O estado dos sítios quimicamente ativos poderia ser alterado pelo pH da solução. Quando os grupos de ligação metálica são fracamente ácidos ou básicos, a disponibilidade de sítios livres é dependente do pH. No caso de corantes contendo o grupo sulfonato – SO_3^- , a adsorção pela quitina, ocorre apenas quando os grupos amida da quitina forem protonados com uma carga positiva.

2º) Valores extremos de pH: como eles são utilizados para regeneração (dessorção) do sorvente, pode haver o comprometimento da estrutura do material bioadsorvente. Foi observada distorção das células ao microscópio, acompanhada de significativa perda de peso da biomassa e diminuição da capacidade de sorção (Volesky, 2003).

3º) A especiação do metal em solução é dependente do pH, enquanto o metal em solução aquosa ocorrem como íons hidrolisados quando o pH é baixo, especialmente ânions de metais de alta carga e tamanho reduzido. O comportamento de bioadsorção daquelas espécies de sistemas de metais aniônicos deverá ser afetado pela especiação aniônica (Volesky, 2003).

- **Efeito da força iônica**

Outro parâmetro importante na bioadsorção é a força iônica, que influencia a adsorção de soluto à superfície da biomassa. O efeito da força iônica pode ser atribuído à concorrência entre os íons, as mudanças na atividade do metal, ou nas propriedades da dupla camada elétrica. Quando duas fases, por exemplo, a da superfície da biomassa e a do soluto em solução aquosa estão em contato, elas são obrigadas a serem cercadas por uma dupla camada elétrica devido à interação eletrostática. Assim, com aumento da força iônica a adsorção diminui. Alguns íons inorgânicos, como cloreto, podem formar complexos com alguns íons metálicos e, portanto, podem afetar o processo de sorção (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

A influência da força iônica na bioadsorção não tinha sido estabelecida até que Schiewer e Volesky estudaram sistematicamente o efeito da força iônica sobre a bioadsorção de cátions como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Na^+ . O aumento da força iônica suprimia a bioadsorção como resultado do aumento da carga eletrostática.

Foi igualmente estabelecido que o efeito da força iônica na adsorção dos metais de interesse é relevante de maneira como o metal está vinculado. A atração eletrostática baseada na adsorção é bastante afetada pelo aumento da força iônica.

3.5.6. Dessorção

O processo de dessorção da biomassa carregada permite a reutilização da biomassa, e recuperação de materiais sorvidos, é desejável que o agente de dessorção não cause danos ou degrade a biomassa. Em alguns casos, os tratamentos de dessorção podem melhorar ainda mais as capacidades de sorção, embora em outros casos, pode haver uma perda de eficiência da biomassa. Para o funcionamento dos sistemas de fluxo contínuo, o acordo dessas colunas em paralelo pode permitir processos de sorção e dessorção ocorrendo sem interrupção significativa. Uma variedade de substâncias tem sido utilizada como desorventes de metal/ radionuclídeos, incluindo ácidos, álcalis e agentes complexantes; isso irá depender da substância a ser sorvida, do processo requerido e das condições econômicas. Além disso, pode haver um meio de dessorção seletiva, por exemplo, para alguns metais.

A biomassa carregada com o metal pode ser eluída e regenerada por alguns solventes orgânicos como o metanol, etanol e surfactantes. A água deionizada e destilada, CaCl_2 e NaOH têm sido utilizados para dessorção de compostos fenólicos e pesticidas (Gadd, 2009).

3.5.7. Aplicações tecnológicas e comerciais

O processo de biossorção foi recentemente aceito pela EPA (EPA/540/S5-90/005). Há alguns biosorventes comerciais disponíveis no mercado: AlgaSORB® e AMT-BIOCLAIM®. AlgaSORB®.

O sorvente é composto por um biofilme imobilizado em sílica gel, consistindo de filamentos multi-celular alga verde *Spirogyra*.

As outras preparações comerciais de biossorção incluem: BIOCLAIM® (bactérias do gênero *Bacillus* tratado com soda cáustica para aumentar a ligação do metal, lavadas, e imobilizadas em esferas de polietilenoamina e glutaraldeído). Os processos Bio-FIX® composto por um conjunto de

microorganismos - sphagnum, turfa, algas, fungos, bactérias e da flora aquática imobilizadas em polissulfona.

