



Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica
01 de agosto de 2004 a 31 de julho de 2007

Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados

Bruno Abreu Calfa

Aluno de graduação em Engenharia Química
Bolsista de Iniciação Científica, CNPq.
E-mail: brunocalfa@qui.puc-rio.br

Maurício Leonardo Torem

Professor Associado, M.Sc, D.Sc
Engenheiro Metalúrgico
Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia
E-mail: torem@dcmm.puc-rio.br

Apoio:



CONTEÚDO

Prefácio	iii
Agradecimentos	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras e Gráficos	vi
Primeira Etapa	1
Sumário	1
1. Introdução	2
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Metais Pesados	3
2.2 Alguns Processos Utilizados	8
2.3 Biossorção	12
2.4 <i>Rhodococcus opacus</i>	16
3. Materiais e Métodos	17
3.1 Meio de Cultura da Biomassa	17
3.2 Soluções de Cádmio e de Zinco	18
3.3 Influência do pH	18
3.4 Tempo de Contato para o Equilíbrio	18
3.5 Isotermas de Captação	19
3.6 Bioflotação	20
3.7 Resultados e Discussões	21
4. Conclusões	27
5. Continuidade do Trabalho	28
6. Bibliografia	28
Segunda Etapa	31
Sumário	31
O Uso de Biorreagentes no Tratamento de Efluentes Líquidos Contendo Metais Pesados	32
Resumo	32
1. Introdução	32
2. Biorreagentes no Tratamento de Efluentes Líquidos – Seu Potencial de Implementação	33

3. Comentários Finais	35
Agradecimentos	35
Referências.....	35
Biorreagentes – Aplicações na Remoção de Metais Pesados Contidos em Efluentes Líquidos por Biossorção/Bioflotação	38
Resumo	38
Abstract	38
1. Introdução.....	39
2. Aspectos Fundamentais da Captação de Metais por Biorreagentes	40
3. Estudo de Casos	42
4. Considerações Finais	46
Agradecimentos	46
Referências Bibliográficas.....	46
Terceira Etapa	50
Sumário	50
Resumo	51
1. Introdução.....	52
2. Materiais e Métodos	54
2.1 Biossorvente	54
2.2 Soluções de Cr(III) e Análise Química	54
2.3 Experimentos de Biossorção	55
2.4 Experimentos de Bioflotação	57
3. Resultados e Discussão.....	57
3.1 Curva de Potencial Zeta	57
3.2 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Influência da Concentração de Bactéria	58
3.3 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Influência do pH	59
3.4 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Isotermas de Sorção	60
3.5 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Estudos Cinéticos	62
3.6 Bioflotação	65
4. Conclusão.....	66
Agradecimentos	66
Referências.....	67

Prefácio

O presente relatório contém as atividades realizadas no meu projeto de Iniciação Científica intitulado “Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados”, sob a orientação de Maurício Leonardo Torem. O projeto teve duração de três anos, aproximadamente, e foi composto de três etapas: Primeira Etapa, outubro de 2004 a junho de 2005; Segunda Etapa, julho de 2005 a fevereiro de 2006; Terceira Etapa: março de 2006 a julho de 2007.

Nos primeiros meses da Primeira Etapa, adquiri conhecimento teórico das duas palavras-chave do meu projeto, biossorção e flotação, através da leitura de livros e artigos científicos. Após ter me familiarizado com o tema do projeto, acompanhei e ajudei em ensaios laboratoriais no Mestrado de Tatiana Gisset Pineda Vásquez sob a orientação de Maurício Leonardo Torem e co-orientação de Luciana Maria Souza de Mesquita. A descrição dos ensaios que realizei e os seus resultados estão apresentados na Primeira Etapa deste relatório. A Primeira Etapa foi concluída com a apresentação de parte do meu trabalho (apenas a remoção de cádmio) no 5º Congresso Nacional de Iniciação Científica (V CONIC) realizado na UNIMONTE em Santos, São Paulo, a 07 de novembro de 2005.

A Segunda Etapa caracterizou-se pela produção de dois artigos, um de caráter técnico e outro de caráter científico, realizando uma revisão da literatura sobre o uso de biorreagentes no tratamento de efluentes líquidos. Ambos estão exibidos na Segunda Etapa deste relatório. Os dois artigos foram submetidos à Revista Escola de Minas, REM, e à Revista Saneamento Ambiental. O artigo para REM deverá ser publicado no terceiro número dessa revista (Julho - Setembro de 2007). Já o artigo para a Saneamento Ambiental foi aceito, porém ainda não se recebeu notificação sobre a data de sua publicação.

A Terceira Etapa consistiu no estudo sobre os fundamentos da remoção de Cr(III) de efluentes líquidos pela mesma bactéria estudada na Primeira Etapa. Com isso, obtiveram-se resultados inéditos e os experimentos foram conduzidos sob orientação de Maurício Leonardo Torem. Foi produzido um artigo, redigido em inglês, para ser publicado no periódico “Minerals Engineering” sob o evento “Minerals Engineering Conference – Bio- & Hydrometallurgy 07”. O artigo foi aceito e aguardamos a data de sua publicação no periódico. Elaborou-se um pôster sobre o trabalho o qual foi apresentado no referido congresso pelo orientador, na cidade de Fallmouth, Reino Unido.

A relevância desse trabalho de Iniciação Científica foi explorar uma recente tecnologia que tange o tratamento de efluentes líquidos. Trata-se da biossorção, ou a remoção de metais pesados ou radionuclídeos de solução aquosa por material biológico. Essa nova tecnologia tem mostrado resultados tão satisfatórios ou até mesmo mais satisfatórios do que métodos tradicionais de remoção de metais de meios aquosos, tais como carvões ativados e resinas de troca iônica. Em particular, este trabalho se baseou numa linhagem da bactéria pouco relatada na literatura, *Rhodococcus opacus*, que tem apresentado bons resultados na remoção de metais pesados em ensaios em batelada e em sistemas de flotação, devido ao seu alto grau de hidrofobicidade. Os resultados obtidos servem de constatação que a biomassa utilizada possui um grande potencial de aplicação para o tratamento de efluentes líquidos, restando realizar ensaios em escalas maiores baseadas nos parâmetros fundamentais obtidos neste trabalho.

Este projeto de Iniciação Científica foi extremamente benéfico para mim tanto no lado profissional quanto no lado pessoal, pois me permitiu estudar mais a fundo um tema bastante interessante e de importância para a conservação do meio ambiente; pude realizar uma viagem para apresentar o meu trabalho; pude ter maior contato com a sistemática de produção de artigos científicos e teses/dissertações, visto que pretendo cursar um Mestrado e um Doutorado num futuro próximo; permitiu-me fazer amizades, inclusive de outro Estado; proporcionou-me mais experiência profissional, o que certamente me ajudou a ser selecionado no programa de intercâmbio acadêmico da PUC-Rio para a University of Califórnia – Berkeley, que participarei no próximo período.

Bruno Abreu Calfa

23/07/2007

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPq pela concessão da bolsa e também pela minha oportunidade de realizar pesquisa em prol do avanço tecnológico com consciência ecológica. Agradeço também à PUC-Rio pelo ambiente de trabalho do qual disponibilizei durante a vigência da bolsa e por último, mas não menos importante, agradeço ao meu orientador, Maurício, pela sua atenção e competência durante todo o projeto.

Lista de Tabelas

Primeira Parte	1
Tabela 2.1 - Metais Pesados que influenciam o meio ambiente	3
Tabela 2.2 - Listas Negra e Cinza de metais	3
Tabela 2.3 - Padrões no Lançamento de Efluentes	4
Tabela 2.4 - Padrões de metais pesados em água potável	5
Tabela 2.5 - Níveis naturais de cádmio no ambiente	5
Tabela 2.6 - Propriedades físicas do cádmio	5
Tabela 2.7 - Níveis naturais de zinco no ambiente.....	7
Tabela 3.1 - Condições para avaliar a influência do pH	18
Tabela 3.2 - Condições para avaliar o tempo de contato para o equilíbrio	19
Tabela 3.3 - Condições para obter as isotermas de captação	19
Tabela 3.4 - Condições para avaliar a vazão de ar	21
Tabela 3.5 - Parâmetros calculados das isotermas	25
Segunda Parte	31
Tabela I - Captação máxima de metais por vários biorreagentes.....	33
Tabela 2.1 - Modelos de Isotermas de Captação.....	40
Tabela 2.2 - Modelos Cinéticos.....	41
Terceira Parte	50
Tabela 1: Parâmetros das isotermas de sorção	61
Tabela 2: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem	64

Lista de Figuras e Gráficos

Primeira Parte	1
Gráfico 2.1 - Padrão de consumo de cádmio no mundo ocidental em 2003	6
Figura 2.1 - Esquema resumido da biossorção de metais pesados em solução aquosa por biomassa	15
Figura 2.2 Micrografia do <i>Rhodococcus opacus</i> obtida em MET	17
Figura 3.1 - Coluna de bioflotação. a) No início, com formação da espuma. b) A espuma carregando o material que aderiu às bolhas de ar. c) A formação da espuma, numa visão mais próxima	20
Gráfico 3.1 - Efeito do pH na biossorção de zinco	22
Gráfico 3.2 - Efeito do pH na biossorção de cádmio	22
Gráfico 3.3 - Cinética de biossorção de Cd nas condições: concentração inicial de Cd 15 ppm, concentração da biomassa 2 g/l, pH igual a 7,0, velocidade de agitação de 175 rpm e temperatura 26°C	23
Gráfico 3.4 - Cinética de biossorção de Zn nas condições: concentração inicial de Zn 5 ppm, concentração da biomassa 2 g/l, pH igual a 7,0, velocidade de agitação de 175 rpm e temperatura 26°C	23
Gráfico 3.5 - Isoterma de Langmuir na forma linearizada	24
Gráfico 3.6 - Isoterma de Freundlich na forma linearizada	25
Gráfico 3.7 - Influência da vazão de ar na bioflotação	26
Figura 3.2 - Principais partes da coluna de bioflotação	27
Figura 3.3 - Disco contendo a placa de vidro porosa usada para produzir as bolhas de ar. 27	
Segunda Parte	31
Figura 3.1 - Curva de ruptura para biossorção de cobre por <i>U. reticulata</i> em diferentes alturas de leito: (◆) 15 cm, (■) 20 cm e (▲) 25 cm. Taxa de fluxo 5 ml.min ⁻¹ , concentração inicial de cobre de 100 mg.l ⁻¹ e pH da solução de cobre de entrada 5,5	42
Figura 3.2 - Cinética da biossorção de cromo e cobre por <i>Sargassum sp.</i> (C ₀ Cr(III) = 1,10 mmol/l e C ₀ Cu(II) = 0,93 mmol/l) (Silva et al., 2003)	43
Figura 3.3 - Espectro de IV de (1) <i>S. cerevisiae</i> na ausência e (2) na presença de Au ³⁺ por 48h	44
Figura 3.4 - Influência do tempo de flotação das biomassas carregadas de metal sem e com o surfatante CTMA-Br	45

Figura 3.5 - Efeito do pH na biossorção de U e Th (Sar et al., (2004))	45
Terceira Parte	50
Fig. 1: Diagrama de predominância de espécies de cromo em soluções aquosas aeradas. A zona cinzenta mostra o domínio de estabilidade de $\text{Cr}(\text{OH})_3.\text{aq}$ para 10^{-6} moles. dm^{-3} de Cr total. (Stasicka and Kotaś, 2000)	53
Fig. 2: Curva de potencial zeta para <i>R. opacus</i> na concentração de 2.0 mg. dm^{-3} antes e depois da biossorção de Cr(III). A concentração inicial de Cr(III) foi 10 mg. dm^{-3} e o eletrólito indiferente foi NaCl na concentração de 0.01 mol. dm^{-3}	58
Fig. 3: Resultados do estudo da melhor concentração da bactéria. A concentração inicial de Cr(III) foi 10 mg. dm^{-3} e o pH foi mantido em 5,2	59
Fig. 4: Influência do pH na biossorção de espécies de Cr(III). A concentração inicial de Cr(III) foi 10 mg. dm^{-3}	60
Fig. 5: Modelo de Langmuir: forma linearizada	61
Fig. 6: Modelo de Freundlich: forma linearizada.....	61
Fig. 7: Dados cinéticos: percentagem de remoção de metal <i>versus</i> tempo	62
Fig. 8: Modelo de pseudo-primeira ordem: dados experimentais.....	63
Fig. 9: Modelo de pseudo-segunda ordem: dados experimentais	64
Fig. 10: Resultados da bioflotação. A concentração inicial de Cr(III) foi 10 mg. dm^{-3} e a vazão de ar utilizada foi 0,060 $\text{dm}^3.\text{min}^{-1}$	65

Primeira Etapa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 METAIS PESADOS	3
2.1.1 CÁDMIO	3
2.1.2 ZINCO	5
2.2 ALGUNS PROCESSOS UTILIZADOS.....	8
2.2.1 ADSORÇÃO	8
2.2.2 FLOTAÇÃO.....	10
2.3 BIOSSORÇÃO	12
2.3.1 DEFINIÇÃO E MECANISMOS.....	12
2.3.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE CAPTAÇÃO	13
2.3.3 APLICAÇÃO INDUSTRIAL	14
2.4 RHODOCOCCLUS OPACUS	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 MEIO DE CULTIVO DA BIOMASSA.....	17
3.2 SOLUÇÕES DE CÁDMIO E ZINCO	18
3.3 INFLUÊNCIA DO pH	18
3.4 TEMPO DE CONTATO PARA O EQUILÍBRIO.....	18
3.5 ISOTERMAS DE CAPTAÇÃO.....	19
3.6 BIOFLOTAÇÃO.....	20
3.7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
4. CONCLUSÕES.....	27
5. CONTINUIDADE DO TRABALHO	28
6. BIBLIOGRAFIA.....	28

1. INTRODUÇÃO

O potencial tóxico inerente aos metais, apenas pela sua presença ou pelo seu acúmulo, é inquestionável. A sua existência no solo, na água e no ar ocorre naturalmente ou devido à atividade humana. Portanto, nos últimos cem anos, o homem vem pesquisando tecnologias que reduzem a quantidade de metais lançada no meio ambiente, a fim de atender os limites de poluição e preservar o meio ambiente.

O grande desafio para os pesquisadores é desenvolver novas tecnologias ou otimizar as já existentes, para que possam solucionar as agressões ambientais provocadas pela evolução industrial. Assim, é necessária uma integração entre indústrias e centros de pesquisa, a fim de que compartilhem conhecimentos que ajudarão na resolução de problemas ambientais inerentes aos processos.

Vários métodos de remoção de metais provenientes de águas residuais têm sido estudados e implantados a nível industrial. Destacam-se a adsorção utilizando carvões ativados ou outros sorventes apropriados (alumina, zeólitas etc.), precipitação e trocadores iônicos, os quais almejam a remover a maior quantidade possível de concentrações residuais tóxicas de metais. Entretanto, foram observados certos entraves nesses métodos, tais como alto custo, baixa eficiência, complexidade operacional e outros. [8]

Claramente, percebe-se a importância de investimentos no uso de biomassas para o tratamento de efluentes líquidos que contêm metais. Exemplos mais comuns de biomassas utilizadas para captura de íons metálicos e para o bioprocessamento mineral são: algas marinhas, fungos e lêvedos, bactérias, turfa; enquanto que biomassas menos usuais são musgos, lentilha d'água, jacinto aquático, sabugos de milho, folhas de cipreste, juta, casca de árvores, de cocos e de noz, quitina (proveniente do exoesqueleto de camarões, caranguejos e lagostas), serragens, palha, lã, arroz-palha e muitos outros.

Este trabalho relata um estudo sobre a biossorção de dois cátions, Zn^{2+} e Cd^{2+} , em soluções aquosas separadas, pela bactéria gram-positiva *Rhodococcus opacus*. Também foi realizada a bioflotação da bactéria carregada de metal utilizando uma coluna de capacidade volumétrica de 1,3 l. Os resultados sugerem que a bactéria possui uma capacidade satisfatória de biossorver os íons em estudo e sua bioflotação foi realizada com relativo sucesso.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METAIS PESADOS

A [tabela 2.1](#) mostra alguns metais pesados que podem ser encontrados em efluentes industriais. [16]

Cádmio	Níquel
Cromo	Prata
Cobalto	Estanho
Cobre	Zinco
Chumbo	Lantanídeos
Mercúrio	Actinídeos

O nível de toxicidade varia entre os metais da tabela, porém condições como a temperatura, o pH e a dureza da água devem ser considerados vide sua influência na toxicidade dos metais.

De acordo com [Wase e Forster \(1997\)](#), a poluição de ambientes aquáticos é controlada dentro da União Européia sobre o Diretivo das Substâncias Perigosas (79/464/EEC), o qual define duas listas: a Lista Negra e a Lista Cinza, expressas na [tabela 2.2](#). A Lista Negra relaciona os metais que precisam ser priorizados na eliminação da poluição, visto que são considerados bastante tóxicos e bio-acumulativos. Os metais pertencentes à Lista Cinza são nocivos ao ambiente, porém menos que os da lista anterior.

Lista Negra	Lista Cinza
Cádmio	Cromo
Mercúrio	Cobre
	Chumbo
	Níquel
	Zinco

Segundo a Resolução CONAMA número 357 do ano de 2005 [15], o pH dos efluentes deve se situar entre 5 e 9; a sua temperatura deverá ser menor do que 40°C, sendo que a variação de temperatura na zona de mistura não poderá exceder de 3°C; a quantidade de materiais sedimentáveis deve ser até 1 ml/l, verificada em teste de 1 hora em cone Imhoff, sendo que em lagos ou lagoas cuja velocidade de circulação é praticamente nula eles deverão estar virtualmente ausentes; a concentração de óleos minerais não deverá ultrapassar 20 mg/l, óleos vegetais e gorduras animais, 50 mg/l e materiais flutuantes devem se ausentar dos efluentes. A [tabela 2.3](#) exhibe os padrões de metais em efluentes:

Tabela 2.3 Padrões no Lançamento de Efluentes

Metais	Valores máximos	Metais	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/l	Estanho total	4,0 mg/l
Bário total	5,0 mg/l	Ferro dissolvido	15,0 mg/l
Cádmio total	0,2 mg/l	Manganês dissolvido	1,0 mg/l
Chumbo total	0,5 mg/l	Mercúrio total	0,01 mg/l
Cobre dissolvido	1,0 mg/l	Prata total	0,1 mg/l
Cromo total	0,5 mg/l	Zinco total	5,0 mg/l

A [tabela 2.4](#) mostra uma comparação entre padrões da União Européia (UE) e da Organização Mundial de Saúde (OMS) para a existência de metais pesados em água potável [2]:

Tabela 2.4 Padrões de metais pesados em água potável		
Metais pesados	Legislação da UE	Legislação da OMS
Cu	0,1 – 3 ppm	2 ppm
Zn	0,1 – 5 ppm	2 ppm
Cd	0,005 ppm	0,003 ppm
Cr (VI)	0,05 ppm	0,05 ppm
Ni	0,05 ppm	0,02 ppm
Pb	0,05 ppm	0,02 ppm

Para este trabalho, os metais de interesse são o cádmio e o zinco. A seguir, será feita uma discussão sobre cada um.

2.1.1 CÁDMIO

O cádmio é um elemento metálico que ocorre naturalmente no ambiente. Foi primeiramente descoberto na Alemanha, em 1817. O nome derivou do latim *cadmia* e do grego *kadmeia*.

