

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Metais Pesados e Ambiente

Segundo Silva et al. (2001), apesar de amplamente utilizado, o termo “metais pesados”, não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Já Matos et al.(1996), associa o termo metais pesados ao conjunto de elementos químicos pertencentes aos grupos de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica elevada (maior que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$) ou massa atômica maior que 20. Além dos metais, fazem parte desse conjunto o grupo dos semi-metais e não metais. Alguns elementos deste grupo, os chamados micronutrientes ou elementos traços essenciais, são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, podendo causar toxicidade quando em excesso (Cobre, Manganês, Ferro e Zinco, essenciais às plantas e animais; Cobalto, Cromo, Selênio e Iodo essenciais aos animais; Boro, Molibdênio e possivelmente o Níquel, essenciais às plantas). Os elementos que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais são chamados de “elementos não-essenciais” ou “elementos tóxicos” (Arsênio, Cádmio, Mercúrio, Chumbo, Plutônio, Antimônio, Tálcio, e Urânio). Tais elementos causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância dos organismos, mas não causam deficiência em baixas concentrações, como os micronutrientes (Alloway e Ayers, 1996).

Os metais pesados ocorrem naturalmente no ambiente e estão presentes em rochas, solos, plantas e animais. Os metais ocorrem em diferentes formas: como íons dissolvidos em água, vapor, ou sais minerais em rochas, areia e solo. Eles podem também estar ligados a moléculas orgânicas e inorgânicas ou atrelados por partículas no ar. Ambos processos naturais e antropogênicos emitem metais para o ar e água (Demirbas, 2001).

A principal característica destes elementos é a tendência em acumular-se no ecossistema através de sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados, lançadas ao meio ambiente por inúmeros

processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (Hayashi, 2001).

No ser humano, o metal pode produzir vários efeitos, resultados da ação sobre moléculas, células, tecidos, órgãos ou mesmo sistemas inteiros. Além disso, a presença de um metal pesado pode limitar a absorção de outros nutrientes essenciais à atividade do organismo. Os metais, não podendo ser metabolizados, permanecem no organismo e exercem seus efeitos tóxicos, combinando-se com um ou mais grupos reativos (ligantes), os quais são indispensáveis para as funções fisiológicas normais. Dependendo do material envolvido e da intensidade da intoxicação, o efeito pode ser desde uma manifestação local na pele, membrana pulmonar ou trato intestinal, até efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos, ou mesmo a morte. Cabe ainda ressaltar que o sinergismo é uma importante consideração em qualquer estudo sobre compostos tóxicos. Efeitos sinérgicos, em muitos casos, podem ser muito superiores à simples soma dos efeitos individuais (Silva et al., 2001).

Diferentes tipos de metais pesados em solução frequentemente estão associados à efluentes de muitas atividades industriais, principalmente o setor de manufatura primária. O efluente gerado contém basicamente poluentes insolúveis e contaminantes minerais, que na maioria dos casos são tratados mecanicamente, sendo que os metais e os contaminantes tóxicos são tratados quimicamente, ou então por métodos físico-químicos (Volesky, 1990).

3.2. Zinco

O zinco é um metal de cor branco-azulada; forma cristalina hexagonal compacta cujo número atômico é 30; peso atômico: 65,38; densidade (a 25°C): 7,1; eletronegatividade (escala de Pauling): 1,6; raio atômico: 125; raio iônico (íon M^{2+}): 88; dureza: 2,5 (escala de Mohs); ponto de fusão: 419°C (à pressão de 760mm Hg); e ponto de ebulição: 920°C. Encontra-se no grupo IIB da Tabela periódica, figurando no subgrupo com o cádmio e mercúrio.

O zinco é encontrado em todo o meio ambiente (ar, água e solo), associado a outros metais como o cobre e o chumbo. Os depósitos deste metal estão dispersos pelo mundo todo. Na natureza, ele se encontra na forma de sulfeto ou de óxidos devido a sua oxidação.

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

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

3.2.1. Toxicidade

O zinco é um elemento naturalmente presente em pequenas quantidades no ser humano (de 2 até 4 mg), ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, no controle do diabetes e os sentidos do paladar e do olfato (ATSDR, 2009). Além disso, está presente nos animais e plantas. Este elemento é um nutriente essencial para os humanos e animais devido a sua atuação como co-fator enzimático, mais de 300 enzimas no corpo humano necessitam do zinco para o seu correto funcionamento no metabolismo. Os animais deficientes em zinco precisam de 50% mais de alimento, que os outros, para ganhar o mesmo peso. Ingerir zinco em grandes quantidades, na faixa de 200 a 800 mg/dia, pode causar vômitos e diarreia. Doses de zinco que oscilam entre 100 e 150 mg/dia interferem no metabolismo do cobre e causam hipocupremia, microcitose eritrocitária e neutropenia. Os sinais e os sintomas da deficiência de zinco incluem anorexia, atraso no crescimento, maturação sexual retardada, hipogonadismo e hipospermia, alopecia, transtornos imunológicos, dermatites, cegueira noturna, alteração do gosto e deterioração na cicatrização das feridas. Quando se inala o zinco em forma de ZnO, uma vez formado, pode causar uma doença conhecida como trêmulo de óxido ou arrepio de zinco. Nas plantas produz necrose e clorose e inibe o crescimento quando se apresenta em altas concentrações. A fitotoxicidade predomina sobre os efeitos adversos que o zinco produz nos outros organismos.

O zinco é liberado no ambiente por processos naturais, mas a maior parte por atividades antropogênicas, igualmente as de todos os demais metais

pesados. O alto risco do zinco para a saúde e para o meio ambiente, se reflete na enorme quantidade de valores limites fixados nas águas. Alguns compostos comuns de zinco que se encontram em depósitos de rejeitos perigosos, incluem o cloreto, óxido, sulfeto e o sulfato na mineração, e provêm de efluentes das indústrias, principalmente dos processos que envolvem galvanização e fabricação de ligas metálicas, ou na queima de derivados do petróleo e a incineração de resíduos. (Lenntech, 2009 ; ATSDR, 2009 ; Ahuja et al., 1999).

3.2.2. Reservas e Produção Mineral

A indústria do zinco manteve-se em expansão em 2007, alimentada notadamente pelo aumento da procura do aço galvanizado. A galvanização é responsável por aproximadamente 47% da demanda mundial de zinco. As reservas mundiais de minérios de zinco estão estimadas em 482 milhões de toneladas. Apenas cinco países, Austrália, Canadá, Cazaquistão, China, e Estados Unidos, respondem por mais de 70% deste valor. No Brasil, as reservas mais expressivas estão concentradas no Estado de Minas Gerais (89). A produção mundial de concentrado de zinco, em termos de metal contido, atingiu 10,5 milhões de toneladas em 2007. Os cinco maiores produtores (Austrália, Canadá, China, Estados Unidos e Peru) responderam por 67,5% da produção mundial. A produção brasileira representa apenas 1,9% do total mundial. Pelo quarto ano consecutivo o consumo mundial de zinco refinado foi maior que a produção. Segundo o International Lead and Zinc Study Group (ILZSG), a produção aumentou 7,0%, passando de 10.647 mil toneladas em 2006 para 11.394 mil toneladas em 2007. No mesmo período, o consumo subiu de 10.999 mil toneladas para 11.409 mil toneladas, atingindo expansão de 3,7%. A Figura 1 apresenta as distribuições percentuais dos principais países e o Brasil frente as reservas e produção mundial de zinco referentes ao ano de 2007.

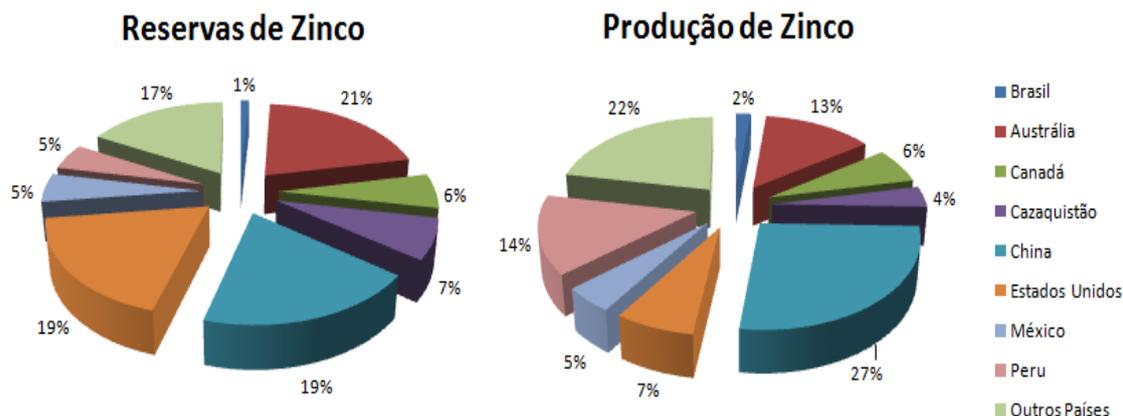


Figura 1. Distribuições Percentuais das Reservas e Produção Mundial de Zinco (DNPM, 2008).

A produção nacional de zinco provém de três minas localizadas em dois Estados e operadas por duas empresas. A Votorantim Metais Zinco S/A, com suas jazidas e metalúrgicas situadas em Minas Gerais, realiza os processos de lavra e de concentração nos municípios de Vazante e Paracatu e de refino em Três Marias e Juiz de Fora. Enquanto no Estado do Mato Grosso, município de Rio Branco, a Prometalica Mineração Ltda. limita-se a extração e beneficiamento de seus minérios. O desempenho da produção de concentrados de zinco, em termos de metal contido, registrou aumento de 4,7% no ano de 2007, em relação a 2006, o que configurou o décimo ano consecutivo de crescimento. Em valores correntes a produção alcançou R\$ 128 milhões. Em sentido inverso, a produção de metal primário, operando a quase plena capacidade, recuou 2,7% em 2007, atingindo 265 mil toneladas.

As exportações de zinco resumem-se praticamente ao metal primário. A queda de 25,1% verificada em 2007, frente ao mesmo período de 2006, foi fortemente influenciada pela queda do volume exportado do zinco refinado (31,6%). Os preços por sua vez tiveram crescimento de 9,1%. Quanto ao mercado de destino, as vendas externas foram absorvidas, principalmente pela Argentina, 32,8%; Bélgica, 21,4%; Itália, 18,8% e Nigéria, 6,3%. Em 2007, foram destinadas ao Peru (1.111 t.) e a China (295 t.), concentrados de zinco, correspondendo a US\$ 4,0 milhões. A Figura 2 mostra a quantidade de bens primários, semifaturados, manufaturados e compostos químicos exportados e importados em 2005.

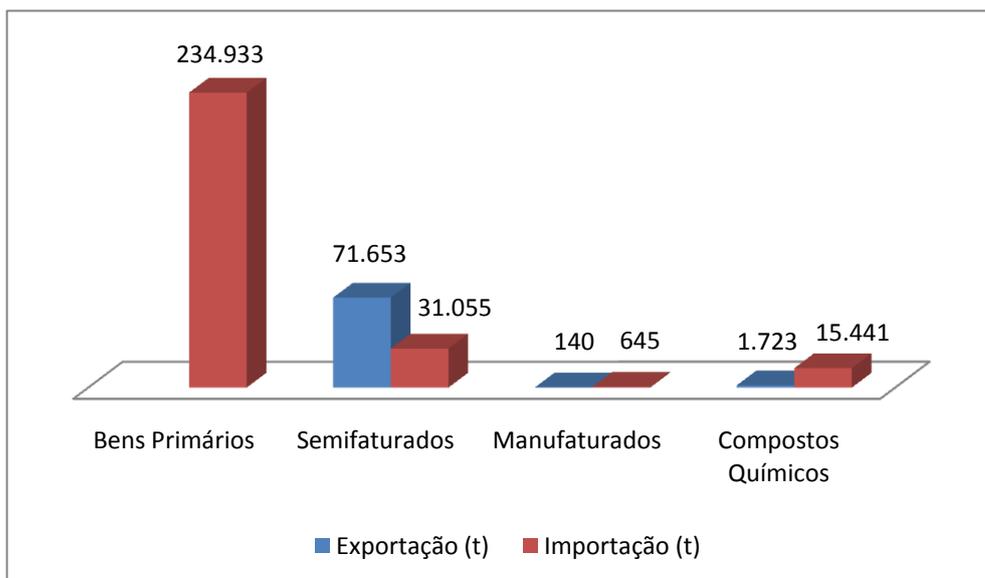


Figura 2. Exportação e Importação de Zinco em 2005 (DNPM, 2006).

O uso do zinco é bastante amplo, destacando-se a sua utilização no revestimento para a proteção contra a corrosão de estruturas de aço. A galvanização é o carro chefe da demanda do zinco no País, particularmente na produção de chapas zincadas a quente e chapas eletro galvanizadas, destinadas notadamente para os segmentos automobilísticos, construção civil e aos fabricantes de utensílios domésticos e comerciais, com destaque para os eletrodomésticos da linha branca. O dinamismo da produção desses setores foi determinante para o crescimento de 9,9% do consumo aparente nacional de zinco em 2007. O zinco também é utilizado na composição de várias ligas, entre outras, junto com o alumínio, cobre e magnésio e na forma de compostos químicos é usado em diversas aplicações industriais, tais como: vulcanização de borrachas; indústria cerâmica, têxtil e cosmético; produção de pilhas e baterias; tratamento da deficiência de zinco nos solos e nos segmentos alimentício e de medicamento. Nos últimos anos, a produção nacional vem aumentando a sua participação relativa no consumo. Em 2007, a produção nacional respondeu com 68,0% das 285 mil toneladas de concentrado de zinco consumida no mercado interno.

3.3. Cobre

O elemento Cobre é um metal de cor marrom-avermelhado; número atômico: 29; peso atômico: 63,54; densidade (à 25°C): 8,9; eletronegatividade (escala de Pauling): 1,9; raio atômico: 117; raio iônico (íon M^{2+}): 87; dureza: 2,5 a

3,0 (escala de Mohs); ponto de fusão 1.083°C; ponto de ebulição: 2567°C; brilho metálico; ótimo condutor de calor e eletricidade; dúctil e maleável. Apresenta elevada resistência à tensão física e à corrosão. Possui propriedade não magnética, sendo de fácil formação, e utilização como ligante com outros metais (DNPM, 2001). Encontra-se no grupo IB da Tabela periódica, figurando no subgrupo dos metais nobres com a prata e o ouro.

O cobre está largamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfeto, arsenito, cloreto e carbonatos. Dos estados de oxidação que o cobre se encontra na natureza a forma mais abundante é o metal com o estado de oxidação (II), formando um grande número de sais de vários ânions, a maioria dos quais são hidrossolúveis; além de uma variedade de complexos (Seiler et al, 1988).

É pouco solúvel em água e soluções salinas, solúvel em soluções ácidas na presença de ácido nítrico e sulfúrico concentrado, e soluções alcalinas de hidróxido de amônio, de carbonato de sódio e de cianeto na presença de oxigênio (Who, 1998 ; ATSDR, 2009 ; Barceloux, 1999).

O uso industrial de cobre está associado a vários processos. Dentre eles podemos destacar a indústria têxtil, na galvanoplastia, manufaturas de fios e condutores, utensílios, como catalisador em vários processos químicos, tubulações, manufaturas de moedas, tintas, baterias, eletrodos, pigmentos (Gunther, 1998). Na agricultura é utilizado, ainda que em escala decrescente, como inseticida, fungicida (Tzalev e Zaprianov, 1985). No total de cobre utilizado anualmente no mundo, 65% é empregado na indústria elétrica e eletrônica, cerca de 15% na construção civil e os restantes 20%, em equipamentos de transporte, ar condicionado e refrigeração, peças de equipamentos de engenharia, domésticos e hidráulicos (Who, 1998).

3.3.1. Toxicidade

Diversos estudos realizados descrevem a influência do cobre sobre o crescimento de microrganismos, bem como seu papel como elemento traço em inúmeras reações bioquímicas. A função mais evidenciada do cobre, está no seu efeito sobre o citocromo (c) oxidase e enzimas relacionadas, essenciais ao processo respiratório. Entretanto, as altas concentrações de íons de metais pesados podem formar complexos inespecíficos nas células, que são considerados como extremamente tóxicos (Cervantes e Gutierrez-Corona, 1994;

Nies, 1999). Estudos realizados, em áreas contaminadas com cobre e outros metais, verificaram que estes inibem a mineralização do nitrogênio e fósforo.

Dentre os micronutrientes, o cobre é o menos móvel devido a sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica o cobre é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis. Portanto, os complexos orgânicos de Cu exercem um papel importante tanto na mobilidade como na disponibilidade deste para as plantas.

O cobre é utilizado como algicida na forma de sulfato de cobre e em encanamento de água residencial. Por ser um micronutriente, sua deficiência causa perdas de produção em várias culturas e seu excesso é altamente tóxico para as plantas e para os microorganismos do solo, afetando a mineralização de resíduos vegetais e a fixação de nitrogênio em legumes. As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram uma maior quantidade de efluentes contendo cobre.

O cobre, dependendo da concentração, é um contaminante que deve receber atenção quanto a seus aspectos tóxicos. Em seres humanos as necessidades diárias para um homem adulto são de aproximadamente 2 mg (Sandstead, 1991). Administrações acima de 15 mg causam náuseas, vômitos, diarreia e cólicas intestinais. Em casos severos de intoxicação pode causar anemia e até levar à morte. A sua acumulação em mamíferos é dada em órgãos internos, principalmente rins e fígado, causando cirrose e icterícia (Seiler et al, 1988).

Em sistemas aquáticos o metal também pode apresentar-se tóxico. Em peixes é absorvido principalmente pela mucosa das brânquias, nas algas é absorvido pelas suas estruturas superficiais, podendo inibir mecanismos enzimáticos, e em organismos aquáticos mais sensíveis, como as dáfias e lesmas, importantes fontes de alimento para os peixes, podem ser extremamente tóxico. Estas interações entre metal e os seres vivos são principalmente do tipo metal-proteína (Florence et al, 1992).

As principais fontes de contaminação antropogênica de cobre são as águas residuárias municipais, os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre e a da descarga de linhas de vapor e de esgoto.

3.3.2. Reservas e Produção Mineral

As reservas mundiais de minério de cobre (medidas e indicadas) registraram em 2007 um total de 937 milhões de toneladas (Mt) de metal contido, as reservas brasileiras em 2007 somaram 14,28 Mt. O Pará representou 84% das reservas medidas e indicadas contidas de cobre; Goiás, 6,5 %; Bahia, 4,2%; e Ceará, com 2,7%. No quadro mundial destas reservas, a participação brasileira em 2007 permaneceu em 1,5%. A produção mundial de concentrado de cobre, em metal contido, alcançou no ano de 2007 uma quantidade de 15,47 Mt. Os principais produtores foram os países que detêm as maiores reservas de minério, destacando-se o Chile com 35,9% do total mundial. A participação brasileira na produção de concentrado de cobre, em metal contido, alcançou 1,3% do quadro mundial. Quanto ao metal, no ano de 2007 a produção mundial de cobre refinado (primário e secundário) ficou em 18,16 Mt. A China (19,5%), o Chile (16,2%), o Japão (8,7%) e os EUA (7,3%) foram os principais produtores do metal. A produção brasileira registrou uma quantidade de 218,37 mil toneladas (Mt), atingindo 1,2% do total mundial de refinado de cobre (20º lugar). Segundo o *International Cooper Study Group* (ICSG), o mercado mundial do cobre metálico no ano de 2007 apresentou uma escassez de produção frente ao consumo da ordem de 64 Mt, prevendo-se respectivamente um excesso de 85 Mt e 429 Mt para 2008 e 2009. A China em 2007 absorveu 27% do consumo mundial do cobre, seguido em quantidade pelos EUA (11,8%), Alemanha(7,6%), Japão(6,9%) e Coréia do Sul(4,4%). A Figura 3 apresenta as distribuições percentuais dos principais países e o Brasil frente as reservas e produção mundial de cobre referentes ao ano de 2007.

A produção brasileira de concentrado de cobre, em metal contido, alcançou, em 2007, um total de 205.731 toneladas (680.301 t de concentrado, com teor médio de 30,2%). Participaram desta produção as empresas: Vale (118.236 t – 57,5%) e Serabi (564 t – 0,3%), ambas no Pará; Mineração Caraíba (24.129 t – 11,7%), na Bahia; Mineração Maracá (56.039 t – 27,2%) e Votorantim Metais Níquel (4.897 t – 2,4%), ambas em Goiás; e Prometalica Mineração (1.976 t – 0,9%), no Mato Grosso.

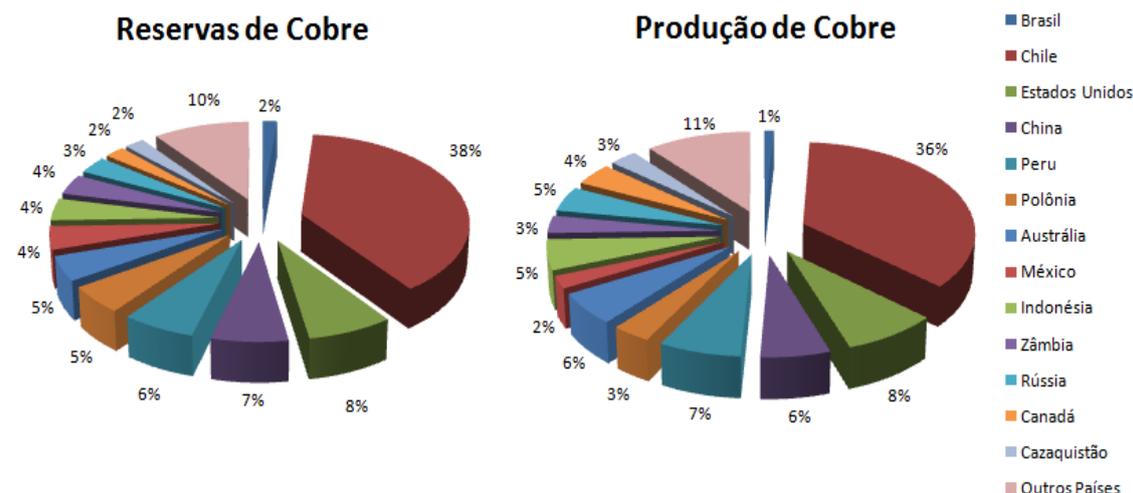


Figura 3. Distribuições Percentuais das Reservas e Produção Mundial de Cobre (DNPM, 2008).

