

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais Pesados

O aumento das atividades industriais tem intensificado o problema da poluição do meio ambiente e a deterioração dos ecossistemas pelo acúmulo de metais pesados.

Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a 5 g/cm^3 ou quando seu número atômico for maior que 20. A presença de metais pesados na crosta terrestre é menor que 0,1% [14].

Os metais pesados se encontram divididos em 2 grupos [63]:

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.
- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

Os metais pesados podem ser encontrados em seu estado elementar, o que indica que não sofreram modificações, ou em forma de complexos [14]. Estes últimos são espécies químicas não degradáveis, por isso, uma vez colocados no meio ambiente, somente podem distribuir-se no ar, água, ou solo, às vezes mudando seu estado de oxidação, ou incorporando-se aos seres vivos. [94,96].

Os metais pesados também podem afetar a fertilidade dos solos e no caso de aquíferos e águas superficiais, pode ocorrer um sério comprometimento do uso de este recurso como fonte de água para o consumo humano.

A contaminação do meio ambiente por metais pesados é resultado geralmente de atividades antropogênicas, principalmente atividades industriais, agrícolas e do descarte de resíduos. Estes elementos são descarregados na atmosfera, nos ambientes aquáticos e terrestres [14,88].

Não é de hoje, que existe, a poluição do meio ambiente e o conflito entre interesses econômicos e proteção ambiental. Mas foi apenas em meados do século XX que as conseqüências das atividades poluentes começaram a ficar evidentes. Evitar a poluição industrial é tecnicamente fácil, mas nem sempre barato. As indústrias devem construir estações de tratamento de efluentes que reduzam seus teores de contaminação aos limites permitidos por lei.

Aproximadamente 10% dos resíduos produzidos pelos países desenvolvidos são formados por metais pesados. As quantidades de rejeitos produzidos nos países desenvolvidos podem ser classificados como na Figura 1 [63].

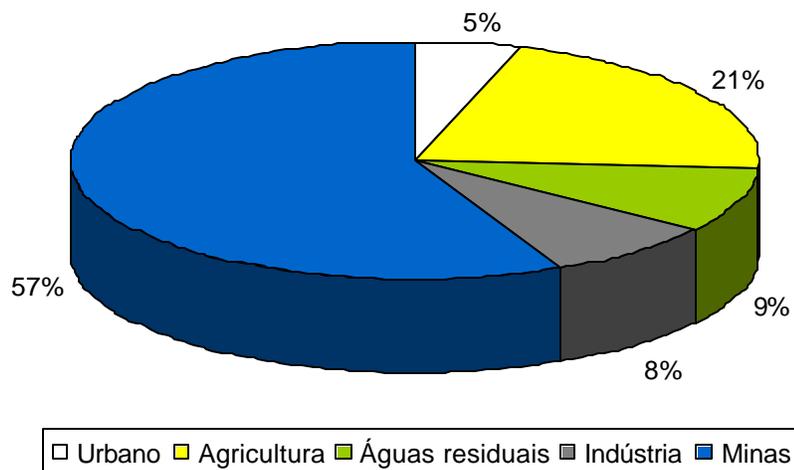


Figura 1 – Resíduos produzidos nos países desenvolvidos [63].

A toxicidade dos metais pesados é muito alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre

o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos [96].

Na Tabela 1 são apresentados os limites máximos aceitáveis para alguns metais em águas, segundo a EPA (Environmental Protection Agency) e o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução número 20 de 1986) para águas de classe II [19,80].

Tabela 1 – Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA.

Elemento	Limite EPA	Limite CONAMA
Arsênio	0 µg/L	50 µg/L
Cromo (III)	10 µg/L	50 µg/L
Cromo (VI)	1 µg/L	5 µg/L
Cádmio	0,5 µg/L	1 µg/L
Chumbo	0 µg/L	30 µg/L
Níquel	7 µg/L	25 µg/L
Zinco	500 µg/L	500 µg/L

A crescente demanda por metais pesados tem resultado na exploração de novas jazidas, enquanto, algumas espécies metálicas são extraídas algumas outras espécies presentes de menor importância econômica não são recuperadas e são liberadas no meio ambiente [63].

As atividades antropogênicas exercem um efeito considerável na concentração e mobilidade dos metais pesados no meio ambiente. Por exemplo, o processo de mineração que envolve as operações de: extração do minério da mina, processamento do minério de interesse, evacuação dos resíduos e transporte dos produtos semi-processados, todas estas operações podem produzir uma poluição localizada de metais [63]. Os metais associados com áreas de desenvolvimento industrial incluem: arsênio, cádmio, cromo, ferro, níquel, chumbo, zinco e mercúrio. A Tabela 2 apresenta os setores industriais que têm uma maior descarga de íons de metais pesados em seus efluentes [94].

Tabela 2 – Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes [94].

Industria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Industria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au, e metais preciosos.

Direta ou indiretamente, a indústria é particularmente responsável por problemas ambientais do planeta como o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio, a esterilização dos solos e a poluição do ar e das reservas de água. Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das atividades industriais no planeta. É por isso que a imposição de estritas regulamentações ambientais aumenta as demandas por novas tecnologias na remoção de metais pesados [33].

Existem várias considerações para determinar o grau de interesse em remover o metal de um efluente. Há metais classificados como perigosos para o meio ambiente e também aqueles com risco de esgotamento de suas reservas, implicando em um provável incremento no preço do metal. A Tabela 3 apresenta alguns exemplos [94,100].

Tabela 3 – Classificação de periculosidade dos metais [94].

Prioridade	Risco ambiental	Esgotamento de reservas	Combinação dos fatores anteriores
Alta	Cd, Pb, Hg, Cr	Cd, Pb, Hg, Zn	Cd, Pb, Hg, Zn, Cr
Media	Co, Cu, Ni	Co, Cu, Ni	Co, Cu, Ni
Baixa	Al, Fe	Fe	Al, Fe

A seguir são apresentadas algumas características das espécies metálicas objeto desta dissertação.

2.1.1. Arsênio

O arsênio é um elemento químico representado pelo símbolo As, com número atômico 33 e peso atômico 75. Este elemento se encontra naturalmente na crosta terrestre, podendo estar combinado com Mn, Fe, Co, Ni, Ag e Sn na forma de compostos inorgânicos ou combinado com o carbono para formar compostos orgânicos em plantas e animais [1,47]

Devido às atividades humanas como a mineração e fundição, o arsênio pode se mobilizar, encontrando-se em lugares onde não ocorre naturalmente.

As aplicações industriais do arsênio são várias: ele é utilizado como agente acelerador na manufatura de vários aparatos, seu óxido é utilizado na elaboração do vidro e seus sulfetos são utilizados como pigmentos e em fogos de artifício. O arseniato de hidrogênio é utilizado na medicina [47].

O arsênio é um elemento muito tóxico. Os seres humanos podem ser expostos ao arsênio por meio da comida, água e ar, ou pelo contato da pele com o solo ou água contaminados.

A exposição a concentrações muito altas de arsênio inorgânico pode causar infertilidade e abortos em mulheres, irritação da pele, danos no sistema imunológico, coração e cérebro, assim como também pode danificar o ADN. O arsênio orgânico não produz câncer nem danos no ADN, mas provoca danos no sistema nervoso e dores de estômago [1,47].

2.1.2. Cádmio

Elemento químico relativamente raro, de símbolo Cd, número atômico 48 e peso atômico 112. O cádmio não se encontra em estado livre na natureza. A greenockita (CdS, sulfeto de cádmio) é o único mineral de cádmio encontrado naturalmente e não é fonte comercial do metal. O cádmio se apresenta geralmente como mineral combinado com outros elementos, como o oxigênio, cloro e enxofre. Ele é geralmente obtido durante a produção de outros metais (zinco, cobre e chumbo) e oxida-se com facilidade [1,47].

Naturalmente, ele é absorvido pelos seres humanos através de certos alimentos ricos neste elemento, como patê, cogumelos, mariscos, cacau e algas secas. Entre os usos comerciais do cádmio podem ser citados o emprego como cobertura para prevenir a corrosão, em baterias níquel-cádmio, como reagente químico e pigmento. [1,37].

