

### **3**

## **Revisão da literatura**

### **3.1.**

#### **Cádmio**

#### **3.1.1.**

##### **Generalidades**

O cádmio é simbolizado pelas letras Cd, sua massa e número atômico são 112.411 e 48, respectivamente.

O cádmio é o segundo elemento do grupo IIB na Tabela periódica dos elementos. É um metal parecido com o zinco, porém menos reativo (não reage com o oxigênio do ar, mas forma o óxido quando aquecido). O cádmio não é atacado por hidróxidos cáusticos nem pela água, mas reage com seu vapor quando aquecido ao rubro dando óxido de cádmio e hidrogênio. Reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico, formando cloreto e sulfeto de cádmio, e com o ácido nítrico diluído ou concentrado.

Em geral, sua abundância na litosfera é estimada em 0,5 partes por milhão, aproximadamente. Não existem minerais que contenham cádmio em quantidades comerciais, obtendo-se sempre como produto secundário da extração de outros elementos. O Cádmio encontra-se associado a minerais de zinco, como a esfarelita (ZnS), na qual tem uma proporção de 0,1 a 0,5% e também ocorre na forma de sulfeto (CdS), formando a greenockita, mineral sem importância comercial (Neves, 2005).

#### **3.1.2.**

##### **Propriedades físicas**

O cádmio é um metal branco acinzentado, mole, muito maleável e dúctil. É insolúvel em solventes orgânicos usuais, além disso, é um metal relativamente volátil. Emite vapores a temperaturas bastante inferiores ao seu ponto de

ebulição, mesmo no estado sólido. As suas principais características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do Cádmiio (Kirk & Othmer, 1962)

Propriedade	Valor
Massa específica do sólido (g/cm <sup>3</sup> ) a 20°C	8,65
Ponto de fusão (°C)	320,9
Ponto de ebulição (°C)	765
Raio Iônico (Å)	0,97
Raio Atômico (Å)	1,54
Estrutura cristalina	Hexagonal compacta

### 3.1.3. Propriedades químicas

O cádmio é um produto estável a temperatura ambiente. Oxida-se lentamente ao ar livre em presença de umidade. Aquecido a temperaturas elevadas arde emitindo vapores amarelos-avermelhados de óxido de cádmio. Este metal é muito atacado pelos ácidos, mesmo pelos mais fracos, como por exemplo, os ácidos orgânicos das substâncias alimentares. Os sais daí resultantes são tóxicos. Dissolve-se lentamente nos ácidos clorídrico e sulfúrico com liberação de hidrogênio. Com o ácido nítrico diluído formam-se gases irritantes e tóxicos. Numerosos metais podem formar ligas com o cádmio fundido.

Apresenta riscos de incêndio quando se encontra dividido em fragmentos finos; é um produto moderadamente inflamável e explosivo. Sob esta forma pode reagir prontamente com certos produtos oxidantes. Os compostos de cádmio, nomeadamente o clorato e o bromato, podem dar lugar a explosões sob a ação do calor, por choque ou por contato com produtos redutores (Neves, 2005; Kirk & Othmer, 1962).

### 3.1.4. O emprego do Cádmiio

A principal aplicação do cádmio consiste na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a sua resistência à corrosão atmosférica. É também utilizado na fabricação de pilhas e baterias de

níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais. As principais ligas de cádmio são feitas com prata e outros metais como o cobre ou o zinco. Estas ligas são usadas em trabalhos de soldagem, em condutores elétricos e em joalheria. Devido à sua grande capacidade de absorção de nêutrons térmicos, utilizam-se nas centrais nucleares barras de grafite com cádmio para controlar o processo de fissão. Na indústria eletrônica, o cádmio é usado na fabricação de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação. Além disso, é empregado na produção de pigmentos para tintas, esmaltes e matérias plásticas (Kefala, 1999; Kirk & Othmer, 1962).

### **3.1.5. Toxicidade**

O cádmio é um dos metais mais tóxicos. A principal via de absorção é mediante sua inalação em meios industriais ricos em fumaça e poeiras de cádmio. Uma simples exposição a elevadas concentrações de óxido de cádmio pode causar graves irritações pulmonares ou mesmo a morte.

As manifestações patológicas agrupam-se em síndromes mais ou menos complexas. As características mais relevantes são de ordem respiratória e renal: perturbações respiratórias com ulcerações nasais, laringite, bronquite e enfisema. Perturbações hepato-digestivas com náuseas, vômitos e prisão de ventre e diarreia em alternância podem ainda causar perturbações sanguíneas nervosas e ósseas.

A intoxicação aguda ocupacional é essencialmente caracterizada por perturbações respiratórias com tosse e focos broncopneumônicos. Têm sido observadas perturbações renais com albuminúria. A intoxicação crônica é precedida de um período de impregnação em que se consta freqüentemente o aparecimento de um anel amarelo de cádmio dentário. Esta pigmentação do esmalte começa na base do dente e pode chegar a cobrir metade do mesmo (Kirk & Othmer, 1962; Universidade de Coimbra, 2005).

## **3.2. Zinco**

### **3.2.1. Generalidades**

O zinco é simbolizado pelas letras Zn, sua massa e número atômico são 65,38 e 30, respectivamente.

O zinco é um metal de cor branco-prata e de estrutura cristalina hexagonal alongada. Encontra-se no grupo IIB da Tabela periódica, figurando no subgrupo com o cádmio e chumbo.

O zinco encontra-se na crosta terrestre, associado a outros metais como o cobre e o chumbo. Os depósitos de zinco estão dispersos pelo mundo todo. Na natureza, ele se encontra na forma de sulfeto ou de óxidos devido a sua oxidação.

Este metal apresenta uma demanda mundial com uma taxa de crescimento de 2% entre 1960 e 1992, e a partir de 1993 de 3,2% ao ano. Os principais fornecedores de zinco são Brasil (Votorantin), Chile, Peru e África. O preço da tonelada se encontra ao redor de US\$ 780 e US\$980, entre janeiro de 2003 e julho de 2004 (Pinazza & Borsari, 2004).

O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Este processo consiste na eletrodeposição de uma fina película de zinco sobre as peças que se desejam proteger. É utilizado na galvanização para proteger estruturas de edifícios ou peças de automóveis e barcos. Pode também ser um aditivo de certas borrachas e tintas. Uma das ligas mais importantes de zinco é o latão, que consiste na mistura deste elemento com o cobre. O bronze é mais dúctil do que o cobre e tem uma resistência à corrosão bastante superior. Também pode ser usado como eletrodo nas pilhas secas (Kirk & Othemer, 1962.; Universidade de Coimbra, 2005.; Universidade Autônoma de Madrid).

### 3.2.2. Propriedades físicas

É um metal branco, por sua dureza encontra-se entre os metais brandos com baixo ponto de fusão.

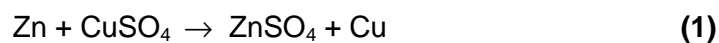
A presença de impurezas no zinco afeta enormemente a dureza deste, todas elas, com exceção do chumbo, aumentam a dureza à temperatura ambiente (Kirk & Othmer, 1962). Na Tabela 2, apresentam-se algumas propriedades físicas.

Tabela 2. Propriedades físicas do zinco (Kirk & Othmer, 1962).

Propriedade	Valor
Massa específica do sólido (g/cm <sup>3</sup> ) a 20°C	7.14
Ponto de fusão (°C)	419.6
Ponto de ebulição (°C)	907
Raio Iônico (Å)	0,74
Raio Atômico (Å)	1,38
Estrutura cristalina	Hexagonal compacta

### 3.2.3. Propriedades químicas

O zinco é um metal eletropositivo quando comparado à maior parte dos metais estruturais; com exceção do alumínio e magnésio, também tem a propriedade de substituir outros metais, como mostra a equação (1):



Esta reação é base da pilha de Daniel, que há tempo atrás foi uma fonte importante de corrente contínua.

