

5. Resultados e Discussão

5.1. Diagrama Termodinâmico de Especiação Química

O diagrama termodinâmico de especiação química representa o equilíbrio termodinâmico das fases líquidas e sólidas, o qual fornece as principais espécies químicas presentes em solução aquosa, de acordo com o pH do meio. Este diagrama foi realizado em diferentes concentrações para o Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} . Assim, a partir da distribuição química em função do pH, fornecida pelo diagrama de cada metal, foi possível determinar a faixa de pH adequada para os ensaios do potencial zeta (espécies monoméricas). Esta faixa foi determinada com a intenção de que as mudanças nas curvas de potencial zeta ocorressem pela possível adsorção dos íons metálicos na biomassa, não deixando que se ocorra a formação de complexos na suspensão.

5.1.1. Reações de hidrólise do Níquel

As figuras 8, 9, 10 e 11 mostram o diagrama de hidrólise da espécie níquel nas concentrações 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6}M , respectivamente.

Nota-se que nos diagramas (figuras 8 e 9) existe a predominância da espécie Ni^{2+} na faixa ácida até um valor de pH em torno de 7, entretanto a existência desta espécie (em menos proporção) ainda ocorre até um pH próximo de 11. Por outro lado, observa-se uma rápida formação da espécie $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{c})}$ no pH em torno de 7,0 e com o aumento da alcalinidade da solução esta espécie se estabiliza, sendo predominante nessa faixa de pH. Em paralelo, nota-se a presença do composto NiOH^+ em toda a faixa de pH, com ápice de concentração no meio neutro, sem chegar a ser o composto predominante. Além disso, na faixa alcalina existe também a presença das espécies Ni_2OH^3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ com menor predominância.

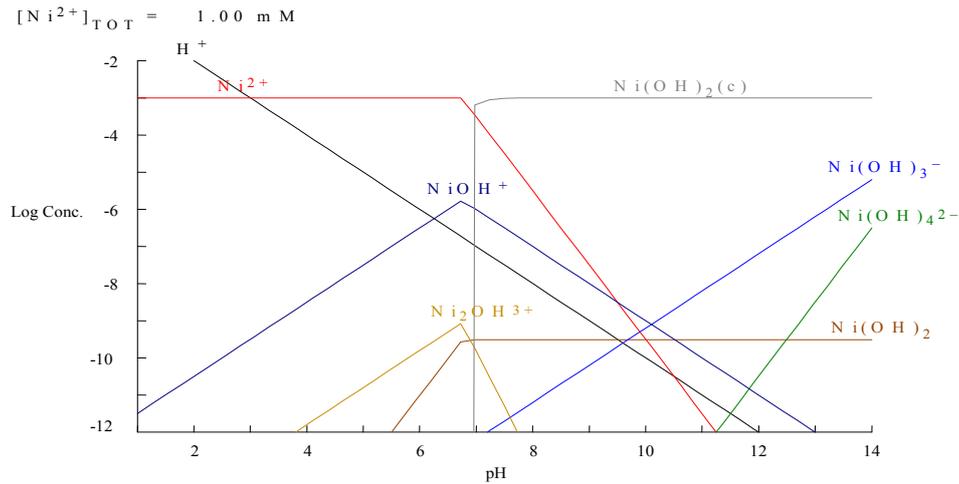


Figura 8. Diagrama de hidrólise do níquel, em solução aquosa, considerando a concentração de $10^{-3}M$.