Parte do cádmio encontrado no meio ambiente é liberado de forma natural nos rios pela decomposição das rochas e no ar através de incêndios florestais ou atividades vulcânicas. O restante, proveniente da atividade humana, corresponde a cerca de 25.000 toneladas por ano [47].

O cádmio procedente das indústrias de produção de zinco, minérios de fosfato e produção de fertilizantes fosfatados artificiais, termina geralmente nas águas residuais. Ele pode atingir também o solo ou o ar através da queima de resíduos urbanos ou da queima de combustíveis fósseis.

Entre os usos comerciais do cádmio podem ser citados o emprego como cobertura para prevenir a corrosão, em baterias níquel-cádmio, como reagente químico e pigmento. Ele é absorvido pelos seres humanos através de certos alimentos ricos neste elemento, que o contem naturalmente, como patê, cogumelos, mariscos, cacau e algas secas [1,47].

O cádmio pode produzir em seres humanos efeitos na saúde como diarreias, dor de estômago e vômitos severos, fratura de ossos, problemas de reprodução, danos ao sistema nervoso central, danos ao sistema imunológico, desordens psicológicas, possível dano no ADN e câncer [1].

2.1.3. Cromo

O cromo se encontra em rochas, animais, plantas, solo, pó e gases vulcânicos. Ele é representado pelo símbolo Cr, tem número atômico 24 e peso atômico 52. As formas mais comuns do cromo são o cromo (0), cromo (III) e cromo (VI).

O cromo (III) pode ser encontrado naturalmente no ambiente e é um elemento essencial. O cromo (VI) e o cromo (0) são produzidos geralmente em processos industriais [1,47].

No ar, os compostos de cromo estão presentes principalmente como partículas do pó que se depositam no solo e na água. O cromo pode se aderir fortemente ao solo, sendo que pouca quantidade pode vir a se dissolver na água e assim passar a camadas de solo mais profundas e depósitos de águas subterrâneas.

O cromo (III) é um micronutriente essencial para os humanos. A sua falta pode ocasionar problemas cardíacos, transtornos de metabolismo e diabetes. Por outro lado, o excesso de cromo (III) ocasiona erupções cutâneas.

O cromo (VI) é perigoso para a saúde humana, podendo ocasionar reações alérgicas, irritação na pele, dor de estômago e úlceras, problemas respiratórios, danos no fígado e rins, problemas com o sistema imunológico, câncer e até a morte [1,47].

2.1.4. Níquel

Representado pelo símbolo Ni e com número atômico 28, e peso atômico 59. O níquel é um elemento abundante na natureza constituindo aproximadamente 0,008% da crosta terrestre. É um metal duro branco-prateado que pode formar ligas com o ferro, cobre, cromo e zinco [1].

O níquel é utilizado para fabricar aço inoxidável e também tem aplicações em joalheria. Os alimentos contêm pequenas quantidades de níquel e é sabido que algumas plantas o acumulam. Em pequenas quantidades o níquel é essencial, mas quando se têm altas concentrações ele pode ser perigoso para a saúde humana, apresentando as seguintes conseqüências: probabilidade de desenvolver câncer de pulmão, laringe e próstata, embolia pulmonar, asma e bronquite crônica, além de reações alérgicas diversas [47].

O níquel é liberado na atmosfera por indústrias que o utilizam em sua forma pura ou suas ligas, pela queima de petróleo ou carvão e pela incineração

de lixo. No ar o níquel adere-se a pequenas partículas de pó que logo são depositadas no solo ou removidas pela chuva. Aparentemente, o níquel não se acumula em peixes ou outros animais utilizados como alimento [1,47].

2.1.5. Zinco

O zinco é um elemento comum na crosta terrestre, encontrando-se no ar, no solo e na água, estando também presente em quase todos os alimentos, o zinco também é um micronutriente. O zinco é um metal brilhante branco-azulado, de símbolo Zn, número atômico 30 e peso atômico 65. Ele tem muitas aplicações comerciais como revestimento para prevenir a corrosão, em baterias e misturado com outros metais para fabricar ligas como latão e bronze. Alguns compostos comuns de zinco que se encontram em depósitos de rejeitos perigosos, incluem o cloreto, o óxido, o sulfeto e o sulfato de zinco. Os compostos de zinco são utilizados na indústria para fabricar, pinturas, borracha, tintas, etc [47].

O zinco é liberado no ambiente por processos naturais, mas a maior parte é liberada por atividades humanas como a mineração, a produção de aço, a queima de derivados do petróleo e a incineração de resíduos. O zinco adere-se ao solo, sedimentos e partículas de pó no ar. Dependendo do tipo de solo alguns compostos de zinco podem mobilizar-se para águas subterrâneas, lagoas e rios. O zinco pode acumular-se em peixes e outros organismos [1,47].

O zinco é um componente das enzimas que conduzem o CO₂ desde os tecidos até os pulmões, é por esta razão que é um elemento fundamental para a vida dos seres humanos [47].

Os efeitos não favoráveis à saúde humana se dão pela exposição ao zinco em altas quantidades, que pode causar dor de estômago, enjôo, vômitos e irritação na pele. Quando ocorre a exposição a grandes quantidades por períodos prolongados, pode haver a ocorrência de anemia e esterilidade [1].

2.2. Métodos Convencionais de Remoção de Metais Pesados

Atualmente, o tratamento de efluentes é um dos mais importantes objetivos para as indústrias, principalmente aquelas cujos efluentes contém metais

pesados, já que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos. O método escolhido tem que apresentar baixo custo, pois geralmente é necessário tratar grandes volumes de efluentes.

Dentre as diferentes alternativas para o tratamento de efluentes que são utilizadas estão a precipitação química, a coagulação, a adsorção com carvão, a troca iônica, e os processos de separação com membranas. Porém, a aplicação destes processos é freqüentemente restrita por razões técnicas ou econômicas, sobretudo para as unidades industriais de pequena e média dimensão que proliferam no Brasil [69].

- **Precipitação:** É o processo de remoção de metais mais utilizado. As espécies em solução são precipitadas através de uma mudança no pH, utilizando geralmente algum produto químico. O processo visa a incrementar o tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lamas residuais [56,92].
- **Troca iônica:** Este processo baseia-se no emprego de resinas sintéticas de troca iônica. As resinas seqüestram os íons presentes na solução por meio de uma reação química, acumulando-os. Por este motivo, periodicamente, as resinas precisam ser regeneradas com ácido ou soda cáustica (reação química reversa) para remover os íons incorporados, permitindo o emprego das resinas em um novo ciclo de produção [56,92].
- **Processo de separação com membranas:** Nesse processo empregam-se membranas sintéticas porosas com tamanho de poros tão pequenos que filtram os sais dissolvidos na água. Para que a água passe pelas membranas, é necessário pressurizá-la a mais de 10 kgf/cm² [56,92].
- **Tratamento eletroquímico:** Este processo baseia-se em desestabilizar os contaminantes presentes num 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 posterior remoção por eletroflotação [97].

Na Tabela 4 apresentam-se algumas vantagens e desvantagens dos processos tradicionais para a remoção de metais pesados [94,100].

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados [94,100].

Método	Desvantagem	Vantagem
Precipitação química e filtração.	Para concentrações altas Separação difícil Não muito efetiva Produz lamas	Simples Baixo custo
Oxidação e redução biológica.	Quando sistemas biológicos são utilizados, taxas de conversão lenta, sensível ao clima	Mineralização
Oxidação e redução química	Requer agentes químicos	Mineralização
Tratamento eletroquímico	Para altas concentrações Custo elevado	Possibilita a recuperação dos metais
Osiose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca iônica	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Possível recuperação do metal
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Sorventes convencionais (carvão)
Evaporação	Requer fonte de energia Custo elevado Produz lamas	Obtenção do efluente puro

2.3. Biossorção

Os estudos envolvendo biomassas para a remoção de metais pesados de soluções aquosas tiveram seu início na década de 80. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, baseados na capacidade de

captação das biomassas ou seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações [89,92].

As interações entre materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser divididas em duas principais categorias [68,100]:

- Bioacumulação: processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa.
- Biossorção: processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, é independentemente da energia.

No caso da biomassa ativa, a bioacumulação está ligada ao sistema de defesa do microrganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica. A interação entre o metal e o microrganismo se dá através do metabolismo deste.