O Brasil no ano de 2007 importou cerca de 482.941 t de cobre. Os bens primários sendo 99,8% de concentrado de cobre sulfetado em metal contido, procedentes primordialmente do Chile (86%), e Argentina (9%). Os produtos semimanufaturados destacando-se o catodo de cobre, com importações de 216.899 t, provenientes basicamente do Chile (75%), e do Peru (24%). Os manufaturados oriundos principalmente do Chile (53%), e do Peru (16%). Os compostos químicos provenientes em sua maioria da Austrália (25%), do Chile (14%), dos Estados Unidos (12%), da China (12%), e do Peru (11%).

As exportações de cobre em 2007 no Brasil totalizaram 733.410 t. Os bens primários, sendo 77,5% de concentrado de sulfeto de cobre destinados a Alemanha (22%), Índia (20%), Bulgária (17%) e Coréia do Sul (13%), os produtos semimanufaturados tem como destaque o catodo de cobre destinados principalmente para Holanda (34%), EUA (22%), China (20%), os manufaturados são basicamente para os EUA (36%), Argentina (22%), e Canadá (15%), os compostos químicos dirigidos essencialmente para a Holanda (43%), Portugal (28%), e Argentina (14%). A Figura 4 mostra a quantidade de bens primários, semifaturados, manufaturados e compostos químicos exportados e importados em 2007.

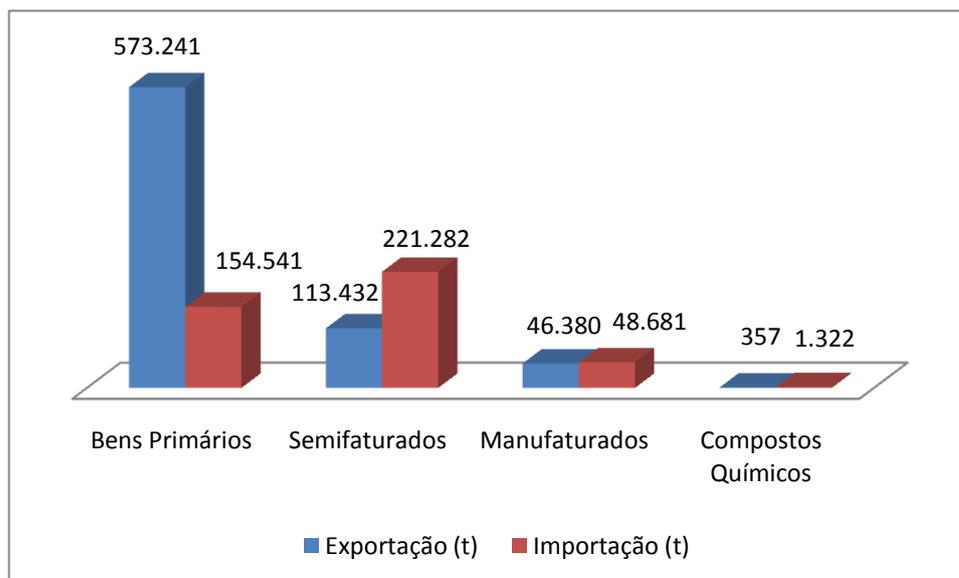


Figura 4. Exportação e Importação de Cobre em 2007 (DNPM, 2008).

O consumo *per capita* brasileiro apresentou em 2007 um índice de 1,8 kg/hab. Os preços médios do concentrado de cobre domésticos atingiram em média US\$ 3.180/t em 2007, representando um aumento de 51,4% frente ao ano anterior. A indústria de cobre encontra-se aquecida principalmente pela demanda nos setores da construção civil, automobilístico e energia, trabalhando com uma capacidade de utilização de 70%, a qual deverá se ampliar em decorrência de fortes investimentos previstos dentro do Programa PAC. O setor industrial brasileiro do cobre, incluindo o da produção de refinado, o de condutores elétricos e o de semimanufaturados, apresentou no ano de 2007 um faturamento de US\$ 5,03 bilhões, gerando US\$ 890 milhões em impostos e 17.998 postos de trabalho, com exportações de US\$ 1,65 bilhão.

3.4. Cádmio

O elemento Cádmio é um metal de cor branco-azulado; número atômico: 48; peso atômico: 112,41; densidade (à 20°C): 8,7; eletronegatividade (escala de Pauling): 1,69; raio atômico: 161; raio iônico (íon M^{2+}): 103; dureza: 2,0 (escala de Mohs); ponto de fusão 321,07°C; ponto de ebulição: 767°C; é um metal brilhante, muito dúctil e maleável. Sua superfície tem uma coloração azulada e o metal perde o brilho no ar. É solúvel em ácidos, mas não em álcalis. Ele é similar em muitos aspectos, ao zinco, mas forma compostos mais complexos (Lee, 1999). Encontra-se no grupo 12 (2B) da tabela periódica, figurando como um metal de transição com o zinco e mercúrio.

O Cádmiu encontra-se associado a minerais de zinco, como a esfarelita (ZnS), na qual tem uma proporção de 0,1 a 0,5% e também ocorre na forma de sulfeto (CdS), formando a greenockita, mineral sem importância comercial (Neves, 2010). Em meio aquoso, o cádmio aparece principalmente como íon livre Cd^{2+} e íons carbonates complexos. Na natureza pode ser encontrado em dois estados de oxidação (0 e 2+), no entanto o zero (estado metálico) é raro de ser encontrado. Apresenta riscos de incêndio quando se encontra dividido em fragmentos finos; é um produto moderadamente inflamável e explosivo. Sob esta forma pode reagir prontamente com certos produtos oxidantes. Os compostos de cádmio, nomeadamente o clorato e o bromato, podem dar lugar a explosões sob a ação do calor, por choque ou por contato com produtos redutores (Neves, 2010; Kirk e Othmer, 1962). Não existem minerais que contêm cádmio em quantidades comerciais, obtendo-se sempre como produto secundário da extração de outros elementos, como na obtenção do zinco que é normalmente separado deste pela precipitação com sulfatos ou mediante destilação (Vogel, 2002).

A principal aplicação do cádmio consiste na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a sua resistência à corrosão atmosférica. É também utilizado na fabricação de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais. As principais ligas de cádmio são feitas com prata e outros metais como o cobre ou o zinco. Estas ligas são usadas em trabalhos de soldagem, em condutores elétricos e em joalheria. Devido à sua grande capacidade de absorção de nêutrons térmicos, utilizam-se nas centrais nucleares barras de grafite com cádmio para controlar o processo de fissão. Na indústria eletrônica, o cádmio é usado na fabricação de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação. Além disso, é empregado na produção de pigmentos para tintas, esmaltes e matérias plásticas (Kefala et al., 2005; Kirk e Othmer, 1962).

3.4.1. Toxicidade

Elevadas quantidades desse metal vêm sendo introduzidas no ambiente a partir de fontes antropogênicas, estando largamente distribuído na água, ar e solo contaminado. Em águas naturais, sua ocorrência juntamente com o zinco, deve-se principalmente a descargas de indústrias de galvanoplastia (Piveli, 1997). A principal fonte de contaminação por cádmio em solos agrícolas é o uso de corretivos para acidez, fertilizantes fosfatados (Mortvedt, 1996; Iretskaya et al., 1998).

Atualmente, a ocorrência, distribuição e toxicidade do cádmio está bem documentada. Apresenta efeito tóxico agudo, sendo que uma única dose de 9,0 mg pode ser letal, pois concentra-se nos rins, fígado, pâncreas e tireóide (Piveli, 1997). A exposição prolongada a níveis baixos de cádmio provoca doenças renais crônicas, além de efeitos sobre os sistemas esquelético e cardiovascular. O cádmio também afeta o metabolismo do cálcio, com excreção urinária excessiva deste elemento e mudanças no esqueleto (Yabe, 1995).

A importância dos efeitos tóxicos do cádmio foi evidenciada na trágica contaminação da população da cidade de Toyama (Japão), intoxicada pela água de uma mineradora que era utilizada nas culturas de arroz, causando problemas neurotóxicos, descalcificação acentuada dos ossos com fraturas múltiplas, conseqüentemente problemas de osteoporose, acompanhadas de doenças renais e proteinúrias (Dudka e Miller, 1999).

O cádmio é considerado um provável elemento carcinogênico ou altamente indutor de carcinogênese em humanos, sendo tóxico para animais e plantas (Adamis et al., 2003). Os efeitos adversos à saúde podem aparecer mesmo após a redução ou cessação à exposição. A dose letal (DL_{50}) estimada para camundongos e ratos é de 60 e 5000 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de peso corporal, respectivamente. Os animais que ingerem estas quantidades apresentam sintomas de descamação do epitélio, necrose das mucosas gástricas e intestinais de distrofia do fígado, coração e rins (Jarup et al., 1998).

Nas plantas o cádmio afeta o crescimento e causa redução na taxa fotossintética e provoca alterações nas atividades enzimáticas e metabólicas (Coobet et al., 2000). A diminuição da atividade enzimática pode ser devida à afinidade do cádmio por grupos cisteína de proteínas, os quais se ligam a elas inibindo a atividade das enzimas ou alterando a síntese de aminoácidos (Lagriffoul et al., 1998).

3.4.2. Reservas e Produção Mineral

O cádmio é predominantemente consumido em países industrializados, os maiores consumidores de cádmio são EUA, Japão, Bélgica, Alemanha, Grã-Bretanha e França, que representam cerca de 80% do consumo mundial. O Brasil não possui reservas importantes de cádmio, por isso esse elemento não aparece como investimento de pesquisa. A participação brasileira na produção mundial de cádmio é muito baixa, sendo praticamente inexpressiva frente aos grandes produtores.

O país que apresenta a maior reserva de greenockita é a Austrália, mas o país que mais produz cádmio a partir do minério é o Japão, sendo a própria Austrália o país que menos produz. Outros países apresentam alta produção, como a China, Alemanha e Cazaquistão (DNPM, 2010). A Figura 5 apresenta as distribuições percentuais dos principais países frente as reservas e produção mundial de cádmio referentes ao ano de 2000.

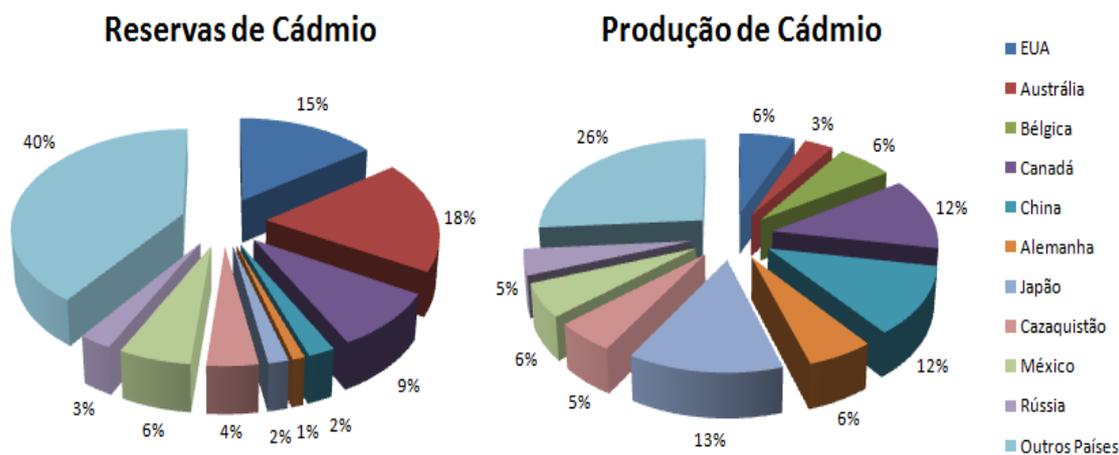


Figura 5. Distribuições Percentuais das Reservas e Produção Mundial de Cádmio (DNPM, 2005).

As reservas brasileiras de minério de cádmio (medidas e indicadas) registraram em 2005 um total de 1,1 milhões de toneladas (Mt) de metal contido, as reservas brasileiras do minério em 2005 somaram 1,47 Mt. O estado de Minas Gerais concentra as reservas medidas e indicadas contidas de cádmio (DNPM, 2006).

O Brasil no ano de 2005 importou cerca de 161,0 t de cádmio. Os bens primários responde por 18%, procedentes primordialmente do México (79,28%), Reino Unido (19,25%), Estados Unidos (1,46). Os compostos químicos com 82%

provenientes em sua maioria do Reino Unido (55,08%), Bélgica (39,40%), França (2,59%), Estados Unidos (1,67%), Argentina (0,87%), Itália (0,21%), Alemanha (0,18%) e Índia (0,01%) (DNPM, 2006).

As exportações de cádmio em 2005 no Brasil totalizaram 200 t. Os bens primários, sendo 36,5% do cádmio destinados a Holanda (82,10%), Hong Kong (15,06%), Argentina (2,27%) e Bolívia (0,56%), os compostos químicos respondendo essencialmente por 63,5%, sendo a Argentina (28,12%), Estados Unidos (10,74%), Perú (10,15%), África do Sul (8,56%), Itália (7,58%), México (6,17%), Reino Unido (5,88%) e Venezuela (3,15%) (DNPM, 2006). A Figura 6 mostra a quantidade de bens primários e compostos químicos exportados e importados em 2005.

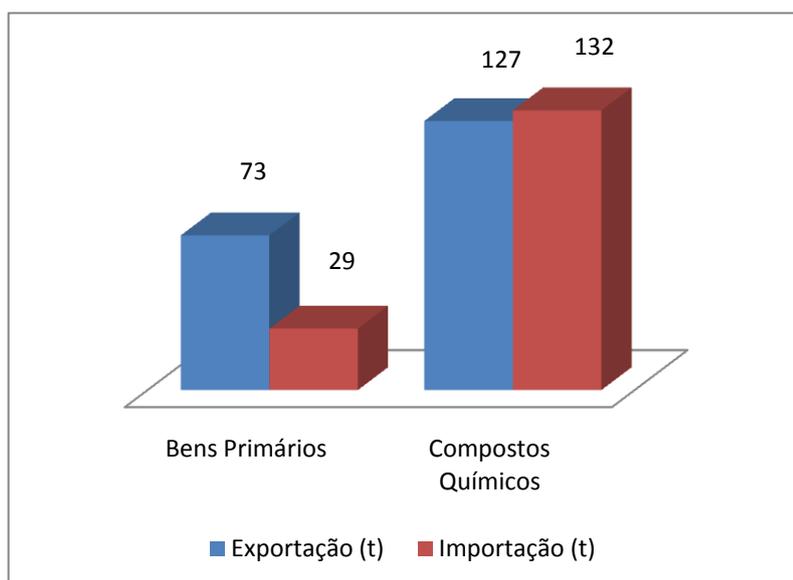


Figura 6. Exportação e Importação de Cádmio (DNPM, 2006).

No Brasil existem poucas empresas que possuem expressiva produção de cádmio, dentre elas se destacam Multicel e a Votorantin. No caso da Votorantin esse fato é uma consequência de sua grande produção de zinco uma vez que o cádmio é processado a partir dos subprodutos obtidos do processamento do mesmo, no ano de 2006 a Votorantin teve uma produção de 141 t/ano de cádmio. A Multicel é uma empresa que trabalha diretamente com a produção de tintas que possuem cádmio como elemento básico em sua pigmentação e teve uma capacidade produtiva de 600 t/ano de cádmio (DNPM, 2006).

3.5. Tratamentos Convencionais para Remoção de Metais Pesados

Os metais são amplamente utilizados em diversas indústrias incluindo mineração, metalúrgica, eletrônica, de galvanoplastia, e acabamento metálico (Vijayaraghavan e Yun, 2008), muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais pesados no ambiente (Gomes et al., 1995).

A presença de íons metálicos no efluente final é extremamente indesejável, pois são tóxicos para os organismos inferiores e superiores. Dos metais importantes, mercúrio, chumbo, cádmio e cromo (VI) são considerados tóxicos e, outros como cobre, níquel, cobalto e zinco não são tóxicos, mas seu uso extensivo e crescente no meio ambiente causam sérias preocupações .

Os metais sob a forma dissolvida podem apresentar-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos, etc e raramente como metais individuais (Torem & Casqueira, 2003).

O crescente conhecimento dos efeitos nocivos dos metais pesados ao ambiente vem estimulando inúmeras pesquisas que abordam o potencial para sua remoção e recuperação de soluções aquosas residuais de indústrias, antes da descarga em corpos receptores de água. Evitar a poluição industrial é tecnicamente fácil, mas nem sempre barato.

Todas as indústrias devem tratar seus efluentes com fins de redução dos teores de seus contaminantes, para posteriormente serem descartados nos corpos receptores. Na maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, regulamentações ambientais restritas, no que diz respeito a contaminantes lançados das operações industriais, estão sendo introduzidas (Banat et al., 1996).

Vários são os processos disponíveis para tratamento de efluentes, dependendo da natureza e da característica do efluente final. As estações de tratamento de efluentes (ETE's) têm sido planejadas de acordo com os poluentes encontrados nos efluentes domésticos e industriais. Geralmente elas apresentam níveis de tratamento primários, secundários e terciários, e o número de estágios depende do tipo de efluente de entrada e da qualidade desejada para o efluente final (Rocha, et al., 2004).

Os principais processos convencionais de tratamento físico-químico envolvem a precipitação química, coagulação/floculação, redução química, troca iônica, separação por membranas, técnicas eletroquímicas, adsorção e flotação.

3.5.1. Precipitação Química

Dos tratamentos conhecidos para remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais a precipitação química é a mais comumente empregada na remoção de metais pesados em efluentes. De forma geral um reagente alcalino (hidróxido, carbonato ou sulfeto) é adicionado ao despejo a ser tratado reduzindo a solubilidade do constituinte metálico e favorecendo assim a sua precipitação. Depois do ajuste de pH para as condições básicas, os íons dissolvidos do metal são convertidos à fase sólida insolúvel por uma reação química com um agente precipitante (Wang et al., 2004).

O processo de precipitação química empregando-se hidróxidos como agentes de precipitação é amplamente utilizado. Neste processo, que ocorre à temperatura e pressão ambiente, os íons metálicos em solução são convertidos a hidróxidos insolúveis após a adição de agentes de precipitação como CaO, Ca(OH)₂, ou NaOH (Kurniawan et al., 2006). O mecanismo conceitual de remoção de metal pesado através de precipitação química é apresentada na Equação (1):



Onde:

M^{X+} são os íons do metal dissolvidos;

OH^- é o precipitante;

$M(OH)_X$ é o metal insolúvel na forma de hidróxido.

O tratamento empregando-se carbonato como agente de precipitação pode ser realizado tanto pela precipitação direta com carbonato de cálcio ou carbonato de sódio, como também pela conversão de hidróxidos em carbonatos utilizando CO₂. A vantagem deste último é que os carbonatos metálicos precipitados são mais facilmente filtrados que os respectivos hidróxidos. Algumas vezes a precipitação com carbonatos gera efluentes com concentrações residuais de metais inferiores às obtidas no tratamento com hidróxidos, apesar do longo tempo necessário para que a carbonatação dos íons metálicos ocorra (~ 45 min.)

e da baixa solubilidade dos agentes de precipitação (20% em peso), a capacidade tamponante dos carbonatos e o baixo custo dos reagentes, quando comparados com os hidróxidos, se apresentam como grandes vantagens para o emprego desta tecnologia (Palmer, 1988).

Para a maioria dos metais pesados os correspondentes sulfetos precipitados possuem solubilidades inferiores em solução aquosa aos respectivos hidróxidos e carbonatos. Isto faz com que o processo de precipitação com sulfetos se torne uma tecnologia atrativa no tratamento de efluentes contendo íons metálicos. Vários reagentes vêm sendo estudados como agentes de precipitação entre eles o sulfeto de sódio (Na_2S), tiouréia ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), tiocetamida (CH_3CSNH_2), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e gás sulfídrico (H_2S) (Nesbitt, 1993). As principais desvantagens em empregar esta tecnologia de tratamento estão relacionadas ao elevado custo com reagentes, e principalmente na presença de íons sulfato, as concentrações residuais de íons sulfeto presentes no efluente tratado e a emissão de H_2S para a atmosfera.

3.5.2. Coagulação/Floculação

Coagulação e floculação são dois termos normalmente empregados na descrição do processo onde é realizada a adição de um composto químico a fim de facilitar a sedimentação das partículas sólidas presentes na suspensão. O processo de coagulação desestabiliza partículas coloidais pela adição de um coagulante e obtendo resultados na sedimentação (Shammas et al., 2004). Para aumentar o tamanho das partículas, a coagulação é seguida pela floculação das partículas instáveis em flocos volumosos (Semerjian e Ayoub, 2003). A abordagem geral para esta técnica inclui ajuste de pH e envolve a adição de um coagulante para superar as forças de repulsão entre as partículas (Liciskó, 1997). Como exemplo de agentes coagulantes/floculantes empregados no processo de remoção de íons metálicos podemos citar os inorgânicos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3), os orgânicos sintéticos (poliacrilamida hidrolisada) e os polímeros naturais (goma xantana) (Palmer, 1988).

Assim como ocorre no processo de precipitação química, a maioria dos processos de coagulação/floculação opera sob os mesmos princípios químicos fundamentais. As três etapas básicas do processo de tratamento são: adição do agente coagulante/floculante, agitação rápida para dispersão do agente no líquido e agitação lenta para favorecer o contato entre as partículas pequenas e a aglomeração destas às partículas maiores.