Com a finalidade de tornar eficaz a tecnologia de bioadsorção, alguns trabalhos adicionais são requeridos, em particular é necessário construir mais plantas-piloto. Isso está sendo feito, com vários adsorventes biológicos.

É necessário fazer mais comparações com as tecnologias concorrentes: Troca iônica convencional, osmose reversa, com uma incidência particular sobre os custos de biosorventes. É também necessário fazer alguns estudos de mercado, para identificar os fortes clientes e convencê-los sobre as vantagens oferecidas pelo uso de adsorventes renováveis (Chojnacka, 2009).

3.6. Isotermas de adsorção

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 sorvato adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (Ferreira et al, 2007).

A principal variável obtida da construção das isotermas corresponde à captação, simbolizada pela letra “q”, a qual expressa a quantidade de metal adsorvido por massa unitária de biomassa; esta variável é calculada mediante a seguinte expressão:

$$q = \frac{V \times (C_i - C_{eq})}{M} \quad (9)$$

Onde:

q = Captação do metal (mg metal/g biossorvente).

C_i = Concentração inicial do metal (mg/L).

C_{eq} = Concentração do metal no equilíbrio (mg/L).

V = Volume da solução do metal(L).

M = Massa do biossorvente(g).

As isotermas de adsorção refletem um processo de equilíbrio, onde o metal ligado ao bioadsorvente se encontra num estado de equilíbrio com suas espécies iônicas que ainda estão presentes na solução. Este equilíbrio é atingido como o passar do tempo. Uma vez obtido, o sistema de bioadsorção permanece

teoricamente em estado estável, com certa quantidade de espécies metálicas seqüestradas, ligadas e imobilizadas na fase sólida, enquanto que a outra porção do metal se encontra dissolvida na solução (Ramirez, 2005; Volesky, 2003).

Para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido a diferentes concentrações iniciais e temperatura constante até atingir o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, através de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos que os representam. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (Ferreira et al, 2007).

Giles et al. (1960), dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“spherical”), L (“Lamgmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), como mostrado na figura 5.

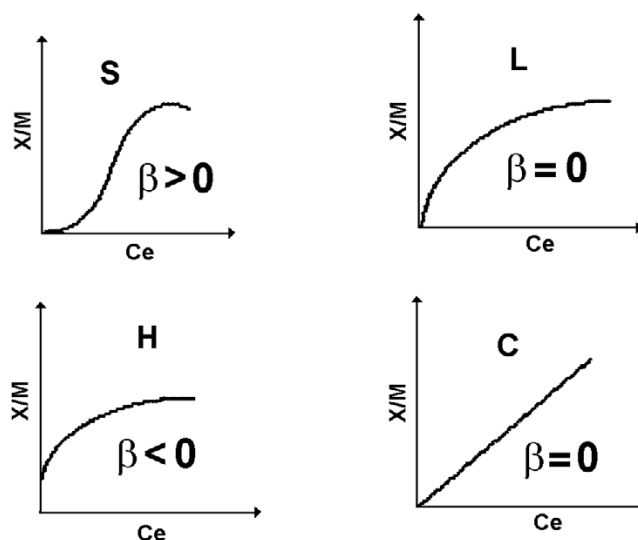


Figura 5- Classificação das isotermas de adsorção,(Giles et al. 1960).

- **Isotermas do tipo S**

Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorventes chamadas de adsorção cooperativa.

- **Isotermas do tipo L**

A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

- **Isotermas do tipo H**

Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

- **Isotermas do tipo C**

Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo (Falone, e Vieira, 2004).

3.6.1.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica. Esta equação é uma entre as isotermas mais amplamente utilizadas para a descrição do equilíbrio da adsorção. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma grande variedade de adsorventes que incluem diversos biosorventes. Este modelo é representado pela equação 10.

$$q = K_F C_F^{1/n} \quad (10)$$

Onde:

K : Indica a constante relacionada a capacidade de adsorção (distribuição dos sítios ativos).

n : Indica a constante relacionada à intensidade de adsorção.

C_F ou C_f : Representa a concentração final de soluto no equilíbrio (mg/L).

q : Representa a captação das espécies, quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de sorvente (mg de metal/ g de biossorvente).