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos. [45,92,21].

O desenvolvimento da biossorção de metais foi devido ao reconhecimento do fato de que a concentração de um determinado metal por um biossorvente baseia-se em suas propriedades químicas mais do que na sua atividade biológica [94].

O processo de biossorção ocorre em diferentes etapas, que são: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal [10], como pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 2.

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão sorvidas (solvato, por exemplo os íons) devido à grande afinidade do sorvente pelas espécies do solvato. O solvato é atraído pelo sólido e capturado por diferentes

mecanismos, o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos [92].

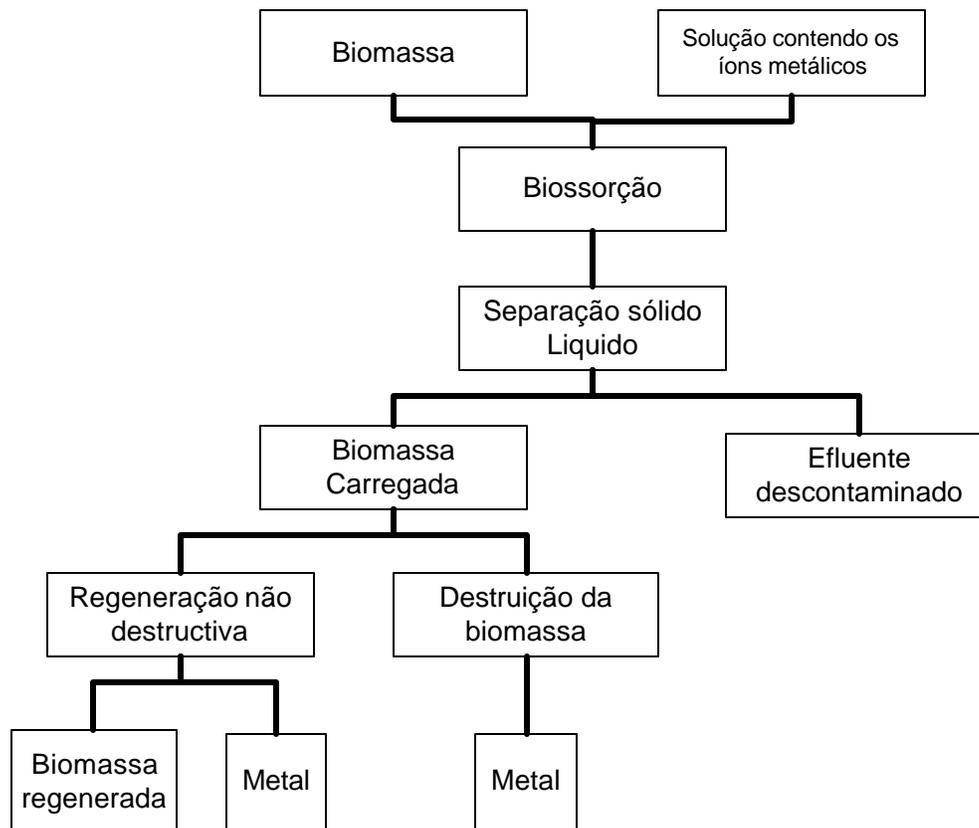


Figura 2 – Diagrama esquemático de um processo de biossorção [10].

O entendimento dos mecanismos pelos quais os biossorventes acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção, e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas que ocorrem durante a biossorção do metal pode possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação [20]. A captura dos íons das espécies metálicas pode acontecer por diferentes mecanismos [92], tais como:

- **Complexação:** É definida como a formação de espécies devida à associação de duas ou mais espécies. Quando uma das espécies é um íon metálico, o resultado é conhecido como complexo metálico.

- Coordenação: Quando o átomo central de um complexo está unido a outros átomos por ligações covalentes, formadas como resultado da aceitação de um par de elétrons de um átomo não metálico,
- Quelação de metais: Os quelatos são complexos onde há um composto orgânico unido ao metal em pelo menos dois sítios disponíveis. Nem sempre todos os complexos são quelatos.
- Troca iônica: É definida como o intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas que perdem ou ganham elétrons.
- Adsorção: É o processo pelo qual as moléculas aderem-se a uma superfície sólida. A atração baseia-se geralmente nas cargas eletrostáticas.
- Microprecipitação inorgânica: A microprecipitação ocorre quando existe alguma variação nas condições ambientais próximas da superfície do sorvente (biomassa) gerando variação do pH que leva à precipitação.

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 [92].

Uma das vantagens da biossorção é o bom desempenho que apresenta na remoção de diferentes espécies metálicas, e o baixo custo do material biossorvente, já que pode ser empregada como biomassa, sub-produtos de algum processo industrial (indústria de alimentos, indústria farmacêutica, sub-produtos de processos de fermentação e resíduos agrícolas) [24,94,98].

O processo de biossorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução, etc [8,24,92].

A seletividade e eficiência de algumas biomassas em concentrar e imobilizar alguns metais, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons [34,92,93,94], depende de fatores como:

- Tipo de biomassa.
- A natureza do efluente.
- Tipo de preparação e tratamento da biomassa.
- Ambiente físico-químico do processo.
- Presença de outros íons na solução.

São vários os sistemas que podem ser aplicados no processo de bioadsorção. Dentre eles se destacam as colunas de leito fixo, os sistemas de leito fluidizado, ou uma combinação destes dois sistemas, e a bioflotação [57,92].

- **Colunas de leito fixa** O bioadsorvente é colocado numa coluna e o fluxo da solução ocorre geralmente de cima para baixo. Os íons dissolvidos na solução são removidos quando permeiam o bioadsorvente e o efluente sai da coluna com uma concentração menor destes. Quando a concentração final do efluente começa a incrementar-se significa que o bioadsorvente encontra-se saturado e que deve passar por um processo de dessorção, para remover os íons incorporados, permitindo seu emprego em um novo ciclo. O desenho das colunas pode variar segundo os requerimentos do processo. Elas geralmente não excedem 1,5 m de diâmetro e 5 m de altura, podendo-se usar mais de uma, trabalhando em paralelo ou em série [92].
- **Colunas de leito fluidizado:** O efluente ingressa na coluna fluindo ascendentemente. Uma das vantagens deste sistema é que a alimentação não precisa estar livre de partículas como no caso das colunas de leito fixo. Uma desvantagem deste sistema é que não se utiliza a totalidade da capacidade de sorção do bioadsorvente já que as partículas do bioadsorvente encontram-se em movimento contínuo. Sendo assim, a interação entre as fases sólida e líquida é menor. Parte do bioadsorvente já saturado pode ser retirado pela parte inferior enquanto uma quantidade de bioadsorvente novo é colocado pela parte superior. O efluente tratado é retirado pela parte superior da coluna. As colunas de leito fluidizado têm volumes de 30% a 40% maiores que os das colunas de leito fixo,

apresentando uma estrutura cilíndrica com uma altura de 3 m. Estas colunas podem trabalhar com um vazão de até 200.000 L/dia, em sistemas simples ou combinados em paralelo [92].

- **Bioflotação:** A flotação é um método alternativo na remoção de íons metálicos, e vem sendo considerada em vários sistemas onde biomassas são empregadas como material sorvente. Este processo envolve a remoção de um soluto, tal como os íons das espécies metálicas, pela co-precipitação, adsorção ou a oclusão das mesmas utilizando biomassas como agentes de ligação, seguido da flotação onde as partículas do biossorvente carregadas com o metal são separadas da solução tratada. Ambos os estágios, sorção e flotação, podem ocorrer em unidade convencionais de flotação [57].

2.4. Biomassas

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada da seguinte forma [12]:

- Biomassa natural: Produzida na natureza, sem intervenção humana.
- Biomassa produzida: Cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável.
- Biomassa residual: Gerada como sub-produto de atividades antropogênicas, tais como: processos agropecuários e processos fermentativos.

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos, [10,15,25] podemos citar:

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

Na Tabela 5 são apresentados algumas biomassas residuais de podem ser utilizados como biossorventes , para a remoção de metais pesados [12,85].

Tabela 5 – Classificação de resíduos que podem ser utilizadas como biossorventes [12,85].