3.5.3. Redução Química

Considerada como uma tecnologia de pré-tratamento para despejos contendo Cr (VI) que normalmente são segregados por outros processos de tratamento, a redução química vem sendo utilizada atualmente como uma tecnologia de tratamento em várias indústrias de eletrodeposição. Um grande número de compostos podem ser empregados como agentes redutores entre eles o dióxido de enxofre (SO₂), o metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅), o bissulfito de sódio (NaHSO₃), o sulfato ferroso (FeSO₄) e o borohidrato de sódio (NaBH₄) (Palmer,1988). A presença de contaminantes no despejo, como agentes oxidantes, eleva muito o custo com os agentes redutores que já é alto.

3.5.4. Troca Iônica

A troca iônica é um dos tratamentos mais aplicados para efluentes carregados com metais pesados. O processo de troca iônica é usualmente implementado em uma coluna empacotada de fluxo contínuo com resinas catiônicas e/ou aniônicas (Greene et al., 1987). Na troca iônica, uma troca interna reversível de íons entre as fases sólida e líquida acontece, onde uma substância insolúvel (resina) remove íons de uma solução eletrolítica e libera outros íons de carga igual em quantidade equivalente quimicamente sem qualquer mudança estrutural da resina (Rengaraj, et al., 2001; Vigneswaran et al., 2004).

Depois da separação a resina carregada com o metal é recuperada, sendo o metal recuperado em uma forma mais concentrada através de eluição com reagentes adequados. Como os grupos funcionais ácidos da resina consistem basicamente em sulfeto, é assumido que as interações físico-químicas que podem ocorrer durante a remoção de metal pode ser de acordo com a Equação (2):



Onde:

(- RSO₃⁻) representa o grupo aniônico ligado a resina de troca iônica;

M é o cátion metálico;

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

Este processo opera em regime semi-contínuo, ou seja, enquanto uma ou mais colunas operam extraíndo os metais, outras estão sendo regeneradas produzindo uma solução ácida concentrada em metais. Dependendo das características do trocador iônico, a remoção de metal pesado através de troca iônica trabalha efetivamente em condições ácidas com pH que varia de 2 a 6 (Kurniawan et al., 2006).

Scheeren et al. (1992), teve as seguintes conclusões: (1) o processo de troca iônica é capaz de remover metais pesados a níveis aceitáveis para o descarte; (2) o aumento de escala pode facilmente ser realizado uma vez que se trata de uma tecnologia padrão; (3) o volume necessário de solução eluente para regenerar a resina pode ser, em alguns casos, muito grande gerando assim uma solução ácida diluída em metal, o que torna economicamente inviável a recuperação posterior do metal; (4) cada resina catiônica só é efetiva na captação de um único metal ou de um grupo pequeno de metais, não podendo assim ser aplicada uma só resina para o tratamento de efluentes contendo vários metais. Harland (1994), relatou que muitas resinas de troca iônica são comercialmente disponíveis para remoção de vários metais, contudo, uma outra limitação da aplicação de resinas de troca iônica é que pode ocorrer degradação química com quebra da rede polimérica ou modificação dos grupos funcionais pelas espécies da solução, além disso, o material orgânico geralmente causa *fouling* nas resinas particularmente nas resinas tipo gel. Diante dessas características, o processo de troca iônica é indicado somente para efluentes com medianos ou baixos níveis de metais pesados, uma vez que os custos operacionais do processo são relativamente elevados.

3.5.5. Separação por Membrana

A separação por membrana tem recebido considerável importância para o tratamento de efluentes, desde que seja capaz de remover não somente sólidos suspensos e componentes orgânicos, mas também contaminantes inorgânicos como os metais pesados. Dependendo do tamanho da partícula a ser retida, vários tipos de filtração por membrana como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa podem ser usadas para remoção de metais pesados (Kurniawan et al., 2006). A Figura 7 mostra uma seção esquemática transversal de uma membrana de elemento enrolado em espiral.

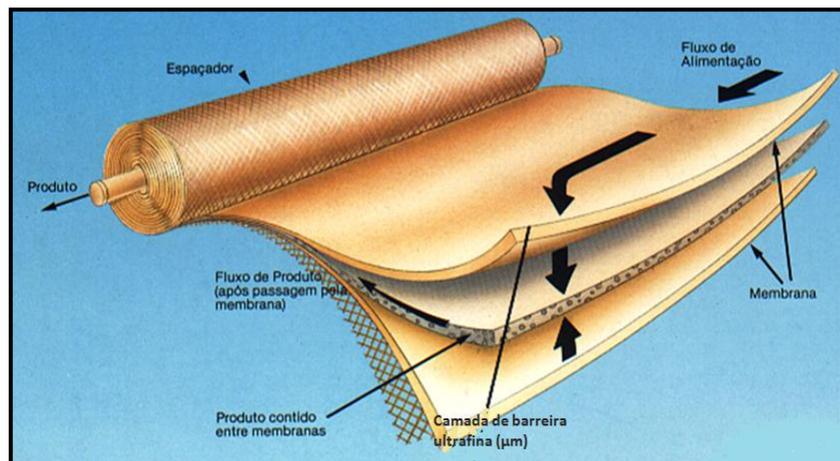


Figura 7. Seção transversal de uma membrana de elemento enrolado em espiral (Fonte: www.laffi.com.br).

A ultrafiltração (UF) utiliza uma membrana permeável para separar metais pesados, macromoléculas e sólidos suspensos de soluções inorgânicas com base de tamanho de poro (5-20nm) e componentes separados por peso molecular (1.000-100.000 Da) (Vigneswaran et al., 2004). Estas propriedades permitem que a UF conceda a passagem de água e solutos de peso molecular baixo, enquanto retém as macromoléculas que tem um tamanho maior que o tamanho de poro da membrana (Sablani et al., 2001). A capacidade de carga da membrana de UF, a carga de valência dos íons e a concentração do íon no efluente, tem um papel importante na determinação das taxas de retenção dos íons pelas membranas de UF (Laine et AL., 2000).

A UF apresenta algumas vantagens como força motriz inferior e uma exigência de espaço menor devido a sua alta densidade de empacotamento. Porém, a diminuição no desempenho da UF devido a membrana ser restrita impediu a aplicação mais vasta no tratamento de efluentes.

A osmose reversa (RO), é um processo de membrana a alta pressão, a água pode atravessar a membrana, enquanto o metal pesado é retido. Devido à legislação ambiental crescentemente restrita, a RO foi desenvolvida com um menor tamanho de poro de membrana (até 10^{-4} μm) (Bohdziewicz et al., 1999). Aplicando uma maior pressão hidrostática que a pressão osmótica da solução de alimentação, e dependendo das características da membrana como a porosidade, material, hidrofobicidade, espessura, aspereza e carga da membrana, componentes catiônicos podem ser separados da água (Madaeni e Mansourpanah, 2003).

Um estudo comparativo da remoção de íons Cu (II) e Cd (II) de efluente sintético usando nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO) foi conduzido por Qdais e Moussa (2004), os resultados indicam que ambos os tipos de filtração por membrana são efetivas para remoção de metal de efluentes contaminados. Segundo Mohammad et al. (2004), a NF requer uma pressão inferior a RO, fazendo da NF mais indicada devido a seu custo de tratamento ser inferior.

Diferentemente da precipitação química, em vez de pH, a pressão é o parâmetro principal que afeta a extensão da remoção de metal pesado por RO. Apesar de seus benefícios, RO tem algumas limitações como entupimentos devido aos sólidos suspensos ou componentes oxidados como óxido de cloro (Potts et al., 1981). O desempenho da membrana também diminui com o passar do tempo, resultando no decréscimo da taxa de fluxo do permeado (Ning, 2002). Com pressões maiores, o consumo de energia aumenta, bem como a necessidade de mão de obra especializada para monitorar o processo (Slater, 1983).

É importante notar que a seleção da membrana apropriada depende de vários fatores como as características do efluente, a natureza e concentração de materiais presentes, pH e temperatura. Além disso, as membranas deveriam ser compatíveis com a solução de alimentação e agentes químicos para minimizar as obstruções da superfície (Alvarez-Vazquez et al., 2004).

3.5.6. Técnicas Eletroquímicas

Eletrodialise é uma separação por membrana no qual espécies ionizadas na solução são passadas por uma membrana de troca iônica aplicando um potencial elétrico (Bruggen & Vandecasteele, 2002). As membranas são folhas finas de materiais plásticos com características aniônicas ou catiônicas. Quando uma solução que contém espécies iônicas passa pelos compartimentos da célula, os ânions migram para o ânodo e os cátions para o cátodo, cruzando a membrana de troca aniônica e catiônica, como podemos ver na Figura 8 (Itoi et al., 1980 ; Chen, 2004).

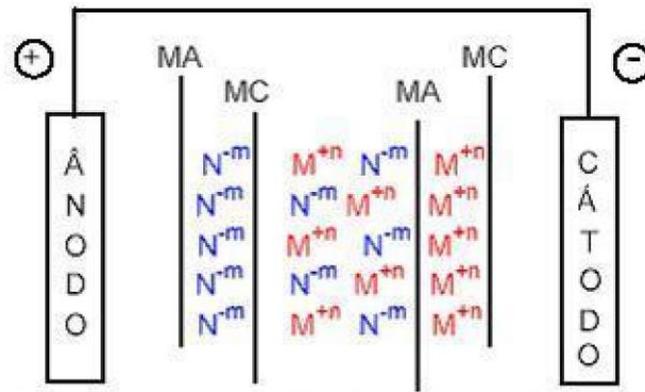


Figura 8. Princípio do Processo de Eletrodialise.

Diversas literaturas indicam que a eletrodialise não pode efetivamente tratar efluente inorgânico com uma concentração muito elevada, sugerindo assim que a eletrodialise apresenta melhores resultados com concentrações muito diluídas. A eletrodialise oferece vantagens para o tratamento de efluentes contendo metais pesados como a habilidade de produzir um fluxo de concentrado alto para recuperação e a rejeição de indesejáveis impurezas da água. As limitações no processo de eletrodialise dizem respeito a alimentação que deve ser limpa, ter uma operação cuidadosa e manutenção periódica para prevenir danos maiores ao processo (Kurniawan et al., 2006).

A eletrólise de membrana, é um processo químico regido por um potencial eletrolítico, tendo dois tipos de catodos usados: um catodo de metal convencional (eletroganho) e uma área de alta superfície catódica (Janssen & Koene, 2002). Quando o potencial elétrico é aplicado por uma membrana de troca iônica, reações de oxiredução acontecem nos eletrodos (Chen et al., 2004).

No anodo, acontecem reações de oxidação como segue:



No cátodo, acontecem as seguintes reações de redução:



Onde:

M representa o metal;

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

Diferentemente da eletrodialise, a eletrólise de membrana pode ser empregada para tratar efluente de revestimento com concentração de metal maiores. A principal desvantagem da eletrólise de membrana é seu alto consumo de energia (Kurniawan et al., 2006).

Para maximizar a remoção de metal pesado de efluentes contaminados, foi criada a precipitação eletroquímica que utiliza um potencial elétrico como diferencial a precipitação química convencional (Kongsricharoern e Polprasert, 1995). Dependendo das características dos eletrodos, o processo eletroquímico pode trabalhar a qualquer condições, ácidas ou básicas (Subbaiah et al., 2002).

3.5.7. Adsorção

Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa através da qual uma substância é transferida da fase líquida para a superfície de um sólido, e permanece ligada por interações físicas e/ou químicas (Kurniawan & Babel, 2003).

O carvão ativado é normalmente utilizado para a adsorção de gases e vapores contaminados. Devido a sua elevada área interna, que é uma característica de seus poros (Figura 9), a alta capacidade adsortiva e ao tempo de vida relativamente alto, este material é uma alternativa para o tratamento de efluentes tanto aquosos como gasosos, e também pode ser empregado como adsorvente de solventes entre outras aplicações (Mihee et al., 2001).

Devido a estas características, vários autores descrevem a aplicação de carvão ativado para remover metais como Ni (II) (Shim et al., 1996), Cr (VI) (Ouki et al., 1997), Cd (II) (Leyva-Ramos et al., 1997), Cu (II) (Monser e Adhoum, 2002), e Zn (II) (Leyva-Ramos et al., 2002) de efluentes inorgânicos.

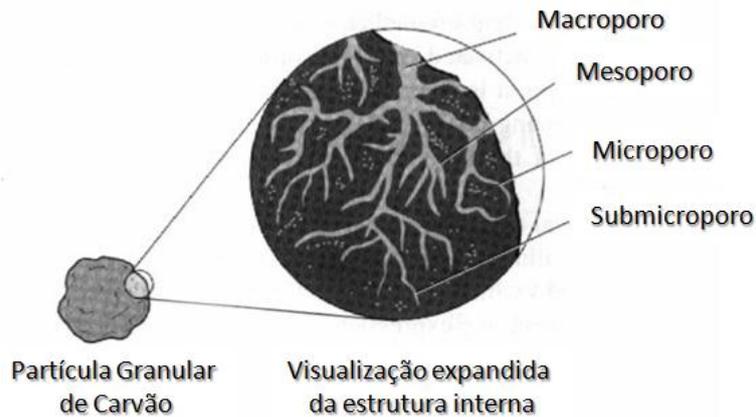


Figura 9. Estrutura interna do carvão ativado (Tchobanoglous et al., 2003).

É estabelecido pela literatura que o carvão ativado é um efetivo adsorvente e é capaz de remover compostos orgânicos e uma ampla variedade de metais pesados (Tan et al., 1988). A captação de íons metálicos pelo carvão ativado acontece pela formação e a troca entre os complexos da superfície iônica do metal e os grupos ácidos funcionais do carvão, porém, a remoção de metais se vê afetada devido somente a uma pequena fração da área superficial do carvão que contém os grupos funcionais necessários para a remoção, embora a área superficial deste seja enorme (Aksu et al., 2002; Kratochvil, 1997).

No entanto o alto custo do carvão ativado tem resultado em limitação de seu uso como um adsorvente. Uma das principais desvantagens de trabalhar com carvão ativado se deve ao pré-tratamento que deve sofrer para melhorar a captação dos metais pesados (Monser e Adhoum, 2002). Sendo assim, existe uma necessidade de explorar outros adsorventes mais baratos.

3.5.8. Flotação

A flotação é uma técnica em que espécies metálicas, chamadas de coligantes, interagem com surfatantes (coletores e espumantes), que possuem um grupo funcional iônico com carga oposta ao coligante, sendo assim capazes de formar complexos hidrofóbicos quando adicionados no sistema. Quando uma fase gasosa (geralmente ar) é borbulhada na solução, o complexo coletor-coligante formado, conhecido como “sublate”, adsorve-se na interface líquido-gás. O sublate alcança a superfície do líquido através da espuma que é formada e então é removido fisicamente da solução (Torem e Casqueira, 2003).

Segundo Kurniawan et al. (2006), a flotação pode ser classificada como: (i) flotação por ar disperso ou induzido (FAI), (ii) flotação por ar dissolvido (FAD), (iii) flotação por ar a vácuo, (iv) eletroflotação, (v) bioflotação.

A flotação é um método de separação que abrange inúmeras aplicações no campo de beneficiamento mineral, e nos últimos anos tem sido de fundamental importância para o tratamento de efluentes e na reciclagem/recuperação de materiais. Embora seja apenas uma espécie de processo de separação física, a remoção de metais pesados por flotação tem o potencial para aplicação industrial (Jokela e Keskitalo, 1999). A flotação pode ser empregada para o tratamento de efluentes inorgânicos com uma concentração de metais em uma ampla faixa, que pode ser superiores a 150 mg.L^{-1} ou muito diluídas de 10^{-7} a $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, outras vantagens como a flexibilidade já que requerer pouco espaço físico, gerar pequeno e concentrado volume de lodo, menor tempo de retenção hidráulica, baixo custo e ser utilizada tanto em pequena, média ou larga escala, fazem da flotação uma das mais promissoras alternativas para o tratamento de efluentes contaminados com metal (Zouboulis e Goetz, 1991 ; Nerbitt e Davis, 1994 ; Matis et al., 2003 ; Torem e Casqueira, 2003 ; Matis et al., 2004).

Como podemos ver, diferentes técnicas de tratamento para efluentes contendo metais pesados foram desenvolvidos nos últimos anos, ambos para decréscimo da quantidade de efluente produzido, e uma melhora na qualidade do efluente tratado. Embora vários tratamentos como precipitação química, coagulação-floculação, redução química, troca iônica, separação por membrana, técnicas eletroquímicas, adsorção e flotação possam ser empregadas para remoção de metais pesados em efluentes contaminados, eles possuem suas vantagens e limitações em suas aplicações. A Tabela 2 apresenta um resumo dos diversos métodos de tratamento físico-químicos empregados para efluentes inorgânicos evidenciando suas vantagens e desvantagens.

Embora possam ser empregadas muitas técnicas para o tratamento de efluentes inorgânicos, o tratamento ideal não só deve ser satisfatório, apropriado e aplicável às condições locais, mas também capaz de satisfazer os níveis máximos de contaminantes e padrões estabelecidos por lei (Babel e Kurniawan, 2003).

Para manter a qualidade da água necessária para sua reutilização, passou-se a exigir que medidas de preservação fossem adotadas. Segundo Mota (1995), para cada uso da água são exigidos limites máximos de impurezas que a mesma pode conter. Estes limites, quando estabelecidos por organismos

oficiais, são chamados de padrões de qualidade. A Tabela 1 fornece alguns padrões de metais e seus valores máximos permitidos em águas para consumo humano, para fins de enquadramento de corpos de água doce e lançamento de efluentes.

Tabela 1. Valores máximos permitidos (VMP*) de metais em água e em lançamentos de efluente.

Metais	Portaria 518	CONAMA 357		CONAMA 397	EPA	NT 202
		Classe 1 e 2	Classe 3 e 4			
Alumínio	0,2	0,1	0,2		1,0	3,0
Cádmio	0,005	0,001	0,01	0,2	0,01	0,1
Chumbo	0,01	0,01	0,033	0,5	0,3	0,5
Cobre	2,0	0,009	0,013	1,0	0,25	0,5
Cromo ¹	0,05	0,05	0,05	0,5	0,15	0,5
Arsênio	0,01	0,01	0,033	0,5		0,1
Ferro ²	0,3	0,3	5,0	15,0	1,0	15,0
Manganês	0,1	0,1	0,5	1,0		1,0
Mercúrio	0,001	0,0002	0,002	0,01	0,001	0,01
Níquel		0,025	0,025	2,0	0,2	1,0
Zinco	5,0	0,18	5,0	5,0	1,0	1,0
Bário	0,7	0,7	1,0	5,0		5,0
Cobalto		0,05	0,2			1,0
Lítio		2,5	2,5			
Selênio	0,01	0,01	0,05	0,3		0,05

* mg/L, ¹Total, ²Solúvel

Tabela 2. Resumo dos diversos métodos de tratamento físico-químicos empregados para efluentes inorgânicos.

Tipo de Tratamento	Alvo da Remoção	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Metais pesados, metais divalentes	Baixo custo de capital, operação simples	Geração de lodo, custo extra com disposição do lodo
Coagulação/floculação	Metais pesados, sólidos suspensos	Tempo curto para remover sólidos suspensos, ajuste de lodo aprimorado	Geração de lodo, custo extra com disposição do lodo
Redução química	Metais pesados, metais polivalentes	Baixo custo de capital, operação simples, equipamentos modulares	Custo elevado com agentes químicos, efluente final contendo agentes oxidantes
Troca iônica	Componentes dissolvidos, cátions/ Ânions	Não gera lodo, consumindo menos tempo	Nem toda resina de troca iônica é satisfatória para remoção de metal, custo alto de capital
Separação por membrana			
Ultrafiltração	Componentes com alto peso molecular (1000-10000 Da)	Pequeno espaço requerido	Custo operacional alto, propenso a obstrução da membrana
Nanofiltração	Sais de sulfato e dureza de íons como Ca (II) e Mg (II)	Menores pressões que RO (7-30 bar)	Caro, propenso a obstrução da membrana
Osmose reversa	Componentes orgânicos e inorgânicos	Taxa de remoção alta, capaz de resistir a altas temperaturas	Consumo de energia alto devido a alta pressão requerida (20-100 bar), suscetível a obstrução da membrana
Técnicas eletroquímicas	Componentes dissolvidos, cátions/ Ânions	Não gera grandes quantidades de lodo, recuperação do metal	Eficiência reduzida em concentrações altas, custo elevado
Adsorção	Metais pesados, compostos orgânicos	Não gera lodo, operação simples	Custo alto do adsorvente
Flotação	Metais pesados, sólidos suspensos	Custo baixo, curto tempo de retenção hidráulica	Tratamentos subseqüentes são requeridos para obter uma remoção eficiente

Fonte: Kurniawan et al., (2006) ; Zouboulis et al., (2004)

3.6. Biossorção

Devido ao aumento da consciência sobre os efeitos nocivos causados pela liberação dos metais pesados, muitos estudos sobre a captação de metais e de sua remoção de soluções aquosas vêm sendo realizados. Contudo, quando esses metais são dissolvidos em enormes volumes a concentrações relativamente baixa, os métodos convencionais para remoção de metais de soluções aquosas tornam-se ineficientes ou extremamente caros.

Métodos alternativos para a remoção e/ou recuperação estão sendo propostos com a finalidade de tornar possível o tratamento de efluentes com essas características, tornando-se assim uma alternativa potencialmente atrativa tecnicamente e economicamente. Por este motivo, há a necessidade de buscar novas técnicas que seriam adequadas para ser usadas como a etapa final, de polimento, destinadas a eliminar os poluentes em nível mais baixo que é exigido por lei (Veglio e Beolchini, 1997). Seria igualmente vantajoso para esses métodos se permitissem a recuperação e reutilização desses metais.

Freqüentemente, soluções eficientes e úteis podem ser encontradas através da observação de processos que ocorrem naturalmente no ambiente. Se químicos solúveis estão presentes em meio aquoso, onde a biomassa também pode ser encontrada, íons interagem com materiais biológicos, são ligados a superfícies celulares no processo chamado de biossorção ou começam a ser acumulados no interior das células através de bioacumulação (Kaduková e Virčíková, 2005 ; Chojnacka, 2010).