A equação 2 é a base do principal método industrial para recuperar o cádmio das soluções impuras de sulfeto de zinco. Por causa desta propriedade (o alto potencial eletropositivo) o zinco é empregado na indústria para a galvanização do aço.



O zinco normalmente é atacado pelos ácidos minerais sendo o ácido nítrico o que mais facilmente ataca este metal. Quanto mais isento de impurezas metálicas for o zinco, menor será a probabilidade de ser corroído.

#### **3.2.4.**

#### **O emprego do zinco**

O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Este processo consiste na eletrodeposição de uma fina película de zinco sobre as peças a proteger. Utiliza-se a galvanização para proteger estruturas de edifícios ou partes constituintes de automóveis e barcos.

As ligas de zinco contêm principalmente Al e Cu, ambos metais aumentam consideravelmente a resistência do zinco. O zinco se emprega na fabricação de equipamentos e na indústria automotora para a fabricação de veículos.

A indústria química utiliza grandes quantidades de zinco em pó como agente redutor e como aditivo para certas borrachas e tintas.

Têm-se outros derivados do zinco tal como o sulfeto de zinco o qual é empregado na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco. O cloreto de zinco é usado para preservar madeiras bem como desodorizante em diversos fluidos. Este composto pode também ser usado em pilhas secas e como mordente em tintas (Kirk & Othemer, 1962; UCP; UAM).

#### **3.2.5.**

#### **Toxicidade**

O zinco é um elemento presente em pequenas quantidades no ser humano (de 2 até 4 mg). Além disso, está presente nos animais e plantas. Este elemento é um nutriente essencial para os humanos e animais devido a sua atuação como cofator enzimático. Os animais deficientes em zinco precisam de 50% mais de alimento, que os outros, para ganhar o mesmo peso. Ingerir zinco em grandes quantidades, na faixa de 200 a 800 mg/dia, presente em alimentos ácidos ou bebidas de um contêiner galvanizado, pode causar vômitos e diarreia. Doses de zinco que oscilam entre 100 e 150 mg/dia interferem no metabolismo do cobre e causam hipocupremia, microcitose eritrocitária e neutropenia. Os sinais e os

sintomas da deficiência de zinco incluem anorexia, atraso no crescimento, maturação sexual retardada, hipogonadismo e hipospermia, alopecia, transtornos imunológicos, dermatites, cegueira noturna, alteração do gosto e deterioração na cicatrização das feridas.

Quando se inala o zinco em forma de ZnO, uma vez formado, pode causar uma doença conhecida como trêmulo de óxido ou arrepio de zinco. A seguir são apresentados alguns dos efeitos do zinco nos seres humanos, mamíferos e plantas (Manual MERCK).

:

- **Seres humanos e mamíferos:** Por inalação de vapores de óxido de zinco se contrai a febre dos fundidores, antigamente chamada "paludismo do latón", que apresenta os seguintes sintomas: dores, desmaios, arrepio e abundante transpiração. Podem sofrer-se intoxicações agudas pelo zinco ao consumir alimentos ácidos conservados por um longo tempo em recipientes deste material.
- **Plantas:** Produz necrose e clorose e inibe o crescimento quando se apresenta em altas concentrações. A fitotoxicidade predomina sobre os efeitos adversos que o zinco produz nos outros organismos.

As emissões de zinco de origem antropogênica, igualmente as de todos os demais metais pesados, devem manter-se o mais longe possível do meio ambiente. O alto risco do zinco para a saúde e para o meio ambiente, se reflete na enorme quantidade de valores limites fixados nas águas. Outros compostos, como o cloreto de zinco e o óxido de zinco, contaminam o ar e também estão restritos pelas numerosas regulamentações.

Do ponto de vista ecológico, qualifica-se o zinco da mesma maneira que o alumínio, chumbo, cádmio, mercúrio, tálio, entre outros.

### **3.2.6. Comportamento no ambiente**

O zinco se encontra geralmente associado a inúmeros efluentes industriais, os quais em sua maioria provêm das usinas da galvanoplastia e

recobrimentos metálicos ornamentais. Seu comportamento dentro do meio ambiente pode ser descrito assim:

- **Água:** O zinco permanece estável tanto na água doce como na água salgada, devido à fina camada de óxido com que se recobre. A grande superfície de contato do pó de zinco faz que seja altamente reativo com a água, acompanhado de explosão ou formação de hidrogênio, que é altamente inflamável.
- **Ar:** quando o zinco se encontra em contato com o ar forma-se na superfície do metal uma tênue camada incolor de óxidos e carbonatos básicos de zinco, que impedem que continue reagindo.
- **Solo:** pode se detectar acúmulo de zinco nos solos até um raio de vários quilômetros de distância das usinas metalúrgicas do zinco. Nos lugares perto destes estabelecimentos o desenvolvimento agrícola é impossibilitado. Na agricultura, deve-se prestar atenção na quantidade de zinco nos lodos de clarificação nos terrenos a cultivar. Se for necessário, deve desistir-se da agricultura, devido à possibilidade de as plantas acumularem o zinco e assim produzir doenças ao ser humano através da cadeia alimentar (Manahan, 1991).

### 3.3.

#### **Tratamentos convencionais empregados na remoção de metais pesados**

O tratamento dos efluentes contendo metais pesados pode ser abordado mediante diversos processos químicos e físicos.

Os tratamentos químicos incluem a neutralização ácido-base, a precipitação química, a oxi-redução e a utilização de resinas de troca iônica. Em alguns destes casos, os tratamentos biológicos fazem parte do tratamento global, por exemplo, uma neutralização pode favorecer o acondicionamento do pH num posterior tratamento empregando microrganismos. Os tratamentos físicos envolvem a evaporação, osmose reversa, ultrafiltração e a destilação, que geralmente são utilizados para a concentração de efluentes e como apoio na

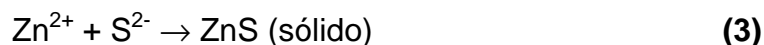


futura separação dos agentes poluidores (Mihee, L. et al., 2001; Monser, L. & Adhoum, 2002).

Uma descrição mais detalhada dos tratamentos convencionais se apresenta a seguir:

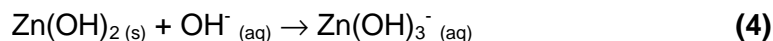
### 3.3.1. Precipitação

Outro dos métodos empregados para a remoção de cádmio e zinco. É baseado na utilização de hidróxido de cálcio, o qual favorece a formação de hidróxidos insolúveis, sais básicos, ou coprecipitados com carbonato de cálcio ou hidróxido férrico. Algumas vezes estes processos não removem os traços de metais na sua totalidade, devido a sua remoção ser ajudada pela adição de sulfeto, já que geralmente os metais pesados são ávidos por este tipo de íons tal como apresenta a seguinte reação:



A fonte de íons hidroxila para este método são outorgados pelo hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A maioria dos íons metálicos tem a tendência a produzir precipitados de sais básicos, tal como o sulfato de cobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ , formado como sólido quando o hidróxido é adicionado a uma solução que tenha íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ .

A solubilidade da maioria dos hidróxidos metálicos se encontra numa faixa pequena de pH entre 9 e 11, assim um aumento do pH favorece a formação de complexos solúveis da seguinte forma.



Em alguns casos, a cloração é freqüentemente necessária para romper algumas ligações dos metais solubilizados. Quando a precipitação é feita com o cálcio, geralmente, não se permite obter níveis de concentração ótimos e adequados para o ambiente, apresentando dificuldade na separação; geração de lodos relativamente tóxicos e em repetidas ocasiões é indesejável sua utilização devido ao processo se tornar pouco rentável, e finalmente a

precipitação química com cálcio incrementa dureza nas águas tratadas (Zoboulis et al., 2004).