	Tipo de Resíduo
Resíduos Florestais	Cascas, serragem, cavacos restos de plantações (galhos, raízes)
Resíduos agrícolas	Casca e polpa de vegetais Casca e pó de grãos secos. Resíduos de safras.
Resíduos Industriais	Polpa e casca de frutas. Sub-produtos de diferentes indústrias fermentativas (leveduras)
Resíduos Urbanos	Rejeitos domésticos urbanos. Lixo orgânico

As biomassas residuais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e de baixo custo. Portanto, as tecnologias baseadas na utilização deste tipo de material ofe recem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais [14,25].

A biossorção de metais pesados empregando microrganismos não é muito favorável devido à toxicidade dos metais, que geralmente inibem o crescimento microbiano, embora exista uma grande variedade de espécies que são resistentes ou tolerantes a estes. As espécies resistentes caracterizam-se por possuir mecanismos de desintoxicação que são codificados geneticamente e induzidos pela presença do metal. As tolerantes são indiferentes à presença ou ausência do metal. A separação dos estágios de propagação da biomassa e da biossorção do metal seria uma solução para o problema da toxicidade [20,96].

A utilização de biomassa microbiana inativa elimina o problema da toxicidade, não só dos metais pesados dissolvidos, mas também por condições adversas na operação, embora as células vivas apresentem uma variedade maior de mecanismos para o acúmulo de metais [92,93].

A utilização de biomassa microbiana apresenta como desvantagens o tamanho de partícula muito pequeno, a pouca resistência mecânica e a difícil separação do efluente. No entanto, a utilização de biomassa imobilizada em reatores de leito fluidizado ou o emprego de sistemas de separação por flotação, podem diminuir estas desvantagens [92,93].

Na Tabela 6 são apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização de biomassa inativa e ativa [14,20,62].

Tabela 6 – Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas.

Biomassa Inativa	Biomassa Ativa
Vantagens	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Independente do crescimento, não sujeita a limitações de toxicidade, não precisa de nutrientes na alimentação. 2. Os processos não estão governados por limitações biológicas. 3. São rápidas e eficientes na remoção de metais pesados. 4. Os metais podem ser liberados facilmente e logo recuperados. 5. Resíduos de processos industriais para serem utilizados como bioissorventes (baixo custo). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Embora uma célula possa se saturar, o sistema pode se auto-restabelecer devido a produção de novas células em condições de crescimento. 2. Os metais são transformados biologicamente para um estado químico de menor toxicidade, e é menos sensível à dessorção. 3. Pode-se melhorar as cepas por meio de manipulação genética. 4. Pode-se utilizar dois ou mais organismos, 5. Degradação de compostos organometálicos.
Desvantagens	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Rápida saturação dos sítios ativos. 2. A adsorção é sensível ao pH. 3. O estado de valência do metal não pode ser alterado biologicamente. 4. As espécies organometálicas não são biodegradáveis. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Deve se trabalhar a concentrações baixas, dos íons metálicos, devido à toxicidade. 2. Precisa de nutrientes para as necessidades metabólicas. 3. Os produtos metabólicos podem formar complexos com os metais impedindo a precipitação. 4. A recuperação dos metais por dessorção é limitada. 5. A modelagem de um sistema apresenta grandes dificuldades matemáticas.

2.4.1. Exemplos de Biomassas Inativas Como Material Biossorvente

Uma grande variedade de biomassas inativas tem sido apresentada como materiais biossorventes alternativos para a remoção de metais de soluções industriais. Nesta revisão foi dada ênfase a trabalhos de remoção de metais utilizando biomassas inativas vegetais.

Os ensaios de remoção são basicamente de dois tipos: de batelada, ou contínuos em coluna. Nos ensaios em batelada a solução do metal em concentrações diferentes é colocada em contato com o adsorvente por um tempo determinado, que pode variar de horas a dias, sendo a solução separada por centrifugação ou filtração. Nos ensaios contínuos o adsorvente é colocado na coluna e a solução do metal passa através desta. A determinação da quantidade de metal adsorvido é feita indiretamente pela concentração residual na solução, ou diretamente no adsorvente carregado após eluição do metal. Em geral, a análise do teor de metal é feita por espectrofotometria de absorção atômica, fluorescência de raios X, absorção molecular ou emissão de plasma [35].

Foi estudada a remoção de Cr (VI) com 4 diferentes tipos de casca de árvore (*Quercus pondonculata*, *Pinus sylvestris*, *Fagus sylvatica* e *Picea abies*). As cascas foram utilizadas ao natural, ou com um tratamento prévio com formaldeído para evitar que compostos como taninos transmitissem coloração marrom à solução. Os ensaios foram feitos em batelada, em escala de laboratório e em planta piloto. A casca que teve maior adsorção foi a de *Pinus sylvestris*. O pH ótimo foi 4 e as percentagens de remoção foram de 98, 98 e 92% para concentrações iniciais de 10, 100 e 1000 mg/L, respectivamente. A capacidade de retenção foi de 210 mg de Cr (VI)/g de adsorvente seco para o nível de laboratório. Em escala piloto foi utilizado um efluente industrial, o valor de pH utilizado foi 2 e a concentração de biomassa utilizada foi de 35 kg de biomassa/m³ de efluente, para uma concentração inicial de 8000 mg/L a concentração final de cromo foi de 4100 mg/L, sendo que 400 mg/L foram de Cr (VI) e 3700 mg/L foram de Cr (III), a capacidade de retenção da casca foi aproximadamente de 60 g de Cr/kg de biomassa. Aproximadamente 16,5 toneladas de casca de árvore seriam então requeridas para o tratamento de 1 tonelada de Cr (VI) [30].

A remoção de Cr (VI) também foi estudada com a utilização de: musgos, casca de milho e algas. A alga ativada *Sargassum* apresentou uma capacidade de remoção de 40 mg/g. Algumas biomossas, como o *Streptomyces noursei*, *Rhizopus arrhizus* e *Chlorella vulgaris* apresentam, respectivamente, remoções de 10,6; 8,8 e 24,0 mg/g. Uma casca de árvore (*Pinus sylvestri*) foi estudada com um máximo de adsorção de 201,81 mg/g. Em todos os casos a remoção ótima do Cr (VI) foi realizada na faixa de pH entre 1 e 3 [50].

Materiais como casca de arroz e cortiça também vem sendo estudadas como biossorbentes de diferentes espécies metálicas. No entanto, baixas capacidades de retenção tem sido observadas.

Testaram-se a eficiência da remoção do Cd e Pb com casca de arroz, observando que o pH ótimo de remoção foi 4, com uma capacidade de retenção de 4,23 mg/g para Pb e de 1,42 mg/g para Cd. Os ensaios foram realizados em nível laboratório e, embora baixa, a melhor capacidade de adsorção para o chumbo em relação ao cádmio, provavelmente foi devida à diferença de eletronegatividade entre estes metais [84].

A cortiça foi utilizada como adsorvente para Cu, Zn, e Ni em soluções aquosas por Chubar et al. (2004). Nestas condições, o pH ótimo encontrado foi de 5 e a máxima capacidade de retenção foi de 0,63; 0,76 e 0,34 mg/g para Cu, Zn, e Ni, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que a troca iônica é o mecanismo envolvido na adsorção de níquel e cobre, mas para a adsorção do zinco o mecanismo aparente é a complexação [18].

A casca de trigo foi investigada para a biossorção de cobre, ela foi utilizada com um tamanho de partícula de 5 mm, o valor de pH ótimo foi 5 conseguindo-se uma remoção de 99% com uma concentração de biomassa de 12 g/L e tempo de contato de 120 minutos [8].

Verificou-se a capacidade de remoção de metais para uma série de biomossas inativas, incluindo algas verdes (*Cosium taylori* e *Halimeda opuntia*), algas marrons (*Macrocystis pyrifera*, *Undaria* sp., *Laminaria* sp, *Ascophyllum nodosum*, *Sargassum fluitans* e *Sargassum natans*), algas vermelhas (*Chondrus crispus*, *Sargassum fluitans* e *Porphyra tenera*), fungos (*Aspergillus Rhizopus* sp., *Endothia parasitica* e *Trichoderma reesii*) e a levedura *Saccharomyces*

cerevisae. A biomassa ativa da levedura *cerevisae* apresentou resultados inferiores aos da biomassa inativa para: urânio, zinco e cádmio. Todas as biomassas inativas com exceção da alga *Porphyra tenera* tiveram desempenho igual ou superior aos do carvão ativado e a resina de troca iônica avaliados para comparação. A faixa de pH ótimo de bioissorção para todos os metais, exceto o ouro, foi determinado entre 4 e 5. Um exame com o microscópio eletrônico revelou que a principal localização para a deposição de metal é a superfície celular [35].