Sendo assim, nos últimos anos, a atenção das pesquisas tem sido focada nos métodos biológicos de tratamento de efluentes, alguns dos quais estão em processo de comercialização (Prasad e Freitas, 2003). Existem três principais vantagens de tecnologias biológicas para a remoção de poluentes; (i) os processos biológicos podem ser realizados in situ no local contaminado; (ii) as tecnologias de bioprocessos são geralmente favoráveis ao ambiente (não causam poluição secundária) e; (iii) elas são de baixo custo. Dos diferentes métodos biológicos, bioacumulação e biossorção tem sido demonstrado que possuem um bom potencial para substituir os métodos convencionais para a remoção de metais (Volesky e Holan, 1995; Malik, 2004). Alguma confusão tem prevalecido na literatura quanto ao uso dos termos "bioacumulação" e "biossorção", baseado no estado da biomassa.

Neste, portanto, bioacumulação é definido como o fenômeno das células vivas, já o mecanismo de biossorção é baseado na utilização de biomassa inativa. Para ser preciso, bioacumulação pode ser definida como a absorção de substâncias tóxicas pelas células vivas. Substâncias tóxicas podem ser transportadas para dentro da célula e se acumularem intracelularmente através da membrana celular e através do ciclo celular metabólico (Malik, 2004).

Inversamente, a biossorção pode ser definida como a captação passiva de substâncias tóxicas por materiais biológicos mortos/inativos ou materiais derivados de fontes biológicas. A biossorção é devido a uma série de processos independentes que essencialmente ocorrem na parede da célula, onde os mecanismos responsáveis pela captação de poluentes serão diferentes dependendo do tipo de biomassa (Chojnacka, 2009).

A biossorção é um processo baseado na capacidade de certos tipos de biomassas, sejam mortas ou inativas, de concentrar e ligar metais pesados de soluções aquosas através de sua parede celular. Esta propriedade permite que a biomassa atue como um reagente químico na remoção de metais (Volesky, 1990). A biomassa será definida como uma substância química complexa que possui diferentes classes de grupos quimicamente ativos apresentando tendência para atuar na ligação de outras substâncias químicas e/ou íons em meio aquoso. Diversos tipos de biomassa vêm sendo considerados potenciais biossorventes (Figura 10).

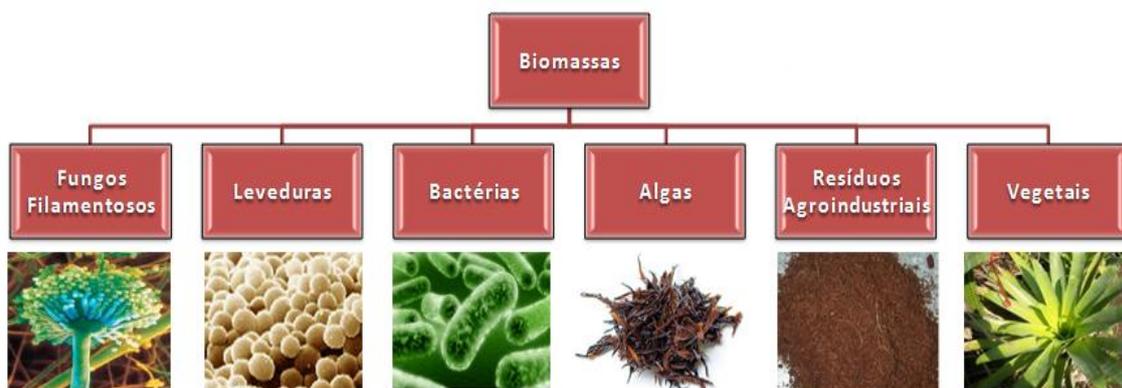


Figura 10. Tipos de biomassas empregadas como biossorventes.

Potentes biossorventes metálicos estão sob a classe de bactérias do gênero *Bacillus* (Nakajima e Tsuruta, 2004; Tunali et al., 2006), *Pseudomonas* (Chang et al., 1997; Uslu e Tanyol, 2006) e *Streptomyces* (Butter, et al., 1997;

Mameri et al., 1998; Öztürk et al., 2004; Selatnia et al., 2004a,b,c,d; Tsuruta, 2004; Chergui et al., 2007; Yuan, et al., 2009), etc.

As propriedades de adsorção da biomassa bacteriana *Pseudomonas veronii* 2E foi estudada para a captação de Cu(II), Zn(II) e Cd(II) obtendo biossorções de 40% (pH 5 e 6,2) para Cu(II) e 50% (pH 7,5) para o Zn(II) e Cd(II), tendo o Cd(II) a melhor capacidade de captação (~54 mg/g de biomassa) (Vullo et al., 2008).

Doshi et al.(2007), realizou estudos com *Spirulina* sp., uma bactéria pertencente ao grupo *Cyanobacterium*, onde foram realizados ensaios para sorção de Cd(II) com biomassa inativa e ativa, obtendo a captação máxima do metal de 355 mg/g e 625 mg/g respectivamente.

Green-Ruiz et al. (2008), estudaram não só o efeito da concentração inicial de metal e temperatura, mas também o efeito da força iônica na capacidade de sorção de Cd e Zn por *Bacillus jeotgali*, neste estudo ficou comprovado que à medida que a salinidade do meio é aumentada, a porcentagem de remoção de Cd e Zn diminui para valores maiores ou iguais a 50%.

Outros importantes biossorbentes incluem os fungos filamentosos, como *Aspergillus* (Kapoor e Viraraghavan, 1997; Jianlong et al., 2001; Binupriya et al., 2006), *Rhizopus* (Bai e Abraham, 2002; Park et al., 2005) e *Penicillium* (Niu et al., 1993; Tan e Cheng, 2003) , etc.

Mukhopadhyay et al. (2007), estudando a remoção de Cu(II) por *Aspergillus niger* concluiu que a captação do metal foi controlada por processo de transferência de massa, requerendo aproximadamente 30 min para alcançar 70% de remoção que correspondeu a uma captação de 23,62 mg/g de biomassa.

Alguns pesquisadores demonstraram que a captação de Cu(II) era aumentada com um pré-tratamento com NaOH. Dursun (2006), estudou a biossorção de Cu(II) em *Aspergillus niger* com pré-tratamento com NaOH onde obteve uma capacidade máxima de biossorção de 28,7 mg/g com uma concentração inicial de 250 mg/L. Segundo D`Souza (2008), empregando o fungo filamentoso *Rhizopus oryzae*, a capacidade de captação máxima da biomassa natural e pré-tratada com NaOH foi de 19,4 e 43,7 mg/g, respectivamente.

Algas marinhas macroscópicas, são recursos biológicos que estão disponíveis em muitas partes do mundo, ganhando com isso um impulso nos últimos anos, sendo reconhecidamente um material com potencial biossorbente. As divisões incluem as algas vermelhas, verdes e marrons, das quais algas

marrons são consideradas excelentes bioSORVENTES (Davis et al., 2003). Isto é devido à presença de alginato, que está presente em forma de gel em sua parede celular. Além disso, sua estrutura macroscópica oferece uma base conveniente para a produção de partículas do bioSORVENTE que são adequados para aplicações no processo de sorção (Vieira e Volesky, 2000).

Sheng et al. (2008), comparou a bioSORÇÃO da alga marrom *Sargassum* imobilizada em uma matriz de PVA, assim como biomassa livre suspensa a pH 5, obtendo uma capacidade máxima de captação de 13,3 e 61,0 mg de Cu(II)/g de biomassa respectivamente, evidenciando assim, que a biomassa suspensa obteve uma melhor remoção de íons Cu(II). Outro estudo para remoção de Cu(II) com alga *Sargassum* foi realizado por Costa et al. (2003), obtendo uma capacidade de captação de 93 mg/g de biomassa.

Resultados mostraram que a alga verde *Cladophora fascicularis* obteve uma capacidade máxima de adsorção de 102,2 mg/g de Cu(II) a 25 °C e pH 5, demonstrando ser um material bioSORVENTE efetivo e econômico (Deng et al., 2006). Outra alga verde *Chlorella vulgaris* foi estudada para bioSORÇÃO competitiva de Cd(II) e Ni(II) em pH 4, verificou-se que a capacidade máxima de bioSORÇÃO para Cd(II) foi de 86,6 mg/g, mas quando adicionado íons Ni(II) a captação no equilíbrio de Cd(II) decrescia regularmente, sendo atribuído ao número finito de sítios de ligação ativos na superfície da biomassa (Aksu e Dönmez 2006).

Recentemente, várias abordagens têm sido feitas para o desenvolvimento de resíduos de baixo custo como sorventes industriais e agrícolas. Destes, cascas de caranguejo (Lee et al., 1997), lodos ativados (Al-Qodah, 2006), casca de arroz (Chuah et al., 2005) casca de ovo, (Vijayaraghavan et al., 2005), pó da casca de coco (Pino, 2005) e turfa (Sharma e Forster, 1993) merecem atenção especial.

Vijayaraghavan et al. (2006), estudaram a bioSORÇÃO em partículas de pó de caranguejo com tamanho de 0,767 mm, concentração de biomassa de 5 g/L e pH inicial de 6 obtendo a captação de 243,9 mg de Cu(II)/g de biomassa.

Amarasingle e Williams (2007), demonstraram que o resíduo de chá possibilitou a remoção de 48 mg de Cu(II)/g de biomassa, tendo uma cinética de captação rápida de aproximadamente 90% de adsorção ocorrendo nos primeiros 15 a 20 min de tempo de contato. Uyanik et al. (2004), estudando também a habilidade do resíduo de chá proveniente de um processo industrial em sistemas simples e binários, obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de Cu(II) e

Cd(II) de 8,64 e 11,29 mg/g para sistemas simples e 6,65 e 2,59 mg/g para sistemas binários, respectivamente.

O bagaço de uva, um resíduo da produção de vinho foi estudado para a remoção de Cd(II), os fatores determinados para o processo de adsorção foram pH 7 e tempo de contato de 5 min, a capacidade máxima de adsorção foi de ~53 mg/g, mostrando que a biomassa de bagaço de uva poderia ser considerada como um adsorvente alternativo de baixo custo para o tratamento de efluentes (Arruda et al., 2007).

O lodo ativado freqüentemente encontrado em sistemas de tratamento de efluentes biológicos, considerado como um resíduo complexo que basicamente é constituído por um consórcio de microrganismos, contendo abundantes grupos funcionais como -NH₂, -NH, -OH, -C=O, C=C, CH₃- e CH₂-, foi estudado para remoção de íons como Cu(II), Cd(II) e Zn(II). Segundo Wang et al. (2006), com pH 6, temperatura de 25 °C e concentração inicial de metal variando de 20 a 100 mg/L foi possível obter capacidades de adsorção no equilíbrio de 9,8 a 61,3 mg de Cd(II)/g de lodo ativado. Já Luo et al. (2006), aplicando soluções com 8,5 mg/L de Cu(II) e Zn(II), e 5 mg/L de Cd(II) conseguiram remoções de 96,47%, 80% e 90%, respectivamente usando o resíduo de lodo ativado.

Segundo Cossich (2000), para a implementação de uma nova tecnologia de acumulação de metais pesados, uma série de requisitos deve ser estabelecida para a competitividade técnica e econômica do processo:

- a biomassa deve ter uma capacidade de acumulação elevada, da ordem de 70 a 100 mg metal/g biomassa seca;
- a biossorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes;
- a biomassa deve apresentar baixo custo, ser reutilizável;
- deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores;
- a separação do metal retido deve ser fácil e de baixo custo.

Os microrganismos combinam-se com os metais e adsorvem na superfície da célula devido às interações entre os íons metálicos com os polissacarídeos e outros polímeros carregados negativamente, ou absorvidos por proteínas na célula biológica. Uma quantidade significativa de remoção de metais solúveis tem sido observada nestes processos, com remoções variando de 50 a 98%, dependendo da concentração inicial do metal (Tchobanoglous et al., 2003).

A biossorção compreende a ligação de metais à biomassa por um processo que não envolva energia metabólica ou transporte, embora tais

processos possam ocorrer simultaneamente quando biomassa viva for usada, pois a bioadsorção pode ocorrer com biomassa viva ou inativa (Tobin et al., 1994). Isto significa que a primeira fase é a bioadsorção, e quando empregada biomassa viva (bioacumulação) as fases subsequentes ocorrem relacionadas com o transporte de poluentes principalmente através de sistemas de transporte ativo dependente de energia para dentro das células. A utilização de biomassa microbiana inativa elimina o problema da toxicidade, não só dos metais pesados dissolvidos, mas também por condições adversas na operação, embora as células vivas apresentem uma variedade maior de mecanismos para o acúmulo de metais (Volesky, 2003). Na Tabela 3 são apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização de biomassa inativa e ativa.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas.

Biomassa Inativa	Biomassa Ativa
Vantagens	
Independe do crescimento; Não sujeita a limitações de toxicidade; Não necessita de nutrientes; Processos não governados por limitações biológicas; São rápidas e eficientes na remoção de metais; Os metais podem ser liberados facilmente e logo recuperados; Resíduos de processos industriais podem ser utilizados como bioadsorventes.	Embora uma célula possa saturar, o sistema pode se autoreestabelecer devido a produção de novas células em condições de crescimento; Os metais são transportados biologicamente para um estado químico de menor toxicidade, sendo menos sensível a dessorção; Pode-se melhorar as cepas por meio de manipulação genética; Pode-se utilizar dois ou mais organismos; Degradação de compostos organometálicos.
Desvantagens	
Rápida saturação dos sítios ativos; A adsorção é sensível ao pH; O estado de valência do metal não pode ser alterado biologicamente; As espécies organometálicas não são biodegradáveis; O melhoramento destes processos biológicos é limitado porque as células não efetuam nenhum metabolismo, a produção dos agentes adsorventes ocorre durante a etapa de pré-crescimento.	Deve se trabalhar a concentrações baixas dos íons metálicos, devido a toxicidade; Necessita de nutrientes para as necessidades metabólicas; Os produtos metabólicos podem formar complexos com os metais impedindo a precipitação; A recuperação dos metais por dessorção é limitada; A modelagem desse sistema apresenta grandes dificuldades matemáticas; Metabólitos gerados deverão ser dispostos de maneira Adequada.

Fonte: Adaptado de Cañizares, (2000)

3.6.1. Mecanismos de captação

A habilidade das bactérias para captar metais esta associada com seus componentes. O conhecimento da estrutura química dos bioabsorventes é essencial para modelar e prever seu desempenho na ligação de metais nos sistemas de purificação dos efluentes líquidos. A composição da parede celular da biomassa, onde ocorrerá a bioabsorção, varia dentre os diversos bioabsorventes estudados. Tsezos et al. (1996) destacam três classes de biopolímeros microbianos que servem de sítios para captação de metais: proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos. Os compostos orgânicos presentes nos microorganismos contem diferentes grupos funcionais tais como carboxila, carbonila, hidroxila, amino, fosfato, e grupos sulfidril (Greene et al., 1987 ; Buffle, 1988 ; Kaplan et al., 1987 ; Tobin et al., 1984; Figueira et al., 1997). A Tabela 4 ilustra os diferentes grupos funcionais envolvidos na captação de metais pesados da solução.

A remoção das espécies metálicas por bioabsorção não está baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que tomam lugar no sistema ao mesmo tempo os quais diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento.

A bioabsorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, complexação, adsorção, quelação e microprecipitação, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky, 1990). Em termos gerais a bioabsorção nos microorganismos representa a soma de todas as interações passivas na superfície celular com os íons metálicos (Selatnia et al., 2004).

Tabela 4. Principais grupos ionizáveis em polímeros biológicos susceptíveis de participar da ligação em metais pesados.

Grupo Químico	Fórmula Estrutural	pKa	Átomo Ligante	Localização
Hidroxila	R-OH	9,5 - 13,0	O	Polissacarídeos, Ácidos urônicos, Aminoácidos.
Carbonila	>C=O		O	Peptídeos
Carboxila	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$	1,4 - 4,7	O	Ácido urónico, Aminoácidos.
Sulfidril	R-SH	8,3 - 10,8		Aminoácidos
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,3	O	Polissacarídeos sulfatados
Amina	R-NH ₂	8,0 - 11,0	N	Quitosana, Aminoácidos
Amina secundária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	13,0	N	Peptideoglicana
Amida	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		N	Aminoácidos
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,9 - 2,1 6,1 - 6,8	O	Fosfolipídios
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	O	Ácido teicóico, Polissacarídeos, Diéster, Lipopolissacarídeos

Fonte: Volesky, (2003).

• Troca Iônica

O processo de troca iônica consiste na troca de íons fixados em uma superfície sólida (fase estacionária), por íons de diferentes espécies presentes em uma solução aquosa (fase móvel).

Na parede celular dos microrganismos encontram-se polissacarídeos que são basicamente blocos que contêm os ânions e cátions responsáveis pela troca iônica. Existem íons de maior e menor afinidade que se encontram ligados ao bioadsorvente. Dependendo das condições do meio, o íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com o íon do sítio ativo, realizando-se assim a troca

de íons. Igualmente na adsorção, podem apresentar-se dois tipos de interações, tanto covalentes como iônicas entre a biomassa e o metal (Mesquita, 2000).

- **Complexação**

A complexação se dá pela combinação de um cátion (íon metálico) com outro ligante que não seja a água, recebendo o nome de complexo (Tipping, 2002; Volesky, 2003).

Segundo Veglio e Biolchini (1997), a remoção do metal da solução pode tomar lugar através da formação de um complexo na superfície da célula depois da interação entre o metal e grupos ativos. Este mecanismo envolve a coordenação de um íon metálico com um grupo funcional da parede celular como, por exemplo, o ácido carboxílico. Este fenômeno pode trocar os estados de oxidação dos metais tanto para torná-los solúveis como insolúveis (Mesquita, 2000).

Segundo Muraleedharan et al. (1991), embora os polímeros microbianos sejam constituídos principalmente de polissacarídeos neutros, eles podem também conter compostos tais como ácido urônico, hexoaminas e fosfatos, que podem complexar íons metálicos.

- **Adsorção**

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

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

Dependendo da energia de adsorção o processo pode ser classificado em termos químicos como fisiossorção e quimiossorção (Pumpel e Schinner, 1997):

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

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

- **Quelação**

É baseado na existência de um agente quelante, o qual é um composto que tem a facilidade de ter dois átomos diferentes coordenados com o íon metálico, facilitando a formação de um semi-anel que seqüestra o íon de interesse. Alguns exemplos de agentes quelantes são: citrato de sódio, politrifosfato de sódio, NTA e EDTA (Mesquita, 2000).

- **Microprecipitação**

A microprecipitação inorgânica acontece quando a solubilidade do adsorvato (metal) atinge o limite, apresentando-se uma variação nas condições do meio próximo da superfície do bioissorvente (biomassa) gerando variação do pH o qual leva à precipitação das espécies metálicas (Holan et al., 1993; Veglio e Beolchini, 1997; Scott et al., 1990). Sendo consequência da interação química entre o metal e a superfície celular.

Em alguns casos, as células podem excretar produtos metabólicos tais como H_2S ou H_2O_2 que podem precipitar os metais como sulfetos ou óxidos, gerando substâncias inofensivas. Esta deposição extracelular pode depender também da produção celular de exopolímeros ácidos (negativamente carregados) capazes de ligar e concentrar cátions metálicos extracelularmente (Ghiorse, 1986).

Sendo assim, fica claro que os mecanismos de captação por microrganismos é um processo complexo que depende: (i) da química dos íons metálicos; (ii) do tipo e característica da biomassa; (iii) da fisiologia das células; (iv) do processo físico-químico envolvido; (v) e da influência físico-química dos macro-ambientes em contato com os microrganismos (pH inicial da solução, temperatura, interação com outros íons e concentração do metal) (Chen et al., 2005 ; Volesky, 2003).

3.6.2.Variáveis que influenciam a bioissorção

- **pH**

A bioissorção é uma reação física/química entre íons metálicos carregados positivamente e grupos aniônicos da superfície celular, espera-se que a bioissorção metálica seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tal como o pH, que afeta a especiação do metal e grupos reativos (Muraleedharan et al., 1991).

Diferentes tipos de microrganismos exibem diferentes características de bioadsorção a um determinado valor de pH, devido à variedade da composição química da parede celular desses microrganismos e a especiação das espécies metálicas presentes na solução aquosa, sejam cátions ou ânions (Hanif et al., 2007 ; Godlewska-Zylkiewicz, 2006). O parâmetro pH exerce grande influência na captação de metais pesados e desperta certas contradições em relação ao seu efeito no processo de captação de metais. Segundo Chen et al. (2005), afirmam que a variação de valores de pH altera a carga iônica da superfície das células, valores mais altos de pH tornam a superfície das células carregadas negativamente, aumentando a atração entre os íons metálicos e os grupos funcionais na parede celular e assim, facilitando o processo de bioadsorção do metal. Por outro lado, dados da literatura citam que a influência do pH altera a adsorção dos íons metálicos pela célula, mas os fatores decisivos na captação dos metais são os tipos de sorventes e sorvato. Em valores de pH extremos, os quais são empregados para a regeneração do bioadsorvente (dessorção) pode-se danificar a estrutura do material bioadsorvente (Kuyucak & Volesky, 1989). O máximo ou muito perto do máximo dos valores de captação dos metais ocorrem normalmente nos valores de pH que variam de 4 a 7, sendo uma faixa ótima de pH para que a maioria dos bioadsorventes atuem nos processos de bioadsorção dos metais pesados. Pois, valores de pH fora dessa faixa influenciam na precipitação dos metais pesados em solução (Vecchio et al., 1998).

- **Concentração inicial de biomassa**

Um aumento na concentração de biomassa em geral aumenta a quantidade de soluto bioadsorvido, devido à maior área de superfície do bioadsorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios de ligação (Esposito et al., 2001). Inversamente, a quantidade de soluto bioadsorvido por unidade em peso de bioadsorvente diminui com o aumento da dosagem de bioadsorvente, que pode ser devido à complexa interação de vários fatores. Um fator importante em altas doses de sorvente é que o soluto disponível é insuficiente para cobrir completamente os sítios ativos disponíveis no bioadsorvente, geralmente resultando na baixa captação de soluto (Tangaromsuk et al., 2002).