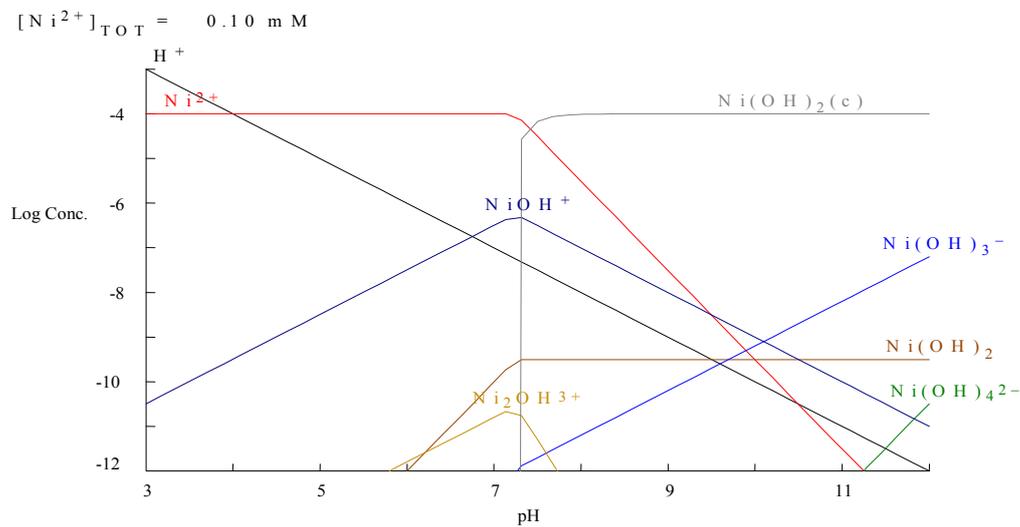


Figura 9. Diagrama de hidrólise do níquel, em solução aquosa, considerando a concentração de $10^{-4}M$.

Os diagramas apresentados nas figuras 10 e 11 têm comportamento parecido com os diagramas anteriores (figuras 8 e 9), mas observa-se que a redução da concentração da espécie Ni^{2+} incrementa a faixa de pH de predominância desta espécie.

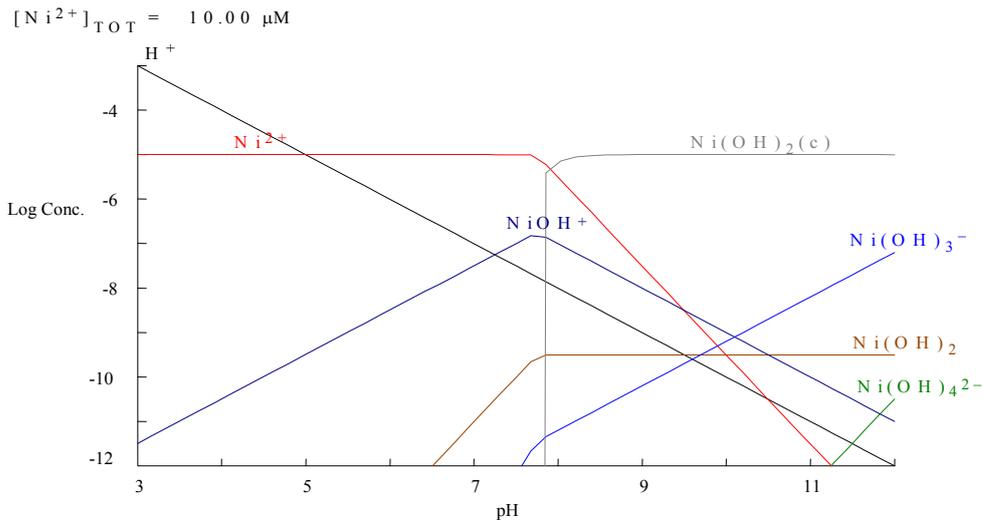


Figura 10. Diagrama de hidrólise do níquel, em solução aquosa, considerando a concentração de 10^{-5} M.

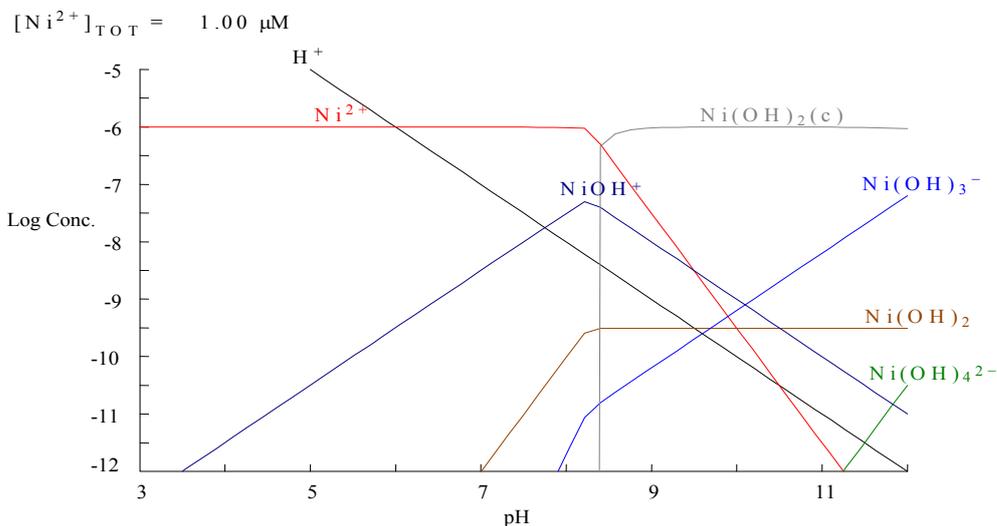


Figura 11. Diagrama de hidrólise do níquel, em solução aquosa, considerando a concentração de 10^{-6} M.