O fungo *Rhizopus arrhizus* mostrou-se um bom bioissorvente para o urânio, enquanto a levedura *Saccharomyces cerevisae* apresentou melhores resultados para o zinco a altas concentrações. O fungo *Aspergillus niger*, apresentou uma melhor retenção de zinco a baixas concentrações da espécie metálica [90].

Algas marinhas marrons, como *Ascophyllum nodosum* e *Sargassum natans*, já vêm sendo usadas comercialmente como fontes de polissacarídeos na indústria de alimentos. Elas também são utilizadas como indicadores biológicos de poluição por metais pesados. Além desses usos, vários estudos com estes tipos de macroalgas têm sido realizados para verificar o potencial destas em se ligar e remover metais pesados de efluentes líquidos: *Ascophyllum nodosum* apresentou capacidades de retenção de 215, 40 e 270-360 mg/g de cádmio, níquel e chumbo, respectivamente, enquanto que a *Sargassum natans* apresenta uma capacidade de retenção de 135, 24-44, e 220-270 mg/g para as mesmas espécies metálicas [20,92].

A adsorção do cobre, xumbo e cádmio utilizando a alga marinha *Ecklonia maxima* mostrou uma remoção de 85 a 94 mg Cu/g, 227 a 243 mg Pb/g e 83,5 mg Cd/g. Neste estudo, submeteu-se a biomassa a um processo de ativação que ajuda a manter o alginato presente na biomassa. O mecanismo da bioissorção observado foi a complexação do alginato com os íons dos metais pesados. A faixa de pH adequada foi de 5,8 a 8,5. O tamanho de partícula se mostrou um ponto importante, já que em partículas menores a adsorção acontece mais rapidamente. Segundo o autor estes valores são maiores ou iguais aos apresentados por resinas comerciais [25].

A bioissorção de cádmio para diferentes tipos de biomassas e resinas de troca iônica é apresentada na Tabela 7, *Ascophyllum nodosum* apresentou uma

capacidade de captura de 100 mg Cd/g com uma concentração final de 100 mg/L, seguida por *Sargassum natans* que apresentou uma capacidade de adsorção de 83 mg de Cd/g. Ambas algas apresentaram melhores resultados em comparação às resinas de troca iônica comerciais avaliadas [90].

Tabela 7 – Capacidade de remoção do cádmio por diferentes biomassas [90].

Sorvente	Remoção mg de Cd/g
<i>Ascophyllum nodosum</i>	100
<i>Sargassum natans</i>	83
<i>Fucus vesiculosus</i>	50
<i>Sacharom ices cerevisae</i>	15
<i>Halimedia opuntia</i>	52
<i>Penicillium chrysogenum</i>	39
<i>Rhizopus arrhizus</i>	26
Duolite GT 73 *	63
Duolita IRA 400 *	29

* Resinas de troca iônica comerciais.

2.5. Cocos nucifera

Cocos nucifera L., objeto de estudo desta dissertação, é conhecida comumente como: coqueiro, palma de coco ou coconut palm, é talvez a árvore dos trópicos mais reconhecida e uma das mais importantes economicamente. O coqueiro cresce nas costas arenosas através dos trópicos e na maioria das regiões subtropicais. 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 [70].

Os principais produtos do coco que derivam de sua fruta são: a água de coco, obtida dos frutos não maduros; é utilizado na indústria dos cosméticos o óleo, extraído da copra seca, que logo se utiliza para a alimentação do gado; a fibra, utilizada para a produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras e bolsas; a casca de coco, utilizada para fazer diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos, etc., assim como para fazer carvão ativado de alta qualidade.

O coco é cultivado e utilizado na Índia e na Ásia continental há pelo menos 3000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa. As regiões de maior produção de coco são: o arquipélago malaio, os países do sudoeste da Ásia, a Índia, Sri Lanka, ilhas do Pacífico e países sul e centroamericanos [70].

Nos últimos anos a produção de coco tem incrementado em 68% só no estado de São Paulo, pela comercialização de água de coco, que representa 1,4% do consumo de bebidas no Brasil. Este fato traz um sério problema ambiental pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa lixo (cascas). Este problema se agrava principalmente nos centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação. Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é também importante sob o ponto de vista ambiental [13,72].

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas, etc. Na Tabela 8 observam-se os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde proveniente do Estado do Ceará, realizada nos laboratórios da Embrapa [72].

Tabela 8 – Caracterização química típica da casca de coco verde [72].

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

A utilização do coco verde como material sorvente, apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina, cerca de 35-45%, e celulose, cerca de 23-43 % [13].

Na Tabela 9 apresenta-se a composição química da casca de coco e da fibra do coco que são os resíduos do coco [37].

Tabela 9 – Composição química da casca de coco e da fibra de coco [37].

Tipo de fibra	Composição química							
	Lignina	Cinza	Glicose	L-Arabinose	Galactose	L-ramose	Xilose	Manose
Pó de coco	35,72	-	25,91	0,29	0,32	0,21	23,93	0
Fibra de coco	33,50	-	34,87	0,05	0,36	0,16	16,98	0,12

A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados [31,32,41]. A celulose é definida como um polímero de cadeia de glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose, de forma similar que elevados conteúdos de xilose indicam elevados teores de hemicelulose. A lignina é uma substância que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas, a combinação das duas confere as plantas resistências e flexibilidade [12,35].

A Figura 3, mostra as diferentes partes do coco, incluindo o mesocarpo fibroso utilizado para a obtenção do pó de casca de coco verde.

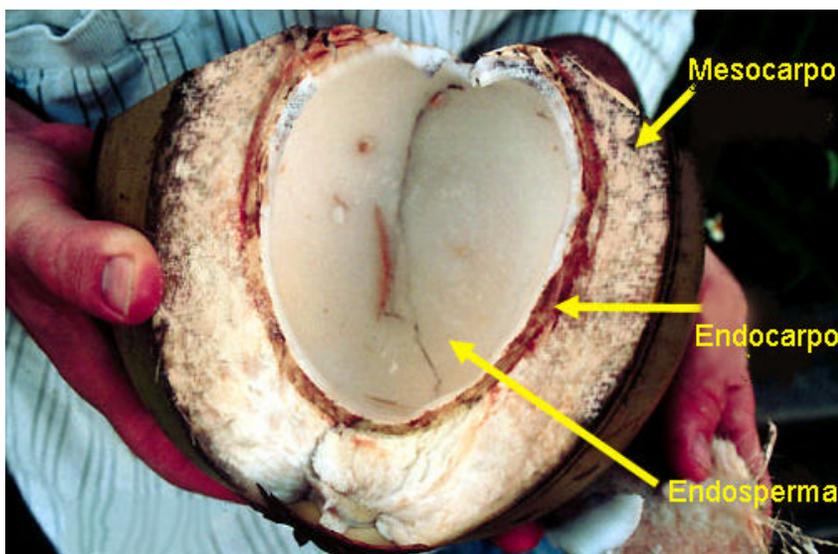


Figura 3 – Partes do coco verde.

A capacidade de remoção de metais pelas fibras de coco depende da composição química da sua superfície, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela sorção.

Na Tabela 10 apresentam-se as frequências das bandas de alguns grupos funcionais presentes na biomassa, para dar uma idéia da sua natureza [75].

Tabela 10 – Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó de casca de coco verde.

Frequência (cm ⁻¹)	Grupos funcionais
3433,1	-OH, -NH
2927,7	-CH
2360,7	-CH
1654,3	-COO ⁻ , -C=O
1542,9	-COO ⁻ C-C
1049,2	-C-O, -C-N, -P=O, P-OH, P-O-C

A Figura 4, apresenta o espectro infravermelho da casca de coco verde. A banda em 3378 cm⁻¹ é característica da vibração axial O-H, de alcohol ou fenol; as bandas em 1518 e 1609 cm⁻¹ é devida a vibração C-C de anél aromático e a banda em 1055 cm⁻¹ é devida a vibração axial de C-O. É importante notar que não aparecem bandas em torno de 1700 cm⁻¹; isso indica que aldeídos, cetonas e esteres estão ausentes ou abaixo do limite de detecção. [35].