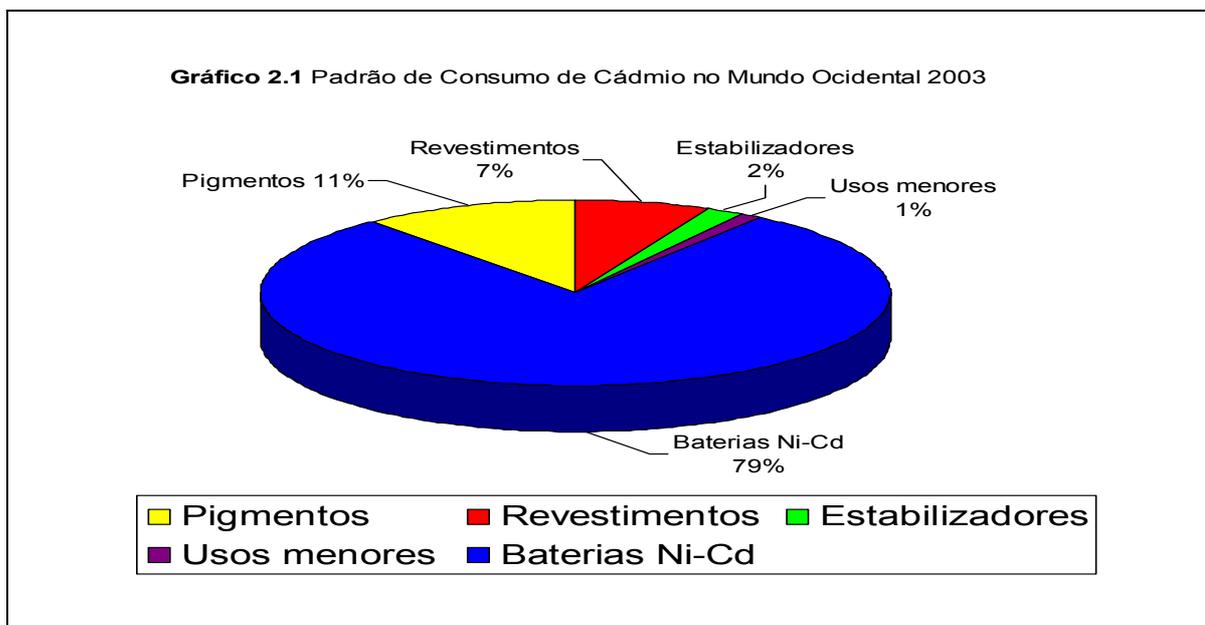
As [tabelas 2.5](#) e [2.6](#) exibem informações sobre o elemento:

Tabela 2.5 Níveis naturais de cádmio no ambiente	
Atmosfera	0,1 a 5 ng/m ³
Crosta terrestre	0,1 a 0,5 µg/g
Sedimento marinho	≈ 1 µg/g
Água do mar	≈ 0,1 µg/l

Tabela 2.6 Propriedades físicas do cádmio	
Símbolo químico	Cd
Forma	Branco, metal macio
Características	Maleável, dúctil e flexível
Ponto de fusão	321°C

Número atômico	48
Peso atômico	112,41
Densidade	8,64 g/cm ³

As características mais marcantes do cádmio são a sua grande resistência à corrosão, seu baixo ponto de fusão, e excelente condução de eletricidade. Seus compostos exibem excelente resistência a produtos químicos e a elevadas temperaturas. Seus pigmentos produzem colorações intensas de amarelo, laranja e vermelho. Devido a essas características, o cádmio é amplamente utilizado em ligas, pigmentos, estabilizadores de revestimentos e, acima de tudo (mais de 70% do seu uso), em pilhas recarregáveis de níquel-cádmio, como mostra o [gráfico 2.1](#), abaixo:



No início dos anos 50, a comunidade científica dirigiu sua atenção para os efeitos tóxicos que o cádmio causa no ser humano. Seu acúmulo ocorre principalmente nos rins. Em altas concentrações, pode provocar danos sérios a eles. O caminho mais fácil de o cádmio entrar no corpo humano, para não fumantes, é através da sua ingestão, já que está presente em baixas quantidades em alimentos e no uso de fertilizantes a base de fosfatos. A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece uma tolerância de ingestão de cádmio de 60 e 70 µg/dia para mulheres e homens na fase adulta, respectivamente. [6]

2.1.2 ZINCO

O zinco foi reconhecido, na sua forma metálica separada de minérios, em 1546, na Europa. Porém, séculos antes seus minérios eram utilizados para fazer bronze e seus compostos ajudavam na cura de ferimentos e de olhos inflamados.

O elemento zinco possui símbolo químico Zn, número atômico 30 e massa atômica 65,37. Trata-se de um metal azul-acinzentado prateado, com ponto de fusão 419,5°C e ponto de ebulição 907°C. Em temperaturas normais, o zinco é frágil, mas maleável a 100°C. A [tabela 2.7](#) exibe informações sobre a presença de zinco no ambiente.

Tabela 2.7 Níveis naturais de zinco no ambiente	
Ar (rural)	0,01 – 0,2 µg/m ³
Solo (em geral)	10 – 300 mg/kg peso seco
Rochas:	
- ígnea basáltica	48 – 240 ppm
- ígnea granítica	5 – 140 ppm
- xistos e argilas	18 – 180 ppm
- arenitos	2 – 41 ppm
- xistos negros	34 – 15.000 ppm
Minérios	5 – 15 (%)
Águas de superfície	
- Oceano aberto (superfície)	0,001 – 0,06 µg/l
- Mares costeiros / mares internos	0,5 – 1 µg/l
- Rios aluviais em vales ricos em nutrientes e oligoelementos	5 – 40 µg/l
- Rios montanhosos de formações geológicas antigas sobre forte lixiviação	< 10 µg/l
- Lagos extensos	0,09 – 0,3 µg/l (dissolvidos)
- Fluxos enriquecidos de zinco passando por áreas de mineralização	> 200 µg/l

A maior aplicação desse metal reside na adição de quantidades de cobre, formando a liga bronze. Ao variar a proporção de zinco, obtém-se uma gama de ligas de cobre com diferentes propriedades físicas.

Uma das características mais úteis do zinco é a sua resistência à corrosão atmosférica e mais da metade do seu uso é para a proteção de estruturas de aço.

O zinco é considerado um elemento essencial à saúde humana, pois ele é vital para muitas funções biológicas, tais como resistência a doenças, cura de ferimentos, digestão, reprodução, crescimento físico e controle de diabetes. As fontes de zinco estão em comidas (principalmente em carnes, ovos, ostras). Recomenda-se a ingestão de 12 e 15 mg/dia para mulheres e homens a partir dos onze anos de idade, respectivamente. [7]

Apesar de ser essencial, se for ingerido em grandes quantidades (200 – 300 mg/dia), geralmente presentes em comidas ácidas ou bebidas de contêineres galvanizados, poderá causar vômitos e diarreia. Doses de zinco entre 100 e 150 mg/dia interferem no metabolismo do cobre, causando hipocupremia e outras doenças relacionadas. A inalação de vapores de óxido de zinco (ZnO) causa danos neurológicos. [3]

2.2 ALGUNS PROCESSOS UTILIZADOS

2.2.1 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno [11] de transferência de algumas espécies de uma fase volumosa para a superfície de outra fase física, química e estruturalmente diferente da anterior. A superfície desta fase se localiza no limite das duas fases. A adsorção pode ocorrer em uma única camada ou pode se estender por centenas de nanômetros do limite da superfície, dependendo das interações moleculares e eletrostáticas. Isto dificulta a determinação do limite real da superfície de adsorção.

A adsorção pode ser classificada:

- **Pela energia ou força de adsorção:**
 - Física (fisissorção) – relativamente fraca, energia comparável à liquefação de gases, reversível, fortemente dependente da temperatura e da pressão. Geralmente, ocorre em várias camadas (multicamadas).

- Química (quimissorção) – forte, energia comparável com energias típicas de reações químicas, praticamente irreversível e ocorre a baixas temperaturas e pressões. Praticamente, ocorre em uma única camada (monocamada), mas uma camada quimissorvida pode ser acompanhada por uma fisissorção em multicamadas.

- **Pela mobilidade:**

- Localizada – quimissorção e fisissorção com barreiras de alta energia entre sítios adjacentes na superfície. Porém, em altas temperaturas este tipo de adsorção pode se tornar o tipo móvel.

- Parcialmente móvel – adsorção física com barreiras de energia moderada entre sítios adjacentes na superfície.

- Móvel – geralmente adsorção física em superfícies com barreiras de baixa energia entre sítios adjacentes na superfície.

- **Pelo sistema de adsorção:**

- Adsorção de gás (vapor) – todos os componentes na fase gasosa. Quando a pressão do sistema atingir o valor de 0,1 vezes o valor da pressão de saturação do vapor, a formação de multicamadas se torna bastante importante.

- Adsorção de líquidos – numa mistura ou solução líquida; alguns componentes podem ser solutos que ocorrem naturalmente na fase gasosa ou sólida. Dois casos especiais:

- Aquosa – em soluções aquosas, freqüentemente ocorre adsorção do soluto diluído; multicamadas podem se formar; solutos associados podem adsorver mais fortemente, enquanto que a adsorção de solutos dissociados depende da força iônica, do pH da solução e da densidade de carga na superfície. Os solutos podem ser adsorvidos na forma iônica e não-iônica; pode haver precipitação na superfície ou troca iônica.

- Não-eletrólitos – mistura de líquidos não-eletrólitos em contato com um sólido, incluindo misturas com água sem outros componentes que dissociem e/ou sais.

- Adsorção de soluto – moléculas ou íons de uma fase líquida adsorvidos.

- **Pelo número de componentes:**

- Adsorção de um componente – um gás ou vapor; solução de um soluto, ou seja, solvente e um soluto; mistura de dois líquidos miscíveis.
- Adsorção de vários componentes – mistura de gases; solução com mais de um soluto, isto é, solvente e dois ou mais solutos; mistura de três ou mais líquidos miscíveis.

2.2.2 FLOTAÇÃO

Flotação é uma operação unitária caracterizada pela separação feita numa suspensão em água (polpa). Isso se baseia na propriedade de hidrofobicidade do que se deseja separar, ou seja, na maior afinidade das partículas sólidas com a fase gasosa em detrimento da fase líquida. Portanto, na flotação, tem-se um sistema ternário: gás, solução aquosa e sólidos. A separação ocorre quando partículas do sólido, o qual se deseja separar, são retiradas da suspensão por bolhas de gás inseridas no ambiente.

A maioria dos minerais tem uma molhabilidade acentuada, ou seja, tem maior afinidade pela fase líquida (hidrofilicidade); porém, determinadas espécies têm alto grau de hidrofobicidade. Certas substâncias podem ser adicionadas à polpa para modificarem o comportamento hidrofílico dos minerais. Isso é possível, pois os reagentes aderem total ou parcialmente à superfície dos minerais, modificando sua superfície de contato com o meio externo, deixando-os hidrofóbicos ou hidrofílicos, dependendo do caso. Quando o reagente utilizado torna o mineral hidrofóbico, diz-se que o reagente é um coletor; quando um outro reagente deprime a ação do coletor nas partículas indesejadas, diz-se que este reagente é um depressor; quando o coletor usado é pouco enérgico e não adsorve em nenhuma espécie, introduz-se um outro reagente chamado ativador, que irá ativar a ação do coletor; a ocorrência de alguns íons como Fe^{3+} , Ca^{2+} e Al^{3+} na polpa, decorrente do uso de certos minerais, pode provocar ação depressora indesejável, portanto, neste caso, são utilizados reagentes (chamados de sequestradores) que precipitam estes íons.

Os coletores são compostos constituídos de uma parte de natureza apolar (covalente) e outra polar (iônica). Em geral, a parte polar do coletor adsorve na superfície do mineral, assim a parte apolar fornece o caráter hidrofóbico à superfície do mineral. A porção apolar é sempre uma cadeia orgânica, de comprimento variável, podendo ser ramificada e/ou cíclica. Em solução

aquosa, a parte polar do coletor se ioniza enquanto que a parte apolar não é ionizável e, devido às características elétricas das ligações covalentes, tem maior afinidade com a fase gasosa do que com a líquida.

Existem dois tipos de coletores, em função da sua carga iônica: catiônicos e aniônicos. Os catiônicos se restringem às aminas e seus acetatos. Estes coletores são adsorvidos e dessorvidos facilmente e quanto maior for a cadeia carbônica, maior será a seletividade e menor, a solubilidade. São utilizados para a flotação de não-metálicos, tais como o quartzo, silicatos, aluminosilicatos e vários óxidos, talcos, micas etc. Já os coletores aniônicos são mais variados e são nomeados de acordo com a função química correspondente. São eles: ácidos graxos e seus sabões, tiocarbonatos ou xantatos, sulfatos de alcoila ou arila, tióis ou mercaptana, tiouréias, ditiofosfatos ou aerofloats e tiocarbamatos.

A coleta é baseada na adesão do coletor na superfície do mineral. Tal adesão pode ser de três tipos, em função da sua intensidade: simples atração eletrostática entre as moléculas do coletor e o entorno das partículas, chamada de adsorção de primeira espécie; se, além disso, as moléculas adsorverem na superfície das partículas, ocorrendo um contato entre eles, passamos a chamar de adsorção de segunda espécie; finalmente, quando há reação química entre as moléculas do coletor e as partículas, digamos que houve a adsorção de terceira espécie. Esse mecanismo de três etapas pode ocorrer total ou parcialmente.

Além dos reagentes já citados, existem outros reagentes encarregados de atuar na cinética do processo de adesão entre as bolhas de gás e o sólido. Trata-se dos espumantes. São compostos orgânicos heteropolares que possuem uma estrutura semelhante a dos coletores. A diferença está no fato de que os grupos funcionais, apesar de serem igualmente polares nos coletores e nos espumantes, possuem afinidades diferentes no sistema em flotação. Enquanto que os grupos polares dos coletores têm afinidade, em princípio, com a superfície do sólido a ser coletado, os radicais liofílicos dos espumantes possuem uma grande afinidade pela água. Conseqüentemente, os coletores tendem a migrar para interface sólido-gás e os espumantes, para a interface líquido-gás. São exemplos de espumantes: produtos naturais (óleo de pinho, ácido cresílico, óleo de eucalipto) e produtos de síntese (metil-isobutil-carbinol ou MIBC, Aerofroths®, Dowfroths, Montanol®, Flotanóis, trietoxibutano).

Há ainda reagentes que ajustam o pH da polpa, fator imprescindível para a eficiência da flotação. São os reguladores. [10]

Até então foi discutida a flotação de minerais, porém existe ainda a flotação iônica. Como o próprio nome diz, trata-se de uma operação (Doyle, 2003), relativamente recente, de remover íons metálicos de soluções diluídas. Há um reagente com superfície iônica, coletor, que ao ser adicionado à solução irá adsorver na interface entre a solução e o vapor. Para manter a neutralidade, contra-íons devem ser co-adsorvidos. Caso o surfatante interagir, tanto elétrica quanto quimicamente, mais fortemente com os íons de interesse (coletado) do que com os íons ao qual estava inicialmente associado, o coletado vai adsorver no coletor, predominantemente.

Estudos mostram que técnicas bem-sucedidas de flotação iônica promovem a separação da maioria dos elementos metálicos de soluções, recuperação de metais preciosos de lixiviações e remoção de quantidades traço de metais presentes em efluentes e águas residuais de grande volume.

Outra vertente da flotação é a moderna bioflotação, onde microrganismos são utilizados como coletores ou modificadores e, portanto, capazes de serem empregados na remoção de íons metálicos, na biolixiviação ou no biobeneficiamento. Hosseini *et al.* (2005) publicaram um artigo demonstrando o uso da bactéria gram-negativa *Thiobacillus ferrooxidans* no biobeneficiamento de pirita e calcopirita. Os autores mostraram que, em presença de xantato, a pirita foi deprimida enquanto que a calcopirita e outros minerais sulfetados não sofreram influência alguma em pH natural.

2.3 BIOSSORÇÃO

2.3.1 DEFINIÇÃO E MECANISMOS

A biossorção é definida como a remoção de espécies, compostos e particulados metálicos de uma solução por material biológico (biossorvente). Essa remoção precisa ser desprovida da ação do metabolismo do biossorvente, do contrário ela será melhor denominada “bioacumulação”. A sorção de metais pode ocorrer, eficientemente, por organismos vivos, mortos e até seus detritos. Sendo assim, a biossorção pode ocorrer em seres vivos ou mortos, enquanto que a bioacumulação apenas pode ocorrer em organismos vivos. Duas outras definições são importantes, dentro deste contexto: absorção, que é a captura de metais para o interior do material celular, sendo, geralmente, um processo dependente do metabolismo; adsorção, que é a captura de metais através da associação extracelular passiva com a exposição a superfícies de biomassa.

Existem muitos mecanismos pelos quais os metais podem ser removidos de uma solução e incorporados à superfície de um sorvente. Isso se deve, amplamente, à química complexa das superfícies dos muitos sorventes menos tradicionais. O mecanismo pode ser devido à troca iônica, sorção física, sorção química, reação química, ao compartilhamento ou doação de um par de elétrons e mais vários outros. [16]

2.3.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE CAPTAÇÃO

O equilíbrio de biossorção de metais pode ser descrito por modelos de isotermas de adsorção, para que possam ser feitas avaliações quantitativas e comparações entre diferentes sistemas de biossorção. Três modelos têm sido bastante usados:

➤ **Modelo de Langmuir**

Representado pela seguinte equação: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$, onde q_e é a captura de metal no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração da espécie metálica em solução no equilíbrio (mg/l), Q_m e K_L são constantes de Langmuir. Segundo Zouboulis *et al.* (1999), Q_m representa a capacidade máxima de ligação entre a biomassa e o metal, enquanto que K_L informa a afinidade entre o biossorvente e o metal, ou seja, há uma consideração do equilíbrio existente na formação de complexos na superfície da biomassa. Sendo assim, o valor de Q_m reflete no número de sítios de adsorção de metais e a constante de afinidade K_L fornece o grau de estabilidade de complexos entre o biossorvente e os metais.

O modelo de Langmuir assume que a superfície da biomassa se consiste de sítios; todas as espécies adsorvidas interagem apenas com um sítio e não entre si. A adsorção é limitada a uma monocamada e a energia de adsorção é igual para todos os sítios, independentemente da presença de espécies adsorvidas em sítios vizinhos.

➤ **Modelo de Freundlich:**

Pode ser descrito pela equação: $\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$, onde K fornece uma medida da capacidade do adsorvente e o termo $1/n$, a intensidade da adsorção.

Este modelo é empírico e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas.

➤ **Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET):**

A isoterma de BET tem a forma:
$$\frac{C_e}{C_s - C_e} = \frac{1}{BQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$$
, onde C_s é a concentração de saturação do íon metálico, Q^0 é a quantidade adsorvida em cada camada por unidade de massa de biomassa na biossorção e B é a constante relacionada à energia de interação com a superfície.

A isoterma de BET descreve a adsorção em multicamadas da superfície do adsorvente e assume que a isoterma de Langmuir se aplica a cada camada.