A tabela 6 mostra a faixa de pH onde há maior predominância de íons de Ni^{2+} .

| Tabela 6. Faixa de pH com maior predominância de Ni^{2+} | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Conc. (mol/L) | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| Ni | 3 a 7 | 2 a 9 | 2 a 9 | 2 a 9 |

5.1.2 Reações de hidrólise do Cobalto

As figuras 12, 13, 14 e 15 mostram o diagrama de hidrólise da espécie cobalto nas concentrações 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} M, respectivamente.

Nota-se nos diagramas (figuras 12 e 13), que a concentração da espécie Co^{2+} é predominante e constante na faixa ácida até pH próximo de 8. Além disso,

observa-se que com o aumento da alcalinidade da solução a concentração da espécie é reduzida, podendo ser notada até pH próximo a 14. Simultaneamente, observa-se que o composto $\text{Co(OH)}_2 (c)$ começa a se formar na faixa de pH próximo a 8. No entanto, conforme a solução fica mais básica o composto se estabiliza e, passa a ser predominante em toda faixa de pH alcalina. Observa-se, também, que a formação da espécie CoOH^+ está presente ao longo de toda faixa de pH. Contudo, a maior concentração dessa espécie é evidenciada na faixa de pH neutra. Nota-se ainda a presença dos compostos $\text{Co}_2(\text{OH})_3^+$, Co(OH)_2 , Co(OH)_3^- , Co(OH)_4^{2-} em baixas concentrações na faixa ácida, no entanto para o intervalo de pH do neutro ao básico apresenta-se as maiores concentrações destes compostos. Já a presença da espécie $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$, só pode ser notada no diagrama da figura 12.

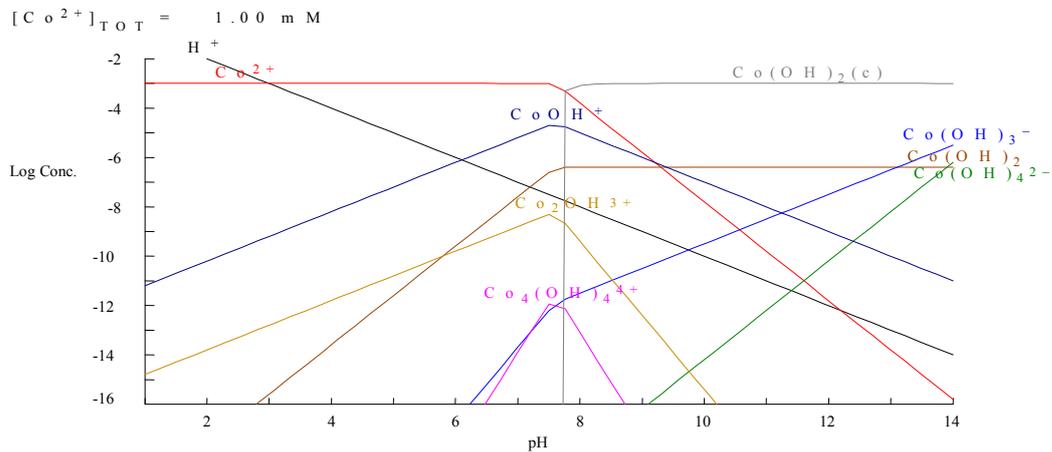


Figura 12. Diagrama de hidrólise do cobalto, em solução aquosa, considerando a concentração de 10^{-3}M .

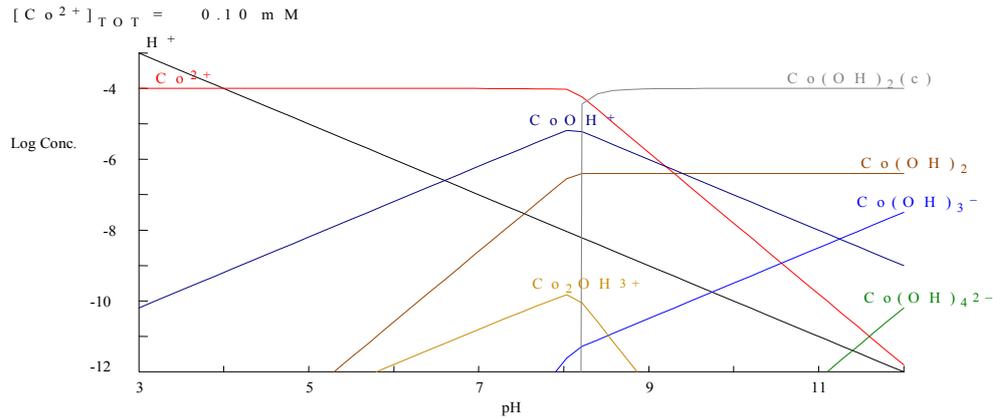


Figura 13. Diagrama de hidrólise do cobalto, em solução aquosa, considerando a concentração de $10^{-4}M$.