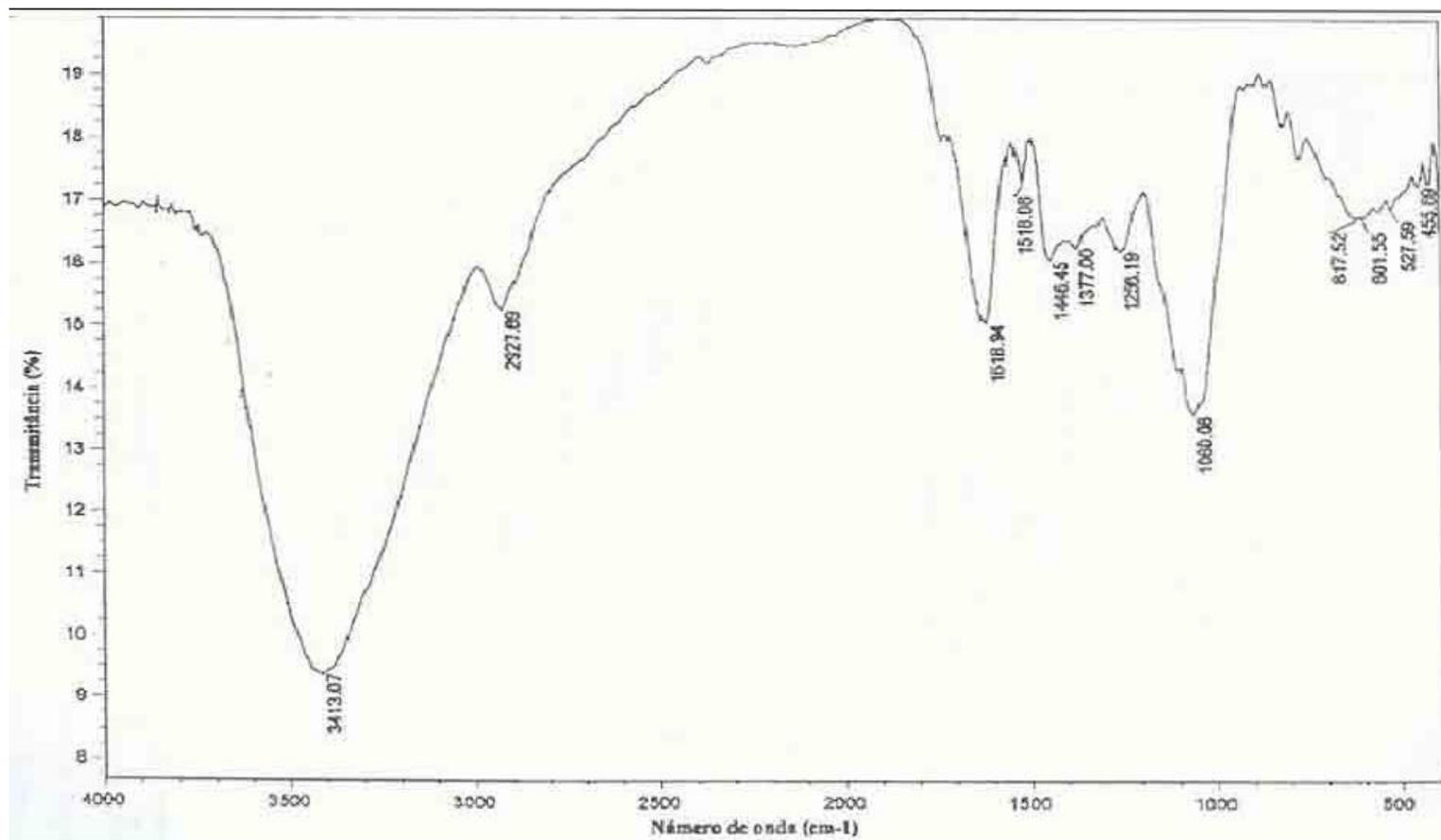


Figura 4 – Espectro infravermelho do pó de casca de coco [35].

2.6. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações na indústria. A *adsorção* se distingue da *absorção* em que; a *absorção* implica no acúmulo da substância absorvida em todo o volume do adsorvente enquanto que na *adsorção* o fenômeno ocorre na superfície do adsorvente.

Durante a adsorção de um gás ou um soluto em solução, suas moléculas acumulam-se sobre a superfície de outro material. No caso, o processo de sorção envolve uma fase sólida (sorvente) e a fase líquida (solvente, geralmente é água) que contem as espécies dissolvidas que serão sorvidas (sorvato, ex. íons do metal). O processo inverso à adsorção é a dessorção [92].

2.6.1. Tipos de Adsorção

De forma geral, se identificam 2 tipos de adsorção: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química. Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e pode se ter situações intermediárias [53,82].

- **Fisiossorção:** As interações que se têm entre o adsorvente e o adsorvato são de tipo Van der Waals, que são ligações fracas e um processo reversível.
- **Quimiossorção:** As interações entre adsorvente e adsorvato são ligações químicas (mais fortes). A formação de ligações químicas durante o processo de adsorção faz com que este seja mais seletivo, dependendo da natureza das substâncias envolvidas.

Na Tabela 11 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física [82].

Tabela 11 – Comparação entre adsorção física e química [82].

Adsorção Física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none"> • Forças de Van der Waals. • Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol. • A espécie adsorvida conserva sua natureza. • A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente. • Especificidade baixa. • Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato. • Energia de ativação baixa. • Adsorção possível em multicamadas. • Fácil dessorção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ligações químicas. • Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol. • A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente. • A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente. • Especificidade elevada. • A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas. • Energia de ativação pode ser elevada. • Adsorção no máximo em monocamadas. • A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

2.6.2. Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações [92].

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução. As mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich que são apresentadas na Tabela 12 [91]. Existem diferentes modelos de isotermas de adsorção, que variam de equações simples a outras mais complexas como as de Radke e Prausnitz, Reddlich Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich [91].

Tabela 12 – Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir .e Freundlich [91].

Isoterma	Equação	Vantagens	Desvantagens	Referencia
Langmuir	$q = \frac{q_{\max} K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$	Parâmetros interpretáveis.	Aplicável só para sorção monocamada.	[46]
Freundlich	$q = K_f C^{1/n}$	Aplicável para uma sorção não ideal e em superfícies heterogêneas.	Não estruturada para monocamada.	[29]

Os estudos de equilíbrio fornecem informação sobre a capacidade de remoção de metais pesados. As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelos íons [92].O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente e ter sua caracterização.

Em um experimento de adsorção pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (**C** em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (**q** em mg/g) As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 5, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura [23].

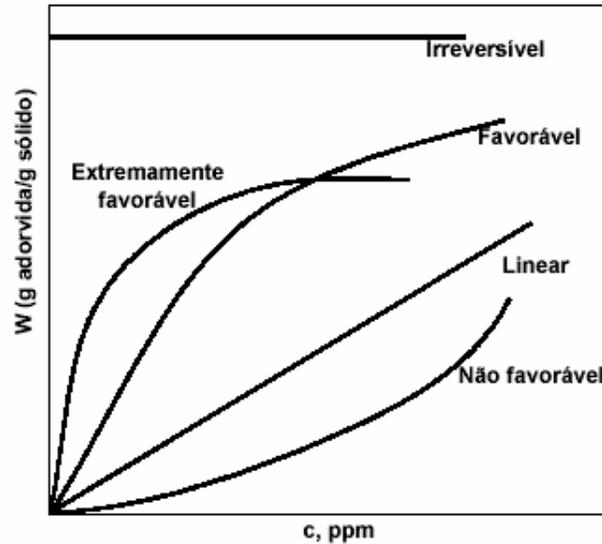


Figura 5 – Formas comuns de uma isoterma de adsorção [23]

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto [23].