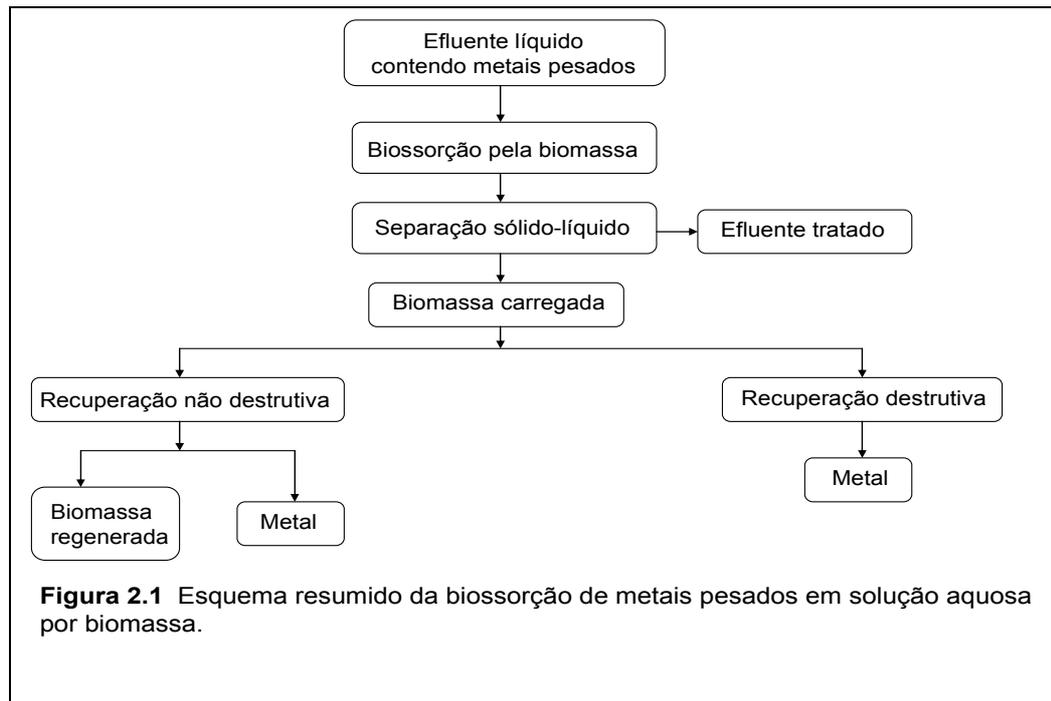
Os modelos de adsorção são úteis para a descrição do grau de biossorção como função da concentração do íon metálico no equilíbrio, num pH e temperatura constantes. [16]

2.3.3 APLICAÇÃO INDUSTRIAL

A fim de utilizar biomassa em contactores sólido/líquido, alguns entraves existem ao se empregar microrganismos. Para atender à demanda dos contactores por adsorventes na forma granular, os organismos microscópios sofrem um processo de imobilização antes de serem usados para o tratamento do efluente (matrizes de imobilização). Em geral, utilizam-se: estireno, divinilbenzeno, matrizes polisulfônicas e sílica gel para imobilização de biomassa, porém estes métodos podem encarecer o processo global, fazendo com que materiais macroscópicos sejam utilizados para evitar tais problemas.

A grande maioria de publicações científicas expõe resultados de experimentos envolvendo remoção/recuperação de metais de solução contendo apenas uma espécie de metal e em escala laboratorial. Essa gama de dados impossibilita uma discussão mais ampla do potencial de biossorção de materiais em escala industrial. [10]

A [figura 2.1](#) resume uma remoção de metais por biomassa através da biossorção.



Resumindo, um biossorvente ideal para aplicações industriais deve cumprir os seguintes critérios:

- Ele deve ter um baixo custo e ser reutilizável;
- Ele deve ter um tamanho de partículas, forma e força mecânica apropriados para ser usado em bio-reatores sobre condições de fluxo contínuo;
- A captura de metal deve ser eficiente e rápida;
- A separação do biossorvente da solução deve ser rápida, eficiente e barata e deve possuir uma alta seletividade;
- A regeneração deve ser seletiva de metal e economicamente viável.

A falta de dados sobre plantas industriais baseadas na tecnologia de biossorção é indagadora. A eficiência dos biossorventes não tradicionais é alta, técnicas de imobilização da biomassa podem ser aperfeiçoadas para o seu uso em reatores, o custo da biomassa é inferior ao custo de resinas de troca iônica e carvões ativados; enfim, uma aproximação de engenheiros ambientais, químicos, civis e metalúrgicos seria benéfica para o aumento de pesquisas de plantas piloto para, futuramente, se tornarem aplicações industriais. [16]

2.4 RHODOCOCCUS OPACUS

A espécie *Rhodococcus opacus* é um actinomiceto não-esporulado capaz de degradar uma série de poluentes, tais como hidrocarbonetos, herbicidas e outros compostos xenobióticos. Devido a essa característica, vários artigos consideram o potencial desta bactéria para a biorremediação de ambientes contaminados. Outro fator interessante dos actinomicetos é a sua ocorrência em locais áridos, podendo contribuir com até mais de 50% da população microbiana em solos desérticos. [1]

A parede celular de eubactérias pode ser diferenciada pela coloração de Gram, que é uma técnica desenvolvida por Christian Gram em 1884. Ela se baseia nas diferenças da composição química e organização estrutural das bactérias. *R. opacus* é uma eubactéria gram-positiva. Isto implica uma maior quantidade de peptidoglicano na parede celular, em comparação às eubactérias Gram-negativas. Peptidoglicano é um polímero poroso, insolúvel, de grande resistência e representa 50% ou mais do peso seco da parede de algumas espécies de eubactérias Gram-positivas. Em geral, constitui-se basicamente de três unidades estruturais: N-acetilglicosamina (NAG), ácido acetilmurâmico (NAM) e um peptídeo formado por quatro aminoácidos. Muitas eubactérias Gram-positivas contêm polissacarídeos chamados de ácidos teicóicos, na sua parede. Estes ácidos são polímeros de glicerol e ribitol fosfatos, estando ligados ao peptidoglicano ou à membrana citoplasmática. [14]

A espécie bacteriana empregada neste trabalho teve procedência da Coleção de Cultura da Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia ANDRÉ TOSELLO – São Paulo. Trata-se de uma espécie não patogênica, isolada de solo. A cultura foi obtida sob a forma de *slants* (gelose inclinada), sendo mantida em refrigerador a 2°C. Suas características de hidrofobicidade de sua superfície e ausência de patogenicidade foram críticas para a escolha desta espécie neste trabalho. [12]

Segundo Klatte *et al.* (1994), os principais ácidos graxos componentes da parede celular do *Rhodococcus opacus* são: ácido palmítico (16:0) em 22%, 17:1 (ω 8) em 13%, ácido pentadecanóico (15:0) e 18:1 (ω 9) em 11% cada e outros em menores percentagens; em relação à distribuição de ácidos micólicos, situou-se entre 47 e 54 carbonos, sendo que 19% da distribuição são relacionados ao número de carbonos de 50 e 51 cada, 16% para 52 e 53 cada, 11% para 54 carbonos e o restante em menores percentagens. A nomenclatura usada fornece a informação do número total de átomos de carbono (primeiro número, antes dos “dois pontos”), o

número de ligações duplas entre carbonos (segundo número, após os “dois pontos”) seguido da posição da ligação dupla a partir do metil (ω) localizado no final da cadeia.

A [figura 2.2](#) (escala: 1,7 cm \rightarrow 1 μ m) mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do microrganismo empregado no trabalho:

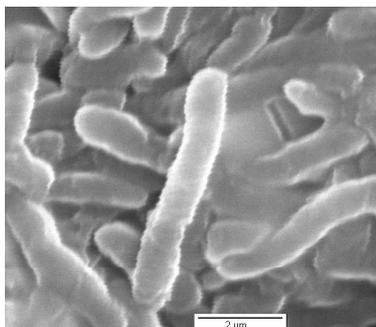


Figura 2.2 Micrografia do *Rhodococcus opacus* obtida em MET

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MEIO DE CULTURA DA BIOMASSA

A biomassa foi cultivada em três diferentes meios de cultivo com três funções distintas:

- **Meio de ativação** – 3g de Extrato de levedura, 5g de Glicose, 0,7g de KH_2PO_4 , 1,37g de K_2PO_4 , 0,38g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1g de MgSO_4 e 0,08g de NaCl .
- **Meio de manutenção** – 15g de Agar, 8g de Glicose, 1g de extrato de levedura, 1g de KH_2PO_4 , 3g de K_2PO_4 , 0,5g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 5g de NaCl .
- **Meio de propagação** – 10g de Glicose, 1g de KH_2PO_4 , 0,5g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5g de NaCl e 0,5g de MgSO_4 .

Os valores expressos acima são referentes a soluções cujo volume total é de 1 litro. A propagação da biomassa foi feita num processo de fermentação no meio de cultivo indicado acima, num frasco *Erlenmeyer* de 500 ml. Após 48h de agitação (150 rpm) numa plataforma de rotação horizontal (Nova Técnica CT 712), à temperatura constante de 25°C, a fermentação foi submetida à centrifugação (3000 rpm), o precipitado foi submetido lavagens com água deionizada e ficou suspenso numa solução 1,0 % de NaCl . [11]

3.2 SOLUÇÕES DE CÁDMIO E ZINCO

Para o preparo das soluções, empregaram-se os sais CdSO_4 e ZnSO_4 , que foram dissolvidos em água deionizada para obter soluções com diferentes concentrações dos metais. Os estudos foram feitos com os metais em soluções separadas.

3.3 INFLUÊNCIA DO pH

Para testar a influência do pH na biossorção da biomassa, fixaram-se as variáveis do processo exceto o valor de pH, que foi corrigido com HCl 0,1 N e/ou NaOH 1,0 M. O pH foi medido com o auxílio do pH-metro B-374 da Micronal. A temperatura foi fixada em 25°C, o volume das soluções em 100 ml, o tempo de contato em 12 horas e as concentrações de Cd^{2+} e Zn^{2+} em 20 ppm e 20 ppm, respectivamente. As soluções foram agitadas a uma velocidade de rotação de 175 rpm numa plataforma de rotação horizontal (Nova Técnica CT 712). Após o tempo de contato cessar, as soluções foram filtradas à vácuo, utilizando-se um filtro de nitrato de celulose da Sartorius com 0,45 μm de poro (Goettingen, Alemanha). Em seguida, foram acidificadas com HCl 1,0 N para ficarem conservadas. Os filtrados foram submetidos a análise de espectrofotometria de absorção atômica de chama, e então foram obtidas as concentrações dos metais.

A [tabela 3.1](#) resume a operação descrita acima:

Tabela 3.1 Condições para avaliar a influência do pH		
Parâmetro	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Volume da solução com metal (ml)	100	100
Concentração inicial metal (ppm)	20	20
Agitação (rpm)	175	175
Temperatura (°C)	25	25
pH	5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0	4,0; 5,0; 5,5; 6,0 e 8,0
Tempo (h)	12	12

3.4 TEMPO DE CONTATO PARA O EQUILÍBRIO

Com o intuito de obter o tempo de contato entre a biomassa e as soluções, contendo os cátions metálicos, em que o equilíbrio foi alcançado, realizou-se o seguinte procedimento. Fixou-

se o volume das soluções em 100 ml, as concentrações de Cd^{2+} e Zn^{2+} foram mantidas em 15 ppm e 5 ppm, respectivamente e a concentração da biomassa permaneceu em 2,0 g/l. As soluções foram agitadas a uma velocidade de rotação de 175 rpm numa plataforma de rotação horizontal (Nova Técnica CT 712) à temperatura constante de 25°C. Variou-se, então, o tempo de contato, ajustando-se o pH com HCl 0,1 N e/ou NaOH 1,0 M. As soluções foram filtradas e analisadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.

A [tabela 3.2](#) resume o procedimento citado acima:

Parâmetro	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Concentração metal (ppm)	15	5
Biossorvente (g/l)	2,0	2,0
Vol. Solução metálica (ml)	100	100
Agitação (rpm)	175	175
pH	7,0	7,0
Temperatura (°C)	25	25
Tempo (min)	5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180	5, 10, 15, 20, 30, 60, 180

3.5 ISOTERMAS DE CAPTAÇÃO

A obtenção das isotermas de captação requereu um procedimento semelhante ao descrito no item 3.4. A única diferença foi a variação das concentrações da biomassa na solução de Cd^{2+} (entre 15 e 90 g/l) e na de Zn^{2+} (entre 5 e 30 g/l) e o pH fixado em 7, baseado em resultados de outros artigos e para evitar a precipitação de sais na solução.

A [tabela 3.3](#) contém o resumo do procedimento:

Parâmetro	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Concentração biomassa (g/l)	15, 30, 45, 60, 70, 90	5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 e 70
Vol. Solução metal (ml)	100	100
Agitação (rpm)	175	175

Tempo (h)	12	12
Temperatura (°C)	25	25
pH	7,0	7,0

3.6 BIOFLOTAÇÃO

A proposta da bioflotação é flotar, ou seja, retirar a biomassa, carregada de metal, da solução, aproveitando a hidrofobicidade do microrganismo, atuando como coletor do cátion Cd^{2+} . Neste experimento, não se avaliou a biossorção do cátion Zn^{2+} . Não foi necessária a adição de espumante, visto que o próprio microrganismo em solução, utilizando as bolhas de ar, produziu uma espuma bastante densa a qual evita a ruptura das bolhas de ar.

A [figura 3.1](#) mostra a coluna de bioflotação utilizada.

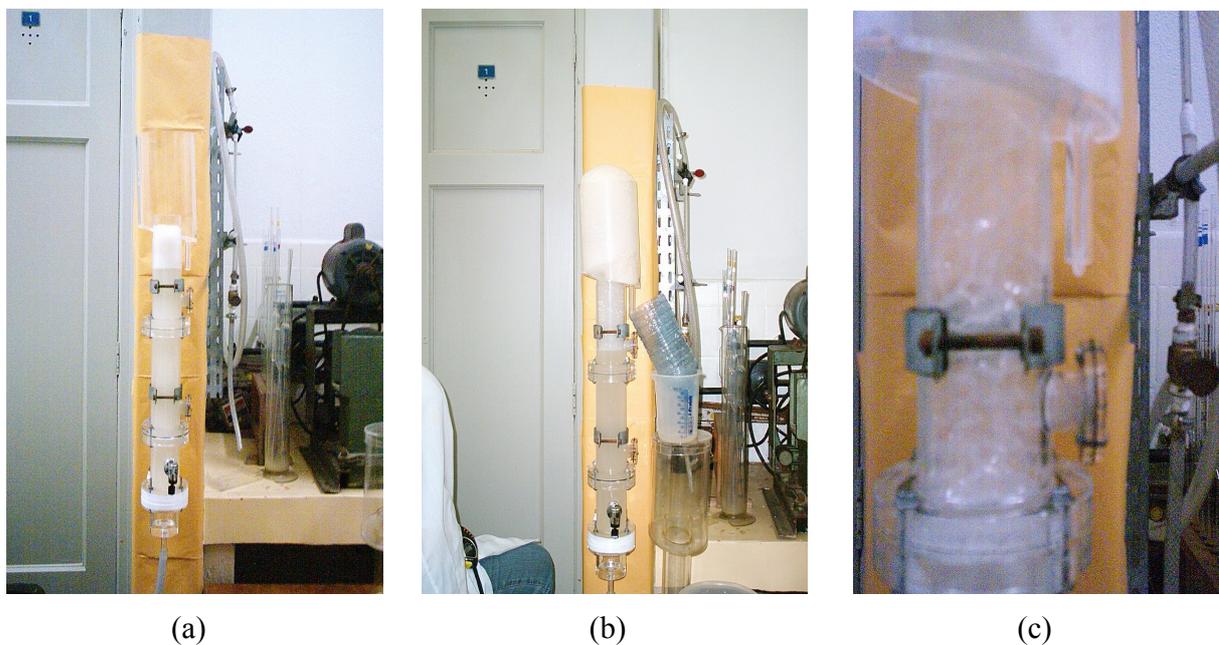


Figura 3.1 Coluna de bioflotação. a) No início, com formação da espuma. b) A espuma carregando o material que aderiu às bolhas de ar. c) A formação da espuma, numa visão mais próxima.

As dimensões da coluna são: diâmetro interno 57 cm; altura 95 cm; capacidade volumétrica 1,3 l. O procedimento se baseou na inserção de ar, advindo de um motocompressor da Schulz, pela parte inferior da coluna (a vazão foi controlada por uma válvula e um rotâmetro previamente calibrado). A produção de bolhas foi feita por uma placa de vidro sintética e porosa. A solução

foi despejada pela parte superior até preencher o volume total. O pH nos ensaios foi mantido em 7 devido às mesmas explicações no item 3.5.

A bioflotação constituiu-se de um ensaio:

- **Vazão de ar** – variou-se a vazão de ar advindo do compressor. Tal regulagem foi feita utilizando-se uma válvula e um rotâmetro, previamente calibrado. A [tabela 3.4](#) exhibe os parâmetros envolvidos no ensaio:

Tabela 3.4 Condições para avaliar a vazão de ar	
Parâmetro	Cd²⁺
Concentração metálica (ppm)	15
Concentração biomassa (g/l)	2
Vol. Solução metal (l)	1,3
Vazão (cm ³ /s)	3, 5 e 8
Temperatura (°C)	25
pH	7,0

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos citados acima já foram conduzidos, porém estou aguardando alguns resultados de análise. Assim, a discussão de todos os resultados se vê impossibilitada neste momento.

Primeiramente, serão discutidos os ensaios de biossorção em batelada.

- **Influência do pH** – Os resultados da influência do pH na biossorção dos metais estão expressos nos [gráficos 3.1](#) e [3.2](#), abaixo:

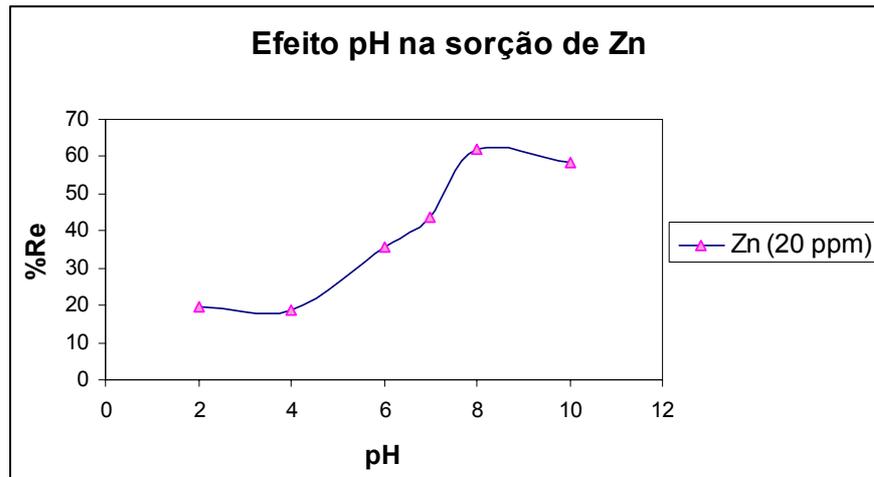


Gráfico 3.1 Efeito do pH na biossorção de zinco

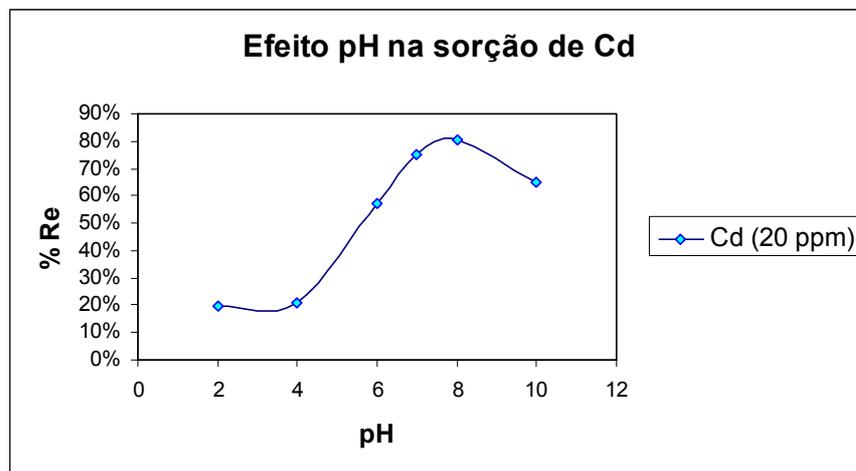


Gráfico 3.2 Efeito do pH na biossorção de cádmio

Percebe-se um valor máximo de biossorção dos metais num pH próximo a 8 e que houve preferência, por parte da biomassa, pelo Cd em detrimento do Zn, visto que a percentagem de remoção de Cd, no pH ótimo, foi maior do que a de zinco, no mesmo valor de pH.