Os diagramas apresentados nas figuras 14 e 15 têm comportamento parecido com os diagramas anteriores (figuras 12 e 13), mas observa-se que a redução da concentração da espécie Co^{2+} incrementa a faixa de pH de predominância desta espécie.

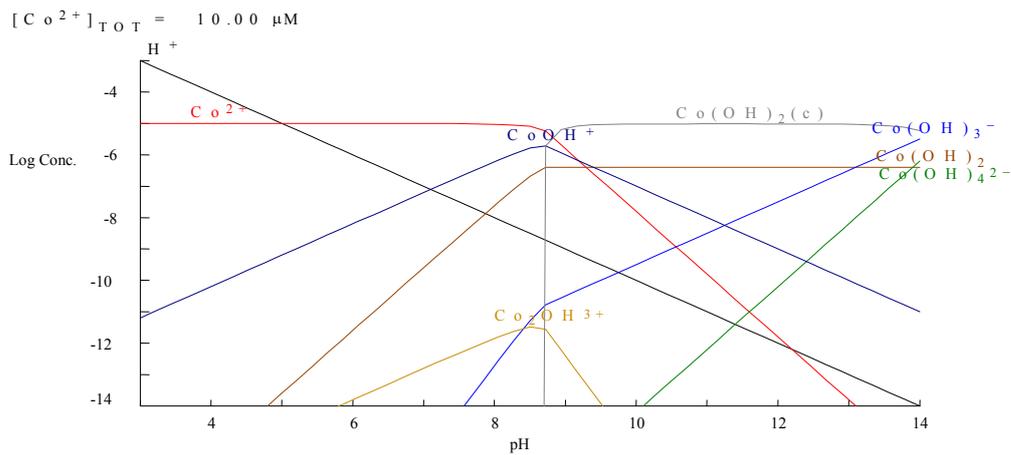


Figura 14. Diagrama de hidrólise do cobalto, em solução aquosa, considerando a concentração de $10^{-5}M$.

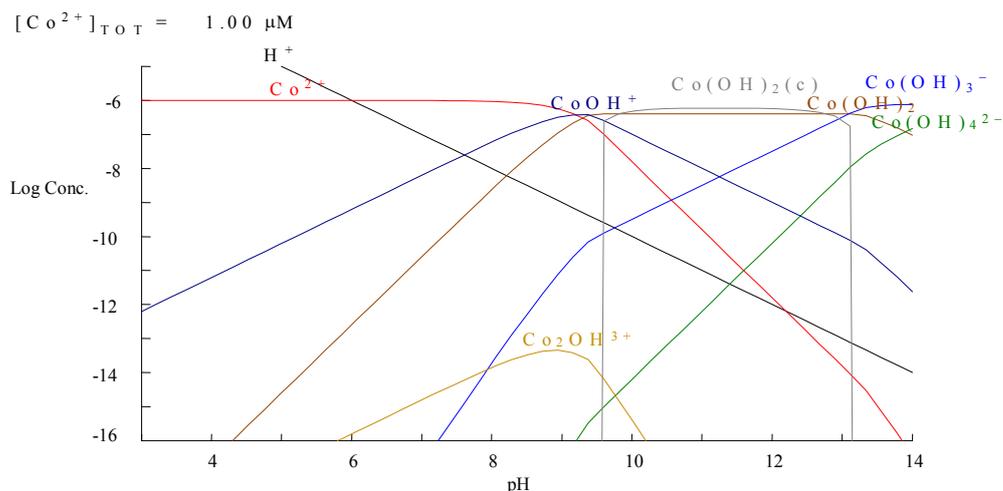


Figura 15. Diagrama de hidrólise do cobalto, em solução aquosa, considerando a concentração de 10^{-6} M.