### **3.3.2. Troca iônica**

É um processo dado pela troca de cátions e ânions em solução que são adsorvidos num material sólido (trocador iônico) e são substituídas por quantidades equivalentes de outros íons da mesma carga liberados pelo sólido.

A coluna de troca iônica é geralmente regenerada com ácido forte quando se trata de um trocador catiônico; este é o tipo de coluna empregada para a remoção dos metais pesados. Embora o método seja apropriado para remover contaminantes em concentrações diluídas e tenha boa seletividade no processo, é custoso devido às resinas e a regeneração destas (Zoboulis et al., 2004).

### **3.3.3. Osmose reversa**

É uma técnica altamente empregada para a purificação de águas. A osmose reversa consiste em forçar a passagem de água pura através de uma membrana semipermeável evitando a presença de outros materiais, por exemplo, de íons de metais pesados dissolvidos.

Este processo depende da passagem preferencial da água na superfície da membrana, composta geralmente por poros de acetato de celulose ou poliamida. O tamanho do poro empregado depende essencialmente da largura da camada de água absorvida, assim como dos tamanhos atômicos e moleculares do soluto e do solvente utilizados na separação. A osmose reversa é um tratamento complexo que se opera a altas pressões, de alto custo inicial e muito eficiente (Zoboulis et al., 2004)

### **3.3.4. Adsorção com carvão ativado**

O carvão ativado é normalmente utilizado para a adsorção de gases e vapores contaminados. Devido a sua grande área interna, a característica de seus poros, a alta capacidade adsortiva e ao tempo de vida relativamente alto, este material é uma alternativa para o tratamento de efluentes tanto aquosos

como gasosos, e também pode ser empregado como adsorvente de solventes entre outras aplicações (Mihee. et al., 2001).

Um equipamento composto de carvão ativado atua como um filtro na remoção de matéria orgânica, cloro residual e fenóis, assim como na descoloração de águas turvas através da força adsortiva deste composto. Sua confecção se baseia na exposição das partículas ante um agente ativo, encarregado de romper os microporos do filtro criando estruturas compostas de macro, meso e microporos.

A remoção de metais pesados mediante carvão ativado mostra alta preferência deste adsorvente por íons  $\text{Cu}^{2+}$  e em menor grau por íons  $\text{Zn}^{2+}$ . Estudos encontrados na literatura propõem a utilização dos sistemas de carvão ativado em processos de purificação em grande escala para a remoção de metais pesados (Monser & Adhoum, 2002).

A captação de íons metálicos pelo carvão ativado acontece pela formação e a troca entre os complexos da superfície iônica do metal e os grupos ácidos funcionais do carvão, porém, a remoção de metais se vê afetada devido somente a uma pequena fração da área superficial do carvão que contém os grupos funcionais necessários para a remoção, embora a área superficial deste seja enorme (Aksu et al., 2002; Kratochvil, 1997).

Uma das principais desvantagens de trabalhar com carvão ativado se deve ao incremento nos custos devido ao pré-tratamento que o carvão ativado deve sofrer para melhorar a captação dos metais pesados (Monser & Adhoum, 2002).

### **3.3.5. Flotação**

A flotação é uma técnica usada freqüentemente em processos de separação em sistemas sólido-líquido, e vem sendo aplicada como uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes industriais (Kefala, 1999).

Existem diversos métodos específicos de flotação tais como a flotação iônica, de precipitados, de colóides e a flotação sortiva. Estes tipos de flotação são técnicas similares e estão incluídas dentro da classificação por espuma,

onde o material desejado é carregado e concentrado na espuma que é formada durante o processo (Scorzelli, 1999).

- Flotação Iônica

Este método é baseado nas diferenças das propriedades físico-químicas das partículas. As espécies a serem removidas são, geralmente, íons inativos superficialmente. Estes são removidos das soluções aquosas por meio de adição de reagentes, como surfatantes, os quais atuam como coletores, que são capazes de formar complexos hidrofóbicos. Quando a fase gasosa, geralmente ar, é borbulhada na solução o complexo coletor-íon formado, conhecido como “sublate”, adsorve-se na interface líquido-gas. O “sublate” alcança a superfície do líquido através da espuma que é formada o qual permite a separação e concentração das espécies iônicas num pequeno volume de espuma colapsada (Scorzelli, 1999; Lazaridis, et al. 2004).

Estudos revelaram que esta técnica tem sido estudada com enorme interesse para a recuperação de metais preciosos de soluções lixiviadas e para a remoção de contaminantes presentes em pequenas quantidades em águas descartáveis (Doyle et al., 2003; Filippov et al., 1997; Scorzelli et al., 1999).

- Flotação de precipitados

O princípio de flotação de precipitados é semelhante à flotação iônica. Nesta técnica, é necessária a imobilização prévia dos íons como precipitados para logo flotá-los empregando, por exemplo, um surfatante que dê como resultado um produto hidrofóbico que possa ser removido facilmente (Scorzelli, 1999; Lazaridis, et al. 2004).

A hidrofobicidade pode ser entendida como a propriedade das espécies de ter maior afinidade pela fase gasosa que pela fase líquida ou água. Dependendo das características da superfície das partículas, estas podem ter propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas facilitando a separação seletiva no processo de flotação (Wills, 1997).

Diferentes métodos de flotação de precipitados têm sido estudados, baseados nos diferentes estilos de formação do precipitado, como, por exemplo,

pela formação de hidróxidos por ajuste de pH (Aldrich, 2002; Alexandrova & Grigorov, 1996; Fuerstenau & Han, 2002; Jurkiewicz, 2005) ou pela adição de agentes, tais como fizeram Pavlovská e colaboradores (1998) que estudaram a flotação de zinco empregando como coletor  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , e como agentes precipitantes, uma mistura de tetrametildicarbamato e hexametilamonio num pH de 6,0 e como surfactante dodecilsulfato.

- Flotação de colóides

A flotação de colóides envolve a adição de um agente coagulante, como por exemplo, um cloreto ou sulfato, seja de alumínio ou de ferro. Estas substâncias permitem a formação de um floco onde as espécies iônicas de interesse adsorvem-se e/ou co-precipitam através de interações eletrostáticas. Posteriormente, adiciona-se um coletor para tornar o floco flotável (Matis et al., 2005; Pacheco 2002).

- Flotação sortiva

A flotação sortiva também é denominada flotação de partículas adsorvidas. Neste tipo de flotação existe uma etapa preliminar onde os íons são sorvidos pelo agente ligante. Na Tabela 3, apresentam-se alguns exemplos dos sorventes empregados neste tipo de processo; eles podem ser sintéticos ou de origem natural.

Tabela 3. Tipos de sorventes empregados na flotação sortiva

Íons	Sorvente	Autor
Cu	Zeólita	(Rubio & Tessele, 1997; Lazaridis et al., 2004)
Zn e Cr	Goetita	(Zouboulis et al., 2003)
Pb, Ni, Cu e Cd	Musgo de turfa Sphagnum	(Aldrich & Feng, 2000)
Cd	Actinomicetos	(Kefala et al., 1999)
Cu, Ni e Cd	<i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> e <i>Streptomyces rimosus</i>	(Matis et al., 2003)

A maioria dos sorventes empregados nos processos de flotação sortiva é hidrofílica, porém devem tornar-se hidrofóbicos através da adição de um agente

coletor. Zouboulis et al. (2003) estudaram a flotação sortiva de  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$  empregando goetita, onde dois tipos de surfatantes, um químico e outro de origem biológica, foram usados para modificar a hidrofobicidade e permitir a flotação íon-goetita.

Em geral, o processo de separação mediante flotação, seja qual for o método, depende de alguns fatores, além da presença de reagentes modificadores, tais como, condições físico - químicas da interface sólido - líquido, a hidrodinâmica do sistema, a cinética da reação química e de processos físicos como a adesão do sólido nas bolhas de ar e a adsorção dos íons metálicos nas partículas a serem flotados, no caso, da flotação sortiva. (Leja, 1982).