O tamanho de partícula do bioadsorvente também desempenha um papel vital na bioadsorção. Partículas de menor dimensão têm uma maior área de superfície, que por sua vez, favorece a bioadsorção e resulta em um menor tempo de equilíbrio (Vijayaraghavan e Yun, 2008).

- **Velocidade de agitação**

Em alguns casos, o filme de fluido estagnado pode influenciar a taxa de um processo de bioissorção. Com agitação adequada, essa resistência de transferência de massa pode ser minimizada. Ao aumentar a taxa de agitação, a taxa de difusão de um soluto no volume de líquido para a camada limite ao redor das partículas torna-se maior, devido a turbulência forçada e da diminuição da espessura desta (Evans et al., 2002). Sob estas condições, o valor do coeficiente de difusão externa torna-se maior (Shen e Duvnjak, 2005). Finalmente, a altas taxas de agitação, a camada limite torna-se muito fina e geralmente a taxa de difusão do soluto aumenta através da mesma.

- **Concentração inicial do metal**

Um dos fatores que influencia a remoção metálica é a concentração do metal pesado presente na solução. A bioissorção pode ser aplicada em uma ampla faixa de concentração metálica. Com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de bioissorção (mg de metal/g de biomassa) aumenta e a eficiência de bioissorção diminui (Sandau et al., 1996). A capacidade de sorção é limitada pelo número de sítios ativos na biomassa. Para baixas concentrações do metal pesado, em efluentes são necessárias pequenas concentrações de biomassa, para atingir a capacidade máxima de remoção metálica.

- **Tempo de Contato**

O processo de bioissorção está relacionado à rapidez do mecanismo de captação dos metais, o que significa que a reação de captação é mais efetiva quanto menor for o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre metal e bioissorvente seja atingido. Dados de literatura afirmam que o equilíbrio entre a faixa de sorção e a dessorção aconteça no tempo de contato na faixa de 10 a 40 min (Godlewska-Zylkiewicz, 2006). Porém em muitos sistemas de bioissorção, a maior porcentagem do acúmulo de metal na biomassa ocorre entre o intervalo de 5 a 15 min de contato sólido-líquido, e depois, em alguns casos, ocorra a deposição do metal residual ou acumulação, sendo muito mais lenta. (Ozer et al., 1999 ; Modak & Natarajan, 1995 ; Volesky e Holan, 1995).

- **Temperatura**

A variação de temperatura é outro fator físico que afeta a estabilidade do complexo microrganismo-metal dependendo da configuração da parede celular do microrganismo, sítios de adsorção e componentes químicos presentes na parede celular (Goyal et al., 2003). A biossorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. Para prevermos o tipo de adsorção (física ou química) o calor de adsorção terá um papel fundamental, se o $\Delta H^0 < 0$ a adsorção é exotérmica e desenvolve-se melhor a temperaturas menores, quando $\Delta H^0 > 0$ é endotérmica sendo favorecida a temperaturas elevadas (Akzu, 2002). Outro fato interessante é que do ponto de vista da regeneração, o calor de adsorção fornece uma medida da energia necessária para a regeneração, sendo assim, baixos valores são desejáveis. Segundo Aksu e Kutsal (1991), a faixa de temperatura para a biossorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C e é função do tipo de biossorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35 °C a temperatura exerce pouco efeito sobre a biossorção. O incremento da temperatura em alguns experimentos, se justificam pelo fato do aumento da taxa de difusão do adsorvato (íons metálicos) através da camada limite externa para dentro dos poros do adsorvente (biomassa).

3.7. Actinobactérias

Os actinomicetos durante muito tempo foram considerados um grupo exótico de organismos com características comuns tanto com bactéria como fungo. Entretanto, determinações de sua estrutura fina e composição química, iniciadas em 1950, confirmaram serem eles de natureza procariótica (Goodfellow et al., 1984). Por possuírem características morfológicas e culturais altamente desenvolvidas, os actinomicetos são considerados um grupo bem diferente das bactérias comuns. Os actinomicetos correspondem a um grande grupo de bactérias Gram-positivas filamentosas que formam filamentos ramificados (hifas) em algum estágio de seu desenvolvimento (Leblond e Decaris, 1994; Madigan et al., 2008). Como resultado de um crescimento abundante e ramificado, há a formação de uma rede de filamentos com ramificações denominada micélio (Madigan et al., 2008). Segundo Holmalahti et al. (1994), estes microrganismos estão distribuídos no solo, compostos, águas e outros ambientes.

Sua importância para o homem justifica o seu estudo como um grupo distinto das demais bactérias (Goodfellow et al., 1984). A atenção dada aos

actinomicetos em aplicações biotecnológicas é o resultado natural de sua grande diversidade metabólica (Piret & Demain, 1988).

A organização celular dos actinomicetos é constituída de uma região nuclear fibrilar e citoplasma granular, com ribossomos de até 12nm de diâmetro. A membrana plasmática é do tipo bicamada lipídica, obtida pela interação anfipática de lipídeos polares e proteínas de membrana que produzem uma matriz estável para incorporação de outros lipídeos funcionais (Minnikin e O'Donnel, 1984). A parede celular é constituída de peptideoglicano, junto com um ou mais polímeros associados, tais como ácidos teicóicos aniônicos e polissacarídeos neutros, normalmente apresentando de 10-20 nm de espessura (Locci e Sharples, 1984).

Muitas bactérias Gram-positivas apresentam polissacarídeos ácidos, denominados ácidos teicóicos, compreendidos em sua parede celular. O termo ácidos teicóicos refere-se a todos os polímeros de parede celular, de membrana ou capsulares, contendo resíduos de glicerol fosfato ou ribitol fosfato. Esses polialcoóis estão conectados por ésteres fosfato e geralmente apresentam outros açúcares e D-alanina associados. Como são carregados negativamente, os ácidos teicóicos são parcialmente responsáveis pela carga negativa global da superfície celular e podem auxiliar na passagem de íons através da parede (Madigan et al., 2008). Corantes, alguns antibióticos, sais biliares, metais pesados e enzimas degradativas podem ser retidas pela parede celular. A Figura 11 apresenta a conformação dos diferentes compostos presentes na parede de uma bactéria do tipo actinomicetos.

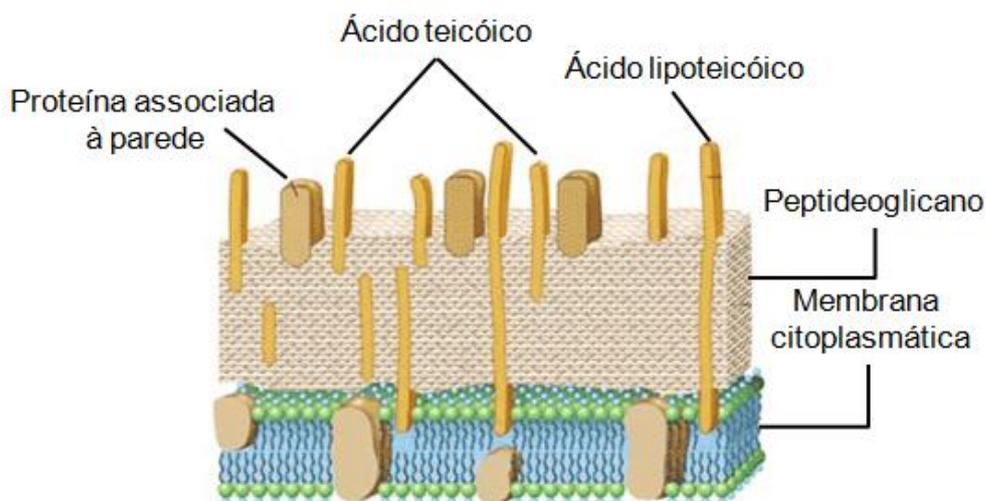


Figura 11. Conformação da parede celular de Actinobactérias (Madigan, et al., 2008).

Os actinomicetos incluem gêneros que exibem um amplo espectro de morfologia que se estende desde cocos, passando por formas de hifas fragmentadas e chegando até a um micélio altamente ramificado e diferenciado, como é o caso dos gêneros *Streptomyces* e *Streptoverticillium* (Semêdo, 2002).

O crescimento dos actinomicetos ocorre principalmente pela extensão da parede celular como hifas ramificadas, e segue uma cinética de crescimento aparentemente exponencial. Crescidas as colônias, as porções mais distantes das mesmas podem acumular várias classes de material de reserva como glicogênio, lipídeos e polifosfato (Semêdo, 2002).

3.7.1. *Streptomyces*

O gênero *Streptomyces* foi proposto originalmente por Waksman e Henrici em 1943 para actinomicetos aeróbicos e formadores de esporos. Este grupo dos estreptomicetos é o mais facilmente isolado dos ambientes (Holt et al., 1994). Membros deste gênero possuem muitas características fenotípicas e constituem uma linha filogenética, que são atualmente correntemente colocados em mais de 450 espécies validamente descritas (Al-Tai et al., 1999).

As bactérias do gênero *Streptomyces* são Gram-positivas, filamentosas, aeróbias estritas, com ciclo de vida complexo que pertencem à família *Streptomycetaceae*, e se caracterizam por apresentarem micélio substratal vegetativo e hifas aéreas (Theilleux, 2000). Os filamentos de *Streptomyces* em geral apresentam diâmetro de 0,5-1,0 μm , tendo comprimento indefinido (Madigan et al., 2008). A maioria das espécies de *Streptomyces* cresce em pH neutro ou medianamente alcalino. No entanto, muitos relatos mostram que algumas linhagens crescem em pH ácido (3,5) ou alcalino (8,0 a 11,5) (Bonfim, 2008). Os melhores crescimentos são obtidos freqüentemente em meios complexos contendo, por exemplo, extrato de levedura, extrato de malte ou outras fontes orgânicas de nitrogênio.

Quando cultivados em laboratório e em meios de cultura favoráveis, o crescimento de *Streptomyces* se inicia com a formação de um tubo germinativo que se ramifica, formando o micélio vegetativo, seguindo pela formação de micélio aéreo, que se diferencia formando a cadeia de esporos (Chater e Hopwood, 1993). A esporulação começa com a formação simultânea de septos na hifa aérea e termina com a liberação de esporos, fechando assim, o ciclo de vida (Lancini e Lorenzetti, 1993). Cada esporo contém um único cromossomo linear (Flardh, 2003).

Os esporos do gênero *Streptomyces* normalmente possuem parede mais espessa do que as hifas correspondentes, sendo também mais hidrofóbicos (Ruddick e Williams, 1972), contribuindo para isso a presença de um envelope externo (Williams et al., 1973; Locci e Sharples, 1984). Possuem ainda carga negativa na superfície em baixos valores de pH (Douglas et al., 1971), contribuindo juntamente com outras características citadas acima, para as interações encontradas entre os esporos e as partículas ou outros substratos naturais (Ruddick e Williams, 1972).

O gênero *Streptomyces* é de grande valor para a biotecnologia, especialmente devido a sua importância como fonte de vários metabólitos secundários de interesse industrial, em particular, os antibióticos (Goodfellow et al., 1988; Sanglier et al., 1993). Foi demonstrado que mais de 500 antibióticos diferentes são produzidos por estreptomicetos, exibindo assim, sua aplicação prática na medicina, veterinária, agricultura e indústria (Madigan et al., 2008).

Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008), uma vez que estes microrganismos são amplamente utilizadas em diferentes indústrias farmacêuticas, eles são gerados como resíduos, que podem ser obtidos gratuitamente ou a baixo custo com estas indústrias.

3.8. Isoterma de Adsorção

A capacidade de captação do metal pode ser quantificada experimentalmente através das isotermas de adsorção em condições de equilíbrio através da variação da concentração inicial da espécie metálica estudada à temperatura e pH constantes. Como freqüentemente os processos de adsorção se tornam exotérmicos e o desempenho da adsorção varia com a temperatura, é uma exigência básica que estes processos sejam realizados a temperatura constante (Zouboulis et al., 2004; Martins, et al., 2004; Veglio e Beolchini, 1997).

As isotermas de adsorção refletem um processo de equilíbrio, onde os íons metálicos ligados ao material bioissorvente encontram-se em estado de equilíbrio com os íons que ainda estão presentes na solução. Este equilíbrio é atingido ao longo do tempo. Uma vez obtido, o sistema de adsorção permanece teoricamente em estado estável, com certa quantidade de íons metálicos ligados e imobilizados na fase sólida, enquanto que outra porção se encontra dissolvida na solução (Volesky, 2004; Ramírez, 2005). Em um experimento de adsorção

pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_{eq} em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q em mg/g), como mostra a Figura 12.

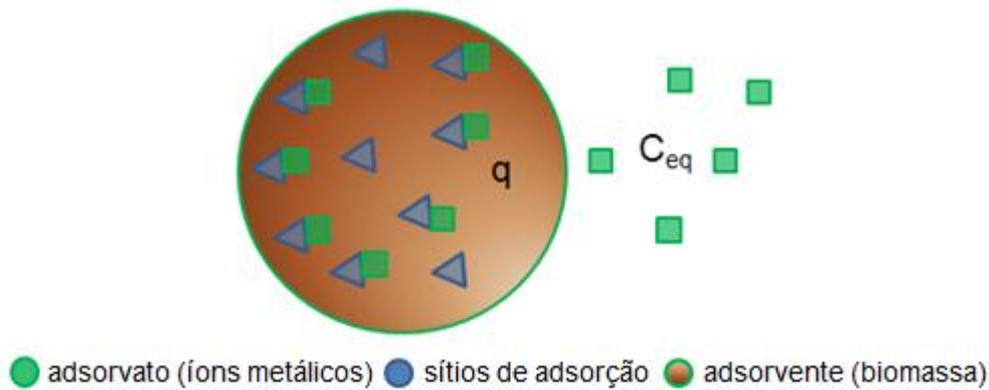


Figura 12. Sistema de adsorção em equilíbrio.

A capacidade de captação é uma das características mais importante de um adsorvente. É definida como a quantidade de adsorvato retirado pelo adsorvente por unidade de massa do adsorvente. Esta variável é governada por uma série de propriedades, tais como a distribuição de tamanho do poro e da partícula, a área de superfície específica, a capacidade de troca do cátion, o pH, os grupos funcionais da superfície, e igualmente a temperatura (Febrianto, 2001). Esta variável é calculada mediante a seguinte Equação 9:

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

Onde:

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

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

C_{eq} é a concentração do metal no equilíbrio (mg de metal/L de solvente);

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

M é a massa do biossorvente (g).

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 13. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, as com curvatura descendente são referidas como favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, e outras isotermas com uma curvatura ascendente são referidas com desfavoráveis.

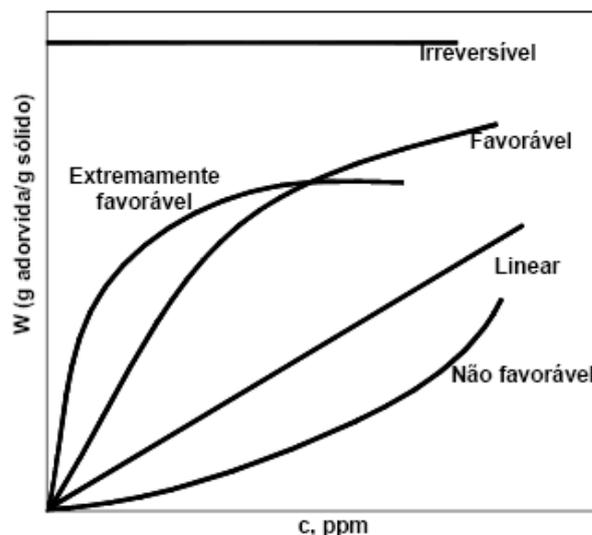


Figura 13. Classificação das isotermas segundo a curvatura (Dornellas et al., 2000).

Diversos tipos de biomassa são capazes de captar íons metálicos, dentre resíduos agroindustriais e industriais, fungos, algas e bactérias (Vijayaraghavan e Yun, 2008). Dentre todas, as bactérias são as mais amplamente estudadas, a Tabela 5 mostra diversas bactérias do gênero *Streptomyces* empregadas em estudos de bioadsorção de diversos íons metálicos, destacando suas capacidades de captação e as condições operacionais dos ensaios.

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

Tabela 5. Capacidade de captação e condições operacionais para bio-sorção de diversos metais e bio-sorventes.

Metal	Bio-sorvente	q _e (mg.g ⁻¹)	Condições Operacionais				Referência
			pH	T (°C)	C _M (mg.L ⁻¹)	C _B (g.L ⁻¹)	
Cromo	<i>Streptomyces rimosus</i>	23/26,7*	5	25	100	3	Selatnia et al., 2007
	<i>Streptomyces noursei</i>	10,6	5,5	30	0,5-52	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
Cobre	<i>Streptomyces rimosus</i>	26,6/30*	5	25	100	3	Selatnia et al., 2007
	<i>Streptomyces coelicolor</i> A3(2)	42	5	25	150	1	Öztürk et al, 2004
	<i>Streptomyces noursei</i>	9	5,5	30	0,6-65	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
Cobalto	<i>Streptomyces noursei</i>	1,2	5,8	30	0,6-60	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
	<i>Streptomyces rimosus</i>	32,6*	8	n.a.	10-600	3	Selatnia et al., 2004
Níquel	<i>Streptomyces coelicolor</i> A3(2)	11,1	8	25	150	1	Öztürk et al, 2004
	<i>Streptomyces noursei</i>	0,8	5,9	30	0,6-60	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
Zinco	<i>Streptomyces rimosus</i>	23,5/27,4*	5	25	100	3	Selatnia et al., 2007
	<i>Streptomyces rimosus</i>	30/80*	6,5	20	100	3	Mameri et al., 1999
	<i>Streptomyces noursei</i>	1,6	5,8	30	0,6-65	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
Cádmio	<i>Streptomyces clavuligerus</i>	52,8	5,5	20	n.a.	1	Butter et al., 1998
	<i>Streptomyces rimosus</i>	63,3*	8	n.a.	20-600	3	Selatnia et al., 2004
	<i>Streptomyces sp.</i> K33	38,49	6	28	0,5-100	1,5-2,5	Yuan et al., 2009
	<i>Streptomyces sp.</i> HL-12	24,24	6	28	0,5-100	1,5-2,5	Yuan et al., 2009
	<i>Streptomyces noursei</i>	3,4	6	30	1-110	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
Ferro	<i>Streptomyces rimosus</i>	122*	4,8	n.a.	20-700	3	Selatnia et al., 2004
Prata	<i>Streptomyces noursei</i>	38,6	6	30	1-100	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
	<i>Streptomyces rimosus</i>	135*	n.a.	n.a.	10-800	3	Selatnia et al., 2004
Chumbo	<i>Streptomyces noursei</i>	36,5	6,1	30	2-207	3,5	Mattuschka e Straube, 1993
	<i>Streptomyces longwoodensis</i>	100	3	28	50-200	0,3	Friis e Myers-Keith, 1986
Tório	<i>Streptomyces niveus</i>	34	4-5	23	30-1000	n.a.	Tsezos e Volesky, 1981
Urânio	<i>Streptomyces niveus</i>	40	4-5	23	50-1000	n.a.	Tsezos e Volesky, 1981

q_e: captação máxima no equilíbrio; T: temperatura; C_M: concentração do metal; C_B: concentração da biomassa; n.a.: não avaliado; * bio-sorvente utilizado com pré-tratamento

3.8.1. Isoterma de Langmuir

Em 1916 o modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar sorção química, num sistema sólido-gás. Mas este modelo pode ser empregado para descrever a sorção de solutos em soluções líquidas (Ho et al., 2004).

O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química (Dornellas, 2000; Gomes, 2000; Volesky, 2003). Considera-se implicitamente que:

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

Se considerarmos a reação:



Onde:

M é a concentração de equilíbrio do adsorvato;

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

A constante de equilíbrio da reação pode ser escrita como:

$$K_{ads} = \frac{[BM]}{[B].[M]} \quad (11)$$

E o balanço de massa para B como:

$$q_{max} = B + BM \quad (12)$$

Admitindo que a atividade dos sítios ativos é proporcional à sua concentração e que o número total de sítios de adsorção é constante, as equações anteriores podem ser combinadas para obter a Equação 13 de Langmuir.

$$q = \frac{q_{max} K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (13)$$

Onde:

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

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

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

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

Os valores de K_{ads} e q_{max} podem ser determinados graficamente reorganizando a Equação 14 na forma:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max} K_{ads}} + \frac{C}{q_{max}} \quad (14)$$

A representação gráfica de C/q contra C é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{max}$ e a interseção com o eixo C/q é igual a $1/(q_{max} \cdot K_{ads})$. Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular q_{max} que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção K_{ads} (Wang e Qin, 2005; Dornellas, 2000; Gomes, 2000)

A constante de Langmuir $K_{ads} = 1/k$; representa o inverso da afinidade, também é relacionada com a energia de adsorção através da equação de Arrhenius. Quanto maior " K_{ads} " e menor " k ", maior afinidade do bioadsorvente pelo adsorvato. Então q_{max} será interpretado como o número total de sítios de ligação que são disponíveis para a bioadsorção e " q " é o número de sítios de ligação que são de fato ocupados pelo adsorvato na concentração C_{eq} . A isoterma de Langmuir considera a adsorção como um fenômeno químico.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir será expressa em termos de uma constante adimensional, conhecida como o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio " R_L " expresso pela Equação 15. Este parâmetro indica a forma da isoterma e a natureza do processo de sorção, a Tabela 6 apresenta a correlação entre os valores de R_L e os tipos de isotermas (Ho, 2003).

$$R_L = \frac{1}{1+K_{ads}C_0} \quad (15)$$

Onde:

R_L : fator de separação ou parâmetro de equilíbrio;

K_{ads} : constante de Langmuir;

C_0 : concentração inicial do metal.

Tabela 6. Valores de R_L para os tipos de isotermas.