- **Tempo de contato para atingir o equilíbrio** – os resultados estão exibidos nos [gráficos 3.3](#) e [3.4](#) abaixo:

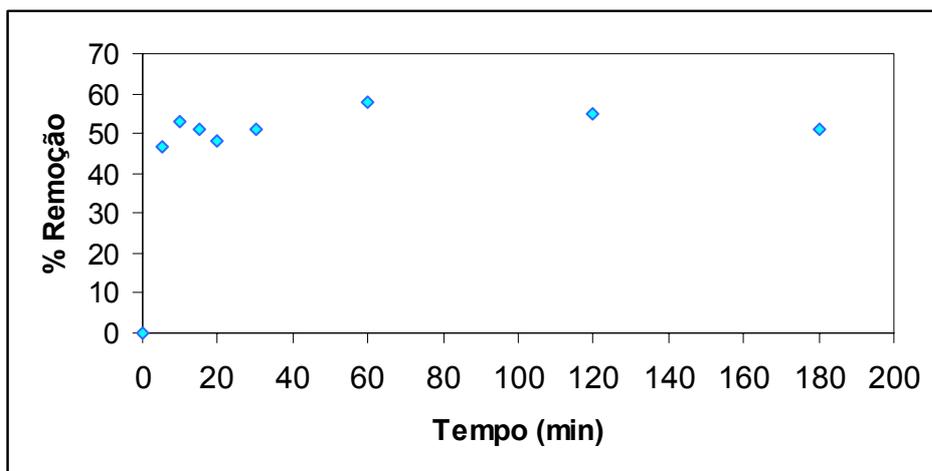


Gráfico 3.3 Cinética de biossorção de Cd nas condições: concentração inicial de Cd 15 ppm, concentração da biomassa 2 g/l, pH igual a 7,0, velocidade de agitação de 175 rpm e temperatura 26°C

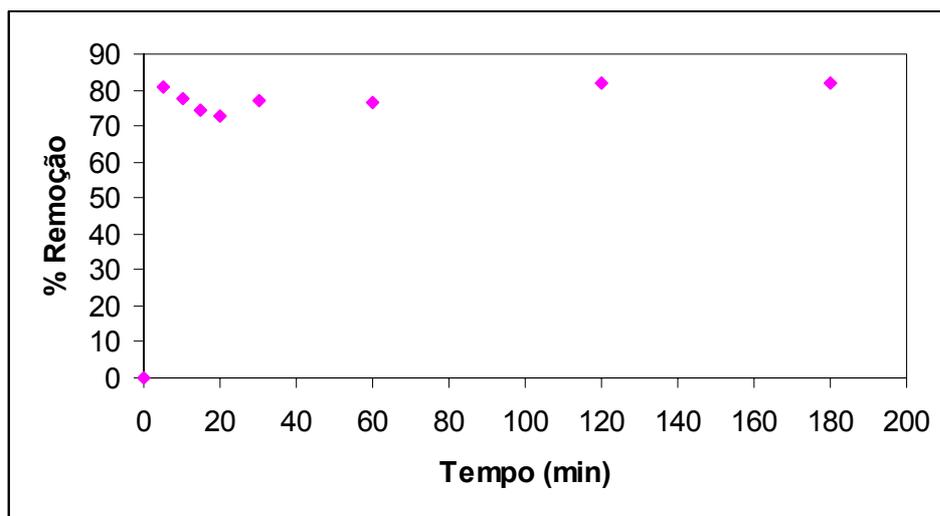


Gráfico 3.4 Cinética de biossorção de Zn nas condições: concentração inicial de Zn 5 ppm, concentração da biomassa 2 g/l, pH igual a 7,0, velocidade de agitação de 175 rpm e temperatura 26°C

Concluiu-se que o equilíbrio é atingido nos primeiros 15 minutos nos dois casos, já que a as porcentagens de remoção não variaram consideravelmente após este tempo.

- **Isotermas de captação** – a partir dos resultados obtidos na espectrofotometria de absorção de chama, pôde-se calcular o parâmetro q , bastante utilizado pelos pesquisadores, o qual indica a captação de metal pela biomassa, ou seja, mg de metal por g de biomassa:

$$q = \frac{V \times (C_i - C_f)}{M}$$

Onde, V é o volume da solução contendo o metal (l), C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais de metal, respectivamente (mg/l) e M é a massa de biomassa (g).

Ao montar um gráfico de q versus a concentração de metal no equilíbrio, obtém-se uma curva que pode se aproximar a uma das isotermas de captação discutidas da seção 2.3.2. A curva que mais se aproximar poderá ser considerada a que define quantitativamente a biossorção.

Os resultados estão expressos nos [gráficos 3.5 e 3.6](#) e na [tabela 3.5](#) abaixo:

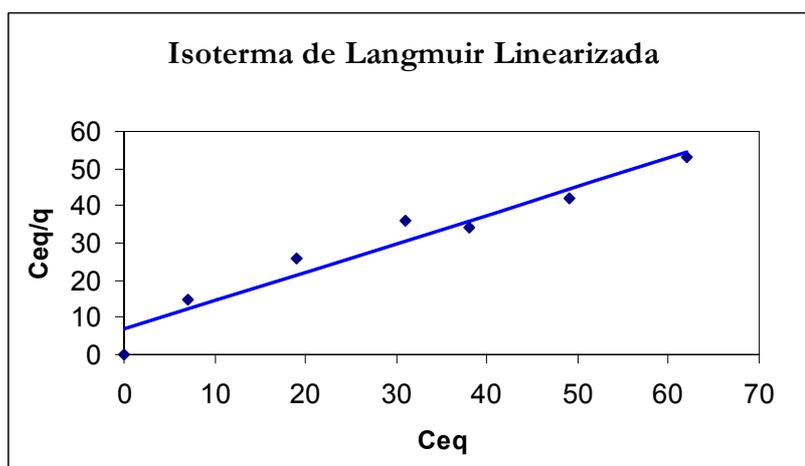


Gráfico 3.5 Isoterma de Langmuir na forma linearizada

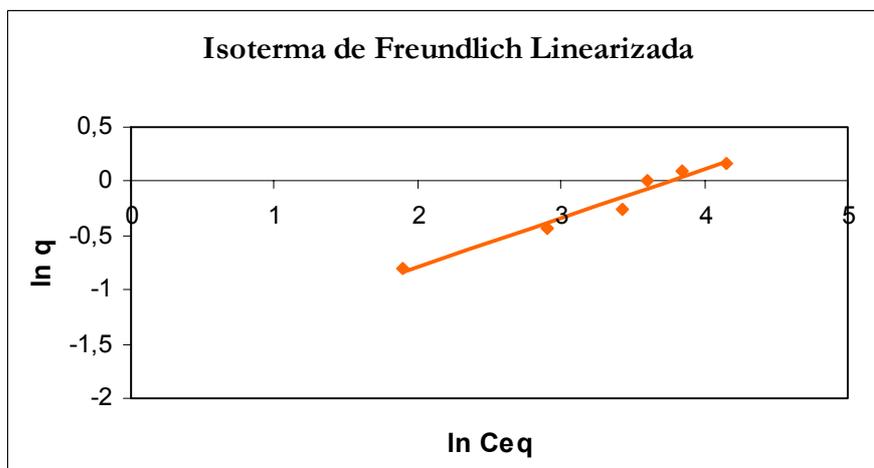


Gráfico 3.6 Isoterma de Freundlich na forma linearizada

Tabela 3.5 Parâmetros calculados das isotermas

Metal	Langmuir			Freundlich		
	Q_m ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	K ($L\ g^{-1}$)	$n(-)$	R^2
Cd	1,555	0,089	0,9339	0,167	2,099	0,9849
Zn	1,352	0,095	0,9237	0,124	1,716	0,9402

Agora, serão discutidos os resultados referentes aos ensaios de bioflotação.

- **Vazão de ar** – objetivou-se conhecer a maior percentagem de remoção de metal variando-se o fluxo de ar que era diretamente proporcional à formação de bolhas na solução, ou seja, aumentando-se o fluxo de ar, aumentava-se a área interfacial de bolhas de ar. Porém, com um alto fluxo notou-se um arraste considerável de ar e as bolhas começavam a se unir, diminuindo assim a sua área interfacial. Os resultados estão disponíveis no [gráfico 3.7](#):

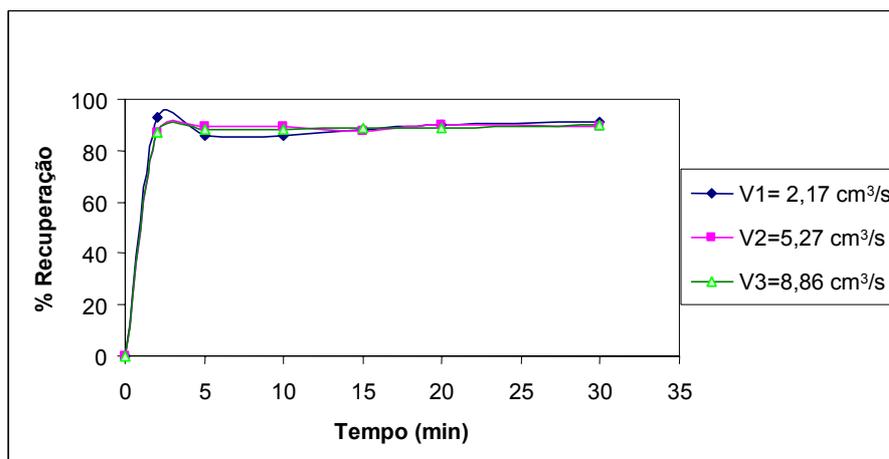


Gráfico 3.7 Influência da vazão de ar na bioflotação

Pode-se concluir que variação da vazão de ar não teve considerável influência na porcentagem de remoção da biomassa carregada de metal.

As principais partes da coluna de bioflotação estão expostas na [figura 3.2](#). Durante a prática da bioflotação, notaram-se alguns inconvenientes da coluna projetada. A [figura 3.1 \(c\)](#) mostra o tubo vertical pelo qual se obtinha a solução após a biossorção e bioflotação. Para encaixar uma mangueira neste tubo e recolher a solução final, nenhum aparato deverá estar localizado nas proximidades do tubo e assim atrapalhando o encaixe da mangueira. Outro inconveniente encontrado foi a ausência do rebaixo para o anel de vedação nas duas faces dos discos que compunham as seções da coluna, provocando um pequeno vazamento ([figura 3.3](#)).



Figura 3.2 Principais partes da coluna de bioflotação



Figura 3.3 Disco contendo a placa de vidro porosa usada para produzir as bolhas de ar

O trabalho com o microrganismo foi uma novidade para mim. Pude aprender os cuidados de manipulação do mesmo, assim como o uso da autoclave sempre que necessário para esterilização do meio de cultura.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou o estudo da capacidade de biossorção da eubactéria *Rhodococcus opacus* dos cátions Cd^{2+} e Zn^{2+} , em soluções separadas, seguida da bioflotação da

biomassa carregada de metal. Os elementos cádmio e zinco são constituintes padrões em efluentes industriais e sua toxicidade ao meio ambiente é reconhecida nas legislações relacionadas à preservação do mesmo.

Os resultados observados evidenciam uma maior seletividade da biomassa por cádmio em relação ao zinco vide as maiores percentagens de remoção para o primeiro metal nos testes realizados.

6. CONTINUIDADE DO TRABALHO

No próximo trabalho, será realizada uma revisão da literatura enfocando os biorreagentes e seu uso para a remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] ALVAREZ, H. M.; SILVA, R. A.; CESARI, A. C.; ZAMIT, A. L.; PERESSUTTI, S. R.; REICHEL, R.; KELLER, U.; MALKUS, U.; RASCH, C.; MASKOW, T.; MAYER, F.; STEINBÜCHEL, A.. Physiological and morphological responses of the soil bacterium *Rhodococcus opacus* strain PD630 to water stress. **Federation of European Microbiological Societies**, v.50, n.2, p. 75-86, novembro 2004.
- [2] ARGENT, B. B.; EDYVEAN, R. G. J.; SPEARS, D. A.; THOMPSON, D.. Perspective of environmental pollution. **Materials Science and Technology**, v.20, n.4, p. 411-430, abril 2004.
- [3] BEERS, M. H.; BERKOW, R.. The Merck Manual of Diagnosis and Therapy. Seção Nutritional Disorders, capítulo Mineral Deficiency and Toxicity. Disponível em: <http://www.merck.com/mrkshared/mmanual/section1/chapter4/4e.jsp>. Acesso em: 09 de julho de 2005.
- [4] DOYLE, F. M.. Ion flotation – its potential for hydrometallurgical operations. **International Journal of Mineral Processing**, v.72, n.1-4, p. 387-399, setembro 2003.
- [5] HOSSEINI, T.R.; KOLAHDOOZAN, M.; TABATABAEI, Y.S.M.; OLIAZADEH, M.; NOAPARAST, M.; ESLAMI, A.; MANAFI, Z.; ALFANTAZI, A.. Bioflotation of Sarcheshmeh

copper ore using *Thiobacillus Ferrooxidans* bacteria. **Minerals Engineering**, v.18, n.3, p. 371-374, março 2005.

[6] INTERNATIONAL CADMIUM ASSOCIATION. A problem of the past, a solution for the future. Seção Introduction. Disponível em: <http://www.cadmium.org/>. Acesso em: 09 de julho de 2005.

[7] INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION. Zincworld. Seção Frequently Asked Questions about Zinc. Disponível em: http://www.zincworld.org/zwo_org/zwo00-index.htm. Acesso em: 09 de julho de 2005.

[8] KEFALA, M.I.; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.. Biosorption of cadmium ions by *Actinomycetes* and separation by flotation. **Environmental Pollution**, v.104, n.2, p. 283-293, 1999.

[9] KLATTE, S.; KROPPESTEDT, R. M.; RAINEY, F. A.. *Rhodococcus opacus* sp. nov., an unusual nutritionally versatile *Rhodococcus*-species. **Systematic and Applied Microbiology**, v.17, n.3, p. 355-360, novembro 1994.

[10] LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M.. **Tratamento de Minérios**. 4.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 867p.

[11] MARCZEWSKI, A. W.. A Practical Guide to Isotherms of Adsorption on Heterogeneous Surfaces, 2002. Seção Adsorption Glossary. Disponível em: <http://adsorption.org/ads/index.htm>. Acesso em: 11 de julho de 2005.

[12] MESQUITA, L. M. S.. Bioflotação de hematita e quartzo – um estudo de seletividade. Rio de Janeiro, 2000. 93p. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Estado do Rio de Janeiro.

[13] MESQUITA, L. M. S.; LINS, F. A. F.; TOREM, M. L.. Biobeneficiamento mineral: potencialidades dos microrganismos como reagentes de flotação. **Série Tecnologia Mineral – CETEM/MCT (Volume 81)**, 2002. 35p.

[14] PELCZAR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R.. **Microbiologia – Conceitos e Aplicações**. 2.ed. São Paulo: MAKRON *Books*, 1996. 524p.

[15] SILVA, M.. CONAMA, 17 de Março de 2005. Seção Legislação. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 10 de julho de 2005.

[16] WASE, J.; FORSTER, C.. **Biosorbents for metal ions**. Grã Bretanha: Taylor & Francis Ltd, 1997. 238p.

Segunda Etapa

SUMÁRIO

O Uso de Biorreagentes no Tratamento de Efluentes Líquidos Contendo Metais Pesados	32
Resumo	32
1. Introdução	32
2. Biorreagentes no Tratamento de Efluentes Líquidos – Seu Potencial de Implementação	33
3. Comentários Finais	35
Agradecimentos	35
Referências	35
Biorreagentes – Aplicações na Remoção de Metais Pesados Contidos em Efluentes Líquidos por Biossorção/Bioflotação	38
Resumo	38
Abstract	38
1. Introdução	39
2. Aspectos Fundamentais da Captação de Metais por Biorreagentes	40
3. Estudo de Casos	42
4. Considerações Finais	46
Agradecimentos	46
Referências Bibliográficas	46

O Uso de Biorreagentes no Tratamento de Efluentes Líquidos Contendo Metais Pesados

Bruno Abreu Calfa

Aluno de graduação em Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Bolsista de Iniciação Científica, CNPq.

E-mail: brunocalfa@qui.puc-rio.br

Maurício Leonardo Torem

Professor Associado, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rua Marquês de São Vicente, 225 Gávea Rio de Janeiro RJ 22.453-900

E-mail: torem@dcmu.puc-rio.br

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo para o uso de biorreagentes como alternativa para o tratamento convencional de efluentes líquidos contendo metais pesados. O estudo de biomassas capazes de remover metais pesados e radionuclídeos, em ambientes aquosos, tem crescido incessantemente ao longo dos últimos vinte anos. Os biorreagentes apresentam vantagens sobre certos materiais e/ou técnicas convencionais no que tange a eficiência e custos operacionais. Algas, bactérias, fungos, plantas, cascas e restos de materiais orgânicos, vivos ou mortos, têm mostrado eficiência na captura de metais em solução aquosa e, em muitos casos, sua obtenção, em princípio resulta num custo total menor. Alguns exemplos de trabalhos em escala de bancada e de sistemas comerciais são apresentados.

Palavras-chave: Biossorção, Bioflotação, Metais Pesados, Efluentes Líquidos

1. Introdução

A contaminação do meio ambiente por metais pesados, devido à atividade industrial, em geral, é uma das conseqüências do crescimento industrial vivido nos últimos anos. Por outro lado, a legislação ambiental que trata do descarte de efluentes líquidos em corpos d'água tem sido cada vez mais rigorosa em seus limites inferiores.

Tratando-se de efluentes líquidos, os materiais convencionais mais usados ou que se destacam são as resinas de troca iônica e carvões ativados. Contudo, novos materiais, tais como os biorreagentes, têm sido estudados e têm apresentado alta seletividade e relação custo-benefício vantajosa em comparação aos materiais convencionais. (Volesky, 1987)

Este trabalho tem o objetivo de fazer uma avaliação sobre o progresso no estudo da biorreagentes aplicado ao tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados. Exemplos de experiências em escala de bancada e piloto são discutidos.

2. Biorreagentes no Tratamento de Efluentes Líquidos – Seu Potencial de Implementação

Em geral, a primeira etapa do estudo de biorreagentes visando a citada aplicação ocorre em escala laboratorial, onde um dos principais parâmetros estudados é a captação máxima do metal pela biomassa, ou seja, a quantidade máxima de metal adsorvido no biorreagente. A Tabela I apresenta a captação máxima de alguns metais por vários biorreagentes (miligramas de metal por grama de biomassa). Outras variáveis e estudos de igual relevância são: o pH e a concentração inicial de biomassa na captação do metal; estudos cinéticos de captação de metal pela biomassa; obtenção de valores de potencial zeta da biomassa na presença e na ausência do metal estudado; obtenção de espectros de infravermelho da biomassa antes e depois da biossorção com o intuito de entender os mecanismos de sorção entre a espécie metálica e a parede celular da biomassa.