A Equação (10) pode também ser expressa na forma logarítmica linearizada:

$$\log q = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_F \quad (11)$$

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

Como uma equação robusta, a isoterma de Freundlich tem a capacidade de enquadrar quase todos os dados experimentais da adsorção-dessorção, e é excelente para ajustar dados de sistemas heterogêneos do sorvente. Portanto, esta isoterma pode representar adequadamente a isoterma de biossorção para a maioria dos sistemas estudados (Febrianto et al , 2009).

A sorção de sorvato em todo o sorvente pode ocorrer pela ligação física, troca iônica, complexação, quelação ou uma combinação destas interações. Dado o fato de que existem diferentes grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, sendo alguns nomeados como: hidroxila, carbonila, carboxila, sulfidril, tioéter, sulfonado, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, e fosfodiéster dentre outros, o mecanismo da adsorção não será restrito à ligação física. Diferentes mecanismos como os já mencionados podem ser envolvidos com a interação entre o biossorvente e as moléculas do sorvato são esperadas para serem fortes.

3.6.2. Isoterma de Langmuir

Outro modelo usado para descrever a sorção dos metais pesados a biossorvente é o modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir relaciona a cobertura das moléculas em uma superfície sólida à concentração de um meio além da superfície sólida em uma temperatura fixa.

Esta isoterma é baseada em três suposições: a adsorção é limitada à cobertura de monocamadas, todos os locais de superfície são iguais e somente podem acomodar um átomo adsorvido e a habilidade de uma molécula de ser adsorvida em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

Pela aplicação destas suposições, e um princípio cinético (a taxa de adsorção e de dessorção da superfície é igual), a equação de Langmuir pode ser escrita da seguinte forma:

$$q = q_{max} \frac{K_L C_F}{1 + K_L C_F} \quad (12)$$

Onde:

q : Representa a quantidade de adsorvato (metal) retido no equilíbrio (mg/g)

q_{max} : Parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g)

k_L : Representa a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg)

C_F : É a concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio (mg/g)

Esta equação pode ser escrita em diferentes formas lineares.

$$\frac{C_F}{q} = \frac{1}{q_{max}} C_F + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (13)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L q_{max}} \times \frac{1}{C_F} + \frac{1}{q_{max}} \quad (14)$$

$$q = q_{max} - \frac{1}{K_L} \times \frac{q}{C_F} \quad (15)$$

$$\frac{q}{C_F} = K_L q_{max} - K_L q \quad (16)$$

Dentro do modelo de Langmuir, a capacidade da saturação $q_{\max}$ é suposto para coincidir com a saturação de um número fixo de sítios de superfície idênticos e como tal, deve logicamente ser independente da temperatura.

No processo de biossorção, o limite de saturação de determinada biomassa é afetado por diversos fatores tais como o número de sítios no material biosorvente, a acessibilidade, o estado químico (isto é, disponibilidade) e a afinidade entre o sítio e o metal (isto é, força de ligação). Em caso de ligação covalente do metal, admitindo que um sítio ocupado é teoricamente disponível, a extensão a que o local deve permanecer perto de um dado metal depende mais de sua força de ligação e concentração em oposição aos metais que já ocupam o local (Febrianto et al, 2009).

A diminuição do valor de K_L com a temperatura significa a exotermicidade do processo da adsorção (adsorção física), quando a tendência é oposta, indica que o processo precisa de energia térmica (endotérmica), conduzindo à quimissorção. Na adsorção física, a ligação entre metais pesados e sítios ativos do biosorvente enfraquece em elevadas temperaturas contrariamente à quimissorção ligação que se torna mais forte. A exotermicidade ou a endotermicidade do processo de biossorção podem ser determinada através do calor de adsorção. Esta propriedade termodinâmica é obtida geralmente com a equação integrada de Van't Hoff, que relaciona a constante de Langmuir, K_L à temperatura:

$$K_L = K_0 \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

A energia de ativação para diversos sistemas de metais pesados biosorventes estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8- Energia de ativação obtida para parâmetros de Langmuir (K_L).