Valores de R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A diminuição do valor de K_{ads} com a temperatura implica na exotermicidade do processo de adsorção (adsorção física) (Ho e Ofomaja, 2006; Shaker, 2007; Padmavathy, 2008), quando a tendência é oposta indica que o processo precisa de energia térmica (endotérmica), conduzindo à quimissorção (Malkoc e Nuhoglu, 2005; Dursun, 2006; Wang, et al., 2006; Ho, 2006; Green-Ruiz, et al., 2008; Gupta e Rastogi, 2008; Vilar et al., 2008). Na adsorção física, a ligação entre metais pesados e sítios ativos do biossorvente enfraquece em temperaturas elevadas, contrariamente à quimissorção na qual a ligação se torna mais forte. A exotermicidade ou a endotermicidade do processo de biossorção podem ser determinada através do calor de adsorção.

3.8.2. Isoterma de Freundlich

Em 1907, Freundlich propôs uma equação puramente empírica para adsorção de gases em superfícies sólidas que é comumente usada para descrever as características de adsorção em carvão ativado usado em tratamento de águas e rejeitos líquidos.

Este modelo considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção

com energias diferentes, podendo assim ser aplicado a sistemas não ideais (Freundlich, 1907; Volesky, 1990). A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f C^{1/n} \quad (16)$$

Onde:

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

C é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

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

n é a constante que indica a intensidade de adsorção.

A Equação 16 é freqüentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmos a ambos lados da equação temos:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (17)$$

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

Em média, uma adsorção favorável tende a ter a constante n de Freundlich entre o valor 1 e 10. Valores maiores de n (valores menores de $1/n$) implica em uma interação mais forte entre biossorvente e o metal pesado quando $1/n$ é igual a 1 indicando à adsorção linear que conduz a energias da adsorção idênticas para todos os locais (Delle Site, 2001).

3.9. Cinética de Biossorção

Os estudos cinéticos do processo de adsorção são importantes para determinar a eficiência do mesmo. Apesar disto, é igualmente necessário identificar o tipo de mecanismo de adsorção dentro de um dado sistema. Na finalidade de investigar o mecanismo de adsorção e suas etapas de controle, as quais incluem transporte de massa e processos de reações químicas, modelos cinéticos têm sido explorados para testar os dados experimentais (Febrianto et al., 2009). Assim é de interesse reconhecer a cinética de adsorção e determinar

seus coeficientes fenomenológicos, caracterizando o transporte do adsorvato dentro dos biossorventes (Ho e Mackay, 2000).

A biossorção é considerada como um processo físico-químico rápido (Febrianto et al., 2009). A cinética da adsorção é expressa como a taxa de remoção do soluto que controla o tempo de residência do sorvato na interface sólido-líquido. Na prática, os estudos cinéticos realizam-se em reatores do tipo batelada usando várias concentrações iniciais de sorvato, sorvente, tamanho de partículas, velocidades de agitação, valores de pH e temperaturas (Ho, 2006).

A taxa de adsorção prevista para um dado sistema está entre os fatores mais importantes no projeto de um sistema de adsorção, porque as cinéticas do sistema determinam o tempo de residência do adsorvato e as dimensões do reator (Ho, 2006a).

A velocidade de remoção de um soluto "A" ($-r_A$), pode ser escrita como o produto de uma constante de velocidade de reação (k), e uma função das concentrações (atividades) das espécies envolvidas na reação. A equação algébrica que relaciona $-r_A$ com as concentrações das espécies é chamada expressão cinética ou lei de velocidade:

$$-r_A = [k(T)][fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (18)$$

A velocidade específica da reação k , assim como a velocidade de reação $-r_A$, sempre diz respeito a uma espécie em particular nas reações.

A conhecida equação de Arrhenius tem sido verificada empiricamente, fornecendo o comportamento com a temperatura para a maioria das constantes de velocidade de reação.

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (19)$$

Onde:

k é a constante de taxa da adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

k_0 é o fator pré-exponencial ou fator de frequência ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

E_a é a energia de ativação (J/mol);

R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$);

T é a temperatura absoluta (K).

A energia de ativação E_a tem sido interpretada como a energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir antes que a reação possa ocorrer. Da teoria cinética dos gases, o fator $e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$ fornece a fração das colisões entre as moléculas que juntas possuem esta energia mínima E_a . A energia de ativação é determinada experimentalmente realizando a reação em várias temperaturas diferentes pela Equação 20:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (20)$$

Pode-se observar que um gráfico $\ln k_A$ em função de $1/T$ deveria produzir uma linha reta cuja inclinação é proporcional à energia de ativação.

Existem dois métodos para analisar os dados cinéticos experimentais, o integral e o diferencial. O método integral exige que se estabeleça um mecanismo de reação hipotético, o que não é necessário no método diferencial, que pode ser utilizado na pesquisa da equação empírica que melhor se ajusta aos dados (Fogler, 1999; Levenspiel, 1974).

3.9.1. Análise pelo Método integral

Para determinar a ordem de reação pelo método integral, supomos uma determinada ordem e integramos a equação diferencial usada para modelar o sistema em batelada. Se a ordem que assumimos está correta, o gráfico apropriado dos dados de concentração versus tempo deve ser linear.

Para uma reação $A \rightarrow P$ conduzida num reator batelada de volume constante, o balanço molar é:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (21)$$

Os testes para se determinar a ordem da reação e a velocidade específica da reação são descritos a seguir:

- **Reação de ordem zero**

Para uma reação de ordem zero, $r_A = -k$, e da combinação da lei de velocidade de reação com o balanço molar resulta na Equação 22:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (22)$$

Integrando com $C_A = C_{A0}$ para $t = 0$, obtemos:

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (23)$$

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias. Um gráfico da concentração de A em função do tempo será linear com inclinação (-k) para uma reação de ordem zero conduzida num reator batelada de volume constante.

- **Reação de primeira ordem**

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

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (24)$$

A integração da Equação 24 resultante da combinação do balanço molar com a lei de velocidade de reação com a condição de que $C_A = C_{A0}$ para $t = 0$, obtém-se:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (25)$$

Conseqüentemente, vemos que a inclinação de um gráfico de $\ln C_{A0}/C_A$ em função do tempo é linear, com inclinação k.

- **Reação de segunda ordem**

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

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (26)$$

Integrando com a condição da Equação 26 resultante da combinação do balanço molar com a lei de velocidade de reação com a condição de que $C_A = C_{A0}$ para $t = 0$, obtém-se:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (27)$$

Assim, o gráfico de $1/C_A$ em função de t é uma reta com inclinação igual a constante da velocidade da reação k .

Além dos modelos cinéticos anteriormente descritos, diversos modelos cinéticos de adsorção foram estabelecidos para compreender a cinética da adsorção e a determinação da etapa limitante da taxa. Estes incluem o modelo de taxa de pseudo primeira e segunda ordem, modelo cinético de adsorção Weber e Morris, relação Adam-Bohart-Thomas (Djeribie Hamdaoui, 2008), o modelo da reação reversível de primeira-ordem (Baral et al., 2006), modelo de transferência de massa externa (Apiratikul e Pavasant, 2008), modelo de equação de primeira-ordem de Bhattacharya e Venkobachar (Sag e Aktay, 2002), modelo de Elovich e equação de Ritchie. Os modelos cinéticos pseudo-primeira e segunda-ordem são os modelos mais utilizados para estudar a cinética de bioadsorção dos metais pesados e para quantificar a extensão da captação na cinética de bioadsorção.

3.9.2. Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de Lagergren foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela seguinte Equação 28:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (28)$$

Integrando a Equação 28 de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$, obtemos a Equação 29:

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -k_1 t \quad (29)$$

Onde:

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

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

k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem (min^{-1}).

A Equação 29 pode ser linearizada, obtendo assim a seguinte Equação 30:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (30)$$

Plotando $\ln(q_e - q_t)$ contra t em um gráfico, surgirá uma linha reta sugerindo uma possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 30 com os dados obtidos experimentalmente o termo q_e deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção q_e , extrapolando os dados experimentais para $t \rightarrow \infty$, ou utilizando o método de tentativa e erro.

3.9.3. Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (Aksu, 2001). A Equação 31 descreve o modelo pseudo segunda ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (31)$$

Onde:

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

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

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

Integrando a Equação 31 de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$, obtemos a Equação 32:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (32)$$

A Equação 32 pode ser linearizada, obtendo assim a seguinte Equação 33:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (33)$$

Plotando em um gráfico t/q_t em função de t da Equação 33, surgirá uma reta na qual q_e e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico.

3.10. Fenômenos de interface (Dupla Camada Elétrica)

A ciência dos colóides se ocupa com sistemas nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1 μ m, ou seja, ela se refere, essencialmente, a sistemas contendo tanto moléculas grandes como pequenas partículas (Shaw, 1975).

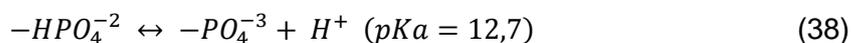
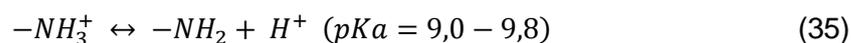
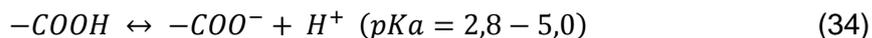
As leis naturais da física e da química que descrevem o comportamento da matéria, tanto do ponto de vista macroscópico como microscópico ou molecular, podem igualmente ser aplicadas ao estado coloidal.

Nas superfícies de separação (interfaces) entre fase dispersa e meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica.

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

portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada.

Por conseguinte a carga numa parede celular bacteriana se origina da dissociação ou protonação dos diversos grupos funcionais presentes na parede celular e conseqüentemente dependem do pH e da atividade dos eletrólitos em solução. As principais reações de dissociação e protonação que podem ocorrer na parede celular bacteriana e seus respectivos pKa são:



Superfícies em contato com meios aquosos se apresentam mais freqüentemente com carga negativa, isso porque via de regra os cátions são mais hidratados, apresentando assim maior tendência de permanecer no meio aquoso, ao passo que os ânions menores, menos hidratados e mais polarizantes apresentam maior tendência de serem adsorvidos especificamente.

Superfícies que já apresentam cargas criadas, por exemplo, por ionização que mostram usualmente uma tendência preferencial de adsorver íons de carga oposta à da superfície, especialmente de carga mais elevada. É possível que essa adsorção de íons de carga oposta inverta a carga elétrica da superfície. Substâncias iônicas podem adquirir uma carga superficial em virtude de uma dissolução desigual dos íons de cargas de sinal oposto que as constituem.

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

O tratamento quantitativo mais simples da parte difusa da dupla camada é o tratamento desenvolvido por Gouy e Chapman que se baseia nas seguintes definições: (i) a superfície é supostamente plana, de extensão infinita e com as cargas distribuídas de maneira uniforme; (ii) os íons na parte difusa da dupla camada são encarados como cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann (Figura 14); (iii) o solvente influencia a dupla camada somente através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor através de

toda a parte difusa e; (iv) supõe-se para estudo um eletrólito isolado simétrico, de carga z . A distribuição de Boltzmann é dada por:

$$n_+ = n_0 \exp\left[\frac{-ze\psi}{kT}\right] \quad (39)$$

$$n_- = n_0 \exp\left[\frac{+ze\psi}{kT}\right] \quad (40)$$

Onde:

n_+ e n_- são os números de íons positivos e negativos por unidade de volume;

ψ_0 e ψ são os potenciais elétricos numa superfície plana e em uma distância x da superfície, no seio da solução do eletrólito;

$-ze$ e $+ze$ são as cargas do eletrólito;

n_0 é a concentração na solução de cada espécie iônica;

$1/k$ é a espessura da dupla camada difusa (distância na qual o potencial decresce exponencialmente a potenciais baixos);

T é a temperatura.

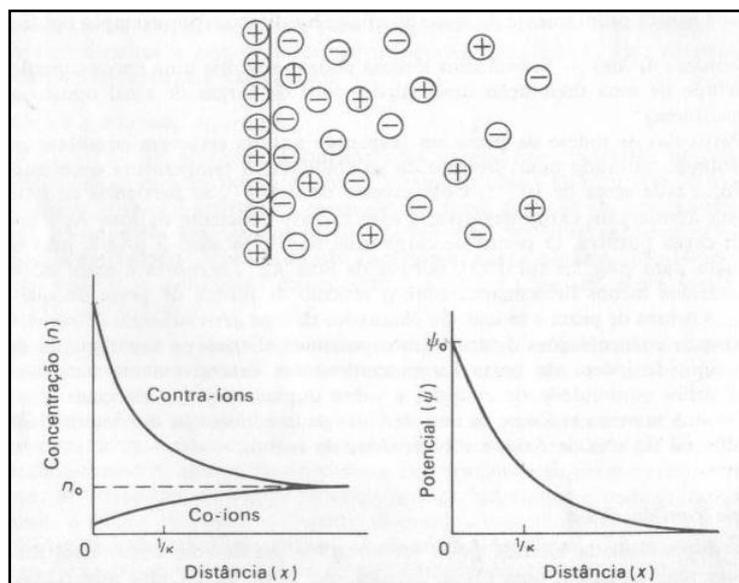


Figura 14. Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa (Shaw, 1975).

Contudo o tamanho finito dos íons limitará a fronteira interna da parte difusa da dupla camada, já que o centro de um íon só pode se aproximar de uma superfície carregada, sem ser adsorvido especificamente, até uma distância correspondente a seu raio hidratado. Stern propôs um modelo no qual a dupla

camada se divide em duas partes, separadas por um plano (Plano de Stern), localizado a uma distância da superfície, idêntica ao raio do íon hidratado, levando ainda em consideração a possibilidade de adsorção iônica específica, sendo estes íons ligados à superfície por forças eletrostáticas e/ou forças de Van der Waals suficientemente fortes para se sobreporem à agitação térmica. Esses íons podem estar desidratados, ao menos na direção da superfície. Os centros de quaisquer íons adsorvidos especificamente se localizam na camada de Stern (Figura 15), ou seja, entre a superfície e o plano de Stern. Íons cujos centros se localizam além do plano de Stern constituem a parte difusa da dupla camada, para qual considera-se válido o tratamento de Gouy-Chapman, substituindo-se ψ_0 por ψ_δ . O potencial varia de ψ_0 para ψ_δ na camada de Stern, e descreve de ψ_δ até zero na dupla camada difusa.

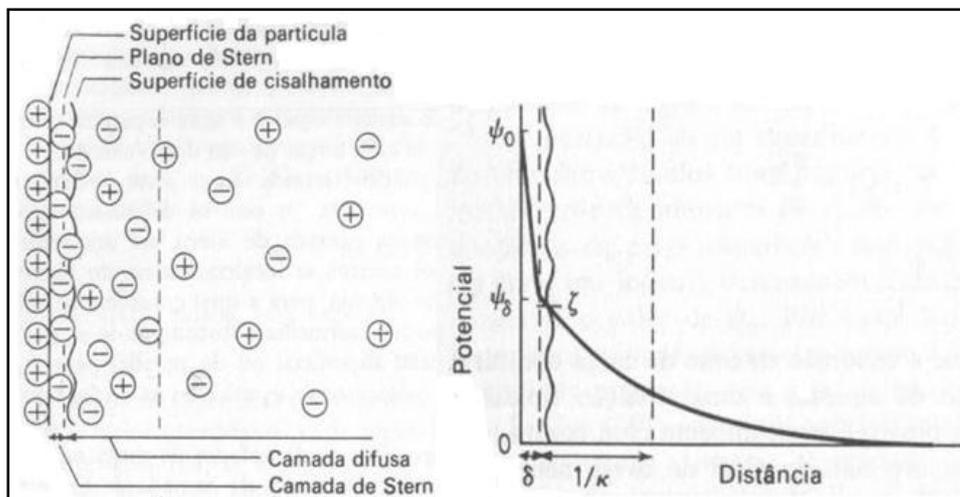


Figura 15. Representação da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern (Shaw, 1975).

O valor de ψ_δ pode ser determinado a partir de experiências electrocinéticas. O comportamento electrocinético depende do potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito, esse potencial é chamado de potencial electrocinético ou potencial zeta (ζ). A localização exata do plano de cisalhamento (região cuja viscosidade varia rapidamente) constitui outra incógnita da dupla camada elétrica, em experimentos que visam comprovar a teoria da dupla camada, é usual considerar-se idênticos os planos de ψ_δ e ζ , e a grande maioria das evidências experimentais sugere que o erro introduzido por causa dessa suposição é geralmente pequeno, especialmente com superfícies hidrofóbicas.

Grahame propôs um aperfeiçoamento do modelo de Stern, estabelecendo uma distinção entre Plano Externo de Helmholtz (PEH) para indicar a maior aproximação dos íons hidratados à superfície (Plano de Stern), e um plano interno de Helmholtz (PIH) para identificar o plano dos centros dos íons, particularmente ânions desidratados. O modelo de Stern-Grahame para a estrutura da dupla camada elétrica é, de fato, uma combinação dos modelos de Helmholtz e de Gouy-Chapman, tal como representado na Figura 16. Tanto o modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica, como o de Stern, supõem uma superfície uniformemente carregada. A carga superficial, porém não se encontra “espalhada” por toda a superfície, mas localizada em pontos discretos da superfície. Quando um íon é adsorvido para dentro do PIH, ele provocará uma redistribuição das cargas vizinhas, e fazendo-o, cria uma espécie de autopotencial. A principal conseqüência desse termo é o fato de podermos prever com a teoria, e em condições adequadas, um valor máximo para ψ_δ à medida que ψ_0 aumenta.

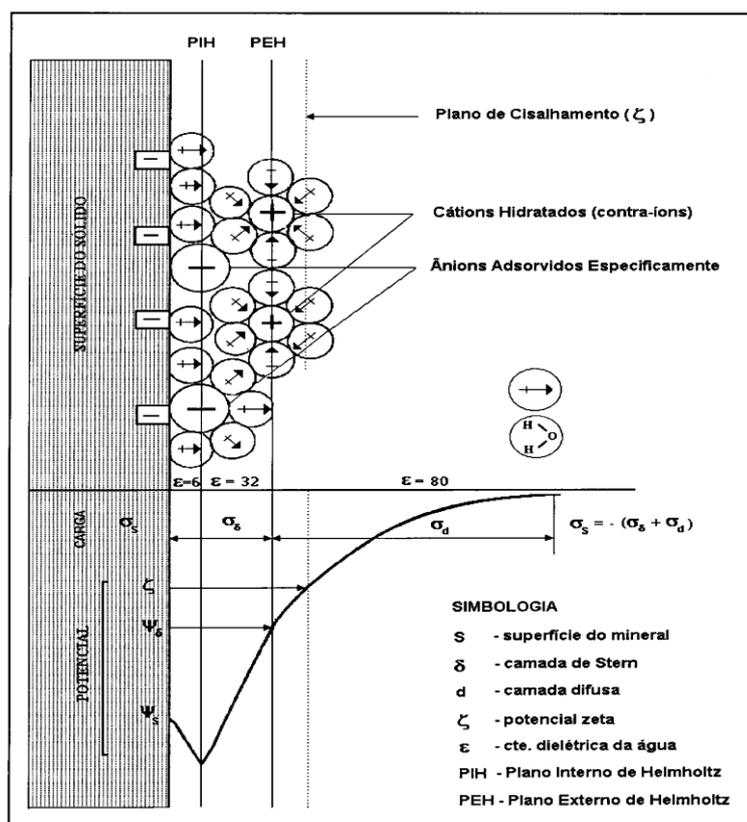


Figura 16. Modelo Stern-Grahame para dupla camada elétrica (Bockris e Reddy, 1970).

3.10.1. Potencial zeta

Estudos sobre o comportamento eletrocinético baseiam-se em técnicas para a medição do potencial zeta, o potencial associado ao plano de cisalhamento. A eletrocinética é a descrição geral aplicada a quatro fenômenos que surgem quando se tenta remover a parte móvel da dupla camada elétrica de uma superfície carregada. Os quatro fenômenos são: (i) eletroforese; (ii) eletrosmose; (iii) potencial de escoamento e; (iv) potencial de sedimentação (Shaw, 1975).

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados adquirem uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido. O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor (Azevedo Netto, 1976).

As forças de Van der Waals, mais representativas que as forças gravitacionais, diminuem à medida que aumenta a distância entre as partículas, não tendo efeito significativo, a não ser quando as partículas estão muito próximas. Quando estão muito próximas, as forças de Van der Waals provocam a aderência entre as partículas formando aglomerados passíveis de serem removidos. Para que isso ocorra, é necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja, o Potencial Zeta.

A desestabilização das partículas coloidais ocorre pelas forças de gravidade, Van der Waals e pelo movimento Browniano. O trabalho necessário para manter afastadas duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita, chama-se potencial de repulsão e, tanto maior será essa força quanto menor for a distância entre as partículas. À medida que aumenta a concentração iônica da camada difusa, diminui o Potencial Zeta. Com isso, ocorre uma redução das forças de repulsão, possibilitando a aglomeração das partículas mediante aumento da concentração eletrolítica da solução ou através da neutralização das cargas.

A eletroforese de partículas é uma técnica útil para a caracterização de superfícies de organismos como bactérias. A natureza da carga superficial pode ser investigada estudando como a mobilidade eletroforética depende de fatores tais como pH, força iônica, adição de íons de carga contrária, polivalentes

especificamente adsorvidos, adição de agentes tenso-ativos e tratamento com reagentes químicos específicos, particularmente enzimas (Shaw, 1975).

Dependendo da presença de determinados grupos funcionais presentes na superfície, estabelece-se o comportamento total da carga, as proteínas, grupos aminas, ácidos orgânicos e polissacarídeos que a célula contém na sua parede vão conferir carga negativa ou positiva à superfície do microrganismo. Esta característica vai depender da espécie e das condições de cultivo. Tem-se verificado que a presença de polissacarídeos determina um comportamento mais aniônico devido aos grupos fosfatos. A presença de átomos de nitrogênio nas proteínas e aminas confere um comportamento mais catiônico à superfície (Mozes et al., 1989).

A eletroforese é a que apresenta maior aplicação prática para a medição do potencial zeta, ela descreve o movimento de partículas carregadas mais os materiais ligados às mesmas em relação a um líquido estacionário por efeito de um campo elétrico aplicado. Através dela determina-se a mobilidade eletroforética das partículas no plano de cisalhamento. A mobilidade eletroforética, relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado, é convertida em potencial zeta, a partir da Equação (41) de Smoluchowski.

$$\zeta = \frac{4\pi\mu\nu}{\varepsilon} \quad (41)$$

Onde:

ζ é a potencial zeta (mv);

μ é a viscosidade do meio de dispersão (P);

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

ε é a constante dielétrica.