Tabela I Captação máxima de metais por vários biorreagentes

Biorreagente	Metal	Captação (mg/g)	Referência
<i>Bacillus laterosporus</i> (bactéria)	Cr(VI)	72,6	Zouboulis et al. (2004)
	Cd(II)	159,5	
<i>Streptomyces rimosus</i> (bactéria)	Ni(II)	32,6	Selatnia et al. (2004)
<i>Streptomyces coelicolor</i> (bactéria)	Cu(II)	42	Öztürk et al. (2004)
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (microalga)	Hg(II)	72,2	Arica et al. (2005)
	Cd(II)	42,6	
	Pb(II)	96,3	
<i>Gelidium</i> (alga)	Pb(II)	64	Boaventura et al. (2005)
<i>Ecklonia maxima</i> (alga)	Cd(II)	83,5	Aldrich e Feng (2004)

<i>Botrytis cinerea</i> (fungo)	Cd(II)	17,03	Akar e Tunali (2005)
	Cu(II)	9,23	
<i>Corollospora lacera</i> (fungo)	Pb(II)	250	Piórko et al. (2005)
<i>Lentinus sajor-caju</i> (fungo, imobilizado)	Cr(VI)	32,2	Arica e Bayramoğlu (2005)
<i>Spirodela intermedia</i> (macrófita)	Cd(II)	4,05	Cirelli et al. (2005)
	Ni(II)	3,52	
<i>Atriplex canescens</i> (flores da planta nativa)	Cr(III)	27	Peralta-Videa et al. (2005)
<i>Myriophyllum spicatum</i> (planta aquática)	Pb(II)	46,49	Forster et al. (2003)
<i>Oryza sativa</i> (arroz, casca)	Pb(II)	8,60	Zulkali et al. (2005)
Polpa de beterraba doce	Cu(II)	28,5	Aksu e İçoğlu (2005)
Espiga de milho oxidada	Cd(II)	55,2	Leyva-Ramos et al. (2005)

Wase et al. (1997) apresentam outros exemplos de captações máximas de metais por diversos biorreagentes, resinas de troca iônica e carvões ativados. Por exemplo, para a remoção de tório a biomassa *Penicillium chrysogenum* apresentou uma captação máxima do metal de 142-195 mg.g⁻¹, enquanto que a resina de troca iônica IRA-400 apresentou uma captação de 14 mg.g⁻¹ e o carvão ativado F-400, 61 mg.g⁻¹. Apesar do bom desempenho dos carvões ativados na adsorção de alguns metais, o uso destes adsorventes é caro, portanto não deve ser considerado como uma opção viável em muitas partes do mundo objetivando a remoção de metais em solução aquosa. Nos casos em que a adsorção de metais em carvões ativados mostrou ser baixa, o uso de complexantes orgânicos, tais como TRIEN (trietilenotetramina) e EDTA (Bhattacharyya e Cheng, 1987), foi necessário.

Há um grande número de estudos que apresentam pesquisas fundamentais para implementação dos biorreagentes no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados. Porém, o mesmo não se pode dizer em relação à quantidade de trabalhos que propõem fluxogramas industriais que utilizem os biorreagentes com este propósito.

O presente trabalho discutirá alguns sistemas comerciais e fornecerá uma fonte de consulta de patentes norte-americanas, a seguir.

O biossorvente AlgaSORBTM, desenvolvido pela Bio-recovery Systems Inc., constitui-se da alga *Chorella* imobilizada em matriz de sílica ou poliácridamida. Pode ser utilizado em sistemas em batelada ou em colunas e mostrou ser eficiente na remoção

de Ag, Cu, Cr, Hg, U e outros. O processo AMT-Bioclaim™, criado pela Advanced Mineral Technologies Inc., pode utilizar diferentes biomassas na forma granulada como agentes que removem metal. Estudos mostram que o uso da bactéria *Bacillus subtilis* como biorreagente proporciona 50% de economia em comparação a um processo de remoção de metais por precipitação de metais alcalinos e 28% de economia em comparação a um processo de mesmo objetivo baseado em troca iônica. As diferentes biomassas podem ser utilizadas em reatores de leito empacotado e fluidizado (Wase et al. (1997), Gadd et al. (1995)). Dvorak et al. (1992) realizaram testes em reatores em escala piloto no antigo US Bureau Mines. Bactérias redutoras de sulfato foram os biorreagentes, que se desenvolveram numa mistura em decomposição contendo cogumelo. O sistema aplicado resultou na diminuição da concentração de Al, Cd, Fe, Mn, Ni e Zn em até 95%. Exemplos de patentes norte-americanas de tratamento de efluentes líquidos com biorreagentes podem ser encontrados no endereço eletrônico <http://www.patentstorm.us/>, onde basta entrar com as palavras-chave “Biosorption”, “Wastewater Treatment Biomass” e similares na lacuna “Search Patents”.

3. Comentários Finais

A busca contínua pelo aperfeiçoamento do tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados/tóxicos mostra o grande potencial do uso de biorreagentes. Tais sorventes apresentam capacidade de remover quantidades significativas de metais e radionuclídeos de ambientes aquosos. A ubiquidade, o baixo custo de utilização e a eficiência dos biorreagentes são fatores importantes que explicam a dedicação de diversos pesquisadores ao redor do mundo a fim de explorar ao máximo esta biotecnologia.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPERJ, CAPES e do CNPq.

Referências

AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions. **Minerals Engineering**. v. 18, n. 11, p. 1099-1109, 2005.

- AKSU, Z., İŞOĞLU, İ. A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**. v. 40, n. 9, p. 3031-3044, 2005.
- ALDRICH, C., FENG, D. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. **Hydrometallurgy**. v. 73, n. 1-2, p. 1-10, 2004.
- ARICA, M. Y., BAYRAMUĞLU, G. Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju* preparation and kinetic characterization. **Colloids And Surfaces A – Physicochemical And Engineering Aspects**. v. 253, n. 1-3, p. 203-211, 2005.
- ARICA, M. Y., TÜZÜN, İ. et al. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal Of Environmental Management**. v. 77, n. 2, p. 85-92, 2005.
- BHATTACHARYYA, D., CHENG, C. Y. Activated Carbon Adsorption of Heavy Metal Chelates from Single and Multicomponent Systems. **Environmental Progress**. v. 6, n. 2, p. 110-118, 1987.
- BOAVENTURA, R. A. R. et al. Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Process Biochemistry**. v. 40, n. 10, p. 3267-3275, 2005.
- CIRELLI, A. F., MIRETZKY, P., SARALEGUI, A. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. **Chemosphere**. v. 62, p. 247-254, 2005.
- DVORAK, D. H., HEDIN, R. S. et al. Treatment of Metal-Contaminated Water Using Bacterial Sulfate Reduction: Results from Pilot-Scale Reactors. **Biotechnology And Bioengineering**. V. 40, n. 5, p. 609-616, 1992.
- FORSTER, C. F. et al. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). **Process Biochemistry**. v. 39, n. 2, p. 179-183, 2003.
- GADD, G. M., WHITE, C., WILKINSON, S.C. The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 35, n. 1-3, p. 17-40, 1995.
- LEYVA-RAMOS, R. et al. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. **Separation And Purification Technology**. v. 45, n. 1, p. 41-49, 2005.
- ÖZTÜRK, A., ARTAN, T., AYAR, A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). **Colloids And Surfaces B – Biointerfaces**. v. 34, n. 2, p. 105-111, 2004.

- PERALTA-VIDEA, J. R. et al. Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP–OES. **Microchemical Journal**. v. 81, n. 1, p. 122-132, 2005.
- PIÓRKO, A. et al. Lead and cadmium uptake in the marine fungi *Corollospora lacera* and *Monodictys pelagica*. **FEMS Microbiology Ecology**. v. 53, n. 3, p. 445-453, 2005.
- SELATNIA, A., MADANI, A. et al. Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Minerals Engineering**. v. 17, n. 7-8, p. 903-911, 2004.
- VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. **Trends in Biotechnology**. v. 5, n. 4, p. 96-101, 1987.
- WASE, J., FORSTER, C. et al. **Biosorbents for metal ions**. Grã Bretanha: Taylor & Francis Ltda, 1997. 238p.
- ZOUBOULIS, A. I., LOUKIDOU, M. X., MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**. v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004.
- ZULKALI, M. M. D. et al. *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 1, p. 21-25, 2005.

Biorreagentes – Aplicações na Remoção de Metais Pesados Contidos em Efluentes Líquidos por Biossorção/Bioflotação

Bruno Abreu Calfa

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química
Departamento de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
E-mail: brunocalfa@qui.puc-rio.br

Maurício Leonardo Torem

Professor Associado
Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
E-mail: torem@dcm.puc-rio.br

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de apresentar uma análise dos principais aspectos sobre o uso de biomassas como biorreagentes na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos. As vantagens de se utilizar biossorbentes ao invés de sorbentes convencionais estão notadamente na relação custo-benefício inerente a esta tecnologia contemporânea. Algas, bactérias, fungos e materiais biológicos em geral (casca de coco, madeira, turfa etc.) têm revelado avidéz na captura de íons metálicos em ambientes aquosos, sendo que sua ubiquidade diminui o custo total de sistemas de tratamento. Exemplos de pesquisas e patentes são discutidos, demonstrando o sucesso dessa tecnologia emergente.

Palavras-chave: Biorreagentes, biossorção, bioflotação, efluentes líquidos, biomassa, metais pesados, radionuclídeos

Abstract

The objective of this work is to present a careful review concerning the use of biomasses as bioreagents in the removal of heavy metals in the liquid effluents treatment. The advantages of using these biosorbents instead of conventional sorbents lie on the cost benefit relations inherent in this recent technology. Algae, bacteria, fungi and biological materials (coconuts shells, wood, peat etc.) have shown avidity of metal ions uptaking in aqueous environments and which their ubiquity decreases the treatment systems overall cost. Research and patents examples are discussed, showing the success of this emergent technology.

Keywords: Bioreagents, biosorption, liquid effluents, biomass, heavy metals, radionuclides, patents.

1. Introdução

Através dos anos, os avanços na tecnologia têm permitido que as áreas de pesquisa e da indústria entendam cada vez mais os fenômenos físicos e químicos. Este melhor entendimento pode ser utilizado para otimizar técnicas, processos e equipamentos. Ao se realizar progressos, inevitáveis danos ambientais são criados ou intensificados, em particular, os efluentes líquidos contendo metais pesados/tóxicos. Portanto, tornou-se extremamente importante, nos anos recentes, a pesquisa de métodos para diminuir os níveis de poluição/contaminação causados pela presença de, principalmente, metais pesados e radionuclídeos em efluentes líquidos, atendendo a legislação ambiental vigente.

Alguns dos processos adotados para o tratamento de efluentes contaminados por metais são: precipitação; oxidação/redução; separação sólido/líquido, tais como sedimentação ou flotação; tecnologia de membrana, troca iônica e adsorção. O tratamento pode ser operado tanto em batelada ou em processo contínuo. A seleção do processo de tratamento do efluente líquido em questão dependerá dos metais e sua respectiva físico-química em soluções aquosas (Wase et al., 1997).

Por biorreagentes, entendem-se biomassas vegetais (plantas), microrganismos, cascas e restos de material biológico em geral, de preferência não patogênicos a fim de evitar a transmissão de doenças no seu manuseio. Estes biorreagentes podem ser empregados vivos ou mortos. Define-se biossorção como a remoção de espécies, compostos ou particulados metálicos em solução por biomassa sem atuação do seu metabolismo. Caso a remoção depender do metabolismo, denomina-se bioacumulação, que somente ocorre se o biorreagente estiver vivo. O uso de biorreagentes mortos torna-se uma vantagem, já que eles não sofrem limitações devido à toxicidade do meio e não requerem renovação do meio de cultura (Kiran et al., 2005).

Este trabalho tem como objetivo revisar criteriosamente o estudo de biorreagentes capazes de remover íons de metais pesados e radionuclídeos de soluções aquosas e também destacar sistemas comerciais que produzem e utilizam biomassa para o tratamento de efluentes líquidos.

2. Aspectos Fundamentais da Captação de Metais por Biorreagentes

Grande parte do estudo científico voltado para o estudo da sorção de metais por biorreagentes tem buscado entender mais claramente os mecanismos responsáveis pela captação. Esta busca é necessária, pois tem o intuito de explorar o potencial dos biorreagentes como sorventes de diversos tipos de metais. Em geral, as variáveis mais representativas são: pH, obtenção de isotermas de captação, estudos cinéticos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), medições do potencial zeta e obtenção de espectros de infravermelho (IV).

O estudo da influência do pH do meio na remoção de metais tem o objetivo de determinar a faixa de pH na qual ocorreu maior remoção. Paralelamente, realizam-se medições do potencial zeta da biomassa em solução aquosa. Ambos os ensaios podem fornecer dados sobre a carga geral da parede celular do biorreagente, em solução aquosa, em diferentes valores de pH. A composição da camada externa da biomassa, onde ocorrerá a biossorção, varia dentre os diversos biorreagentes estudados. Tsezos et al. (1996) destacam três classes de biopolímeros microbianos que servem de sítios para captação de metais: proteínas, ácidos nucléicos e polissacarídeos. Tais componentes possuem, em sua estrutura, as espécies químicas amina, carboxila, hidroxila, fosfato, sulfato e outros que podem se ligar aos íons metálicos.

A obtenção de isotermas de captação é útil para se modelar a biossorção, ou seja, determinar como a capacidade de biossorção do biorreagente varia de acordo com a concentração de metal no equilíbrio (Zouboulis et al., 1999). Os modelos de isotermas de captação mais utilizados são o de Langmuir e o de Freundlich (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 Modelos de Isotermas de Captação

Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich
$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K C_e^{1/n}$
<p>Linearização:</p>	<p>Linearização:</p>
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$
<p>q_e - captura de metal no equilíbrio (mg.g⁻¹) C_e - concentração da espécie metálica em</p>	<p>q_e - captura de metal no equilíbrio (mg.g⁻¹)</p>

solução no equilíbrio (mg.l ⁻¹)	C_e - concentração da espécie metálica em solução no equilíbrio (mg.l ⁻¹)
Q_m - constante: captação máxima de metal pela biomassa (mg.g ⁻¹)	K - constante: capacidade do adsorvente (-)
K_L - constante: afinidade entre o biossorvente e o metal (g.mg ⁻¹)	$1/n$ - intensidade da adsorção (-)

As análises da cinética da biossorção informam as expressões da taxa de variação de captação de metal pela biomassa no tempo. Os dados cinéticos auxiliam na identificação do mecanismo da biossorção e são indispensáveis para o projeto de reatores de uma planta de tratamento. Os modelos cinéticos mais usados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (Tabela 2.2) (Ho e McKay, 1998).

Tabela 2.2 Modelos Cinéticos

Modelo de Pseudo-primeira Ordem	Modelo de Pseudo-segunda Ordem
$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t)$ <p>Solução e Linearização:</p> $\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t$ <p>k_1 - constante de velocidade (min⁻¹) q_1 - quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg.g⁻¹) q_t - quantidade de metal sorvido no tempo t (mg.g⁻¹)</p>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2$ <p>Solução e Linearização:</p> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t$ <p>k_2 - constante de velocidade (g.mg⁻¹.min⁻¹) q_2 - quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg.g⁻¹) q_t - quantidade de metal sorvido no tempo t (mg.g⁻¹)</p>

O uso do MEV e do MET auxilia para a elucidação dos mecanismos envolvidos na biossorção, bem como as características químicas e elementares do biorreagente. Os espectros de IV fornecem dados sobre a natureza da interação célula-metal na biossorção (Akar e Tunali, 2005).

Gadd et al. (1995) analisaram exaustivamente os possíveis mecanismos da remoção de metais, metalóides e radionuclídeos por biorreagentes. Para biomassas mortas e seus derivados, alguns mecanismos apontados foram adsorção, troca iônica e seqüestro do sorbato em questão, ao passo que para biomassas vivas, outros mecanismos, dessa vez dependentes do metabolismo, são possíveis, tais como

precipitação como sulfetos, complexação por sideróforos e outros metabólitos, seqüestro por proteínas e por peptídeos ligantes de metais e outros.

3. Estudo de Casos

Muitos trabalhos revelam, essencialmente, experimentos realizados em batelada, em escala laboratorial, para avaliar o potencial da biomassa na biossorção de metais. Porém, tem aumentado o número de pesquisas que indicam a aplicação dos biorreagentes em sistemas de separação sólido/líquido como flotação e também em colunas de leito fluidizado, empacotado ou fixo. Essa transição da escala de bancada para a industrial é importante e pode ser verificada em algumas patentes de sistemas de biossorção já existentes.

Velan et al. (2005) utilizaram a alga marinha *Ulva reticulata* para estudar sua biossorção de cobre, cobalto e níquel numa coluna de leito empacotado de fluxo ascendente. Os resultados mostraram que, na altura do leito de 25 cm, a capacidade de captura do metal foi de $56,3 \pm 0,24$, $46,1 \pm 0,07$ e $46,5 \pm 0,08$ mg.g⁻¹ de cobre, cobalto e níquel, respectivamente. A fim de reusar o biossorvente, estudos de regeneração da alga foram realizados utilizando-se CaCl₂ e três ciclos de sorção-dessorção. A Figura 3.1 mostra a curva de ruptura para a biossorção de cobre. O comportamento de um sistema composto por um sorvente e um poluente numa coluna é representado, graficamente, pela curva de ruptura e esta análise é fundamental para o projeto de uma coluna de biossorção.

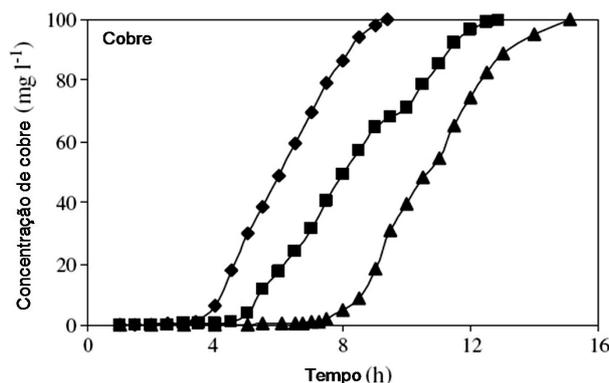


Figura 3.1 Curva de ruptura para biossorção de cobre por *U. reticulata* em diferentes alturas de leito: (◆) 15 cm, (■) 20 cm e (▲) 25 cm. Taxa de fluxo 5 ml.min⁻¹, concentração inicial de cobre de 100 mg.l⁻¹ e pH da solução de cobre de entrada 5,5.

Já a alga marrom *Sargassum sp.*, estudada por Silva et al. (2003), foi submetida a testes de sorção em batelada de íons Cr³⁺ e Cu²⁺ em pH fixo igual a 3,5. Isotermas de

Langmuir (capacidade máxima de captação de 1,30 e 11,08 mmol.g^{-1} para cromo e cobre, respectivamente) e de Freundlich (capacidade do biossorvente de 1,11 e 0,86 mmol.g^{-1} para cromo e cobre, respectivamente) foram obtidas. Os autores também testaram a cinética da biossorção para os dois metais, concomitantemente, em diferentes concentrações iniciais (C_0) (Figura 3.2), verificando que o equilíbrio demorou 48h para ser atingido.