Biosorvente	Metal pesado	E_a (KJ/mol)
<i>Aspergillus Níger</i>	Cu (II)	28.90
	Pb (II)	38.30
<i>Farelo de copra de coco</i>	Cd (II)	-13.70
<i>Resíduos Chá de fábrica</i>	Ni(II)	17.07
<i>Farelo de arroz</i>	Zn(II)	23.93
<i>Cladophora fascicularis</i>	Cu(II)	39.00
	Pb(II)	29.60
<i>Madeira marron-claro (Floresta de álamo)</i>	Cu(II)	25.18
<i>Cascas de lentilha</i>	Cu(II)	15.37
<i>Cascas de arroz</i>	Cu(II)	18.79
		10.05
<i>spyrogira sp.</i>	Pb(II)	4.00
<i>Turfa</i>	Pb(II)	-3.04
<i>Leveduras (panificação)</i>	Ni(II)	30.72
<i>Serragem de Cedro</i>	Cu(II)	-9.70
<i>Caladium bicolor</i>	Pb(II)	-16.14
	Cd(II)	-7.80

Fonte: FEBRIANTO et al , 2009.

3.6.3. Equação de Dubinin–Radushkevich

O modelo de Dubinin descreve a equação para vapores subcríticos nos microporos dos sólidos onde o processo da adsorção segue um mecanismo de enchimento do poro na superfície energética não uniforme. A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) é excelente para interpretação de equilíbrios da sorção dos compostos orgânicos (na condição da fase gasosa) em sólidos porosos. A equação do DR é aplicada raramente na adsorção da fase líquida devido às complexidades associadas com outros fatores tais como o pH e os equilíbrios iônicos inerentes nestes sistemas. Adicionalmente, as interações do soluto-solvente tornam na maioria das vezes a solução não-ideal. A expressão matemática para a equação (18) representa a isoterma de Dubinin – Radushkevich e a equação (19) representa o potencial de Polanyi:

$$\ln q = \ln q_{max} - \beta F^2 \quad (18)$$

$$F = RT \ln(1 + 1/C_F) \quad (19)$$

q : Quantidade de soluto adsorvido na condição de equilíbrio (mol.g⁻¹)

q_{max} : Capacidade de adsorção máxima do biossorvente (mol.g⁻¹)

β : Constante relacionado à energia de sorção (mg/KJ)²

R : Constante dos gases; 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : Temperatura absoluta

F : Potencial de Polanyi (J.mol⁻¹)

Tomando em consideração a superfície energética não uniforme, esta equação é capaz de descrever bem os dados de biossorção. Uma das características melhores da equação do DR encontra-se no fato desta depender da temperatura. Se os dados da adsorção em temperaturas diferentes são traçados enquanto o logaritmo da quantidade fixada versus o quadrado da energia potencial, todos os dados apropriados devem no geral encontrar-se na mesma curva, chamada curva característica. Esta curva pode mais tarde ser utilizada como uma “ferramenta inicial” para medir a aplicabilidade da equação do DR em expressar os dados dos equilíbrios da adsorção.

Com tal fim, de qualquer modo a curva característica de sistemas de biossorção não pode ser examinada desde que todos os experimentos forem conduzidos em uma temperatura (Febrianto et al , 2009).

3.6.4. Isoterma de Temkin

No início, a equação de Temkin foi proposta para descrever a adsorção do hidrogênio nos elétrodos de platina dentro das soluções ácidas. A derivação da isoterma de Temkin é baseada na suposição que, o declínio do calor de sorção em função da temperatura é linear em vez de logarítmica, como explicado na equação de Freundlich. A isoterma de Temkin tem a forma:

$$q = \frac{RT}{b} \ln(AC_F) \quad (20)$$

q : Captação no equilíbrio (mg. g⁻¹)

C_F : Concentração no equilíbrio (mg.L⁻¹)

T : Temperatura absoluta K

R : Constante dos gases; $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

A : Constante da isoterma de Temkin L.mg^{-1}

b : Constante relacionada para o calor de biossorção (J.mol^{-1})

A adsorção na fase líquida é um fenômeno mais complexo do que a adsorção em fase gasosa como as moléculas adsorvidas aqui não estão necessariamente organizadas em uma estrutura fortemente envolvida com orientação idêntica. Além da presença de moléculas solventes e a formação de micelas das moléculas adsorvidas adicionando uma complexidade da adsorção da fase líquida.

Numerosos fatores que incluem o pH, solubilidade do adsorvente no solvente, a temperatura e a superfície química do adsorvente influenciam na adsorção da fase líquida. Desde que a base da derivação para a equação de Temkin seja uma suposição simples, o fenômeno complexo envolvido na adsorção da fase líquida não são tomados em consideração por esta equação. Em consequência, esta equação não é frequentemente apropriada para a representação de dados experimentais em sistemas complexos (Febrianto et al, 2009).