Como mencionado anteriormente, o comportamento hidrofílico das espécies pode ser alterado pela introdução de substâncias adequadas no sistema. Uma substância ou um sistema tal como um floco-íon, pode se tornar hidrofóbica mediante a adição de compostos que modifiquem a superfície deste e promover a flotação seletiva dos íons.

### **3.3.6. Coletores**

Os coletores são os reagentes mais importantes empregados na flotação, os quais têm uma estrutura molecular característica composta de uma porção de natureza molecular covalente e outra iônica. A porção covalente é sempre uma cadeia orgânica de comprimento variável, podendo ser ramificada ou cíclica (Wills, 1997; Pearse, 2005). A função dos coletores é adsorver os íons e facilitar a aderência destes nas bolhas de ar.

Os coletores podem ser ionizáveis e não ionizáveis, os primeiros podem-se classificar dependendo da sua carga iônica como aniônicos, catiônicos e anfóteros. De acordo com sua função química são classificados em: ácidos graxos, tiocarbonatos ou xantatos, sulfatos de alquila ou arila, tióis ou mercaptana; tiouréias, difosfatos e tiocarbamatos (Wills, 1997; Pearse, 2005).

Os coletores aniônicos são os mais empregados na flotação mineral, dentro deste grupo se encontram os ácidos graxos, segundo Pearse (2005), os

ácidos graxos são uma mistura de ácidos carboxílicos com hidrocarbonetos de cadeia longa. A secção do hidrocarboneto de cadeia longa é hidrofóbica e o grupo carboxila é hidrofílico. Essa natureza anfifílica dá propriedade surfatante à molécula.

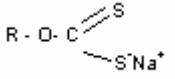
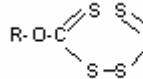
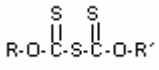
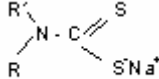
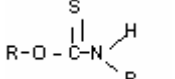
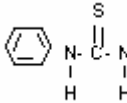
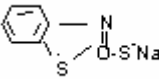
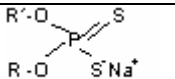
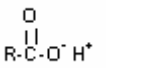
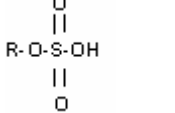
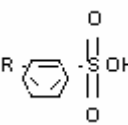
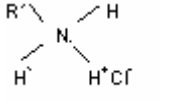
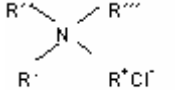
Ao igual que os coletores os surfatantes são compostos comumente empregados nos processos de flotação.

Segundo Zouboulis et al. (2003), os surfatantes são compostos que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial das interfaces entre líquidos, sólidos e gases de modo que se misturem ou dispersem rapidamente como emulsões em água ou outros líquidos.

A maioria dos surfatantes é obtida de forma química, principalmente à base de petróleo. Esses compostos são geralmente tóxicos para o meio ambiente e a maioria deles não são biodegradáveis (Lang & Philp, 1998; Zouboulis et al., 2003).

Na Tabela 4, apresenta-se os principais coletores empregados na flotação mineral com algumas das aplicações industriais de acordo com Pearse (2005) e Kelly e Spottiswood (1982).

Tabela 4 Principais coletores empregados no processo de flotação e suas principais aplicações. (Kelly e Spottiswood, 1982, Pearse 2005).

Coletor	Alguns exemplos de coletores	Formula	Principais Aplicações
Coletor aniônico Sulfidrílico	Alquil Mercaptano	R - SH	Coletores não seletivos para Cu
	Xantatos		Flotação de Cu
	Dixantogenos		Flotação de Pb e Cu
	Formiato de Xantogeno		Flotação de Cu – Mo e na Flotação de Cu, Pb, Zn e Ni
	Dialquilditiocarbamatos		Coletores seletivos para Cu
	Dialquiltiocarbamatos		Flotação de Minérios do tipo Sulfetos: galena, esfarelita
	Tiocarbanilida		
	Mercaptobenzotiazol		Coletores de Au, Ag
	Dialkiltiofosfatos		Coletores de Au, Ag e Cu
	Coletores aniônico Oxidrílicos	Ácidos Graxos	
Alquil Sulfatos			Flotação de Fosfatos e Flourita
Alquil Aril sulfonatos			Remoção de oxido de ferro Flotação de apatita, calcita e barita
Coletor catiônicos baseados em aminas	Aminas Primarias		Coletores de sylvita e halita na Flotação de Potássio
	Aminas Quaternárias		Flotação de silicato Flotação reversa de hematita magnetita e taconita



### 3.4. Biossorção

A biossorção é um processo baseado na capacidade de certos tipos de biomassas, sejam mortas ou inativas, de concentrar e ligar metais pesados de soluções aquosas muito diluídas através de seu envoltório celular. Esta propriedade permite que a biomassa atue como um reagente químico na remoção de metais (Volesky, 1990). Na Tabela 5 são apresentados diferentes biossorventes de origem microbiana estudados para a remoção de metais pesados.

Tabela 5. Biossorventes empregados na remoção de metais pesados reportados pela literatura em função de alguns parâmetros de operação.

<b>Metal</b>	<b>Biossorvente</b>	<b>q<sub>max</sub></b> (mg/g)	<b>pH</b>	<b>Biomassa</b> (g/l)	<b>Referência</b>
<b>Au</b>	<i>Aspergillus niger</i>	200	2,5	-----	Veglio et al. (1997)
<b>Cd</b>	<i>Fontinalis antipyretica</i>	28	5,0	2	Martins et al. (2004)
<b>Cd</b>	<i>B. licheniformis</i>	142,73	7,0	1	Zoubouillis et al. (2004)
<b>Cd</b>	<i>Myriophyllum spicatum</i>	0,0082	5-8	2	Wang et al. (1996)
<b>Cr<sup>6+</sup></b>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	3	1-2	3,5	Nourbakhsh et al. (1994)
<b>Ni</b>	<i>Rhizopus arrhizus</i>	18,7	6-7	3	Nourbakhsh et al. (1994)
<b>Pb</b>	<i>Myriophyllum spicatum</i>	0,056	5-8	0,5	Wang et al. (1996)
<b>Zn</b>	<i>Fontinalis antipyretica</i>	12	5,0	2	Martins et al. (2004)
<b>Zn</b>	<i>Streptomyces noursei</i>	1,6	5,8	3,5	Veglio et al. (1997)

A biossorção ocorre na superfície de algas, fungos e bactérias, onde o seqüestro e a acumulação passiva dos íons são ocasionados por diferentes mecanismos como: a adsorção, formação de complexos, quelação, troca iônica,

entre outros. Em termos gerais a bioadsorção nos microrganismos representa a soma de todas as interações passivas na superfície celular com os íons metálicos (Selatnia et al., 2004).

- Mecanismos de bioadsorção

Segundo Veglio & Beolchini (1997) devido à complexidade da estrutura dos microrganismos, o processo de bioadsorção implica na existência de muitos caminhos para as células capturarem o metal.

Quando há dependência do metabolismo celular a captação envolve o transporte ativo de metais através do envoltório celular para o interior da célula. Do contrário, os metais são capturados na superfície do microrganismo.

De acordo com o sítio onde o metal é removido, a bioadsorção pode ser classificada como:

Um processo de acumulação extracelular, adsorção na superfície da célula acompanhada de precipitação e acumulação intracelular. Este último processo depende do metabolismo celular e toma lugar nas células viáveis; normalmente isto se associa com o sistema de defesa de microrganismos os quais reagem na presença de metais tóxicos. Neste caso, a bioadsorção não é imediata, é um processo lento (Veglio & Beolchini 1997).