O perfil da isoterma é um ponto importante, já que elas não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente. Se tem duas classificações das isotermas de adsorção, uma dada por Giles em 1974, que baseando-se nas suas inclinações iniciais e suas curvaturas. Podem-se distinguir as de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e as de forma sigmóide (S). Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma [38].

De forma geral as isotermas S têm uma forma côncava a baixas concentrações. Enquanto as isotermas H e L têm uma forma convexa, a inclinação das isotermas H alcança valores altos e as isotermas L ficam constantes. Isto indica que a afinidade de sorção das isotermas H se incrementa com a diminuição da concentração. As isotermas C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta. Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, subgrupo 1 não apresenta platôs, subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de

inflexão devido à mudança de forma a côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 e finalmente o subgrupo max que é definido pela existência de um máximo [38].

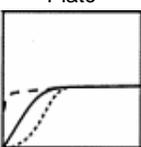
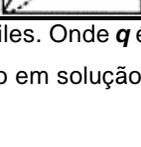
CLASSE	SUB-GRUPO	q versus C
S	1	Côncavo 
		Convexo 
L	1	Convexo 
		Linear 
H	1	Convexo 
		Platô 
C	1	Linear 
		Platô 
S,L,H	2	Inflexão do platô 
		Platô e inflexão 

Figura 6 – Classificação das isotermas segundo Giles. Onde q é a quantidade de material adsorvido e C a concentração de equilíbrio em solução [38].

Há outra classificação do fenômeno da sorção dos sistemas gás/sólido foi dada por Sing em 1985, aceita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Esta classificação utiliza a numeração romana de I a VI para sua classificação. O tipo I é caracterizado pela máxima sorção constante e a forma convexa, que é equivalente às isothermas L2 e H2 da classificação de Giles. O tipo II apresenta um ponto de inflexão onde a forma muda de convexo a côncavo similar às isothermas L3 e H3. As isothermas côncavas são classificadas como tipo III e seu equivalente na classificação de Giles é a S1. O tipo IV tem seu equivalente nas isothermas L4 e H4 desde que tenha 2 platôs. As isothermas côncavas com uma sorção máxima são referidas como tipo V, que são as isothermas S2. E finalmente, as de tipo VI que pertencem à classificação L e H, com múltiplos platôs. Esta classificação é baseada na adsorção física de gases em um material sólido poroso. Enquanto a classificação de Sing é específica para o fenômeno de adsorção de gás/sólido, a classificação de Giles é mais apropriada para uma descrição geral das isothermas de adsorção, especialmente quando o processo de retenção não é conhecido[35]

2.6.3. Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido [46], sendo provavelmente o mais conhecido e aplicado. O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química [23,35,90]. Considera-se implicitamente que:

- O sistema é ideal.
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea.
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida.
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Se consideramos a reação:



Onde:

C é a concentração de equilíbrio do adsorvato.

X é o número de sítios livres de adsorção no sólido.

A constante de equilíbrio da reação pode ser escrita como:

$$K_{ads} = \frac{[XC]}{[X][C]} \quad \text{Equação 2}$$

E o balanço de massa para X como:

$$q_{max} = X + XC \quad \text{Equação 3}$$

Admitindo que a atividade dos sítios ativos é proporcional à sua concentração e que o número total de sítios de adsorção é constante, as equações anteriores podem ser combinadas para obter a equação de Langmuir.

$$q = \frac{q_{max} K_{ads} C}{(1 + K_{ads} C)} \quad \text{Equação 4}$$

onde:

q é a quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g).

q_{max} é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g).

K_{ads} é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg ou L/mmol).

C é a concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio (mg/L).

Os valores de K_{ads} e q_{max} podem ser determinados graficamente reorganizando Equação 4 na forma:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max} K_{ads}} + \frac{C}{q_{max}} \quad \text{Equação 5}$$

A representação gráfica de C/q contra C é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{max}$ e a interseção com o eixo C/q igual a $1/(q_{max} K_{ads})$.

Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular q_{max} que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção K_{ads} [23,35,98]

2.6.4. Isoterma de Freundlich

Em 1907, Freundlich apresentou sua equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada [29]. A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f C^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

q é a quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g).

C é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

K_f e n são constantes.

A Equação 6 é freqüentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmos a ambos lados da equação temos:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad \text{Equação 7}$$

A representação gráfica de $\log q$ contra $\log C$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e na interseção com o eixo $\log q$ é igual a $\log K_f$. Portanto através do coeficiente angular da reta podemos calcular n e através do coeficiente linear podemos calcular o valor de K_f .

2.7. Potencial zeta (x)

Quando as partículas são colocadas em um meio aquoso a carga desenvolvida na sua superfície afeta a distribuição dos íons situados nas proximidades da região interfacial, induzindo ao aumento da concentração de contra íons na superfície. Os contra-íons são íons de carga contrária à da superfície da partícula. Por causa da aproximação dos contra-íons à superfície ao redor de cada partícula existirá uma atmosfera iônica ou dupla camada

elétrica (DCE), que é uma superfície carregada rodeada por contra-íons. Na atmosfera iônica que envolve cada partícula são definidas duas zonas. A primeira delimitada por um plano imaginário que passa pelo centro dos íons que se encontram relativamente mais próximos à superfície (plano interno de Helmholtz). A segunda mais afastada onde a distribuição dos íons é governada pelo balanço das forças eletrostáticas e pelo movimento térmico aleatório (plano da camada difusa) Figura 7.

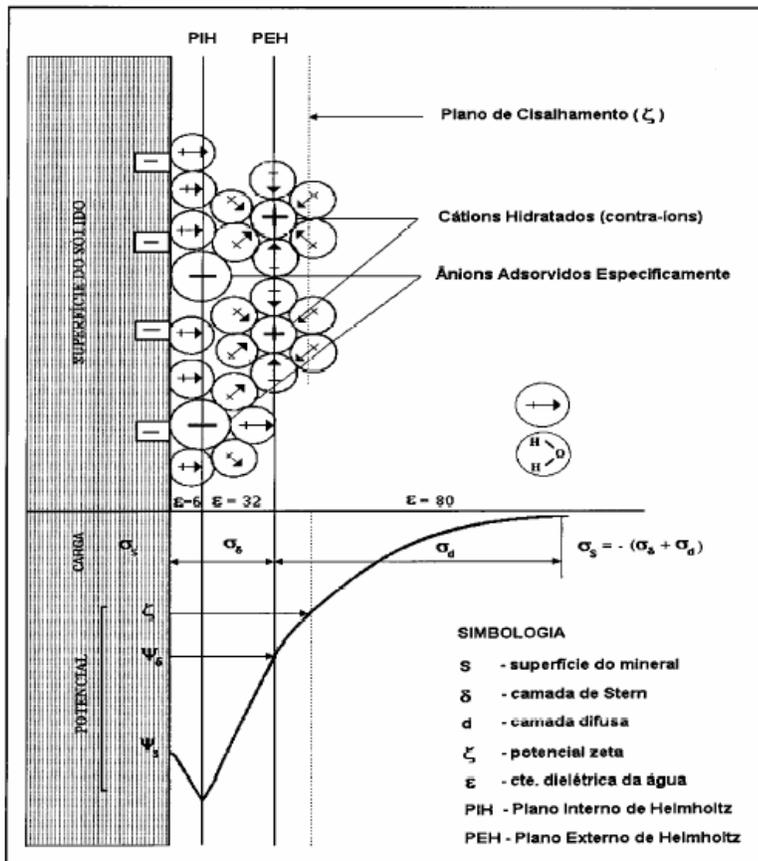


Figura 7 – Modelo da dupla camada elétrica [10].

O gradiente de potencial da partícula decresce com a distância medida desde a superfície até algum ponto situado na solução, podendo chegar ao valor zero a uma distância infinita. Uma partícula individual e seus íons mais próximos se movimentam dentro da solução como uma única unidade e o potencial medido no limite desta unidade (plano de cisalhamento) é denominado de potencial zeta. O plano de cisalhamento é um plano imaginário que separa a partícula com sua atmosfera iônica do meio aquoso que a rodeia [64].