3.7. Cinética de biossorção

Os estudos dos equilíbrios da adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção. Apesar disto, é igualmente necessário identificar o tipo de mecanismo de adsorção dentro de um dado sistema. Na finalidade de investigar o mecanismo de biossorção e de suas taxas de controle potencial que incluem nos processos de transporte de massa e de reação química, os modelos cinéticos foram explorados para testar os dados experimentais. Além disso, a informação na cinética do metal é exigida para selecionar a melhor condição para amplos processos em escala de batelada da remoção do metal.

A cinética da adsorção é expressada como a taxa da remoção do soluto que controla o tempo de residência de sorvato na interface sólido-solução (Febrianto et al, 2009).

A biossorção é um processo rápido. O equilíbrio é geralmente alcançado dentro de poucos minutos. Desde que a taxa do processo seja alta, em alguns casos é até difícil selecionar e ajustar a equação adequada e para determinar a

ordem da reação devido a erros relacionados com a rápida amostragem (Chojnacka, 2009).

Diversos modelos cinéticos da adsorção foram estabelecidos para compreender a cinética da adsorção e etapa da taxa-limite. Estes incluem o modelo de primeira ordem e o de segunda ordem. O modelo cinético de sorção, também inclui o modelo pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A pseudo-primeira e os modelos cinéticos de segunda-ordem são os modelos mais preferidos para estudar a cinética de bioadsorção dos metais pesados e para quantificar a extensão ligada a cinética de bioadsorção (Febrianto et al, 2009).

3.7.1.

A cinética pseudo-primeira-ordem

A expressão de taxa de primeira-ordem baseada na capacidade contínua é expressada geralmente como segue:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (21)$$

A integração da Eq. (21) com as condições de limite como seguem: $t=0$, $q=0$, e em $t = t$, $q = q$, dá:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (22)$$

A Eq. (22) pode ser escrita na forma não-linear:

$$q = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (23)$$

Onde:

q_e : Captação das espécies no equilíbrio (mg de metal/g de bioadsorvente)

q : Captação das espécies no tempo t (mg de metal/g de bioadsorvente)

k_1 : Constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Hipoteticamente, para verificar as constantes e o equilíbrio da taxa de remoção do metal, traçando em linha reta o $\ln(q_e - q)$ vs " t " da Eq. (22) foram feitas nas diferentes concentrações iniciais do metal. O valor do q_e adquirido através deste método é contrastado então com o valor experimental. Se as grandes discrepâncias são levantadas, a reação não pode ser classificada como

de primeira-ordem embora este gráfico tenha o coeficiente de correlação elevado para o processo apropriado. O procedimento de forma não-linear da equação (23) é outra maneira de conseguir o valor previsto do q_e e do k_1 , embora este não seja um exercício comum (Febrianto et al, 2009).

3.7.2.

A cinética pseudo-segunda-ordem

A taxa de adsorção prevista para um dado sistema está entre os fatores mais importantes no projeto de um sistema de adsorção, porque as cinéticas do sistema determinam o tempo de residência do adsorvente e as dimensões do reator. Como notado previamente que embora vários fatores governem a capacidade da adsorção, isto é, a concentração inicial dos metais pesados, temperatura, pH da solução, tamanho de partícula do bioadsorvente, natureza dos metais pesados, um modelo cinético é relacionado somente com o efeito de parâmetros observados na taxa global (Febrianto et al, 2009).

O modelo de pseudo-segundo ordem é derivado com base na capacidade de sorção da fase sólida, expressada como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (24)$$

Integrando a Eq. (24) com as condições de limite $t=0$, $q = 0$, e em $t = t$, $q=q$, resulta:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (25)$$

Eq. (25) pode ser escrita na forma linear como:

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (26)$$

Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de sorção que envolve um mecanismo químico, normalmente denominado quimissorção. Para tentar encontrar o mecanismo de sorção, a constante de velocidade de sorção é determinada e usada na expressão do modelo de pseudo-segunda ordem.

Onde:

q_e , q e t têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem. K é constante de velocidade de sorção de pseudo-segunda ordem (mg/g.min).