No caso onde ocorrem interações entre o metal e os grupos funcionais presentes na superfície celular, baseada na adsorção química, troca iônica e complexação, tem-se uma adsorção na superfície da célula onde às vezes não depende do metabolismo (Veglio & Beolchini 1997).

A parede celular da biomassa microbiana é composta principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídeos que oferecem abundantes grupos funcionais para se ligarem com os íons metálicos tais como grupos carboxilas, fosfatos, hidroxilas, sulfatos e grupos amino. O fenômeno físico-químico na bioadsorção metálica é um mecanismo não dependente do metabolismo celular, é relativamente rápido e pode ser reversível permitindo a dessorção e reuso da biomassa.

Quando ocorre a precipitação, a classificação não é única, a precipitação do metal pode ocorrer na solução ou na superfície celular. O microrganismo, na presença do metal tóxico, pode produzir compostos que favorecem a precipitação das espécies metálicas o qual se converte num mecanismo dependente, além disso, a precipitação pode acontecer pela interação do metal com grupos funcionais presentes na superfície celular.

Na Figura 1, pode-se observar um esquema da classificação dos mecanismos de bioissorção:

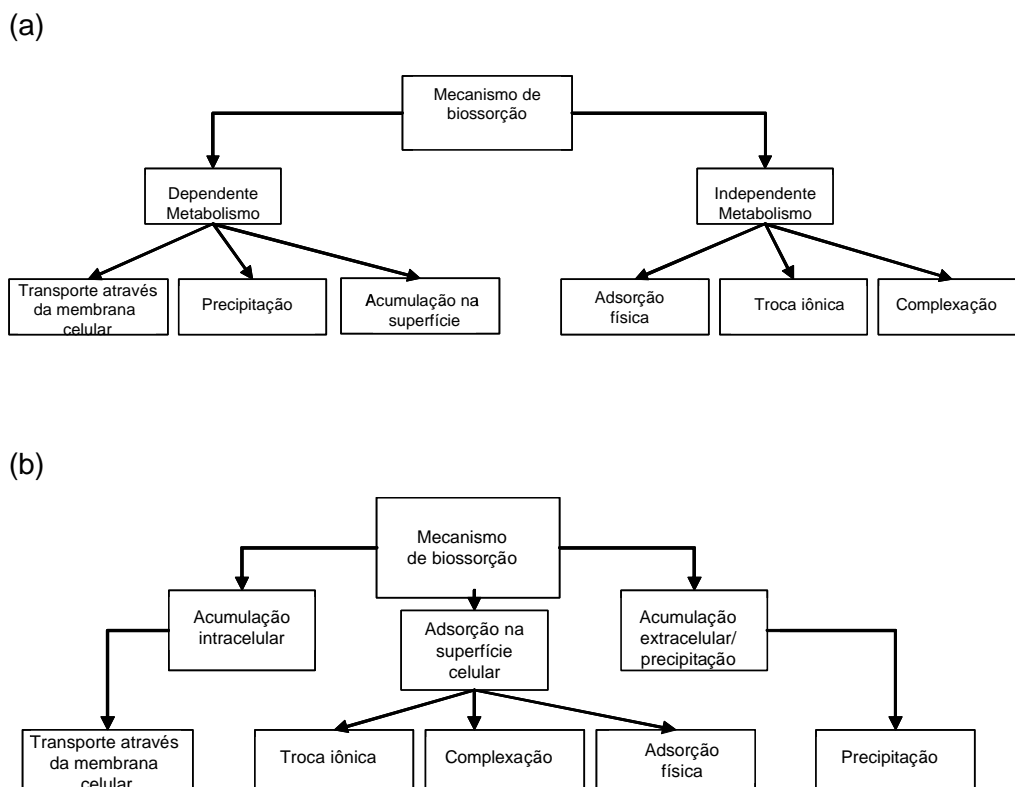


Figura 1 Mecanismo de bioissorção (a) Classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular. (b) classificação de acordo com o sítio onde o metal é removido. (Veglio e Beolchini, 1997)

- Transporte através da membrana celular.

Como se mencionou anteriormente, este é um fenômeno associado com o metabolismo celular. A toxicidade dos metais não permite trabalhar com altas concentrações, por isso o processo é dificilmente estudado e empregado. O mecanismo exato é difícil de ser identificado, pois o metal é transportado através

da membrana celular e pode sofrer o mesmo processo que os metais essenciais tais como o potássio, magnésio e sódio.

- Adsorção.

Dentre os mecanismos anteriormente mencionados, o mais comum para a explicação do fenômeno de biossorção é a adsorção.

A adsorção é um processo no qual substâncias solúveis presentes em solução são captadas em uma interface apropriada, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida. Em geral, a adsorção inclui a acumulação de moléculas de soluto em uma interface, neste caso, líquido-sólido (Tobin, White & Gadd, 1994).

Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos devem estar livres para aceitar íons metálicos. Basicamente, dois tipos de interações podem existir entre o biossorvente e os íons metálicos; interações do tipo covalente e do tipo iônico

Dependendo da energia de adsorção o processo pode ser classificado em termos químicos como fisissorção e quimissorção (Pumpel & Schinner, 1997).

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

Sorção química: basicamente se deve a interações interatômicas de curto alcance, 1-2 Å, a energia de adsorção é maior do que 10 kcal/mol, pode não ser reversível (Ramírez, 2005).

- Troca iônica.

Em geral, a troca iônica ocorre em todas as dimensões do sólido polimérico. Os compostos com cargas positivas, cátions, ou negativas, ânions, presentes na fase fluida, deslocam íons não semelhantes com o mesmo tipo de carga que inicialmente se encontravam na fase sólida. O trocador iônico contém permanentemente pares iônicos (Volesky, 1990).

Na parede celular dos microrganismos encontram-se polissacarídeos que são basicamente blocos que contêm os ânions e cátions responsáveis pela troca iônica.

Neste mecanismo não é necessário que os sítios ativos para a biossorção estejam livres, pelo contrário, este é baseado na troca de íons com diferentes afinidades pelo bioadsorvente.

Existem íons de maior e menor afinidade que se encontram ligados ao bioadsorvente. Dependendo das condições do meio, o íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com o íon do sítio ativo, realizando-se assim a troca de íons. Igualmente na adsorção, podem apresentar-se dois tipos de interações, tanto covalentes como iônicas entre a biomassa e o metal.

- Complexação e precipitação.

A remoção do metal da solução pode tomar lugar através da formação de um complexo na superfície da célula depois da interação entre o metal e grupos ativos (Veglio, 1997).

Este mecanismo envolve a coordenação de um íon metálico com um grupo funcional da parede celular como, por exemplo, o ácido carboxílico. Este fenômeno pode trocar os estados de oxidação dos metais tanto para torná-los solúveis como insolúveis. Na Figura 2 se apresenta a complexação de um íon metálico mediante um ácido carboxílico.

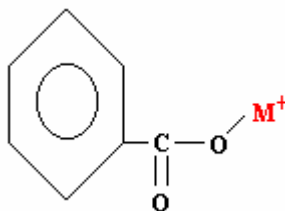


Figura 2- Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (Manahan, 1991)

- Quelação.

É baseado na existência de um agente quelante, o qual é um composto que tem a facilidade de ter dois átomos diferentes coordenados com o íon metálico, facilitando a formação de um semi-anel que seqüestra o íon de interesse. Alguns exemplos de agentes quelantes são: citrato de sódio, politrifosfato de sódio, NTA e EDTA. Na Figura 3, tem-se a formação de um anel entre um grupo carboxílico, uma hidroxila e um íon metálico.

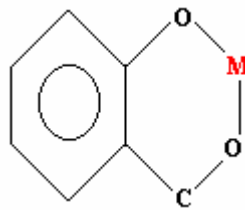


Figura 3-Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico (Manahan, 1991)

### 3.4.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção indicam a relação entre a quantidade de sorbato no material de adsorção, neste caso o microrganismo, e a quantidade de sorbato em equilíbrio com a solução.