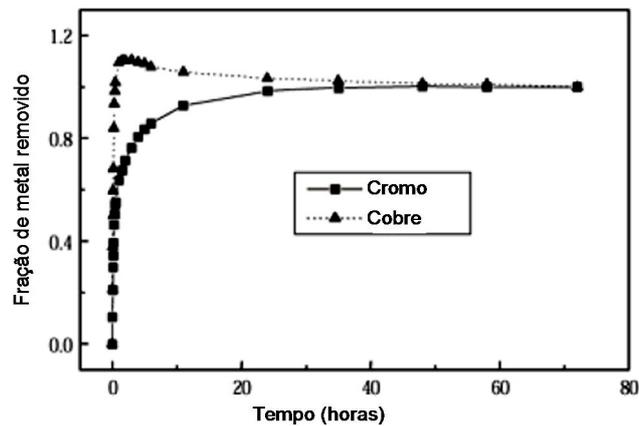


Figura 3.2 Cinética da biossorção de cromo e cobre por *Sargassum sp.* (C_0 Cr(III) = 1,10 mmol/l e C_0 Cu(II) = 0,93 mmol/l) (Silva et al., 2003)

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi estudada por Lin et al. (2005) na biossorção de íons Au^{3+} . Os autores verificaram que a captação máxima de metal pela biomassa alcançou 53 mg.g^{-1} de metal quando 2 g.l^{-1} da biomassa foram misturados com 1 mM de Au^{3+} por 1 hora a 30°C e pH igual a 3,0. O objetivo central do trabalho foi estudar a biossorção através de métodos espectroscópicos, tais como espectroscopia de IV, difração de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. A Figura 3.3 exibe o resultado da espectroscopia de IV. Os autores concluíram que as bandas de absorção representaram a presença de grupos amino e carboxílicos, típicos de sacarídeos e peptídeos, que revestem a parede celular da levedura.

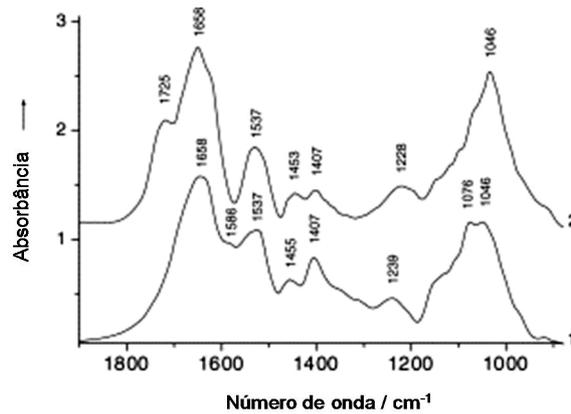


Figura 3.3 Espectro de IV de (1) *S. cerevisiae* na ausência e (2) na presença de Au^{3+} por 48h (Lin et al. (2005))

Uma técnica que tem despertado o interesse de vários cientistas no campo da biossorção é a flotação, que combinada com a biossorção recebe o nome de bioflotação. Alguns microrganismos possuem alto grau de hidrofobicidade devido à composição de sua parede celular, tornando desnecessária a adição de um surfatante no sistema de flotação. Alguns tipos de flotação, tais como flotação por ar disperso e por ar dissolvido, têm sido empregados nos estudos. Zouboulis et al. (1999) estudaram a biossorção em batelada de íons cádmio por duas linhagens de actinomicetos (AK61 e JL322) seguida pela flotação por ar disperso das bactérias carregadas do metal numa coluna. O surfatante catiônico utilizado foi brometo de cetil-trietil-amônio (CTMA-Br), a fim de aumentar a hidrofobicidade do biorreagente. Na bioflotação, dentre outros parâmetros, avaliou-se a influência do tempo de flotação das biomassas em contato com o metal (Figura 3.4) e foi concluído que a bioflotação resultou num processo bastante rápido, atingindo quase 100% de remoção das biomassas carregadas de metal em 1 minuto.

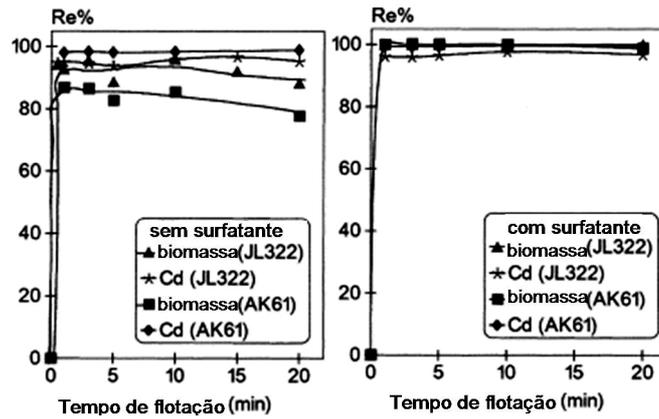


Figura 3.4 Influência do tempo de flotação das biomassas carregadas de metal sem e com o surfatante CTMA-Br (Zouboulis et al. (1999))

Sar et al. (2004) pesquisaram a biossorção de radionuclídeos (U e Th) por uma linhagem da bactéria *Pseudomonas*. Dentre outros parâmetros estudados, avaliou-se a influência do pH na biossorção dos radionuclídeos pela biomassa liofilizada. O resultado está exibido na Figura 3.5. Concluiu-se que condições extremamente ácidas desfavoreceram a biossorção e, à medida que os valores de pH fossem aumentando, a biossorção das duas espécies também aumentou, porém estabilizou após atingir condições próximas da neutralidade.

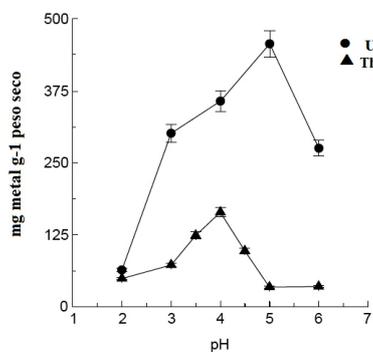


Figura 3.5 Efeito do pH na biossorção de U e Th (Sar et al., (2004))

Além de pesquisas em escala de bancada, há evidências de sistemas comerciais de biossorção que estão disponíveis. Wase et al. (1997) citam alguns sistemas baseados em algas. A companhia Bio-recovery Systems Inc. produz o biossorvente AlgaSORBTM, que é baseado em *Chlorella* imobilizada em géis de sílica ou poliacrilamida. Este biorreagente é capaz de remover concentrações de metal de 100 mg.l⁻¹ até abaixo de 1 mg.l⁻¹ e pode ser utilizado em mais de 100 ciclos de sorção/dessorção. Outro exemplo

de biossorvente desenvolvido para sistemas industriais é chamado de Bio-fix, criado no antigo U.S. Bureau of Mines. Trata-se de um biossorvente granulado composto por uma variedade de biomassas, incluindo algas imobilizadas em esferas de polipropileno. Este biorreagente pode ser empregado na remoção de metais alcalino-terrosos e tem sido usado no tratamento de drenagem ácida de minas. Os autores também destacam o processo AMT-BioclaimTM desenvolvido pela Advanced Mineral Technologies Inc., o qual utiliza a bactéria *Bacillus subtilis* como subproduto de um processo de fermentação. Este biossorvente mostrou ser eficiente na remoção de Ag, Cd, Cu, Pb e Zn. Outros exemplos de sistemas comerciais de biossorção podem ser encontrados na mesma referência e no website <http://www.patentstorm.us/>, que mostra patentes norte-americanas. Basta inserir palavras-chave, tais como “Biosorption”, “Bioflotation”, “Wastewater Treatment Biomass” e outras do mesmo gênero na lacuna “Search Patents”.

4. Considerações Finais

Este trabalho abordou alguns exemplos do uso de biorreagentes na remoção de metais de efluentes líquidos, tanto em escala de bancada como em sistemas comerciais. A importância dessa nova tecnologia é evidente devido ao baixo custo de sistemas à base de biomassas e à alta eficiência dos biorreagentes para capturarem metais em baixas concentrações de soluções aquosas.

Apesar do grande avanço realizado para uma melhor compreensão dos mecanismos da captação de metais por biomassas, ainda existem muitas investigações a serem feitas à cerca da biossorção dos biorreagentes, tanto no nível molecular (mecanismo) quanto na sua implementação em plantas industriais a fim de tratar efluentes líquidos diretamente.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo seu apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions. **Minerals Engineering**. v. 18, n. 11, p. 1099-1109, 2005.

- AXTELL, N. R., STERNBERG, S. P. K., CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. **Bioresource Technology**. v. 89, n. 1, p. 41-48, 2003.
- CIRELLI, A. F., MIRETZKY, P., SARALEGUI, A. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. **Chemosphere**. v. 62, p. 247-254, 2005.
- FORSTER, C. F., KESKINKAN, O. et al. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). **Bioresource Technology**. v. 92, n. 2, p. 197-200, 2004.
- GADD, G. M., WHITE, C., WILKINSON, S.C. The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 35, n. 1-3, p. 17-40, 1995.
- GUIBAL, E., ROULPH, C., LECLOIREC, P. Infrared Spectroscopic Study of Uranyl Biosorption by Fungal Biomass and Materials of Biological Origin. **Environmental Science & Technology**. v. 29, n. 10, p. 2496-2503, 1995.
- HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v. 34, n. 5, p. 451-465., 1999.
- KIRAN, I., AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*. **Process Biochemistry**. v. 40, n. 11, p. 3550-3558, 2005.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends In Biotechnology**. v. 16, n. 7, p. 291-300, 1998.
- LIN, Z., WU, J., XUE, R., YANG, Y. **Spectrochimica Acta Part A - Molecular And Biomolecular Spectroscopy**. v. 61, n. 4, p. 761-765, 2005.
- LOVLEY, D. R., COATES, J.D. Bioremediation of metal contamination. **Current Opinion In Biotechnology**. v. 8, n. 3, p. 285-289, 1997.
- MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I. et al. Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects**. v. 242, n. 1-3, p. 93-104, 2004.
- MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I., GRIGORIADOU, A. A. et al. Metal biosorption – flotation. Application to cadmium removal. **Applied Microbiology Biotechnology**. v. 45, p. 569-573 1996.
- MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I., HANCOCK, I. C. Biosorptive flotation in metal ions recovery. **Separation Science And Technology**. v. 29, n. 8, p. 1055-1071, 1994.

- MURALEEDHARAN, T. R., PHILIP, L., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C.
Application Studies of Biosorption for Monazite Processing Industry Effluents. **Bioresource Technology**. v. 49, n. 2, p. 179-186, 1994.
- OZDEMIR, G., CEYHAN, N., OZTURK, T. et al. Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18. **Chemical Engineering Journal**. v. 102, n. 3, p. 249-253, 2004.
- PAGNANELLI, F., PAPINI, M. P., TORO, L. et al. Biosorption of Metal Ions on *Arthrobacter* sp.: Biomass Characterization and Biosorption Modeling. **Environmental Science & Technology**. v. 34, n. 13, p. 2773-2778, 2000.
- PRISCIANDARO, M., VEGLIO, F., BEOLCHINI, F. Sorption of copper by olive mill residues. **Water Research**. v. 37, n. 20, p. 4895-4903, 2003.
- SAR, P., KAZY, S. K., D'SOUZA, S. F. Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 54, n. 2-3, p. 193-202, 2004.
- SCHNEEGURT, M. A., JAIN, J. C., MENICUCCI, J. A. et al. Biomass Byproducts for the Remediation of Wastewaters Contaminated with Toxic Metals. **Environmental Science & Technology**. v. 35, n. 18, p. 3786-3791, 2001.
- SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. G., FILHO, L. C., GUIRARDELLO, R. Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum* sp. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**. v. 20, n. 3, p. 213-227, 2003.
- SMITH, R. W., SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? **International Journal Of Mineral Processing**. v. 62, n. 1-4, p. 111-120, 2001.
- TSEZOS, M., REMOUDAKI, E., ANGELATOU, V. A Study of the Effects of Competing Ions on the Biosorption of Metals. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 38, n. 1, p. 19-29, 1996.
- TÜZÜN, I., BAYRAMOĞLU, G., YALÇIN, E. et al. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal of Environmental Management**. v. 77, n. 2, p. 85-92, 2005.
- VELAN, M., VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. **Chemosphere**. v. 60, n. 3, p. 419-426, 2005.
- VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. **FEMS Microbiology Reviews**. v. 14, n. 4, p. 291-302, 1994.

VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. **Trends in Biotechnology**. v. 5, n. 4, p. 96-101, 1987.

VOLESKY, B., FIGUEIRA, M. M., CIMINELLI, V. S. T. et al. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. **Water Research**. v. 34, n. 1, p. 196-204, 2000.

VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**. v. 3, p. 17-24, 2000.

WASE, J., FORSTER, C. et al. **Biosorbents for metal ions**. Grã Bretanha: Taylor & Francis Ltda, 1997. 238p.

ZHANG, L., ZHOU, D., GUO, S. L. Mechanisms of lead biosorption on cellulose chitin beads. **Water Research**. v. 39, n. 16, p. 3755-3762, 2005.

ZOUBOULIS, A. I., KEFALA, M. I., MATIS, K.A. Biosorption of cadmium ions by *Actinomyces* and separation by flotation. **Environmental Pollution**. v. 104, n. 2, p. 283-293, 1999.

ZOUBOULIS, A. I., LOUKIDOU, M. X., MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**. v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004.

Terceira Etapa

SUMÁRIO

Resumo	51
1. Introdução	52
2. Materiais e Métodos.....	54
2.1 Biossorvente.....	54
2.2 Soluções de Cr(III) e Análise Química.....	54
2.3 Experimentos de Biossorção.....	55
2.4 Experimentos de Bioflotação.....	57
3. Resultados e Discussão	57
3.1 Curva de Potencial Zeta.....	57
3.2 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Influência da Concentração de Bactéria	58
3.3 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Influência do pH.....	59
3.4 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Isotermas de Sorção.....	60
3.5 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Estudos Cinéticos	62
3.6 Bioflotação.....	65
4. Conclusão.....	66
Agradecimentos	66
Referências.....	67

Fundamentos da Remoção de Cr(III) de Efluentes Líquidos por uma Linhagem de Bactéria

Bruno Abreu Calfa^a, Maurício Leonardo Torem^b

^a Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225-Gávea, 22453-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

E-mail: brunocalfa@qui.puc-rio.br

^b Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225-Gávea, 22453-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

E-mail: torem@dcm.puc-rio.br

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a remoção de espécies de Cr(III) de efluentes líquidos por uma linhagem de bactéria hidrofóbica, *Rhodococcus opacus*. Foram realizadas medidas de potencial zeta e estudos de sorção e microflotação com o intuito de avaliar o potencial de aplicação industrial da linhagem. Observou-se que *R. opacus* apresentou um ponto isoelétrico em pH em torno de 3,2 e que o perfil da curva de potencial zeta versus pH sofreu um leve desvio após o contato com o sorbato. Os estudos de sorção mostraram que a remoção mais intensa de metal ocorreu em pH em torno de 5,0 e a isoterma que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich com constantes $K_F = 1,71 \text{ mg}^{0,14} \cdot \text{dm}^{2,58} \cdot \text{g}^{-1}$ e $1/n = 0,86$. Além disso, os dados cinéticos indicaram que a biossorção resultou em 49,1 % de remoção de metal após 200 minutos e o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos dados experimentais. Por último, três concentrações diferentes de *R. opacus* foram testadas num sistema de bioflotação. Com apenas um ciclo de operação, a maior concentração de biomassa ($1,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) removeu 96,3 % de metal após 20 minutos de flotação.

Palavras-chave: Biotecnologia; Biossorção; Bioflotação; Efluente líquido; Cromo.

1. INTRODUÇÃO

Atividades industriais geram uma quantidade considerável de resíduos que precisam ser tratados antes de serem descartados no ambiente via efluentes líquidos, sólidos ou gasosos. Efluentes líquidos de vários tipos de indústrias, tais como metalúrgica, galvanização, agroindústria e outros (Wang e Chen, 2006) são fontes de metais pesados os quais são prejudiciais à flora e à fauna do ambiente.

Devido às rígidas normas ambientais relacionadas aos limites de concentração de poluentes em efluentes líquidos, tecnologias convencionais têm sido melhoradas e também novas tecnologias têm sido testadas para baixar a concentração de metais pesados em meios aquosos. Biossorção pertence ao Segundo grupo de tecnologias e tem apresentado resultados formidáveis relacionados à remoção de metais pesados de soluções aquosas. Biossorção pode ser definida como a captura (remoção) de espécies metálicas ou metalóides, particulados ou compostos metálicos por material biológico. Ela é livre do metabolismo da biomassa e pode ocorrer com biomassas vivas ou mortas. Por outro lado, a captura de metal pode ser realizada através de atividade metabólica e, neste caso, é denominada bioacumulação (Wase, Forster *et al.*, 1997). A descoberta de biossorbentes que apresentam uma relação custo-benefício favorável, quando comparados aos sorbentes convencionais (carvões ativados e resinas de troca iônica), tem demonstrado ser uma realidade.

Há diversas técnicas que auxiliam o tratamento de efluentes líquidos, e uma delas é a flotação, caracterizada pela separação sólido-líquido ao se borbulhar um gás numa polpa contendo sólidos em suspensão que, por obterem certo grau de hidrofobicidade, se aderem as bolhas de gás, são carregadas para o topo do tanque e depois são retiradas do mesmo. Ultimamente, tem-se utilizado microrganismos na solução contendo metal para que ocorra atração (química e/ou física) entre os dois e, devido a hidrofobicidade do microrganismo, retira-se os dois do recipiente pela injeção de um gás no sistema. A este processo deu-se o nome de bioflotação, que tem sido estudado tanto para o tratamento de minérios quanto para a remoção de metais pesados de um fluente líquido.

Muitos autores têm dedicado seu trabalho na exploração dos mecanismos de captura de metais por vários tipos de biomassas, tais como fungos (Akar e Tunali, 2006; Park *et al.*, 2005; Matis *et al.*, 2003), bactérias (Selatnia *et al.*, 2004; Ramtek *et al.*, 2002), algas (Aksu e Dönmez, 2006; Pavasant e Apiratikul, 2006; Aldrich e Feng,

2004), e outras biomassas não-usuais e matérias residuais, tais como cascas de coco (Pino *et al.*, 2006), cascas de ovos (Chojnacka, 2005), cascas de arroz (Kumar e Bandyopadhyay, 2006), lama residual em pó (Kargi e Pamukoglu, 2006) e muitos outros. A maioria desses trabalhos foca apenas experimentos em batelada em escala de bancada. Isto deveria encorajar os autores a enfatizar suas buscas científicas com uma abordagem de engenharia, isto é, mais experimentos em escala piloto e industrial devem ser executados, a fim de se usar os dados dos experimentados em escala de bancada para projetar processos de tratamento de efluentes líquidos industriais.

Cromo(III) possui um papel importante em atividades químicas e metalúrgicas. Por outro lado, ele pode poluir efluentes líquidos e, portanto, acarretar diversos problemas ambientais. Apesar de que cromo(III) seja um elemento essencial à vida, ele pode ser tóxico em concentrações elevadas no ambiente. É bem reconhecido que o estado de valência mais estável do cromo em meio aquoso é o cátion trivalente e que em valores de pH entre 4 e 10, as espécies predominantes são CrOH^{2+} .aq, Cr(OH)_2^+ .aq e Cr(OH)_3 .aq. Se a concentração total de cromo(III) for maior do que 10^{-6} moles.L⁻¹, então espécies hidrolíticas polinucleares, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ e $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, podem ser observadas. Pode-se notar que espécies de cargas positivas predominam sobre uma ampla faixa de pH para Cr(III). Da Fig. 1, pode-se observar que cargas positivas de espécies de Cr(III) predominam sobre uma ampla faixa de valores de pH. Entretanto, a especiação química do Cr(VI) em soluções aquosas contém apenas espécies de cargas negativas, HCrO_4^- (pH entre 1 e 6) e CrO_4^{2-} (pH acima de 7). Também é sabido que Cr(VI) se reduz a Cr(III) quando a concentração de H^+ é aumentada e em soluções mais alcalinas (pH entre 7 e 10), precipitação de Cr(OH)_3 .aq se torna competitiva com complexação (Stasicka e Kotaś, 2000).