O potencial Zeta é a medida do potencial associado ao plano de cisalhamento. Sua medida é obtida a partir de técnicas baseadas em fenômenos eletrocinéticos, decorrentes da movimentação das partículas em relação ao meio em que estão dispersas, provocando o rompimento da DCE, no plano de cisalhamento. Os tipos de técnicas empregadas na obtenção do potencial zeta são a eletroforese, eletroosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação. A eletroforese é o método mais empregado. Baseia-se na movimentação da superfície carregada em relação a solução estacionária, devido a aplicação de um campo elétrico [42]. A avaliação da mobilidade eletroforética representada pela relação entre velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado, permite o cálculo do potencial zeta, a partir da equação abaixo:

$$M = (\epsilon \xi) / 4\pi\eta \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

M é a mobilidade eletroforética ($\mu\text{cm}/\text{vs}$).

ξ é o potencial zeta (mV).

η é a viscosidade do fluido (Poise).

ϵ = permissividade da suspensão (F/cm).

2.8. Cinética de Remoção de Metais

Os estudos de cinética são utilizados para o esclarecimento de um processo e servem como ferramenta na implementação de uma nova tecnologia, neste caso o processo de bioissorção de metais.

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do sorvato no sorvente e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por metais pesados.

Existem dois métodos para analisar os dados cinéticos experimentais, o integral e o diferencial. No método de análise integral, seleciona-se um modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade e, após tratamentos

matemáticos, os dados de concentração do reagente estudado (C) e tempo de reação (t) são relacionados em um gráfico para se ajustar a uma reta. Colocados os dados em um gráfico, a obtenção de uma função razoavelmente linear indica o acerto na escolha do modelo. No método de análise diferencial, seleciona-se um modelo cinético e ajusta-se diretamente aos dados experimentais da correspondente expressão da velocidade [26,49].

O método integral é de uso mais simples, recomendado no teste de mecanismos específicos, mecanismos simples, ou quando os dados são tão divergentes que tornem impraticáveis as derivações. O método diferencial é utilizado em situações complexas, mas requer maiores cuidados ou maior número de dados.

O método integral exige que se estabeleça um mecanismo de reação hipotético, o que não é necessário no método diferencial, que pode ser utilizado na pesquisa da equação empírica que melhor se ajuste aos dados [26,49].

2.8.1. Análise pelo Método Integral

O método integral testa uma equação de velocidade particular, integrando e comparando os valores teóricos e experimentais de C e t . A equação de velocidade é sempre sugerida por um mecanismo hipotético ou modelo. Quando o ajuste não é satisfatório, o mecanismo é rejeitado e um outro é sugerido e testado. Ao contrário do método diferencial, o método integral não se mostra adequado para descobrir a equação empírica que melhor se ajusta aos dados experimentais. O procedimento pode ser resumido como a seguir [49].

1. Admite-se um mecanismo hipotético e determina-se a expressão de velocidade. Essa expressão escrita para o consumo do reagente A num sistema de volume constante, será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

r_A representa a velocidade de reação ou taxa de consumo do reagente A.

k é a constante de velocidade da reação.

C_A é a concentração do reagente A

Num caso mais específico, em que os termos dependentes e independentes da concentração podem ser separados, tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \quad \text{Equação 10}$$

2. Prosseguindo com a Equação 10 e transformando-a, obtém-se

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = kdt \quad \text{Equação 11}$$

O termo $f(C)$ envolve apenas concentrações de materiais, podendo ser expresso em função de C_A . Assim, a Equação 11 pode ser integrada analítica ou graficamente dando:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad \text{Equação 12}$$

Onde C_{A0} representa a concentração inicial, em t igual a zero

3. Essa equação é proporcional ao tempo e num gráfico é representada por uma reta de inclinação k , para a velocidade de reação em particular.
4. Experimentalmente determinam-se os valores numéricos para a integral da Equação 12 e colocam-se esses valores em um gráfico em função do tempo.
5. Observa-se se os dados podem originar uma curva razoavelmente reta passando pela origem. Se não houver nenhuma dúvida em relação a isso, então se pode dizer que a equação da velocidade particular que está sendo testada, se ajusta satisfatoriamente aos resultados obtidos. Se os resultados não se ajustam satisfatoriamente, essa equação é rejeitada e deve ser feita uma nova tentativa com outra equação e método.

As tentativas para a determinação da ordem da reação serão estudadas a seguir [26,49].

2.8.1.1.

Teste para reação de ordem zero

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias. Assim:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

Equação 13

Integrando, obtém-se diretamente:

$$C_{AO} - C_A = C_{AO}X_A = kt, \text{ para } t \leq \frac{C_{AO}}{k}$$

Equação 14

O que mostra a proporcionalidade entre conversão e tempo.

Como regra, as reações são de ordem zero somente em certos intervalos de concentração – as mais altas. Se a concentração baixar suficientemente, observa-se que a reação torna-se dependente da concentração, em cujo caso a ordem é superior a zero.

2.8.1.2.

Teste para reação de primeira ordem

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira verificar se sua velocidade é de primeira ordem com relação a este reagente, então tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Equação 15

Separando e integrando, obtém-se

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

Equação 16

ou

$$-\ln \frac{C_A}{C_{AO}} = kt \quad \text{Equação 17}$$

A fração convertida X_A de um dado reagente (ou simplesmente conversão) é uma variável conveniente usada em lugar da concentração nos trabalhos rotineiros de engenharia. Ela é definida como a fração de reagente convertida em produto ou:

$$X_A = \frac{C_{AO} - C_A}{C_{AO}} = 1 - \frac{C_A}{C_{AO}} \quad \text{Equação 18}$$

então

$$\frac{C_A}{C_{AO}} = 1 - X_A \quad \text{Equação 19}$$

e

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad \text{Equação 20}$$

O gráfico de $-\ln(1 - X_A)$ ou $-\ln(C_A/C_{AO})$ em função de t fornece uma reta que passa pela origem e tem inclinação igual a constante da velocidade da reação k .

2.8.1.3. Teste para reação de segunda ordem

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira testar se sua velocidade é de segunda ordem com relação a este reagente, então se tem:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{AO}^2(1 - X_A)^2 \quad \text{Equação 21}$$

Que por integração fornece:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{AO}} = \frac{X_A}{C_{AO}(1 - X_A)} = kt \quad \text{Equação 22}$$

Assim, o gráfico de $1/C_A$ em função de t , é uma reta, com inclinação igual a constante da velocidade da reação k , e interseção no ponto $1/C_{A0}$.

Neste estudo foi feita uma análise da ordem do fenômeno de adsorção do sorvato no sorvente, tomando como base e referência a análise de resultados pelo método integral para reações químicas. A ordem do fenômeno de adsorção foi determinada com relação à concentração de cádmio, presente na solução remanescente.

2.8.1.4. Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela seguinte equação [3]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad \text{Equação 23}$$

Integrando a Equação 23 de $t=0$ até $t=t$ e $q=0$ até $q=q_t$ obtém-se

$$\log \left(\frac{q}{q - q_t} \right) = \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação 24}$$

A Equação 24 representa a taxa de uma reação de pseudo primeira ordem.

onde:

q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g).

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg/g).

k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (1/min)

A Equação 24 pode ser reorganizada para obter uma forma linear.

$$\log(q - q_t) = \log(q) - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação 25}$$

A formação de uma linha reta no gráfico $\log(q-qt)$ contra t , sugere a possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 25 com os dados obtidos experimentalmente o termo q deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção q , extrapolando os dados experimentais para t tendendo ao infinito ($t \rightarrow \infty$), ou utilizar o método de tentativa e erro.

Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção [3].

2.8.1.5. Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção [3]. Obedecendo a um modelo de segunda ordem a equação da cinética poderia ser expressa pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q - q_t)^2 \quad \text{Equação 26}$$

Onde

k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem
($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)

Integrando a Equação 26 nos limites de $t=0$ até $t=t$ e de $q_t=0$ até $q_t=q_t$, temos:

$$\frac{1}{q - q_t} = \frac{1}{q} + k_2 t \quad \text{Equação 27}$$

Que é a equação integrada da taxa para uma reação de segunda ordem, podendo ser rearranjada para obter:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q}}$$

Equação 28

Linearizando a Equação 28 temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t$$

Equação 29

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t em função de t , da Equação 29, fornece uma relação linear, na qual q e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro [3].