3.8. Estudos de sistema contínuos

Entre os diferentes modelos de coluna, as colunas de leito fixo foram criadas como forma eficaz e econômica e mais conveniente para o processo de bio-sorção. Seu melhor uso faz a diferença na concentração que é conhecido como a força motriz no processo de sorção, e mais eficiência na sua utilização da biomassa que permitem uma melhor capacidade no tratamento do efluente.

Outras colunas tais como leito fluidizado e reatores em sistema contínuo (agitado), são raramente utilizadas para os fins de bio-sorção (Prakasham et al., 1999; Solisio et al., 2000). Em tanques agitados são usados processos contínuos quando o bio-sorvente está no formato de pó (Cossichet al., 2004), no entanto, sofrem elevado custo operacional e exigem muito capital.

Estudos de bio-sorção em processo contínuos são de extrema importância para avaliar a viabilidade técnica de um processo em aplicações reais. A curva de “breakthrough” ou carregamento é usualmente expressa em termos de concentração de poluente adsorvido (C_{ad} vs. tempo) Valencia, (2007).

$$C_{ad} = C_o - C \quad (27)$$

Onde:

C_o = concentração inicial do poluente (mg.L⁻¹)

C = concentração do poluente na saída (mg.L⁻¹)

Outra forma de expressar a curva de carregamento é através da concentração normalizada definida como a relação da concentração do efluente do poluente no efluente pela concentração inicial do poluente (C/C_o) como uma função do tempo (t) ou volume do efluente (V_{ef}) alimentado.

O volume do efluente (V_{ef}) é calculado a partir da equação 28:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad (28)$$

Onde

t_{total} = tempo total de fluxo (min)

Q = velocidade do fluxo volumétrico. (mL.min⁻¹)

A área abaixo da curva de carregamento (A) pode ser obtida pela integração da área da curva de concentração adsorvida (C_{ad}) vs “ t ”. A quantidade total de poluente (q_{total}) na coluna para uma determinada alimentação e velocidade de fluxo é calculada a partir da Equação (29):

$$q_{total} = \frac{Q.A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} . dt = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} 1 - \frac{C}{C_o} . dt \quad (29)$$

A captação do poluente no equilíbrio (q_{eq}) (ou capacidade da coluna) na coluna é definida pela equação 30 como a massa total do poluente adsorvido (q_{total}) por grama de adsorvente (X) no final do tempo:

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (30)$$

3.9.

A importância da interface

A característica essencial comum a todas as dispersões coloidais é a grande reação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação (interfaces) entre fase dispersa e meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfícies característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica (Shaw, 1975).

3.9.1.

Tensão superficial e interfacial

As moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo, numa superfície de separação líquido-ar estão submetidas a forças de atração não-balanceadas ou não-equilibradas, do que resulta a força de direção no interior do líquido. O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido; a superfície tenderá, por isso, a contrair-se espontaneamente.

A tensão superficial é a energia livre superficial como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um

processo isotérmico e reversível. As tensões normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão (Shaw, 1975).

3.9.2. Interfaces com cargas elétricas

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar (aquoso); os possíveis mecanismos de criação dessas cargas podem ser: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Os íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, e (fenômeno menos importante) íons de carga dos mesmos sinais (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Esse fato, mais a tendência a mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica, constituída por duas partes, uma superfície carregada, e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, contra-íons (estes em excesso para manter neutralidade elétrica) e co-íons (Shaw, 1975).

3.9.3. Origem das cargas na superfície

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada.

- **Ionização**

As proteínas adquirem suas cargas principalmente através da ionização dos grupos carboxila e amino, formando COO^- e NH_3^+ . A ionização desses grupos e, portanto a carga elétrica total, depende em grau acentuado do pH na solução. Em valores baixos de pH uma proteína apresentará carga positiva, e em valores elevados de pH apresentará carga negativa. O pH no qual a carga total (e a mobilidade eletroforética) é nula é chamado ponto isoelétrico (Shaw, 1975).

- **Adsorção de íons**

As superfícies em meios aquosos se apresentam mais freqüentemente com carga negativa, e não positiva. Isso porque os cátions são mais hidratados,

apresentando assim maior tendência a permanecer no meio aquoso; ao passo que os ânions menores, menos hidratados e mais polarizantes apresentam maior tendência de serem adsorvidos especificamente (Shaw, 1975).