A tabela 7 mostra a faixa de pH onde há maior predominância de íons de Co^{2+} .

| Conc. (mol/L) | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Co | 3 a 7 | 3 a 9 | 3 a 9 | 3 a 9 |

5.1.3 Reações de hidrólise do Magnésio

As figuras 16, 17, 18 e 19 mostram o diagrama de hidrólise da espécie magnésio nas concentrações 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} M, respectivamente.

De acordo com os diagramas (figuras 12, 13, 14 e 15), a espécie Mg^{2+} apresenta-se em maior concentração na faixa de pH ácida até pH próximo de 11, sendo evidenciada até pH em torno de 13. Simultaneamente, nota-se a presença do composto MgOH^+ em toda a faixa de pH, com ápice de concentração no meio neutro, sem chegar a ser o composto predominante. Enquanto que a formação da espécie Mg(OH)_2 se inicia na faixa de pH alcalina e rapidamente atinge a máxima concentração, em seguida se estabiliza e passa a ser a espécie predominante do meio básico.

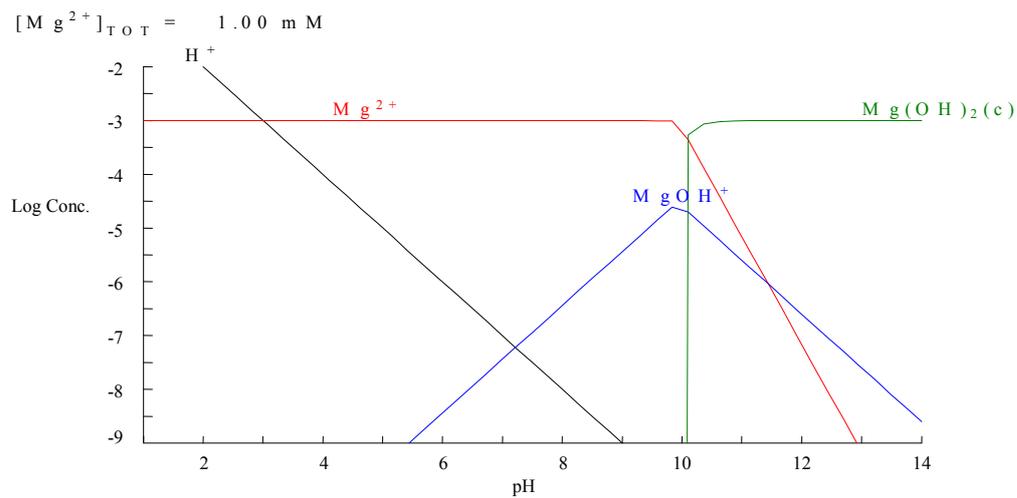


Figura 16. Diagrama de hidrólise do magnésio, em solução aquosa, utilizando concentração $10^{-3}M$.

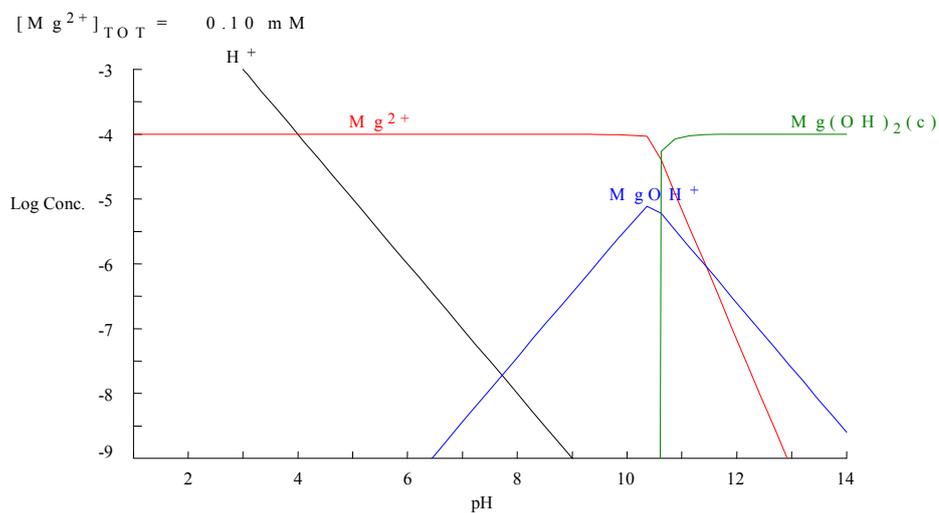


Figura 17. Diagrama de hidrólise do magnésio, em solução aquosa, utilizando concentração $10^{-4}M$.