Para a água a 25 °C ($\varepsilon = 78,4$ e $\eta = 0,0089$ P), obtém-se a Equação 42:

$$\zeta = \frac{113000\cdot\mu\nu}{\varepsilon} = 12,83\cdot\nu \quad (42)$$

O potencial zeta determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O valor de pH onde se anulam as cargas, apresentando reversibilidade (valor de potencial zeta igual a zero) é chamado de ponto isoelétrico (PIE sendo logaritmo negativo da atividade da espécie determinadora do potencial correspondente ao potencial zeta nulo, na presença de eletrólito indiferente), e indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do microrganismo. Geralmente o PIE do microrganismo tem tendência a ser negativo devido à predominância dos grupos fosfatos sobre os grupos aminos presentes na parede celular (Mozes et al., 1989).

A afinidade da bactéria com a superfície metálica depende em grande parte da força iônica da solução aquosa, assim como a variação do pH. Estes fatores determinam a ativação dos grupos funcionais presentes na parede dos microrganismos conduzindo a uma maior ou menor aderência à superfície metálica.

O equipamento empregado neste estudo para as medições do potencial zeta mede a mobilidade eletroforética das partículas utilizando o princípio de espalhamento da luz, o qual consiste na produção de dois feixes coerentes procedentes de uma fonte laser de Hélio-neón de baixa potência, os quais se atravessam na célula de medida onde se coloca uma suspensão de partículas (5nm- 5000nm ou mais), originando-se uma série de franjas de interferências. As partículas, cujos movimentos através das franjas se movimentam mediante a aplicação de um campo elétrico, dispersam a luz com uma intensidade que varia segundo uma frequência dependente de sua velocidade. A velocidade eletroforética é determinada medindo o tempo necessário para uma partícula percorrer uma distância fixa numa escala ocular calibrada geralmente a partir da média das recíprocas de cerca de 20 medições do tempo de trajeto (Shaw, 1975). A luz dispersada recolhe-se em um fotomultiplicador e é analisada para dar um espectro de frequências, a partir do qual se calcula a distribuição da mobilidade das partículas. Os resultados se apresentam em um gráfico que mostra o espectro completo do potencial zeta ou da mobilidade eletroforética de todas as partículas na amostra.

3.11. Flotação

A flotação é uma operação unitária tradicionalmente empregada na tecnologia mineral para separação e concentração de minerais; esta implica na modificação das propriedades interfaciais, onde partículas são separadas por tornarem-se hidrofóbicas ou hidrofílicas, pelo uso de reagentes específicos da flotação; as partículas hidrofóbicas são aderidas às bolhas de ar permitindo que elas formem agregados de menor densidade e sejam transportadas até o topo da célula de flotação, dentro de uma camada de espuma, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na dispersão sólido-líquido (Wills, 1997).

As principais diferenças entre a flotação convencional de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de efluentes líquidos são as seguintes (da Luz et al, 2002; Rubio et al, 2007):

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

Segundo Sarrot et al. (2005), a eficiência da captura bolha-partícula pode ser definida como a razão entre o número de partículas capturadas por uma bolha e o número total de partículas existentes no volume deslocado pelo movimento ascendente da mesma. Desta forma, a eficiência de captura bolha-partícula equivale à probabilidade de que uma partícula qualquer dentro do volume deslocado pela bolha forme um agregado permanente (estável) com a mesma (Ralston et al., 2002).

A captura de uma partícula por uma bolha de ar ascendente é modelada comumente como composta de três etapas consecutivas: (i) colisão entre a partícula e a bolha; (ii) união da partícula com a bolha; e (iii) ascensão do agregado e sua respectiva estabilidade (Ralston et al., 2002 ; Sarrot et al., 2005). Desta forma a eficiência de captura é dada pelo produto das respectivas eficiências das três etapas (Dai et al., 2000).

A captura de uma partícula por uma bolha de ar, com a resultante formação de um filme líquido (aquoso) entre as mesmas durante a colisão/união, é mostrada esquematicamente na Figura 17.

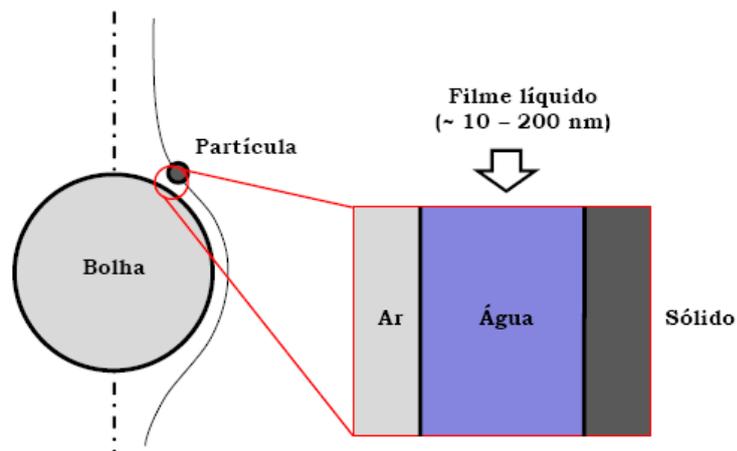


Figura 17. Representação de um sistema trifásico (ar, água e sólido) na flotação (Englert, 2008).

Este comportamento hidrofílico dos íons ou complexos, podem ser alterado pela introdução de reagentes adequados no sistema. Segundo Reali & Campos (1986), os sólidos hidrófilos podem se tornar hidrófobos a partir de agentes tensoativos chamados “coletores”. Quando adsorvidos na superfície das partículas, formam um filme hidrófobo a partir das mesmas, aumentando o ângulo de contato entre as bolhas e as partículas. Os coletores podem ser ionizáveis e não ionizáveis, os primeiros podem-se classificar dependendo da sua carga iônica como aniônicos, catiônicos e anfóteros. Como os coletores os surfactantes são compostos comumente empregados nos processos de flotação. Neste processo, as concentrações dos coletores e surfatantes são baixas, na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} mol.dm⁻³.

Segundo Zouboulis et al. (2003), os surfactantes são compostos que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial das interfaces entre líquidos, sólidos e gases de modo que se misturem ou dispersem rapidamente como emulsões em água ou outros líquidos, formando uma camada de espuma estável para suportar os complexos flotados na superfície da solução. A maioria dos surfactantes é obtida de forma química, principalmente à base de petróleo. Esses compostos são geralmente tóxicos para o meio ambiente e a maioria deles não são biodegradáveis (Lang e Philp, 1998; Zouboulis et al., 2003).

Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases (Nitschke e Pastore, 2002).

Biossorbentes microbianos são basicamente pequenas partículas, com baixa densidade, resistência mecânica e rigidez. Mesmo que eles tenham méritos, como a alta capacidade de biossorção, rápido nível de estado estacionário, menor custo de processo e partículas com boa transferência de massa, muitas vezes sofrem várias desvantagens. Os mais importantes incluem problemas de separação sólido-líquido, possível inchaço da biomassa, incapacidade de se regenerar/reutilização e alta queda de rendimento quando é desenvolvida em modo de pressão em coluna (Vijayaraghavan e Yun, 2008).

Vários microrganismos possuem capacidade de produzir moléculas com atividade interfacial (Desai e Banat, 1997). Os mecanismos utilizados pelas bactérias para modificar a superfície do adsorvato (ion metálico), podem ser de dois tipos: (i) diretos que implicam na adesão das células à superfície ; e (ii) indiretos que se dão via o emprego de compostos produzidos a partir dos microrganismos que interagem com a superfície do adsorvato, modificando suas propriedades físico-químicas.

O emprego de microrganismos, ou compostos a partir deles derivados, usados como reagentes na bioflotação dependem da capacidade de produzir substâncias com características similares aos reagentes convencionais (Mesquita, 2000).

Os compostos de origem microbiana que exibem propriedades surfactantes, isto é, diminuem a tensão superficial e possuem alta capacidade emulsificante, são denominados biossurfactantes e consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos filamentosos e leveduras (Cameotra e Makkar, 1998).

Os biossurfactantes constituem uma das principais classes de surfactantes naturais, sendo classificados de acordo com a sua composição química e sua origem microbiana, sendo a maioria dos biossurfactantes microbianos relatados na literatura de origem bacteriana. As principais classes incluem glicolipídios, lipopeptídios e lipoproteínas, fosfolipídios e ácidos graxos, surfactantes poliméricos e surfactantes particulados (Desai e Desai, 1993).

Algumas células microbianas apresentam elevada hidrofobicidade superficial, sendo consideradas por si só como biossurfactantes (Nitschke e Pastore, 2002).

Os biossurfactantes possuem uma estrutura comum: uma porção lipofílica usualmente composta por cadeia hidrocarbônica de um ou mais ácidos graxos, que podem ser saturados, insaturados, hidroxilados ou ramificados, ligados à uma porção hidrofílica, que pode ser um éster, um grupo hidróxi, fosfato,

carboxilato ou carboidrato (Bognolo, 1999 ; Cameotra e Makkar, 1998). A maioria dos biossurfactantes são neutros, ou aniônicos variando desde pequenos ácidos graxos até grandes polímeros.

Embora a exata função fisiológica dos biossurfactantes ainda não tenha sido completamente elucidada, algumas funções têm sido atribuídas, como a aderência-liberação da célula a superfícies. O elemento chave nesta estratégia são estruturas da superfície celular responsáveis pela aderência das células à superfícies. Os microrganismos podem utilizar surfactantes ligados à parede para regular as propriedades da superfície celular, visando aderir ou se desligar de um determinado local de acordo com sua necessidade para encontrar novos *habitats* com maior disponibilidade de nutrientes ou se livrar de ambientes desfavoráveis (Rosenberg e Ron, 1999).

Apesar da diversidade de composição química e propriedades, algumas características são comuns à maioria dos biossurfactantes como: (i) tolerância a variações de temperatura, pH e força iônica; (ii) alta biodegradabilidade, (iii) baixa toxicidade, (iv) sintetizados a partir de substratos renováveis, e (v) maior eficiência que os surfactantes convencionais, o que os torna adequados para aplicações como biorremediação, tratamento de resíduos sólidos e líquidos, uso em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos.

O uso desses tensoativos e a caracterização de suas propriedades relativas à geração de bolhas possuem grande importância na flotação (Hernandez-Aguilar et al., 2006). Isso pode ocorrer devido ao fato do reagente se depositar seletivamente na superfície dos íons, recobrando-o de modo que fique sobre a superfície dos íons um filme da substância, assim quando aparecem as bolhas de ar, a superfície que os íons apresentam a elas não é mais a sua superfície própria, mas sim uma nova superfície, revestida dessa substância hidrofóbica.

A hidrofobicidade exprime a tendência das partículas a ter mais afinidade pela fase gasosa que pela fase líquida. Explicando o fenômeno de aderência das bolhas de gás na superfície das partículas, Adamson (1967) demonstrou que quanto maior o ângulo de contato entre partícula e bolha, maior a hidrofobicidade das partículas e, portanto, mais fácil se torna a adesão das bolhas às mesmas. É tradicionalmente conhecido que, o sucesso da aderência das bolhas de gás na superfície das partículas depende, além do grau de hidrofobicidade, das condições hidrodinâmicas do sistema. A maioria dos trabalhos publicados indica que as colisões proporcionadas pela turbulência são os principais mecanismos de contato e de estabilidade entre ligações das bolhas e partículas. As cargas

elétricas das partículas e das bolhas são fatores muito importantes na flotação. Na Tabela 7 são apresentados alguns estudos publicados empregando a flotação para remoção de íons metálicos com diversos sorventes.

Tabela 7. Remoção de íons metálicos com diferentes sorventes na flotação.

Íons Metálicos	Material Sorvente	Referência
Pb	<i>Streptomyces pilosus</i>	Sadowski et al. (1991)
Pb	Dolomita	Zouboulis et al. (1993)
Cd	Actinomicetos	Matis et al (1994)
Zn, Cu e Ni	Zeólita	Rubio & Tessele (1997)
Cd	Hidroxiapatita	Zouboulis et al. (1997)
Cd	Actinomicetos	Kefala et al. (1999)
Pb, Cd, Cu e Ni	Turfa	Aldrich e Feng (2000)
As	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Loukidou et al. (2001)
Ni, Cu e Zn	Talo de uva	Zouboulis et al. (2002)
Zn, Cu e Cr	Goetita e Zeólita	Zouboulis et al. (2003)
Zn	Zeólita	Matis et al. (2004)
Cd e Zn	<i>Rhodococcus opacus</i>	Vásquez (2005)
Pb, Cr e Cu	<i>Rhodococcus opacus</i>	Bueno (2007)
Ni e Al	<i>Rhodococcus opacus</i>	Cayllahua (2008)

Dentre as várias técnicas de flotação para aplicação na área de remoção de íons metálicos de efluentes, destacam-se:

- **Flotação de precipitados**

Baseia-se na formação de precipitados com o uso de reagentes adequados e separação com microbolhas ou com bolhas de tamanho intermediário. De acordo com a natureza do íon, a precipitação pode ser realizada na forma de sais insolúveis ou como hidróxidos no caso dos cátions de metais pesados (Braga, 2002).

- **Flotação iônica**

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

- **Flotação de colóides sorventes ou flotação com sorção coloidal**

Implica a remoção do íon metálico na forma sorvida em um precipitado ou coágulo que age como partícula transportadora. Normalmente se utilizam sais de ferro ou alumínio que por hidrólise, formam estes precipitados transportadores. Com o objetivo de incrementar a cinética de flotação empregam-se também agentes coletores ou floculantes; os quais têm o papel de hidrofobizar às partículas transportadoras e aumentar o número de partículas que a serem flotadas (da luz et al., 2002).

- **Flotação de partículas sorventes ou flotação sortiva**

Trata-se de uma variante do processo anterior, e representa um novo conceito na área ambiental. Esta consiste na adsorção dos íons em um sorvente adequado, que age como partícula transportadora e uma posterior separação sólido/líquido por flotação será realizada. As partículas transportadoras podem ser, além de resinas poliméricas, carvão ativado (Schneider et al., 1999), microrganismos (Smith, 1989; Matis e Zouboulis, 1994), subprodutos industriais (Zouboulis et al., 1993), outros materiais de uso corrente em diferentes aplicações, tais como minerais, minérios e rejeitos que possuem boas características sorventes e de flotação. (Rubio & Tessele, 1997 ; Zouboulis et al., 1992 ; Zouboulis et al., 1995).

- **Flotação por ar induzido (FAI)**

A flotação por ar induzido ou disperso consiste em introduzir ar na massa líquida através de dispositivos capazes de produzir pequenas bolhas como, por exemplo, *placas porosas*, sistemas de injeção em que o ar sofre a ação cisalhante de impelidores rotativos na saída dos tubos de aplicação, ou em sistemas em que o ar é disperso em água e em seguida injetado na câmara de flotação através de bicos especiais. As bolhas geradas por FAI geralmente possuem diâmetros inferiores a 10 mm, sendo que em alguns casos, podemos obter bolhas com diâmetros entre 0,1 e 1 mm, mediante o uso de rotores como meio de dispersão do ar. O regime turbulento, a alta cinética de flotação e a elevada razão gás/líquido são as principais características do processo FAI (Bueno, 2007).

3.11.1. Flotação por ar dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido é um processo de separação sólido-líquido (e/ou líquido-líquido) no qual microbolhas de ar, produzidas pela depressurização de uma corrente aquosa saturada com ar a uma pressão acima da pressão atmosférica (obtida em um vaso saturador), através de uma válvula agulha ou outro orifício especial são utilizadas para capturar partículas sólidas (e/ou líquidas) dispersas em um meio aquoso (Gregory et al., 1999 ; Rubio et al., 2002).

A FAD é comumente empregada no tratamento de água e efluentes contendo colóides, gotículas de óleos/graxas, proteínas, microalgas, microrganismos, diversos poluentes orgânicos, e na reciclagem de papéis (Assemi et al., 2008 ; Chen, 2004 ; Rubio et al., 2002). Durante o processo, são adicionados alguns produtos químicos como sais de ferro, alumínio, sílica ativada, polímeros catiônicos ou aniônicos para alterar as cargas da superfície das partículas, possibilitando a formação dos flocos. Alguns poluentes dissolvidos, como os metais, podem formar espécies insolúveis após a sua reação com sais inorgânicos, incorporando-se na massa de flocos. Auxiliares de floculação, também podem ser utilizados para a alteração das características dos flocos, modificando-se seu tamanho, peso específico e afinidade com as microbolhas de ar.

O tanque de FAD é dividido em duas zonas, como indicado na Figura 18, na entrada do efluente temos a zona de contato, separada por um defletor da zona de separação. O objetivo da zona de contato é proporcionar oportunidade para que as colisões entre as partículas ou flocos ocorram e estes possam ser fixados as bolhas de ar. As bolhas de ar com as partículas ou flocos aderidos são chamados de agregado partícula-bolha ou floco-bolha. A água carregando a suspensão dos agregados, bolhas livres e partículas ou flocos não aderidos seguem para a segunda parte do tanque, a zona de separação. Nesta, as bolhas livres e agregados podem ascender à superfície do tanque formando uma camada flotada, constituída por uma mistura de bolhas, partículas e flocos, sendo esta espuma chamada de “flotado”. Ao longo do tempo, essa camada flotada concentra-se produzindo um lodo que é recolhido e removido do tanque por transbordo, já a água clarificada a maioria das vezes é retirada pelo fundo do tanque.

As bolhas de ar são introduzidas na zona de contato da FAD por meio do ar que é dissolvido na vazão de reciclo sob pressão em um vaso chamado de

saturador ou vaso dissolvedor de ar. Assim, a quantidade total de ar entregue à zona de contato depende da pressão de saturação e da vazão de reciclo. A vazão de reciclo pode ser descrita em termos de razão de reciclo ou taxa, que é a vazão de reciclo, dividido pela vazão de entrada da planta. A vazão de reciclo saturada com ar é injetada através de bocais ou válvulas especiais na entrada inferior da zona de contato. As microbolhas são produzidas com tamanhos entre 10 e 100 μm e essas pequenas bolhas de ar dão à água um aspecto leitoso, e assim o termo água branca é usado para descrever a suspensão de bolhas no tanque de FAD.

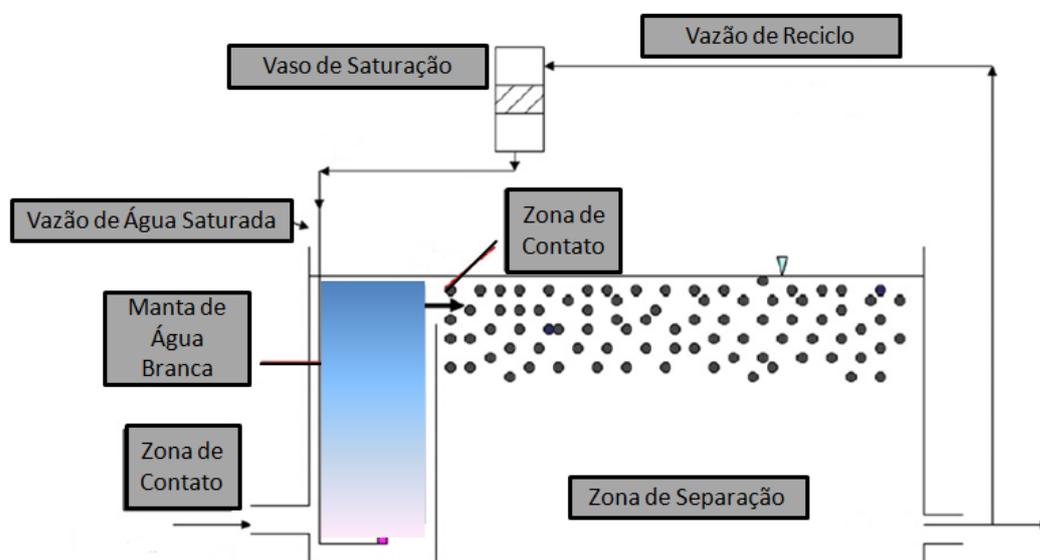


Figura 18. Diagrama esquemático de uma planta convencional de FAD (Edzwald, 2010).

Em sistemas líquidos supersaturados com gás, tal como na flotação por ar dissolvido, a formação de bolhas ocorre como o resultado de diversas interações entre o líquido e o gás dissolvido (Zhou et al., 1994). Usualmente, pressões entre 304 e 507 kPa são utilizadas para gerar uma quantidade suficiente de bolhas pequenas ($< 100 \mu\text{m}$, aproximadamente) na célula de flotação. De acordo com Dupre et al. (1998), a eficiência da formação de microbolhas na FAD é dependente do tipo de constrição de fluxo utilizada, sendo válvulas agulha ou placas de orifício comumente utilizadas. Os possíveis mecanismos de separação (recuperação) de micropartículas na FAD são mais variados do que os mecanismos atuantes na flotação convencional de micropartículas minerais (George et al., 2004).

Segundo Rubio et al. (2002), são eles: (i) flotação real devido às etapas de captura bolha-partícula (colisão/união/estabilidade); (ii) arraste hidrodinâmico; (iii) aprisionamento de partículas; (iv) aprisionamento de bolhas (previamente formadas) no interior de agregados de partículas; (v) nucleação e crescimento de bolhas na superfície das partículas (em agregados de partículas ou não); (vi) arraste de agregados de partículas pela população ascendente de bolhas, conforme mostrado na Figura 19.