A capacidade de captação do metal pode ser quantificada experimentalmente através das isotermas de captação em condições de equilíbrio através da variação da concentração do metal à temperatura e pH constantes. (Zouboulis et al., 2004; Rýdvan et al., 2004; Martins, et al., 2004).

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:

$$q = \frac{V * (C_i - C_{eq})}{M} \quad (5)$$

Onde: q: Captação do metal (mg metal/g bioadsorvente)

$C_i$ : 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 bioadsorvente (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 com 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 (Ramírez, 2005; Veglio, 1997; Volesky, 2003).

Traçando-se as isotermas, a concentração inicial do metal não possui um papel importante na caracterização do equilíbrio, pois é a concentração final que influi diretamente sobre ele. Além disso, o tempo de contato entre as duas espécies deve ser tal que os resultados obtidos mediante a experimentação permitam atingir o equilíbrio com facilidade (Hinz, 2001).

A forma das isotermas de adsorção pode variar em função da afinidade pelo bioadsorvente. Quando é pronunciada desde a origem para baixas concentrações iniciais é altamente desejável, pois indica uma excelente afinidade do bioadsorvente pelas espécies metálicas a concentrações moderadas.

A Figura 4 apresenta algumas isotermas representativas, tal como foram classificadas segundo Giles et al. (1974). As curvas que são convexas em toda a sua extensão designam-se como favoráveis para a captação do soluto, as que são côncavas em toda sua extensão são desfavoráveis para a captação do soluto e as que seguem uma diagonal ascendente (não ilustradas), se

classificam como lineares. Os termos favoráveis e desfavoráveis referem-se, na realidade, à etapa de captação correspondente ao componente ao qual se aplica a isoterma.

A classificação das isotermas de sorção est baseada em sua inclinação e na sua curvatura. Existem 4 grupos principais, curvas de alta afinidade (H), Langmuir (L), Partição constante (C) e a de forma sigmoidal (S) sendo as duas primeiras as mais comuns. As isotermas de classe L representam a sorção a baixas concentrações. A inclinação poderia ser constante conforme a concentração aproxima-se a zero. Dependendo do número de inflexões e de platôs se tem 4 subgrupos. As do tipo (1) caracterizam-se por ter uma constante de sorção máxima e por ser convexa; as do tipo (2) apresentam um ponto de inflexão no qual muda sua forma de convexo para côncavo. As isotermas do tipo (3) são isotermas côncavas, finalmente as do tipo (4), são isotermas que apresentam mais de um plateau (Hinz, 2001).

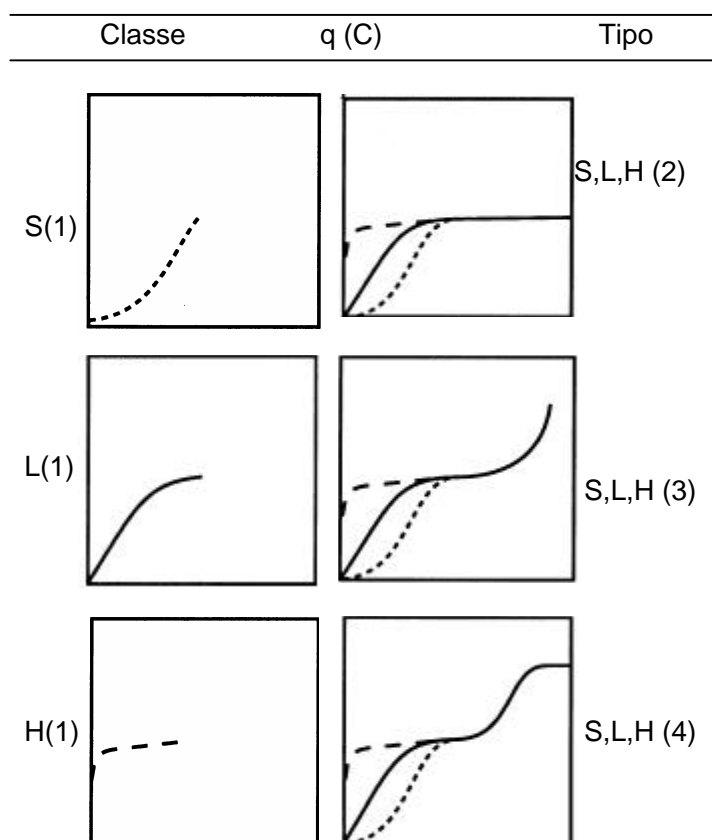


Figura 4-Classes de isotermas experimentais para a adsorção (S) Sigmoidal, (L) Langmuir, (H) Curva de alta afinidade



As equações que são freqüentemente usadas para ajustar os dados de isotermas de sorção e que consideram sistemas de apenas um soluto foram desenvolvidas por Langmuir e Freundlich (Volesky, 1990). Esses modelos foram baseados no trabalho original de adsorção em carvão ativado, sem refletir em nenhum mecanismo de captação (Ramírez, 2005).

### 3.4.1.1. Isoterma de Langmuir

Em 1916 o modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar sorção química, em sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos. Este modelo pode ser empregado para descrever a sorção de solutos em soluções líquidas (Ho et al., 2004).

Segundo o relatado por diversos autores Norton et al. (2003); Ramirez (2005); Volesky (1990), o modelo de Langmuir supõe basicamente, que:

- Cada espécie adsorvida pode interagir unicamente com um sítio ativo na superfície.
- Não existe interação entre os íons adsorvidos.
- A adsorção é limitada a uma monocamada.
- Considera a superfície homogênea e composta por um único tipo de sítio.
- A energia de adsorção é constante e igual em qualquer ponto da superfície, e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas nas vizinhanças.

A forma geral do modelo proposto por Langmuir é a seguinte

$$q = \frac{q_{MAX} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$$

(6)

Onde:

b: Constante relacionada com a energia de adsorção/dessorção, (L/mg metal).

$q$ : Captação das espécies (mg de metal/g de bioissorvente).

$q_{max}$ : Captação máxima na completa saturação da superfície, (mg de metal/g de bioissorvente).

$C_{eq}$ : Concentração final de soluto no equilíbrio (mg/L).

O modelo pode ser empregado para estimar a capacidade máxima de captação do metal pelo bioissorvente mediante a linearização da expressão apresentada acima.

### 3.4.1.2. Isoterma de Freundlich

Em 1906, Freundlich propôs uma equação puramente empírica para adsorção de gases em superfícies sólidas que é comumente usada para descrever as características de adsorção em carvão ativado usado em tratamento de águas e rejeitos líquidos.

Este modelo considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção (Volesky, 1990).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, no gráfico, perto da origem, ou seja, para baixas concentrações finais, não existe linearidade, a curva permanece de forma assintótica ao eixo da concentração.

A seguinte equação descreve o modelo de Freundlich

$$q = k \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

Onde:

$k$ : Constante relacionada à capacidade do adsorvente

$1/n$ : Constante relacionada à intensidade de adsorção

$C_{eq}$ : Concentração final de soluto no equilíbrio (mg/L)

$q$ : Captação das espécies (mg de metal/g de bioissorvente)

A constante K, proporciona uma medida da capacidade do biossorvente e o expoente 1/n da uma idéia da intensidade da biossorção.

Este modelo não prediz a saturação da biomassa. Seu emprego é limitado, dado que seus parâmetros não têm uma significação física direta. Emprega-se na comparação do desempenho de adsorventes.

### 3.4.2. Cinética de biossorção

A cinética de biossorção é determinada para estabelecer o tempo de contato das espécies, biossorvente - íon metálico. Proporciona informação necessária para o planejamento de sistemas em nível industrial.