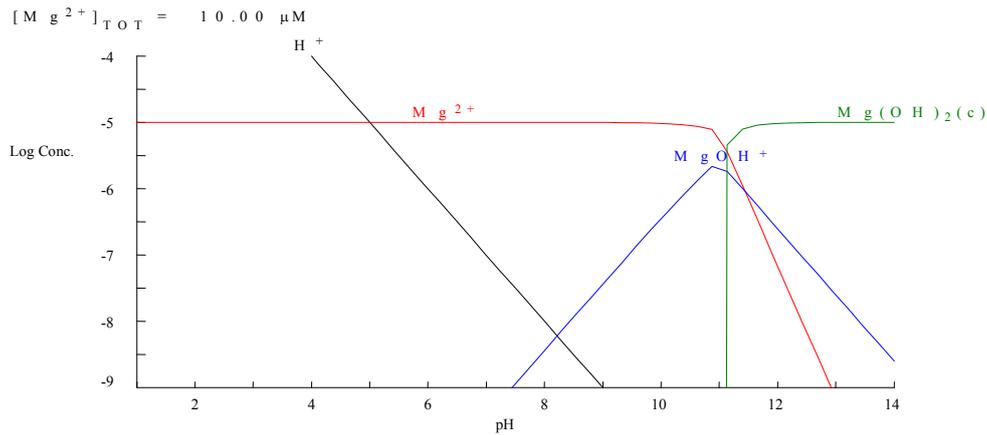


Figura 18. Diagrama de especiação do magnésio, em solução aquosa, utilizando concentração 10^{-5}M .

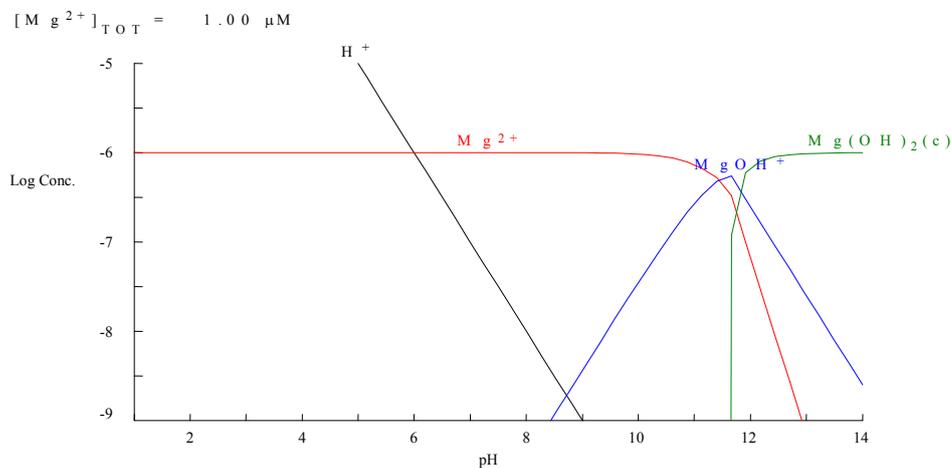


Figura 19. Diagrama de especiação do magnésio, em solução aquosa, utilizando concentração 10^{-6}M

A tabela 8 mostra a faixa de pH onde há maior predominância de íons de Mg^+ .

| Tabela 8. Faixa de pH com maior predominância de Mg^{2+} | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Conc. (mol/L) | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| Mg | 3 a 9 | 3 a 9 | 3 a 9 | 3 a 9 |

5.1.4 Reações de hidrólise do Alumínio

As figuras 20, 21 e 22 mostram o diagrama de hidrólise da espécie alumínio nas concentrações 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6}M , respectivamente.

Observa-se no diagrama (figura 20) que a espécie Al^{3+} é predominante na faixa ácida até pH em torno de 4 e a presença desta espécie é notada até pH 5. Os compostos AlOH^{2+} e Al(OH)_2^+ assumem comportamento semelhante, nota-se que a presença destes ocorre em uma pequena faixa de pH do meio ácido, os quais deixam de estar presentes na solução em pH próximo de 5. Já o composto $\text{Al(OH)}_3(\text{cr})$ possui sua formação e concentração máxima em meio ácido, e com o aumento da alcalinidade da solução se estabiliza e torna-se a espécie predominante.

Os diagramas apresentados nas figuras 21 e 22 têm comportamento parecido com o diagrama anterior (figura 20), mas observa-se que a redução da concentração da espécie Al^{3+} incrementa a faixa de pH de predominância desta espécie.