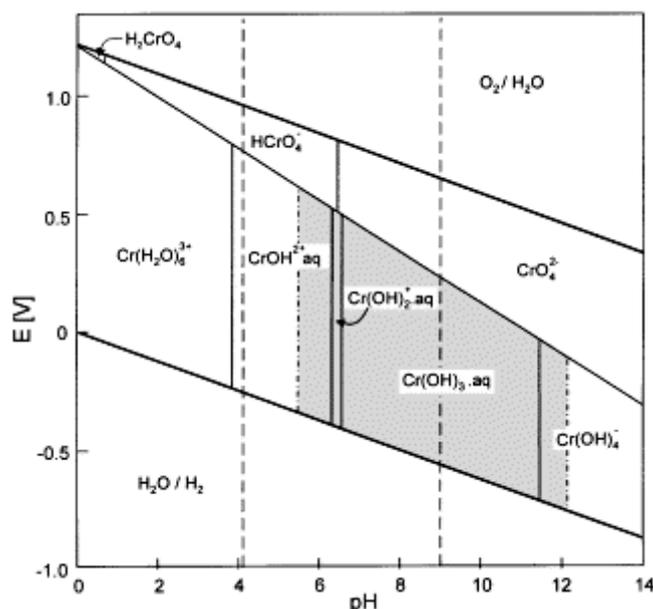


Fig. 1: Diagrama de predominância de espécies de cromo em soluções aquosas aeradas. A zona cinzenta mostra o domínio de estabilidade de $\text{Cr(OH)}_3.\text{aq}$ para 10^{-6} moles. dm^{-3} de Cr total. (Stasicka and Kotaś, 2000)

Além disso, percebe-se há carência de trabalhos na literatura sobre o uso de *R. opacus* como um biossorvente para aplicações bio-hidrometalúrgicas e processamento de minérios (Mesquita *et al.*, 2003).

Neste trabalho, a habilidade da espécie de bactéria *Rhodococcus opacus* em se ligar em metal pesado de um efluente líquido sintético foi investigada. Os parâmetros estudados foram: curva de potencial zeta contra o pH; concentração ótima de bactéria; concentração de metal; influência do pH e do tempo de contato na biossorção; bioflotação da bactéria carregada de metal utilizando um tubo de Hallimond modificado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Biossorvente

A bactéria *R. opacus* foi suprida por uma coleção de cultura chamada Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia ANDRÉ TOSELLO – São Paulo. Ela foi adquirida sobre a forma de *slants* (gelose inclinada) e foi mantida numa geladeira a 2,0°C. Esta espécie bacteriológica não é patogênica (Mesquita, 2000) e apresenta uma hidrofobicidade expressiva devido à composição de sua parede celular: ácido

palmítico, ácido pentadecanóico, ácidos micólicos e frações de peptideoglicano (Klatte *et al.*, 1994).

O meio de crescimento (líquido) foi composto de: extrato de levedura (3,0 g), extrato de malta (3,0 g), peptona bacteriológica (5,0 g) e glicose (10,0 g) para 1,0 dm³ de solução. O meio de manutenção (sólido) foi composto de: extrato de levedura (4,0 g), extrato de malta (10,0 g), glicose (4,0 g), CaCO₃ (2,0 g) e Agar (12,0 g) para 1,0 dm³ de solução (antes da solidificação). Estoques de biomassa bacteriana foram feitos e renovado periodicamente usando o meio de manutenção em placas de Petri, guardando-as numa geladeira a 2,0 °C. A solução de bactéria obtida a partir do seu crescimento por dois dias numa incubadora rotatória horizontal (CIENTEC CT-712) numa temperatura entorno de 28 °C e 160 rpm. Após o período de crescimento, a solução de bactéria foi centrifugada e lavada com água destilada por três vezes. Por ultimo, foi guarda numa solução de NaCl 0,01 mol.dm⁻³ na geladeira (Mesquita, 2000).

2.2 Soluções de Cr(III) e Análise Química

A fonte de Cr(III) foi devido à dissolução de sulfato básico de cromo(III), Cr₄(SO₄)₅(OH)₂, da VETEC, em água destilada. Uma solução estoque de 1.000 mg.dm⁻³ de Cr(III) foi preparada. A análise das soluções, para se determinar a concentração de cromo(III), foi realizada no espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer 1100B com chama ar-acetileno redutora.

2.3 Experimentos de Biossorção

Primeiramente, foi obtido a curva de potencial zeta da espécie bacteriana em concentração de 2,0 mg.dm⁻³ (Fig. 2) na presença e na ausência de espécies de Cr(III), utilizando o equipamento Zeta-Meter System 3.0. A temperatura em todos os experimentos em batelada foi mantida entorno de 28 °C. O tempo de contato em todos os experimentos foi de 24 h, com exceção dos estudos de cinética de sorção e de bioflotação.

O próximo passo foi a investigação dos parâmetros comumente estudados em experimentos de biossorção em batelada. A concentração ótima de bactéria foi determinada pelo estudo do efeito de diferentes concentrações de bactéria (0,5, 1,0 e 1,5 g.dm⁻³) na percentagem de remoção de metal (Fig. 3). A capacidade de sorção do

biossorvente, q (mg de metal sorvido por g de biossorvente), foi calculada como mostra a Eq. 1, a seguir:

$$q = \frac{V(C_i - C_{eq})}{M} \quad \text{Eq. 1}$$

onde V é o volume total de solução (dm^3), C_i e C_{eq} são as concentrações inicial e no equilíbrio de metal, respectivamente, ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) e M é a massa do biossorvente utilizado (g).

Após ter-se escolhida a concentração ótima de bactéria, a influência do pH (2,0, 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0) na capacidade de biossorção do *R. opacus* foi estudada e obtiveram-se os resultados mostrados na Fig. 4.

Duas isotermas de sorção foram estudadas, Langmuir (linearizada, Fig. 5) e Freundlich (linearizada, Fig. 6), com concentrações iniciais de Cr(III) de 10, 20, 30, 60 e 90 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. O modelo de Langmuir e sua forma linearizada estão expressos nas equações Eq. 2.a e Eq. 2.b, respectivamente.

$$q = \frac{Q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 2.a}$$

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad \text{Eq. 2.b}$$

onde Q_m é a máxima capacidade de sorção do biossorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L é uma constante relacionada à afinidade entre o biossorvente e o metal ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$). Este modelo é baseado numa adsorção em uma monocamada e cada sítio de adsorção tem a mesma energia dos sítios vizinhos.

O modelo de Freundlich e sua forma linearizada estão expressos nas Eq. 3.a and Eq. 3.b, respectivamente.

$$q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq. 3.a}$$

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad \text{Eq. 3.b}$$

onde K_F e $1/n$ são constantes relacionadas com a capacidade do biossorvente e a intensidade da biossorção, respectivamente, ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{dm}^{3/n} \cdot \text{g}^{-1}$ e sem unidade, respectivamente). Este modelo é de natureza empírica e é baseado numa adsorção em multicamadas.

Por último, informações cinéticas da biossorção foram obtidas ao deixar a solução de bactéria em contato com 10 mg. dm⁻³ da solução metálica por 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 100, 150 e 200 minutos. Dois modelos cinéticos foram investigados. A equação de taxa de pseudo-primeira ordem (Fig. 8) e sua forma linearizada estão expressas nas equações Eq. 4.a e Eq. 4.b, respectivamente. Utilizando-se este modelo, implica que o valor da captação de metal no equilíbrio, q_{eq} , é previamente conhecido o que nem sempre é verdade. A fim de computar o q_{eq} real, devem-se extrapolar os dados experimentais para $t \rightarrow \infty$ ou usar um método de tentativa-e-erro (Aksu, 2001).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q) \quad \text{Eq. 4.a}$$

$$\log(q_1 - q) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 4.b}$$

onde q_{eq} é a quantidade de metal sorvido por quantidade de biossorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹), k_1 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e t é o tempo de contato (min).

A equação de taxa de pseudo-segunda ordem (Fig. 9) e sua forma linearizada estão representadas nas equações Eq. 5.a e Eq. 5.b, respectivamente. Ambos os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são baseados na sorção de uma fase sólida (superfície bacteriana, neste caso), contudo, a grande diferença entre eles é que o ultimo prevê o comportamento sobre toda extensão de sorção.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q)^2 \quad \text{Eq. 5.a}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad \text{Eq. 5.b}$$

onde q_{eq} é a quantidade de metal sorvida por quantidade de biossorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹), k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹) e t é o tempo de contato (min).

Todos os testes em batelada foram feitos em duplicatas e apenas um ciclo de sorção foi realizado.

2.4 Experimentos de Bioflotação

Os experimentos de bioflotação foram realizados utilizando-se um tubo de Hallimond modificado. A bioflotação é baseada na hidrofobicidade da bactéria e, portanto, na sua habilidade de se aderir às bolhas de ar ascendentes no tubo e, assim, carregar os íons metálicos para fora da solução. O ar foi bombeado para dentro do tubo utilizando-se um compressor de ar cujo fluxo foi previamente calibrado.

As concentrações de bactéria testadas foram 0,5, 1,0 e 1,5 g.dm⁻³ e a vazão volumétrica utilizada foi 0,060 dm³.min⁻¹. Os tempos de contato foram 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 minutos. Apenas um ciclo de bioflotação foi estudado com o intuito de estudar a remoção metálica da solução. A concentração inicial de metal foi de 10 mg.dm⁻³, valores de pH foram mantidos em 5,2 e a temperatura em 28 °C. Nenhum surfatante foi adicionado devido à habilidade da bactéria de produzir espuma.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curva de Potencial Zeta

A curva de potencial zeta na Fig. 2 mostra informação útil para os experimentos subseqüentes. Pode-se notar que o PIE do *R. opacus* foi 3,2, que está de acordo com Mesquita (2000). Antes do PIE, a superfície bacteriana está carregada positivamente e depois do PIE ela está negativamente carregada, o que é favorável para a captura de espécies de Cr(III), considerando-se predominância de um mecanismo eletrostático. Após a biossorção, notou-se um pequeno desvio da curva de potencial zeta versus o pH, o que pode ser atribuído à ocupação de sítios ativos da bactéria pelas espécies de Cr(III), portanto diminuindo os valores absolutos de potencial zeta.

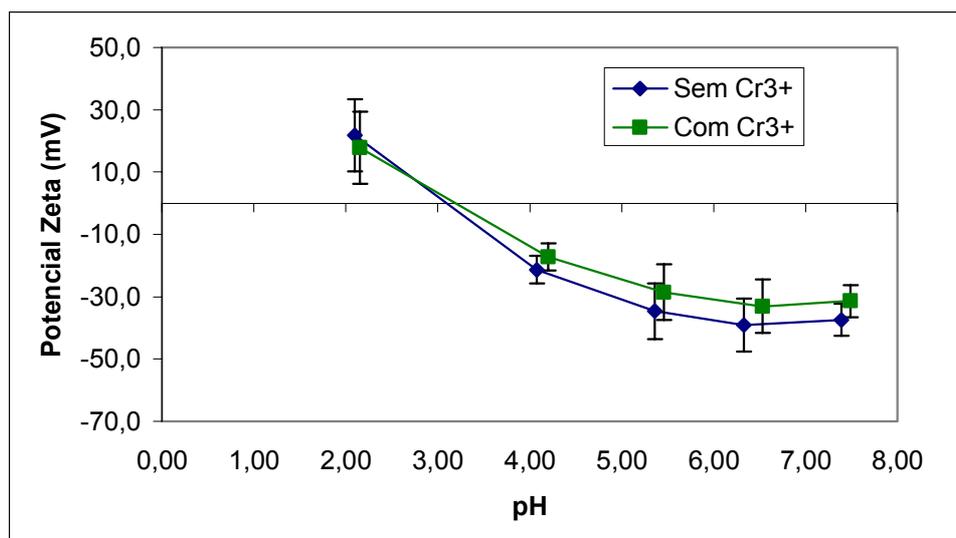


Fig. 2: Curva de potencial zeta para *R. opacus* na concentração de $2.0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ antes e depois da biossorção de Cr(III). A concentração inicial de Cr(III) foi $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e o eletrólito indiferente foi NaCl na concentração de $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

3.2 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Influência da Concentração de Bactéria

A Fig. 3 mostra os resultados obtidos para concentrações diferentes de bactéria. Pode ser concluído que a percentagem de remoção de espécies metálicas não foi profundamente influenciada por este parâmetro. Portanto, a concentração de bactéria escolhida para todos os testes subseqüentes foi $0,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, a qual apresentou a maior capacidade de sorção de metal, q , apesar de ser a menos concentrada.

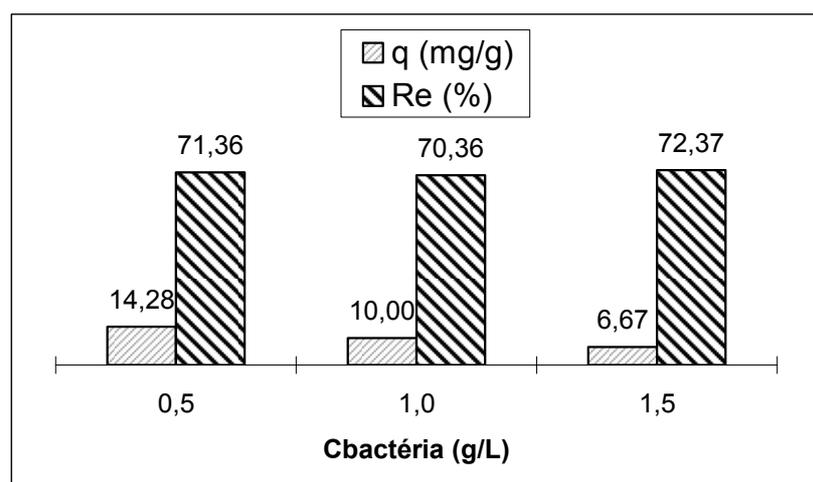


Fig. 3: Resultados do estudo da melhor concentração da bactéria. A concentração inicial de Cr(III) foi $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e o pH foi mantido em 5,2

3.3 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Influência do pH

A biossorção mostrou ser bastante sensível a valores de pH (Fig. 4), o que poderia ser esperado ao se analisar a curva de potencial zeta. A mais alta percentagem de remoção de metal ocorreu em pH em torno de 5,0, no qual a bactéria apresentou o potencial zeta mais negativo antes da precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ocorrer (acima de pH 7,0). Em valores de pH inferiores, a biossorção foi consideravelmente pobre, o que sugere uma fraca atração entre a superfície da bactéria e as espécies metálicas, todavia um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na biossorção poderiam ser obtidos através da análise de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e espectros de IV (infravermelho). Por exemplo, Pan *et al.* (2006) utilizaram análise de IV para determinar quais grupos funcionais da biomassa *Bacillus cereus* são responsáveis pela biossorção de $\text{Pb}(\text{II})$; os autores concluíram que podem estar incluídos os grupos carboxil, hidroxil e amino.

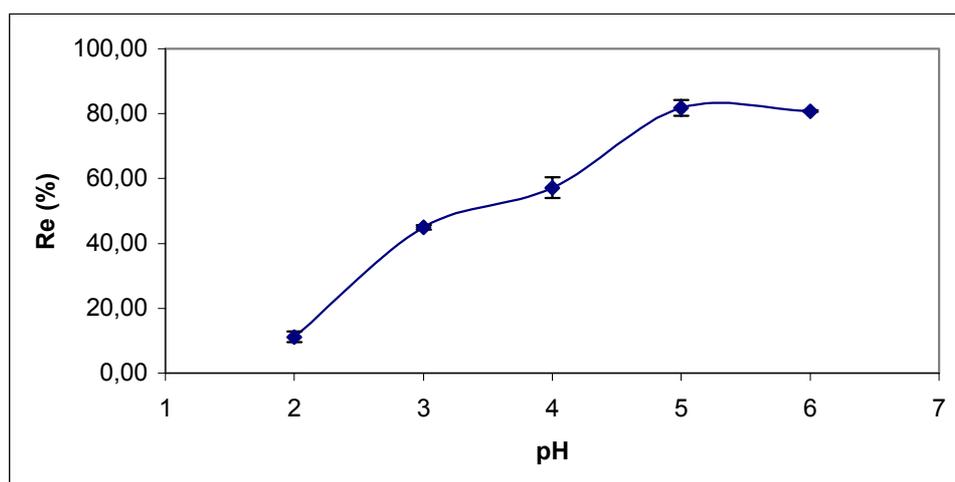


Fig. 4: Influência do pH na biossorção de espécies de $\text{Cr}(\text{III})$.

A concentração inicial de $\text{Cr}(\text{III})$ foi $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Em comparação com resultados encontrados na literatura, Akar and Tunali (2006) estudaram a biossorção de $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ utilizando a biomassa *Aspergillus flavus*. A concentração inicial dos sorbatos ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ e $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, respectivamente) foram superiores do que as utilizadas nesse trabalho para $\text{Cr}(\text{III})$. Para $\text{Cu}(\text{II})$, os autores obtiveram por volta de 96,8 % de remoção de metal em pH em torno de 2,0 e por volta de 93,6 % remoção de metal em pH em torno de 5,0. Pavasant *et al.* (2006b) estudaram a biossorção de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ utilizando a macroalga *Caulerpa lentillifera*. Para $\text{Cd}(\text{II})$, na mesma concentração da

utilizada neste trabalho para Cr(III), por volta de 35 % de remoção de metal foram alcançados em pH em torno de 4,0 e por volta de 75 % de remoção de metal foram alcançados em pH em torno de 6,0. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo quando comparados com os resultados encontrados em artigos com metodologia semelhante.

3.4 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Isotermas de Sorção

As figuras Fig. 5 e Fig. 6 mostram os resultados relacionados às isotermas de sorção. A Tabela 1 mostra os valores das constantes de cada modelo. É notório que o modelo de Freundlich se adequou melhor à biossorção de Cr(III) por *R. opacus*, portanto a biossorção é um processo em multicamadas.