Diversos modelos são empregados para explicar o mecanismo pelo qual o soluto se adsorve no sorvente. Os sistemas mais empregados para estabelecer a ordem do processo são:

#### 3.4.2.1. Modelo de pseudo-primeira ordem:

Segundo Ho (2004), Lagergren em 1998 propôs uma equação de velocidade o qual é um modelo de primeira ordem desenvolvido para sorção em sistemas sólidos - líquidos baseado na capacidade do sólido.

A equação de velocidade de Lagergren é uma das mais empregadas para avaliar a sorção de um soluto numa solução líquida. A equação é representada como segue:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2,303} t \quad (8)$$

Onde:

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

$q_t$ : Captação das espécies no tempo t (mg de metal/g de biossorvente)

$k_L$ : constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem (1/min)

### 3.4.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de sorção que envolve um mecanismo químico, normalmente denominado quimiossorção. 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.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (9)$$

Onde  $q_e$ ,  $q_t$  e  $t$  têm o mesmo significado que na expressão de pseudoprimeira ordem.  $k$  é a constante de velocidade de sorção de pseudo-segunda ordem (mg/g min).

A velocidade inicial de sorção é obtida quando  $q_t/t$  é aproximadamente zero:

$$h_0 = k \cdot q_e^2 \quad (10)$$

Onde:  $h_0$  é a velocidade inicial (mg/g min)

### 3.5. Bioflotação

É uma técnica de separação que vem sendo estudada no tratamento de águas e no processamento mineral baseado nos mesmos princípios da flotação, onde os reagentes empregados para a modificação das propriedades da solução a ser tratada são do tipo biológico, estes podem atuar como coletores ou modificadores.

A bioflotação de metais pesados mediante microrganismos é baseado, fundamentalmente nas propriedades superficiais das células e na interação dos íons metálicos com estas.

Propriedades como a carga superficial, hidrofobicidade, assim como a presença e configuração de polímeros na parede celular permitem entender e

predizer o possível mecanismo de bioflotação de íons metálicos e compostos orgânicos. (Mesquita, 2001).

### 3.6. Características dos microrganismos empregados nos estudos de bioissorção-bioflotação

Os organismos precisam de nutrientes orgânicos e inorgânicos para desenvolver suas funções vitais e reprodução. Eles são capazes de utilizar os compostos presentes no meio de cultura e de modificar seu metabolismo para adaptar-se a novas condições de crescimento. Algumas espécies microbianas são aptas a viver em altas temperaturas e outras também crescem em soluções com valores extremos de pH (Madigan et al., 1997).

Uma das razões que permitem a ligação do metal às bactérias é a composição de sua parede celular, composta de polímeros como peptidoglicana, além de exopolissacarídeos, fosfoglicerídeos, fosfolipídios, proteínas e ácidos orgânicos como os ácidos micólicos (Van der Wal et al., 1997). A presença destes compostos confere um caráter anfótero à superfície celular, semelhante aos surfatantes comerciais (Mesquita et al., 2003). Na Figura 5, apresenta-se a parede celular bacteriana.

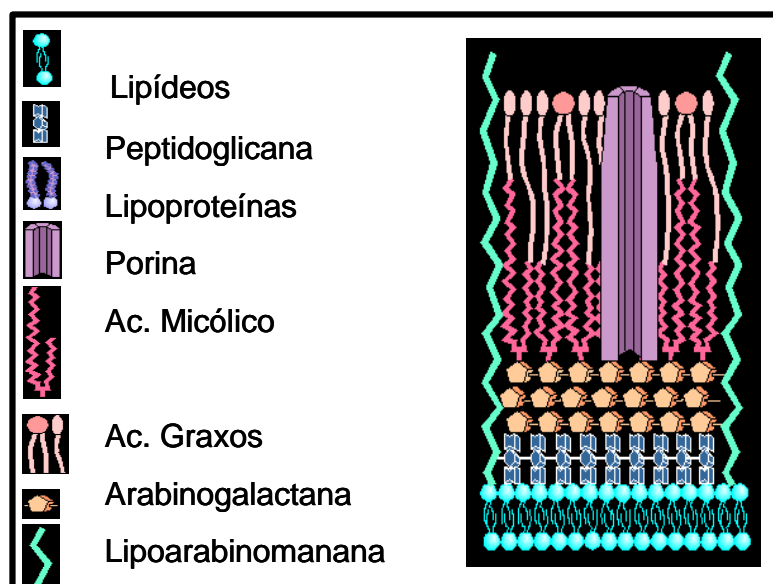


Figura 5- Parede celular bacteriana de uma *Mycobacteria*. (Stannard, 1996)

A presença dos compostos (proteínas e exopolissacarídeos) na excretados parede celular pode ser modificada dependendo das condições de crescimento da cultura microbiana. A carência de alguns nutrientes essenciais, assim como a presença de alguns compostos, pode ativar o metabolismo dos microrganismos, influenciando a produção de diferentes moléculas de proteína e polissacarídeos na parede celular.

O emprego de microrganismos como reagentes para a flotação depende da capacidade de produção de compostos e/ou da capacidade destes para atuar da mesma forma que os reagentes convencionais, coletores e modificadores.

Alguns autores observaram diferenças na capacidade de adesão dos microrganismos à superfície mineral, quando eram modificados os nutrientes em que estes cresciam. Anand et al. (1996), em seus experimentos de biobeneficiamento de bauxita usando *Bacillus polymyxa*, verificaram que a presença do íon cálcio assim como a quantidade de sacarose no meio determina a produção de polissacarídeos extracelulares totais.

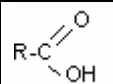
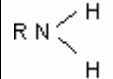
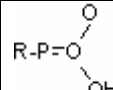
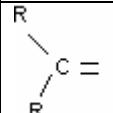
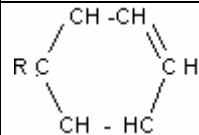
Misra et al. (1996), estudaram o efeito no meio de cultura na flotação de pirita por *Thiobacillus ferroxidans*. Eles mostraram que o acondicionamento de pirita no meio de cultura de *T. ferroxidans* leva a uma maior capacidade de adesão e uma modificação nas características da superfície do mineral.

- Carga elétrica da superfície celular

Os microrganismos são considerados simplesmente como uma partícula, a qual possui uma carga elétrica determinada. Geralmente o valor da carga elétrica das células depende do tipo de proteína, dos grupos aminas, dos ácidos orgânicos e polissacarídeos que a célula possui em sua parede. A predominância de determinados grupos funcionais na parede da célula microbiana e sua interação entre eles vai conferir carga negativa ou positiva à superfície do microrganismo. Esta característica vai depender da espécie e das condições de cultivo.

A Tabela 6 apresenta diferentes grupos funcionais presentes na parede dos microrganismos.

Tabela 6. Grupos funcionais presentes na parede celular dos microrganismos.

Grupo	Nome	Propriedade
	Grupo carboxila (ácido)	Ioniza-se a R-COO <sup>-</sup>
	Grupo Amina básico	Ioniza-se a R-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	Grupo Fosfato ácido	Ioniza-se a R-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
R - OH	Grupo Hidroxila	Polar
	Grupo Carbonila	Polar
R-CH <sub>3</sub>	Grupo Metil	Apolar
	Grupo Fenil	Apolar

A carga superficial de uma partícula pode ser estabelecida através do Potencial Zeta. Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do microrganismo e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do potencial zeta na presença de um eletrólito indiferente. Considerando um sistema em que íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> sejam os íons determinantes do potencial, o ponto isoelétrico (PIE) é aquele para o qual o potencial zeta é zero. Na Figura 6 pode-se observar as curvas de potencial zeta de dois microrganismos, *Bacillus laterosporus* e *Bacillus lincheniformis*, empregados para a remoção de Cádmiu e Cr (VI) em função dos valores de pH (Zouboulis et al., 2004).