- **Dupla Camada difusa**

A dupla camada elétrica pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões, isto é, uma região interna, que pode incluir íons adsorvidos, e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e o movimento térmico. Consideraremos inicialmente a parte difusa da dupla camada.

O estudo quantitativo da dupla camada elétrica apresenta um problema extremamente difícil e em alguns aspectos ainda não resolvido. O tratamento quantitativo mais simples da parte difusa da dupla camada é o tratamento desenvolvido por Gouy e Chapman, que se baseia no modelo seguinte.

1. A superfície é suposta plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme.
2. Os íons na parte difusa da dupla camada são encarados como cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann.
3. O solvente influencia a dupla camada somente através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor através de toda a parte difusa.
4. Supõe-se para estudo um eletrólito isolado simétrico, de carga z . Essa suposição facilita as derivações, perdendo-se pouco em exatidão, dada a pouca importância da carga do co-íon. Seja ψ_0 o potencial elétrico numa superfície plana e ψ o potencial elétrico a uma distância x da superfície, no seio da solução do eletrólito. Considerando uma superfície carregada positivamente, e aplicando a distribuição de Boltzmann:

$$n_+ = n_0 \exp \left[\frac{-ze\psi}{kT} \right] \quad (31)$$

e

$$n_- = n_0 \exp \left[\frac{+ze\psi}{kT} \right] \quad (32)$$

Onde n_+ e n_- são os números de íons positivos e negativos por unidade de volume, respectivamente, em pontos nos quais o potencial é ψ (isto é, onde a

energia potencial elétrica é $ze\psi$ e $-ze\psi$, respectivamente), e n_0 a correspondente concentração na solução de cada espécie iônica.

- **A parte interna da dupla camada**

O estudo da dupla camada difusa, apresentado no último parágrafo, se baseia na suposição de serem as cargas do meio eletrolítico cargas pontuais. Contudo o tamanho finito dos íons limitará a fronteira interna da parte difusa da dupla camada, já que o centro de um íon só pode se aproximar de uma superfície carregada, sem ser adsorvido especificamente, até uma distância correspondente a seu raio hidratado. Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano (o plano de Stern), localizado a uma distância da superfície, idêntica ao raio do íon hidratado; levou ainda em consideração a possibilidade de adsorção iônica específica (Figura 6).

Íons adsorvidos especificamente são aqueles ligados à uma superfície (mesmo temporariamente) 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. Íons cujos centros se localizam além do plano de Stern constituem a parte difusa da dupla camada, para a qual se considera válido o tratamento de Gouy-Chapman, descrito anteriormente, substituindo-se ψ_0 por ψ_δ .

O potencial varia de ψ_0 (o potencial superficial ou da parede) para ψ_δ (o potencial de Stern) na camada de Stern, e decresce de ψ_δ até zero na dupla camada difusa.

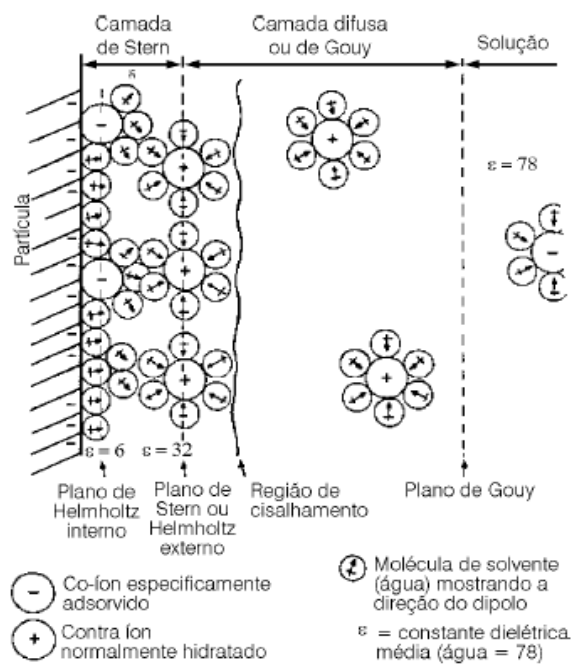


Figura 6- Esquema de distribuição das cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido, (Química nova na escola, O Mundo dos Colóides, N° 9, Maio 1999).