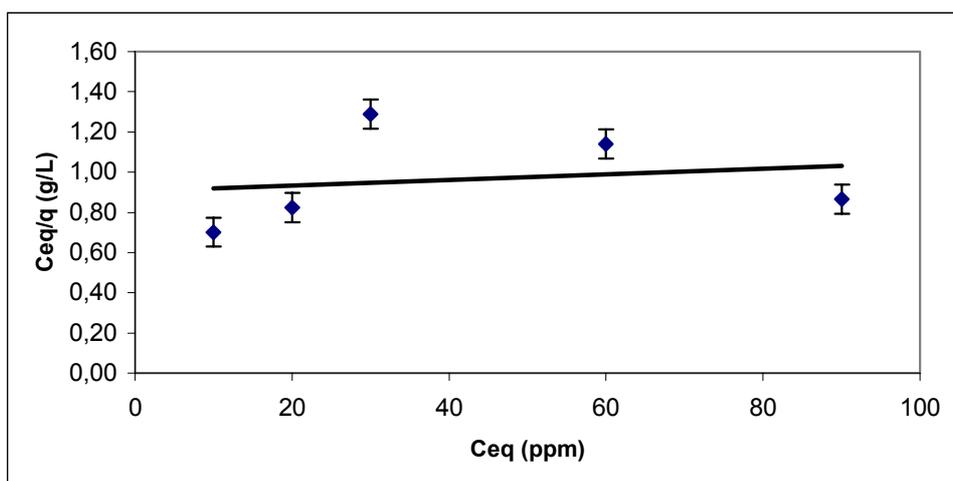


Fig. 5: Modelo de Langmuir: forma linearizada

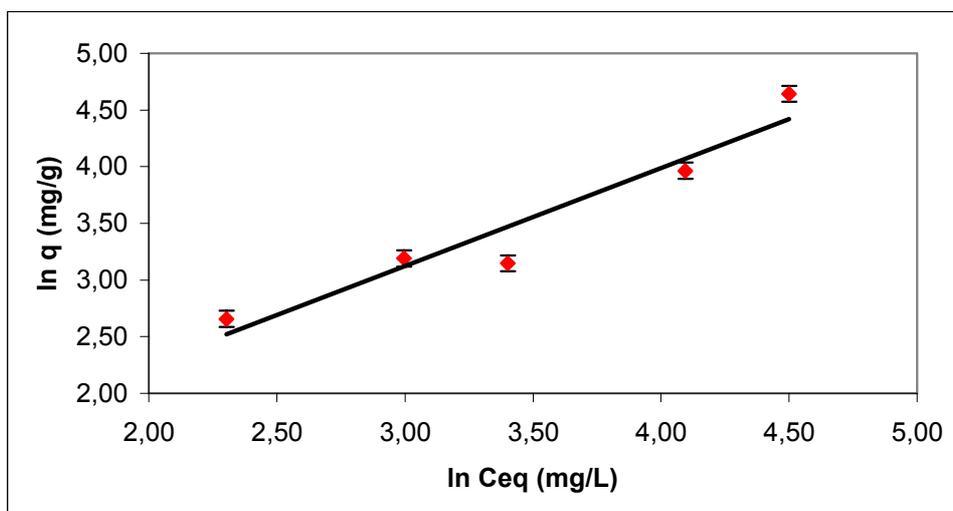


Fig. 6: Modelo de Freundlich: forma linearizada

Tabela 1: Parâmetros das isothermas de sorção	
Modelo	Parâmetros
Langmuir	$Q_m = 714,29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_L = 0,0015 \text{ dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ $R^2 = 0,0367$
Freundlich	$K_F = 1,71 \text{ mg}^{0,14}\cdot\text{dm}^{2,58}\cdot\text{g}^{-1}$ $1/n = 0,86$ $R^2 = 0,9229$

Loukidou *et al.* (2005) estudaram a biossorção de Cd(II) utilizando linhagens da bactéria *Aeromonas caviae*. A concentração do metal pesado variou de 5 a 350 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Para uma concentração de 0.5 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ de biomassa e a 20 °C, os parâmetros de Freundlich, K_F e $1/n$, obtidos foram 0,020 $\text{mg}^{0,61}\cdot\text{dm}^{1,16}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0.39 ($R^2 = 0.87$), respectivamente, por outro lado os parâmetros de Langmuir, Q_m e K_L , obtidos foram 181,91 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,03 $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.93$), respectivamente. Singh *et al.* (2005) estudaram uma variedade de carvões ativados de baixo custo para a biossorção de cromo hexavalente. Os autores observaram que os parâmetros de Freundlich (a 25 °C), K_F e $1/n$, para um tecido de carvão ativado comercialmente disponível (ACF) foram 0,1950 $\text{mg}^{0,19}\cdot\text{dm}^{2,43}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,8091 ($R^2 = 0.9522$), respectivamente. Por conseguinte, os resultados apresentados neste trabalho estão no mesmo nível daqueles encontrados na literatura para diferentes tipos de biossorventes submetidos a uma metodologia comparável.

3.5 Avaliação da Biossorção de Cr(III): Estudos Cinéticos

A cinética de sorção de cromo(III) por *R. opacus* não demonstrou ser bastante rápida em comparação com outros metais (Vasquez, 2006). Dentro de 200 minutos, 50 % da concentração inicial de metal (10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) foram removidos. A Fig. 7 mostra a percentagem de remoção de metal em função do tempo de contato. Pode ser verificado que o equilíbrio não foi atingido ainda dentro de 200 minutos. Os parâmetros estão exibidos na Tabela 2.

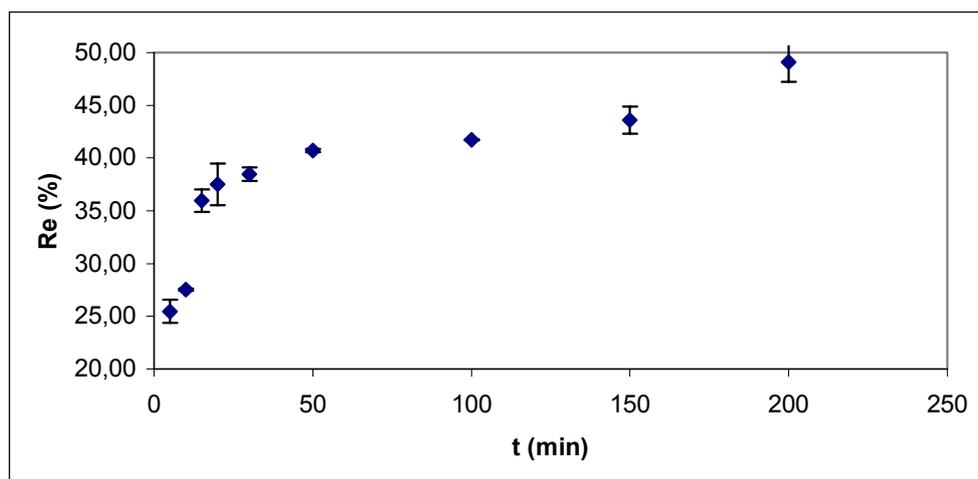


Fig. 7: Dados cinéticos: porcentagem de remoção de metal *versus* tempo

Parab *et al.* (2006) avaliaram a biossorção de Co(II), Cr(III) e Ni(II) em fibras de cascas de coco. Os estudos cinéticos mostraram que o equilíbrio da biossorção de Cr(III) foi atingido após 80 minutos de contato com a solução metálica e resultou em 60% de remoção metálica. A concentração de metal foi maior ($50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) do que a utilizada neste trabalho.

Dois modelos cinéticos foram estudados. O modelo de pseudo-primeira ordem (Fig. 8) não se adequou bem aos dados experimentais obtidos; ao se utilizar este modelo, como foi discutido na seção 2.3, o valor de q_{eq} utilizado para montar a Fig. 8 foi a média do entre a captação de metal nos experimentos: concentração ótima de bactéria e isothermas de sorção, levando a um valor de $14,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. A constante foi calculada pela inclinação da curva.

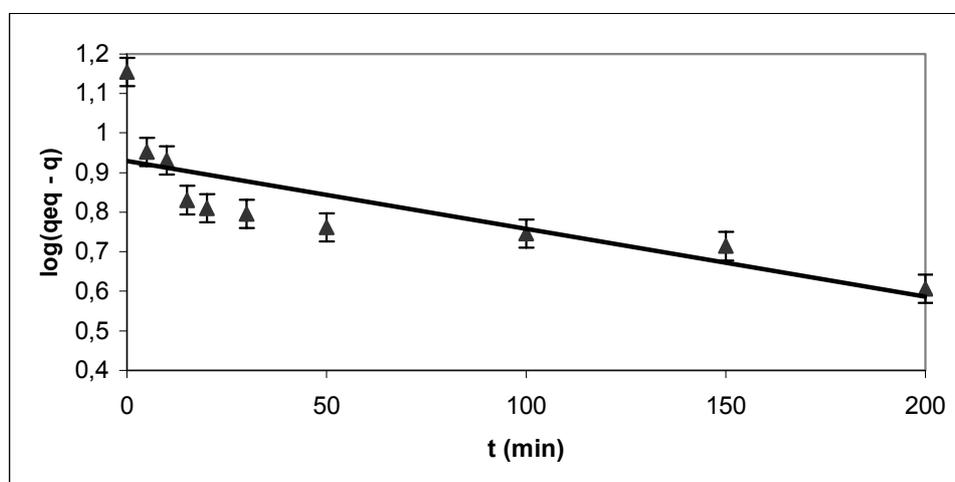


Fig. 8: Modelo de pseudo-primeira ordem: dados experimentais

O modelo de pseudo-segunda ordem se adequou bem aos dados experimentais e está mostrado na Fig. 9. O valor experimental de q_{eq} desviou 2.93 % do valor teórico, calculado pela inclinação da curva.

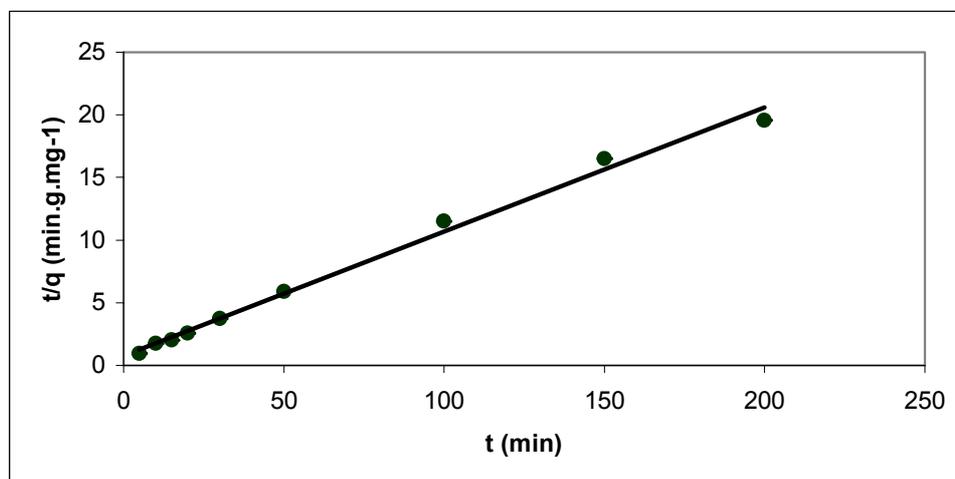


Fig. 9: Modelo de pseudo-segunda ordem: dados experimentais

Tabela 2: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Pseudo-primeira ordem	$q_{eq} = 14,27 \text{ mg.g}^{-1}$	$k_1 = 0,0039 \text{ min}^{-1}$
	$R^2 = 0,6123$	
Pseudo-segunda ordem	$q_{eq} = 10,09 \text{ mg.g}^{-1}$	$k_2 = 0,0128 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
	$R^2 = 0,993$	

Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura onde uma metodologia semelhante foi implantada. Por exemplo, Parab *et al.* (2006) observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor à biossorção de Cr(III) em fibras de casacas de coco. Para uma concentração inicial de 20 mg.dm^{-3} , a quantidade de metal sorvido no equilíbrio e a constante de velocidade, q_{eq} e k_2 , foram $9,82 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,0091 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente. Aksu (2001) estudaram a cinética de biossorção de Cd(II) na alga verde *Chlorella vulgaris*. O autor concluiu que o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor à biossorção devido ao maior coeficiente de correlação dos resultados ($R^2 = 0,999$); para uma concentração inicial biomassa de 100 mg.dm^{-3} (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e $0,75 \text{ g.dm}^{-3}$, a quantidade de metal

sorvido no equilíbrio e a constante de velocidade, q_{eq} and k_2 , observadas foram $62,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,00341 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

3.6 Bioflotação

R. opacus carregado de metal apresentou uma grande habilidade de flotar para fora da solução no sistema do tubo de Hallimond modificado como pode se inferir pela Fig. 10. A concentração de biomassa que forneceu os melhores resultados foi a maior concentração das estudadas, $1,5 \text{ g.dm}^{-3}$, a qual produziu quantidade considerável de espuma que flotou a bactéria carregada de metal para fora do sistema. A concentração de metal alcançou um valor de $96,3 \%$.

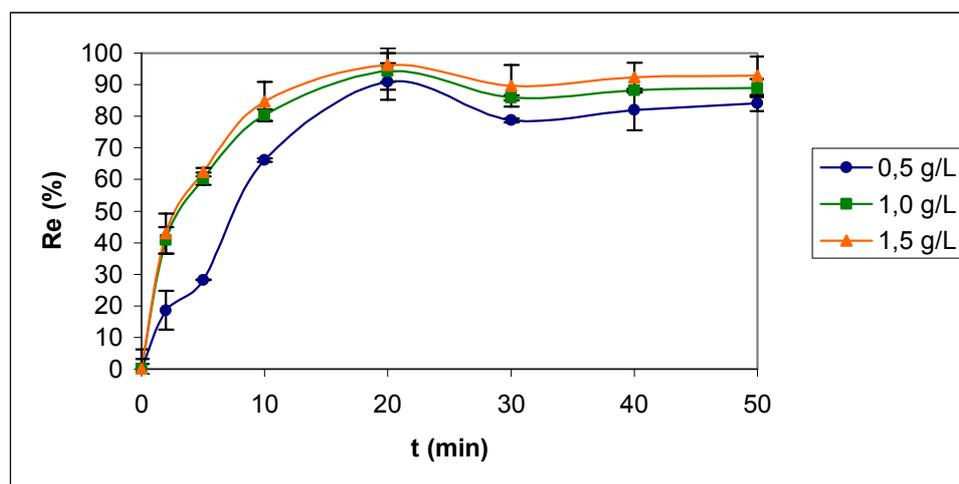


Fig. 10: Resultados da bioflotação. A concentração inicial de Cr(III) foi 10 mg.dm^{-3} e a vazão de ar utilizada foi $0,060 \text{ dm}^3.\text{min}^{-1}$

A literatura recente mostra que microrganismos têm fornecido excelentes resultados em sistemas de bioflotação para remoção de diversos metais pesados.

Vásquez (2005) estudou a bioflotação de *R. opacus* numa solução de Cd(II). O sistema de flotação por ar disperso era composto de uma coluna com $5,7 \text{ cm}$ de diâmetro interno e 95 cm de altura (capacidade volumétrica: $1,3 \text{ dm}^3$), um compressor de ar e uma placa de vidro no fundo da coluna para dispersar o ar. A autora obteve melhores resultados com apenas um ciclo: 93% de remoção de metal. Matis *et al.* (2003b) estudaram outro sistema de bioflotação (flotação por ar-disperso, DAF, da sigla em inglês). Três biossorventes foram estudados: um fungo (*Penicillium*

chrysogenum, com nome comercial Mycan), um actinomicete (*Streptomyces rimosus*) e uma levedura (*Saccharomyces carlsbergensis*). A coluna de DAF possuía um tempo de retenção de 600 s e velocidade de ar superficial de $0,27 \text{ cm.s}^{-1}$. Dodecilamina foi adicionada como um coletor. Dentre outras variáveis estudadas, eles observaram que um aumento na concentração de *S. rimosus* e na vazão de ar melhoraram a remoção de cobre (em torno de 100 % com concentração de biomassa de $1,25 \text{ g.dm}^{-3}$), zinco (em torno de 40 % com concentração de biomassa de $2,0 \text{ g.dm}^{-3}$) e níquel (em torno de 20 % com concentração de biomassa de $2,0 \text{ g.dm}^{-3}$). Os autores também executaram ciclos múltiplos nos quais o coletor foi adicionado no primeiro e no terceiro ciclos. Observou-se que a ausência de dodecilamina em um ciclo resultou na diminuição da flotação. A remoção de cobre em múltiplos ciclos foi em torno de 100 %, a remoção de zinco foi em torno de 25 % e para níquel, foi em torno de 15 %. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos no presente trabalho.

4. CONCLUSÃO

R. opacus apresentou uma superfície positivamente carregada abaixo de pH 3,2 e negativamente carregada acima desse valor. Isso ajuda explicar a alta eficiência na remoção de metal (81,76 %) em pH em torno de 5,0. Os potenciais zeta não mudaram consideravelmente após a biossorção de Cr(III). A concentração de bactéria mais favorável foi $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ a qual exibiu 71,36 % de remoção de metal (14,28 mg de metal sorvido por g de bactéria) em apenas um ciclo de sorção. A isoterma de sorção que se adequou melhor aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9229$). Com relação à cinética de sorção, *R. opacus* foi capaz de remover 49,1 % de metal em 200 minutos. O modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos dados experimentais ($R^2 = 0,9930$). Finalmente, o sistema de bioflotação investigado mostrou ser eficiente na flotação de *R. opacus* carregado de metal, visto que em apenas um ciclo de operação, a máxima remoção de metal foi 96,3 % em 20 minutos de flotação por uma concentração de biomassa de $1,5 \text{ g.dm}^{-3}$. Outros sistemas devem ser investigados com o intuito de explorar o uso desta bactéria no tratamento de efluentes líquidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Akar, T., Tunali, S., Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology*, 2006, **97(15)**, 1780-1787.
- Aksu, Z., Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, 2001, **21(3)**, 285-294.
- Aku, Z., Dönmez, G., Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry*, 2006, **41(4)**, 860-868.
- Aldrich, C., Feng, D., Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. *Hydrometallurgy*, 2004, **73(1-2)**, 1-10.
- Chojnack, K., Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **121(1-3)**, 167-173.
- Kargi, F., Pamukoglu, M.Y., Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry*, 2006, **41(5)**, 1047-1054.
- Klatte, S., Kroppenstedt, R.M., Rainey, F.A., *Rhodococcus opacus* sp. nov., an unusual nutritionally versatile *Rhodococcus*-species. *Systematic and Applied Microbiology*, 1994, **17(3)**, 355-360.
- Kumar, U., Bandyopadhyay, M., Fixed bed column study for Cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **129(1-3)**, 253-259.
- Loukidou, M.X., Karapantsios, T.D., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Cadmium(II) Biosorption by *Aeromonas caviae*: Kinetic Modeling. *Separation Science and Technology*, 2005, **40(6)**, 1293-1311.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Liakopoulou-Kyriakidou, M., Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Research*, 2003a, **37(18)**, 4544-4552.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K., Hancock, I.C., Sorptive Flotation for Metal Ions Recovery. *International Journal of Mineral Processing*, 2003b, **70(1-4)**, 99-108.
- Mesquita, L.M.S., Hematite and quartz bioflotation: a study of selectivity. Doctorate's Thesis. Catholic University of Rio de Janeiro, 2000. (em Português)

- Mesquita, L.M.S., Torem, M.L., Lins, F.F., Interaction of a Hydrophobic Bacterium Strain in a Hematite-Quartz Flotation System. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, **71(1-4)**, 31-44.
- Pan, J., Ge, X., Liu, R., Tang, H. Characteristic features of *Bacillus cereus* cell surfaces with biosorption of Pb(II) ions by AFM and FT-IR. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2006, **52(1)**, 89-95.
- Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U.S., Sudersanan, M., Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto Coir Pith. *Process Biochemistry*, 2006, **41(3)**, 609-615.
- Park, J.M., Park, D., Yun, Y., Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. *Process Biochemistry*, 2005, **40(7)**, 2559-2565.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical Engineering Journal*, 2006a, **119(2-3)**, 135-145.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhab, T.F., Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 2006b, **97(18)**, 2321-2329.
- Pino, G.H., Mesquita, L.M.S., Pinto, G.A.S., Torem, M.L., Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, 2006, **19(5)**, 380-387.
- Ramtek, P.W., Srinath, T., Verma, T., Garg, S.K., Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*, 2002, **48(4)**, 427-435.
- Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakhti, M.Z., Chergui, A., Kerchich, Y., Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, **19(2)**, 127-135.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44(4)**, 1027-1042.
- Stasicka, Z., Kotaś, J., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 2000, **107(3)**, 263-283.

- Vásquez, T.G.P., Removal of Cd and Zn from aqueous solution performance by biosorption and bioflotation with *Rhodococcus opacus*. Master's Dissertation. Catholic University of Rio de Janeiro, 2005. (em Português)
- Vásquez, T.G.P., Casas, B.A.E., Mesquita, L.M.S., Torem, M.L., Cadmium removal by biosorption-bioflotation process using *Rhodococcus opacus* as biosorbent. 2nd International Conference on: "Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology", Hania, Greece, 2006, 605-609.
- Wang, J., Chen, C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 2006, **24(5)**, 427-451.
- Wase, J., Forster, C. et al., *Biosorbents for metal ions*, 1997, Great Britain: Taylor & Francis Ltd.