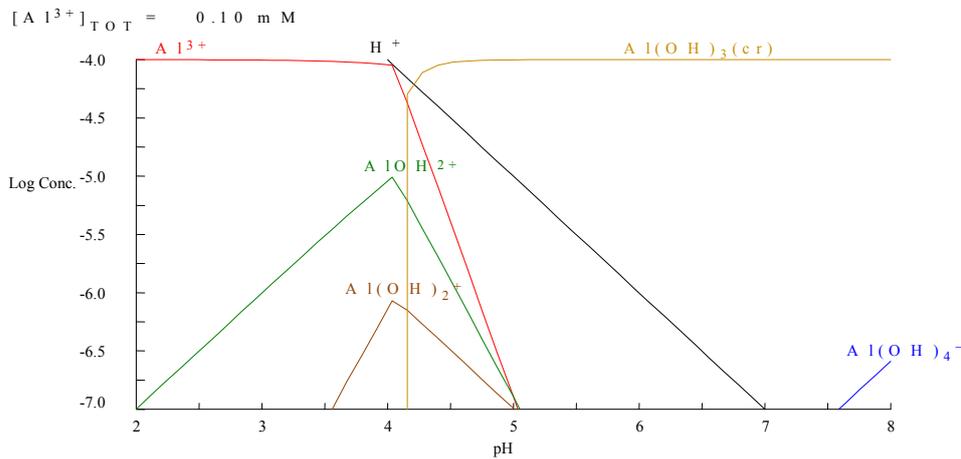


Figura 20. Diagrama de hidrólise do alumínio, em solução aquosa, concentração 10^{-4}M .

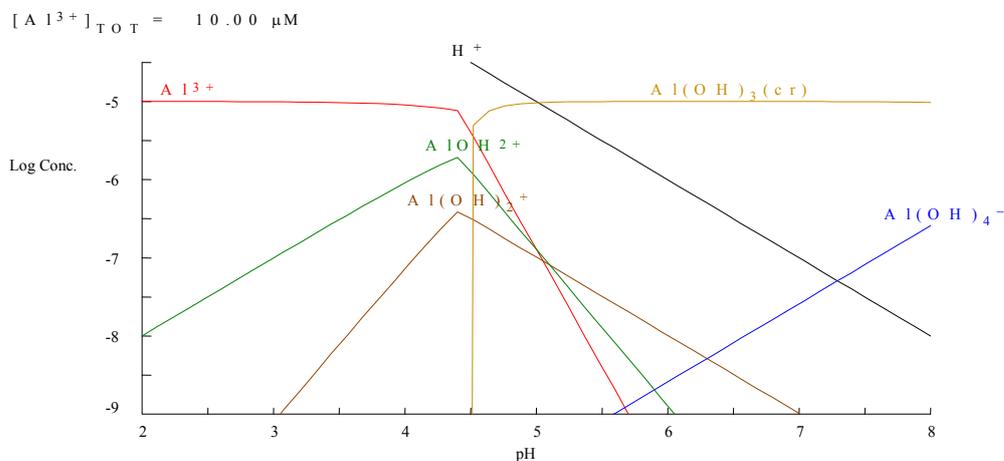


Figura 21. Diagrama de especiação do alumínio, em solução aquosa, na concentração 10^{-5}M .

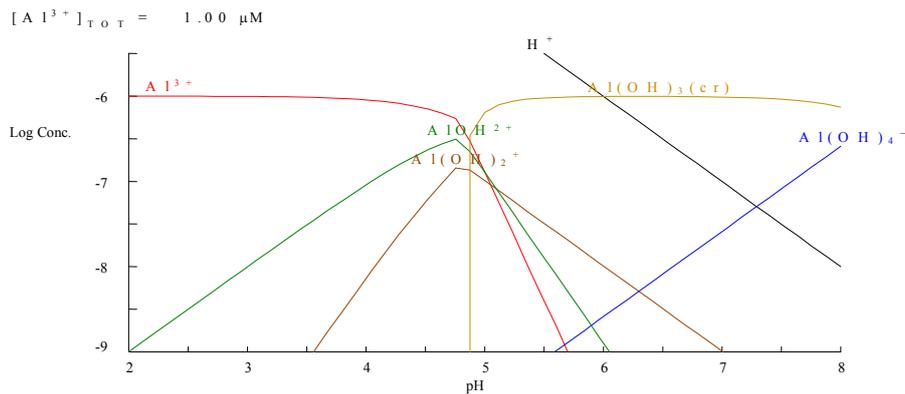


Figura 22. Diagrama de especiação do alumínio, em solução aquosa concentração 10^{-6}M .