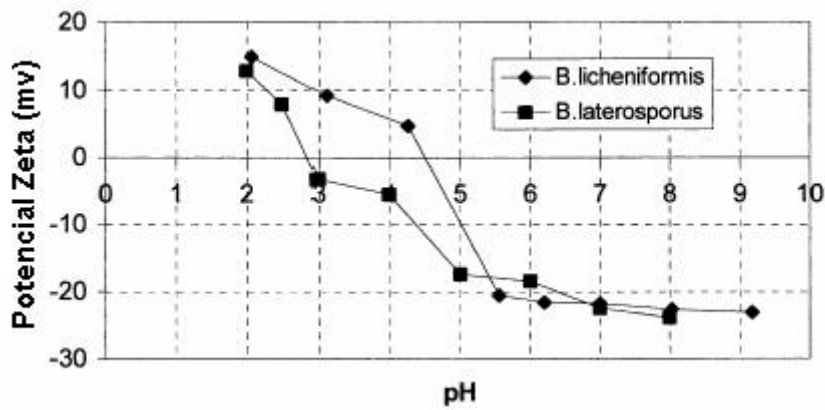


Figura 6- Medida do potencial zeta para células mortas de *B. laterosporus* e de *B. licheniformis* (Zouboulis et al., 2004)

Dependendo da presença dos grupos funcionais na superfície, estabelece-se o comportamento total da carga. Tem-se encontrado que a presença de polissacarídeos determina um comportamento mais aniônico devido aos grupos fosfatos. A presença de nitrogênio nas proteínas e aminas confere um comportamento mais catiônico na superfície (Mozes et al., 1989).

Geralmente o microrganismo tem tendência a ser negativo devido aos grupos funcionais que possui na parede (Mozes et al., 1989). A Tabela 7 mostra diferentes espécies de bactérias com diferentes valores de PIE.

A presença de polieletrólitos assim como as variações do pH permitem a ativação dos grupos funcionais presentes nas paredes dos microrganismos. Isto conduz a maior ou menor sorção do metal.

Tabela 7 Valores de PIE para diferentes espécies de bactérias (Rijnaarts et al., 1995).

Tipo Bactéria	PIE
<i>Arthobacter sp</i>	1,7
<i>Pseudomonas olecorants</i>	1,7
<i>Pseudomonas sp</i>	2,2
<i>Pseudomonas putida</i>	3,2
<i>Coryneform sp</i>	2,6
<i>Rhodococcus erytropolis</i>	2,8
<i>Rhodococcus sp</i>	3,0
<i>Gordona sp</i>	3,4



- Hidrofobicidade dos microrganismos

Os microrganismos, dependendo do gênero e da espécie, apresentam uma característica importante podendo ser hidrofóbicos e hidrofílicos, ou seja, tem caráter anfipático. A Hidrofobicidade é o propriedade das moléculas de serem repelidas da superfície aquosa. Esta vai depender da interação dos grupos apolares e polares presentes na parede celular.

Muitos microrganismos sintetizam lipídeos como parte integral de seu metabolismo como uma reserva de energia. As bactérias têm a capacidade de acumular lipídeos em sua parede na forma de diferentes tipos de ácidos, tais como, polihidroxi-butíricos e polihidroxi-álcanoatos (PHAs), micólicos, entre outros (Wältermann et al., 2005).

A hidrofobicidade das células microbianas apresenta grande variação dependendo da proporção de grupos graxos de sua parede. Os grupos funcionais hidrofóbicos e a caráter ácido ou básico da superfície celular determinam as características anfóteras (Mesquita et al., 2003). Um microrganismo que apresentar uma superfície hidrofóbica, e que for capaz de aderir à superfície do mineral, pode tornar esta hidrofóbica, e assim promover a flotação. Neste caso o microrganismo poderá atuar como um coletor.

A medida de ângulo de contato determina a preferência dos microrganismos pelas bolhas de ar. Quanto maior o ângulo de contato, maior é a hidrofobicidade. Esta propriedade vai depender das espécies microbianas. Van der Mei et al. (1998) compilaram da literatura valores de ângulo de contato para um total de 142 espécies microbianas, incluindo bactérias, leveduras e actinomicetos, com graus de hidrofobicidade variando de 15 a 100. A Tabela 8 mostra diferentes valores de ângulos de contato para microrganismos de diferentes espécies.

Tabela 8. Valores de ângulos de contato para microrganismos de diferentes espécies (Van der Mei et al., 1998).

Tipo de Bactéria	Ângulo de Contato $\theta$ (Graus)
<i>Arthobacter sp</i>	15
<i>Pseudomonas flourescens</i>	25
<i>Rhodococcus sp</i>	70
<i>Corynebacterium sp</i>	89
<i>Gordona</i>	103

Os microrganismos com valores muito altos de ângulo de contato podem ocasionar a formação de micelas entre os grupos funcionais hidrofóbicos da parede, sendo prejudicial para a separação seletiva de partículas minerais nos processos de flotação.

### 3.6.1.

#### ***Rhodococcus opacus***

O *Rhodococcus opacus* é uma espécie microbiana pertencente ao gênero *Rhodococcus*, é Gram positiva, unicelular e filamentosa podendo ser isolada de solos e das usinas de tratamento de águas (Stratton et al., 2002). Na Figura 7 é apresentada a imagem do *R. opacus* cultivado em gluconato submetido a desidratação.

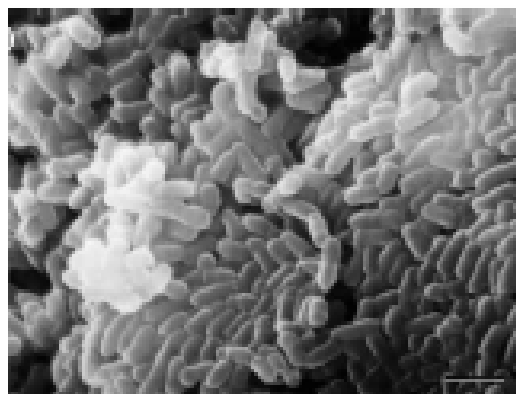


Figura 7- *Rhodococcus opacus* submetido a 60 dias de desidratação, correspondente a uma escala de 1 $\mu$ m ( Alvarez et al., 2004)

Os membros da família *Rhodococcus* são não esporulados e podem transformar diferentes hidrocarbonetos em de lipídeos. A acumulação de lipídeos

é utilizada como fonte endógena de carbono e energia para manter a viabilidade celular durante os períodos de limitação de nutrientes. (Alvarez et al., 2004)

O *R. opacus* possui na sua parede celular diversos componentes tais como polissacarídeos, ácidos micólicos e lipídeos que conferem um caráter anfótero à superfície celular, semelhante aos surfatantes comerciais (Mesquita et al., 2003) Esta característica torna esta espécie microbiana um potencial agente de sorção, além de conferir propriedades de coletor em sistemas de flotação.

Os surfatantes produzidos pelos membros do gênero *Rhodococcus* são do tipo glicolipídico, e inclui principalmente os  $\alpha,\alpha$ -D- trealose. Este composto é um dissacarídeo não reduzido que está unido a um Ester de cadeia longa de ácidos graxos. Diversos tipos de trealose de origem rhodococcal são produzidos dependendo das condições de crescimento do microrganismo. Têm-se estabelecido que a presença de n-alcanoatos no meio de cultura melhora a produção.

*R. opacus* é estudado em muitos processos industriais como por exemplo, na bioremediação de hidrocarbonetos, herbicidas e outros componentes xenobióticos assim como no tratamento de solos contaminados com óleos (Alvarez et al., 2004). Por outro lado, na indústria cosmética é empregado, por sua natureza hidrofóbica, para facilitar a aplicação de cremes, pastas e máscaras (Lang & Philp, 1998).

Nas usinas de lodo ativado se têm problemas operacionais devido a presença de espuma causada pelo *R. opacus* o que levou em consideração o estudo deste para encontrar o valor crítico para produzir bolhas estáveis (Lang e Philp, 1998) o qual é importante nos processos de separação como na flotação.