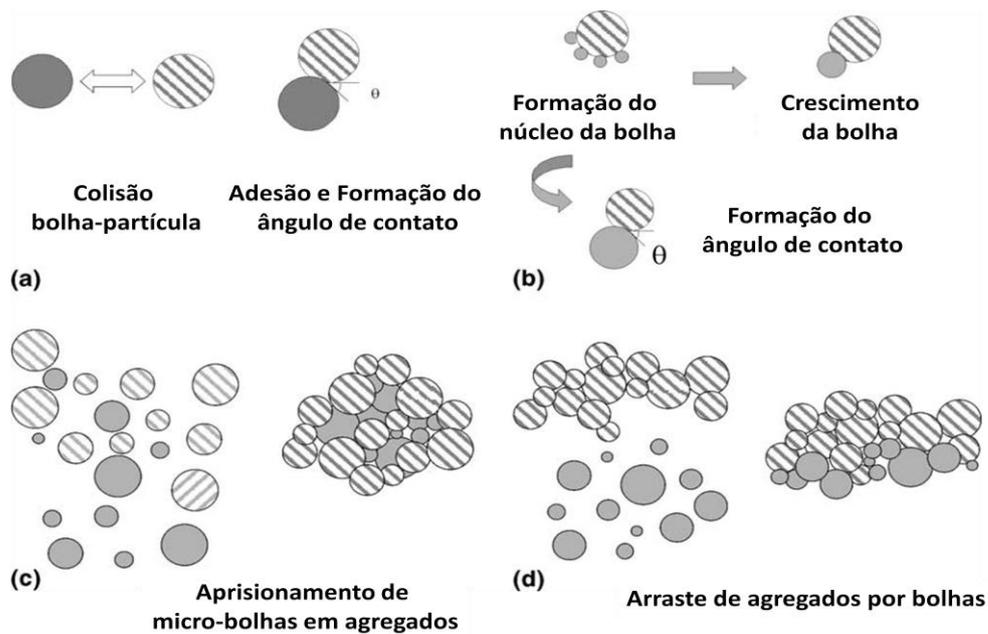


Figura 19. Mecanismos bolha-partícula na FAD (Rubio et al., 2002)

Entre os processos de separação sólido-líquido o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido sugerido por alguns autores como especialmente aplicável no tratamento de efluentes. A maior vantagem da FAD é a utilização de uma menor área de instalação devido a sua cinética de tratamento mais rápida, quando comparada com a decantação. Este fator é importante na indústria, já que a área requerida para instalação de espessadores ou de uma bacia de decantação nem sempre está disponível nas áreas urbanas, ou em empresas já construídas que requerem o tratamento de seus efluentes. A existência de um sistema compacto de tratamento, como é a FAD permitiria o processamento dos efluentes em lugares mais próximos a sua origem evitando assim custos adicionais (Bencke, 1987). Em geral, a FAD vem sendo aplicada para separação de partículas pequenas e leves, flocos de hidróxidos, íons metais, bactérias, óleo emulsionado, etc., geralmente particulados com massa específica próxima a da

água, o que dificulta a separação por métodos convencionais como a sedimentação (Rubio et al., 2002).

Zouboulis e Avranas (2000), estudando a FAD para remoção de emulsões de óleo e água apresentaram diversos parâmetros que podem ser de extrema importância na eficiência da separação do óleo emulsificado, tais parâmetros são: (i) a presença de um surfatante não iônico, utilizado na estabilização das emulsões, (ii) o valor do pH inicial das emulsões, (iii) a concentração de aditivos químicos, como polieletrólitos e cloreto férrico, (iv) a concentração de oleato de sódio, e (v) a razão de reciclo.

A dissolução do ar é a etapa que determina qual a quantidade disponível de ar na flotação, e é dada pela lei de Henry. Esta lei estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão a qual está submetido o líquido (Bencke, 1987).

Através de um balanço de massa em torno da válvula de redução de pressão e utilizando a lei de Henry, podemos calcular a vazão mássica de ar liberado nesta válvula, que é a mesma vazão mássica a ser introduzida no fluido (Andrade, 1981).

Sendo assim, a solubilidade do ar na água depende de duas variáveis: (i) a temperatura e (ii) a pressão. Sendo a pressão diretamente proporcional ao volume de ar saturado na solução. A Tabela 8 mostra os coeficientes da lei de Henry para o ar, e a densidade do ar saturado em diversas temperaturas.

Tabela 8. Solubilidade do ar em água pura (Coeficientes da lei de Henry)

Temperatura (°C)	Coeficientes da lei de Henry		ρ_{sat} (mg/L)
	(mg/L)/(Kg/cm ²)	(mg/L)/(atm)	
0	36,1	37,3	1207
5	31,7	32,7	1263
10	28,4	29,3	1237
15	26	26,9	1211
20	23,5	24,3	1187
25	21	21,7	1161
30	20,2	20,9	1133

Quando se introduz o ar e a água na câmara de saturação a uma pressão absoluta, o ar se dissolve na água até uma concentração de saturação C_{sat} de acordo com a lei de Henry.

$$C_{sat} = \eta \cdot K_H \cdot P \quad (43)$$

Onde:

C_{sat} é a concentração de saturação do gás (mg.L^{-1});

η é a eficiência do tanque de saturação;

K_H é a constante de equilíbrio ou coeficiente da lei de Henry ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$); e

P é a pressão absoluta do ar na fase gasosa sobre a solução (atm).

A relação entre vazão da água “q” encaminhada à câmara de saturação pressurizada e recirculada ao sistema, e a vazão “Q” da estação ou da unidade de flotação é denominada taxa ou razão de recirculação.

$$R = \frac{q}{Q} \quad (44)$$

Admitindo que a concentração de ar inicial na água de recirculação é a mesma que a concentração remanescente na água flotada à pressão atmosférica, a massa de ar liberada no tanque de flotação é dada por:

$$M = R \cdot Q (C_{sat} - C_{atm}) \quad (45)$$

Onde:

C_{sat} é a concentração de ar na água de recirculação à saída do tanque de saturação; e

C_{atm} é a concentração remanescente à pressão atmosférica.

Sendo C_r a massa de ar por unidade de volume liberada na zona de reação, então:

$$M = C_r (q + Q) = C_r \cdot Q (1 + R) \quad (46)$$

Combinando as Equações 45 e 46 teremos:

$$C_r = \frac{R}{1+R} (C_{sat} - C_{atm}) \quad (47)$$

Ainda como C_{sat} é dada pela Equação 43 e $C_{atm} = K_H \cdot 1$ pela Equação 47, obtemos a Equação 48:

$$C_r = \frac{R}{1+R} \cdot K_H (\eta \cdot P - 1) \quad (48)$$

Sendo C_a a concentração de ar na água de recirculação, é válida a seguinte relação:

$$C_a = \frac{1+r}{r} C_r \quad (49)$$

A concentração em volume de ar liberado φ_b é dada pela Equação 50:

$$\varphi_b = \frac{C_r}{\rho_{sat}} \quad (50)$$

Onde:

ρ_{sat} é a densidade de ar saturado com vapor d'água.

Em estado de equilíbrio a câmara de saturação é alimentada por ar na vazão:

$$q_{ar} = (1 + r) \cdot Q \cdot \frac{C_r}{\rho_{sat} r} \quad (51)$$

Sendo d_b o diâmetro da bolha, o número de bolhas liberado por unidade de volume pode ser calculado pela Equação 52:

$$N_b = \frac{6 \cdot \varphi_b}{\pi \cdot d_b^3} \quad (52)$$

Segundo Richter (2009), a eficiência da FAD depende da quantidade e do tamanho das microbolhas que são formadas na zona de reação (ou de contato). Nos processos de FAD é de fundamental importância a distribuição de diâmetros das bolhas geradas como visto na cinética, principalmente no que diz respeito às

interações bolha-partícula essenciais neste processo de separação. Como de conhecimento, o processo de FAD leva à geração de bolhas de ar com diâmetros bem menores que os gerados pelo processo de FAI. Este fato é de grande interesse na flotação, visto que uma menor distribuição de bolha conduz a uma maior eficiência de colisão bolha-partícula, melhorando a eficiência do processo de flotação.

Vários autores (Takahashi et al., 1979; Zabel, 1984; De Rijk et al., 1994) se preocuparam em medir o diâmetro de bolhas produzidas em sistemas de FAD e observaram que a faixa de diâmetro de bolhas se encontrava entre 10 a 100 μm . Takahashi et al., (1979) verificaram que o tamanho das bolhas produzidas depende da pressão de saturação e da vazão de injeção de líquido no flotador.

Ward et al. (1970) e Takahaschi et al. (1979), estudaram a nucleação e o crescimento de microbolhas na FAD e, segundo esses autores, uma energia mínima (Δ_F) deve ser transmitida ao líquido supersaturado com ar como etapa prévia à formação das microbolhas. A relação postulada por esses autores é apresentada pela Equação 53.

$$\Delta_F = \frac{16\pi\gamma^3}{3 \Delta P^2} \quad (53)$$

Onde:

γ é a tensão superficial (N/m); e

ΔP é o diferencial de pressão (Pa = N/m²).

A Equação 53 comprova que a energia necessária à formação de microbolha diminui com a diminuição da tensão superficial do líquido e com o aumento da pressão de saturação, mas o efeito da tensão superficial é cúbica, enquanto que a pressão é quadrática.

Couto et al. (2009), avaliando a distribuição de tamanho de micro-bolhas geradas por experimentos de flotação por ar dissolvido (FAD) através da técnica de espalhamento de luz, constatou que os diâmetros médios de bolha variaram entre 32-40 μm para a faixa de pressão de saturação do ar de 300 a 600 kPa, sem aditivos. Esses valores concordam com os resultados reportados por Han et al. (2002), e Burns et al. (1997) de 30-50 μm , e aos medidos por Rodrigues e Rubio (2003) (33-37,5 μm) por técnica fotográfica.

Segundo De Rijk et al. (1994), a produção de bolhas menores ocorre a maiores pressões de saturação, sendo que para pressões acima de 500 kPa, a

mesma já não apresenta muita influência no tamanho das bolhas. Além disso, as bolhas geradas podem crescer no tanque de flotação devido ao decréscimo da pressão hidrostática ou por coalescência, sendo que estes efeitos têm sido negligenciados na formação de pequenas bolhas nos sistemas de FAD (Takahashi et al., 1979).

Collins e Jameson (1976) realizaram experimentos a partir de variáveis físicas que controlam a cinética de flotação de partículas finas com diâmetro entre 4 e 20 μm e bolhas de tamanhos reduzidos, abaixo de 100 μm . Estes autores concluíram que a eficiência da flotação diminui com o incremento da repulsão da dupla camada elétrica.

Goren (1974) estudou a influência da concentração e do tipo de eletrólito no desempenho do processo de FAI e FAD e concluiu que o aumento da concentração de eletrólito e da valência do cátion promove em aumento na eficiência da remoção das gotas de óleo, sendo que para gotas de diâmetros inferiores a 2 μm foi observada uma grande dificuldade de remoção.

Segundo Nunes et al. (2008), a eficiência de remoção de partículas pode ser calculada em função do teor de “Sólidos Suspensos Totais” (SST) na alimentação (SST_0) e no clarificado (SST), além do volume final (V) e inicial (V_0) na coluna de flotação, de acordo com a Equação 56. A razão V/V_0 é usada para corrigir a eficiência do processo devido a diluição do efluente com água saturada com ar, considerando desta forma a eficiência obtida apenas pelo processo de flotação.

$$E(\%) = \left(1 - \frac{SST \cdot V}{SST_0 \cdot V_0}\right) \quad (54)$$

Centurione Filho (2002) afirma que, com a formação de um complexo estável (bolha e partícula), a força resultante provocará seu movimento ascensional. A velocidade constante deste movimento é estabelecida quando as forças de empuxo e de arrasto se igualam. É de se esperar que, quanto maior a quantidade de bolhas aderidas, maior será a velocidade ascensional, a qual pode ser expressa pela relação Ar/Sólidos (A/S).

Segundo Tchobanoglous (2003), a eficiência de um sistema de flotação por ar dissolvido depende da razão entre a massa de ar em relação à massa de partículas em suspensão (relação A/S) necessária para atingir determinado grau de clarificação. Esta razão varia em função do tipo de suspensão e deve ser determinada experimentalmente em laboratório pela seguinte Equação 55.

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3S_a(f.P-1)R}{S_s.Q} \quad (55)$$

Onde:

A/S – razão ar/sólidos (mg/mg);

S_a – solubilidade do ar na temperatura do efluente (mL/L);

f – fração de ar dissolvido à pressão P;

P – pressão absoluta (atm);

S_s – concentração de sólidos suspensos (mg/L);

R – vazão de recirculação da água saturada (m³/dia);

Q – vazão do líquido afluente (m³ /dia);

3.11.2. Propriedades físico-químicas na bioflotação

A formação de espécies complexas através da interação metal-biomassa pode afetar a estrutura da interface gás-solução e as propriedades de superfície como, por exemplo, tensão superficial e potencial de superfície, tanto de forma positiva quanto negativa, dependendo dos reagentes presentes na solução.

Propriedades da superfície celular tais como hidrofobicidade, carga, além de capacidade de flocculação, aglutinação e atividade patogênica são fatores importantes na escolha de um sorvente na flotação. É reconhecido que a hidrofobicidade e a carga estão ambos envolvidos com a recuperação por flotação, principalmente no caso das bactérias e algas (Smith, 1989). No entanto, o fenômeno de hidrofobicidade, incluindo os seus mecanismos e métodos de ensaio (principalmente no caso das células microbianas) não são totalmente esclarecidos e bem entendidos (Ralston et al., 2002; De Sousa et al., 2003).

Nos processos de flotação, o custo dos surfactantes necessários para formar partículas hidrofóbicas é bastante elevado (Sarker et al., 1987). A utilização de sistemas mistos de coletores, surfactantes (espumantes) ou coagulantes tem sido adotada freqüentemente na flotação, reduzindo os custos e também aumentando a eficiência do processo.

Vários pesquisadores utilizando medições de potencial zeta verificaram que as bolhas de ar geradas em soluções aquosas são negativas em uma ampla faixa de pH como mostra a Figura 20 (Li e Somasundaram, 1991; Han e

Dockko, 1999; Kim et al., 2000; Yan et al., 2001; Fan et al., 2004; Cho et al., 2005; Elmahdy et al., 2008).

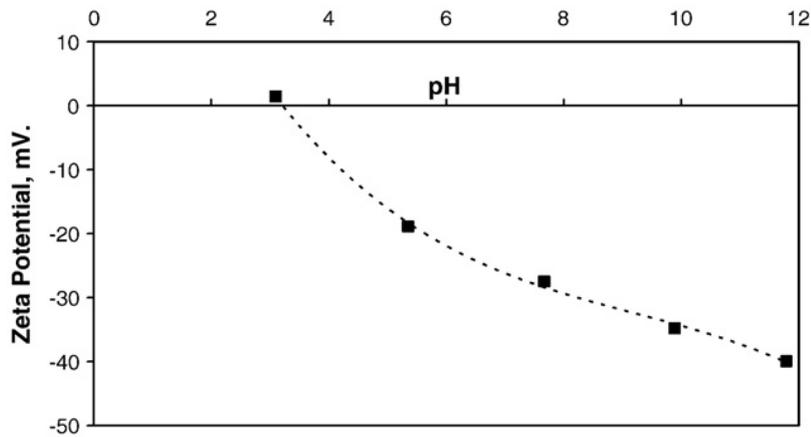


Figura 20. Potencial zeta de bolhas de ar em água deionizada utilizando KCl 10^{-3} M (Elmahdy, 2008).

Quando um efluente a ser tratado apresenta partículas finas (suspensões coloidais) que apresentam grande estabilidade devido a sua pequena dimensão e a existência de cargas superficiais que promovem a sua repulsão, os métodos físicos de separação somente não são efetivos. Um dos métodos utilizados para desestabilizar essas suspensões é a coagulação através da adição de produtos químicos (Martins, 2009).

A coagulação é a alteração físico-química de partículas coloidais de uma água, caracterizada principalmente por cor e turbidez, produzindo partículas que possam ser removidas em seguida por um processo físico de separação, usualmente a sedimentação (Richter, 2009). A coagulação propriamente dita envolve a adição de coagulantes químicos com a finalidade de reduzir as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão. Os coagulantes usuais incluem sais de alumínio ou de ferro, sendo o mais utilizado o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. A solução de sulfato de alumínio é função do pH e é mais baixa em pH entre 5 e 7. Fora desta faixa, é impraticável a coagulação com sulfato de alumínio. As reações que ocorrem com adição de sulfato de alumínio geram como produto final uma série de espécies polinucleares de alumínio, incluindo: $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{+4}$, $Al_3(OH)_{34}^{+5}$, e outras que são responsáveis pela desestabilização dos colóides.

Os colóides presentes em sistemas aquáticos geralmente apresentam carga elétrica negativa, gerando uma força eletrostática de repulsão entre partículas que evita a sua aglomeração, tendendo a manter estável a suspensão. Em oposição às forças de repulsão eletrostática, as partículas estão sujeitas também a uma força de atração, de origem molecular, muitas ordens de grandeza superior às forças gravitacionais, chamada de força de Van der Waals que enfraquece muito rapidamente com a distância entre as partículas, sendo negligenciável exceto quando as partículas estão muito próximas umas das outras. Quando isso acontece, a força de Van der Waals pode provocar a aderência entre as partículas, formando aglomerados de tamanho suficiente para a sua remoção. Para isso acontecer, é inicialmente necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja o potencial zeta. Assim, pode-se reduzir as forças de repulsão, de modo a permitir a aglomeração das partículas pela neutralização de carga oposta com adição de coagulantes ou de polieletrólitos.

De acordo com Fukushi (1995), uma adesão adequada para a flotação de águas turvas ocorre com uma mobilidade eletroforética entre 0 e +1 $\mu\text{m/sVcm}$, e para águas com predominância de cor, entre -1 e +1 $\mu\text{m/sVcm}$.

Microrganismos que têm sido ou podem ser flotados incluem bactérias, algas, protozoários e vírus. O tamanho de partícula destes organismos variam da ordem de 1 μm (vírus), de 1-5 μm (bactéria) e até maiores que 1-10 μm como as microalgas (Smith, 1989). Todos os microrganismos são aptos a terem carga elétrica em ambientes aquosos e esta carga tem sido estudada experimentalmente. Assim, em águas naturais ou efluentes residuais, exceto em baixos valores de pH as bactérias possuem carga negativa na ausência de cátions especificamente adsorvidos. A origem da carga em várias superfícies de microrganismos surgem de grupos funcionais de várias estruturas constituintes da parede celular. Na verdade, a parede celular é uma estrutura muito dinâmica e complexa, que está em contínua mudança, principalmente relacionada com a sua organização e composição (Kapteyn et al., 1999). A Figura 21 ilustra um arranjo de diversos grupos carregados em uma parede celular típica de bactérias Gram-positivas.

Sem dúvida que estas informações sobre a carga das membranas e paredes celulares de microrganismos estão ligadas com a flotação, visto que a superfície de alguns microrganismos contém paredes celulares com grupamentos que podem ser naturalmente hidrofóbicos. Portanto, eles podem ser flotados naturalmente pelo menos em algumas condições de pH. A literatura descreve o processo de recuperação por flotação para uma grande variedade de

áreas, incluindo a separação de partículas (inertes ou não inertes) como as células microbianas em ambientes aquosos (Schügerl, 2000; Rubio et al., 2002).

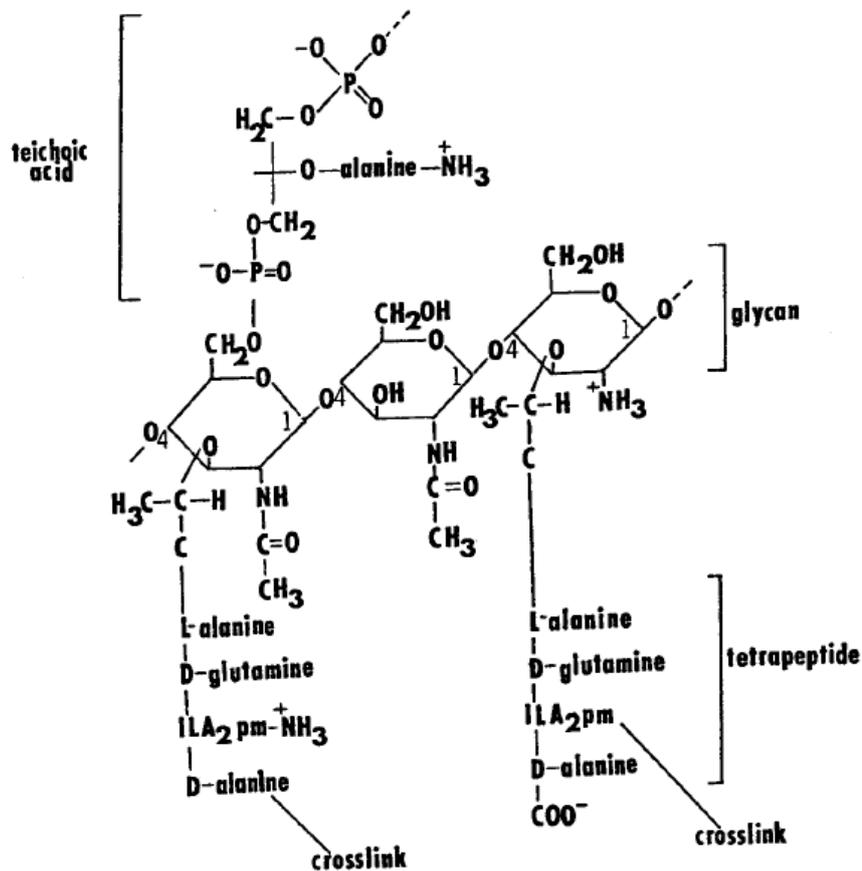


Figura 21. Arranjo dos grupos carregados em uma parede celular típica de bactérias Gram-positivas (Hancock, 1986).

A adsorção de íons metálicos ou outros íons hidrofílicos podem descaracterizar a hidrofobicidade natural (Smith, 1989). Considerando os grupos funcionais em um microrganismo, vários coletores podem ser capazes de adsorver ao microrganismo através de interação dos grupos funcionais. Os microrganismos devem se comportar como colóides na flotação e devem possuir o mesmo mecanismo de adsorção de coletores. Em alguns casos de flotação de organismos hidrofílicos ou pouco hidrofóbicos podem ser induzido por uma simples adição de NaCl ou NaH_2PO_4 ou pela adição de um agente coagulante multivalente como o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou polimerizado como o AlCl_3 (Smith, 1989).