A tabela 9 mostra a faixa de pH onde há maior predominância de íons de Al^{3+} .

Tabela 9. Faixa de pH com maior predominância de Al^{3+}

| Conc. (mol/L) | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Al | 3 a 6 | 3 a 6 | 3 a 6 |

5.1.5 Reações de hidrólise do Cromo

As figuras 23, 24 e 25 mostram o diagrama de hidrólise da espécie cromo nas concentrações 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6}M , respectivamente.

De acordo com os diagramas (figuras 23, 24 e 25) nota-se a predominância da espécie Cr^{3+} até pH em torno de 3,5 e, com o aumento do pH da solução a espécie deixa ser predominante e fica presente na solução até pH próximo de 6.

Os compostos CrOH^{2+} , $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, Cr(OH)_2^{4+} e Cr(OH)_2^+ possuem comportamento similar, no entanto, estão presentes na solução da faixa ácida até pH neutro. Simultaneamente, observa-se que o composto $\text{Co(OH)}_2(\text{c})$ começa a se formar na faixa de pH próximo a 4,5. No entanto, conforme a solução fica mais básica o composto se estabiliza e, passa a ser predominante em toda faixa de pH alcalina.

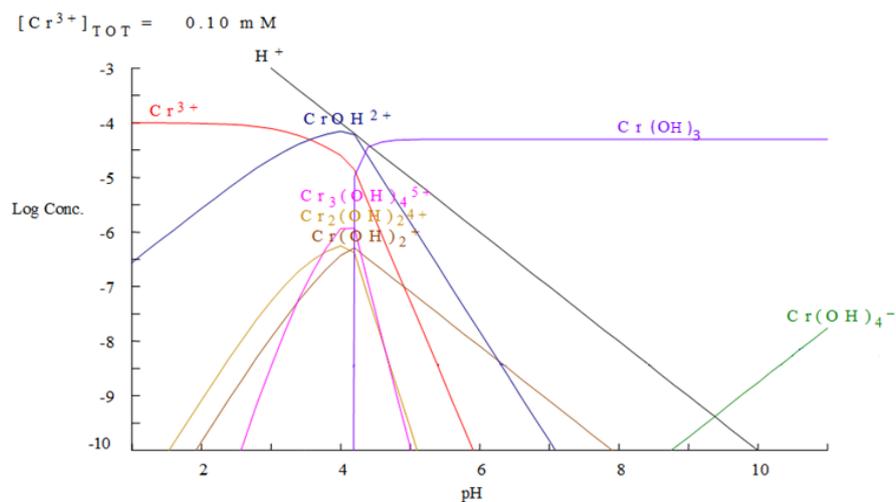


Figura 23. Diagrama de hidrólise do cromo, em solução aquosa, para a concentração 10^{-4}M .

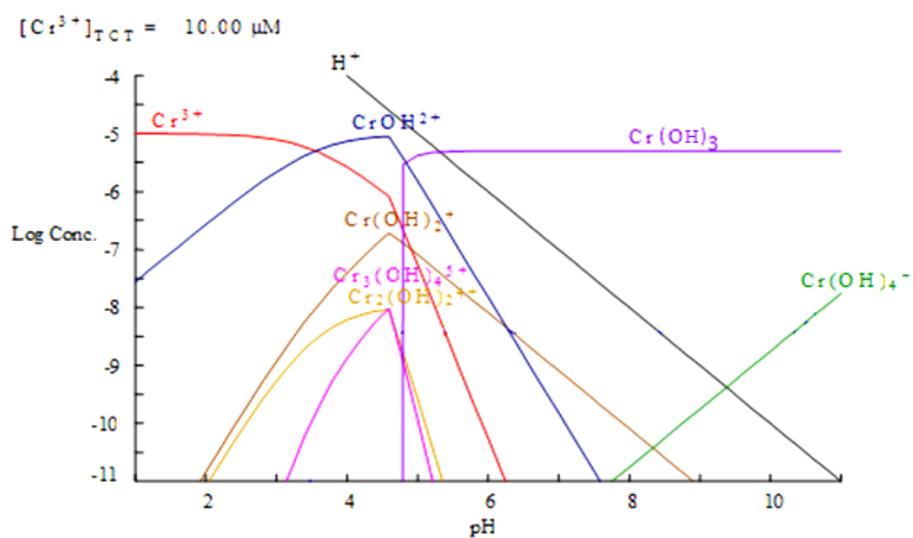


Figura 24. Diagrama de hidrólise do cromo, em solução aquosa, para a concentração 10^{-5}M .

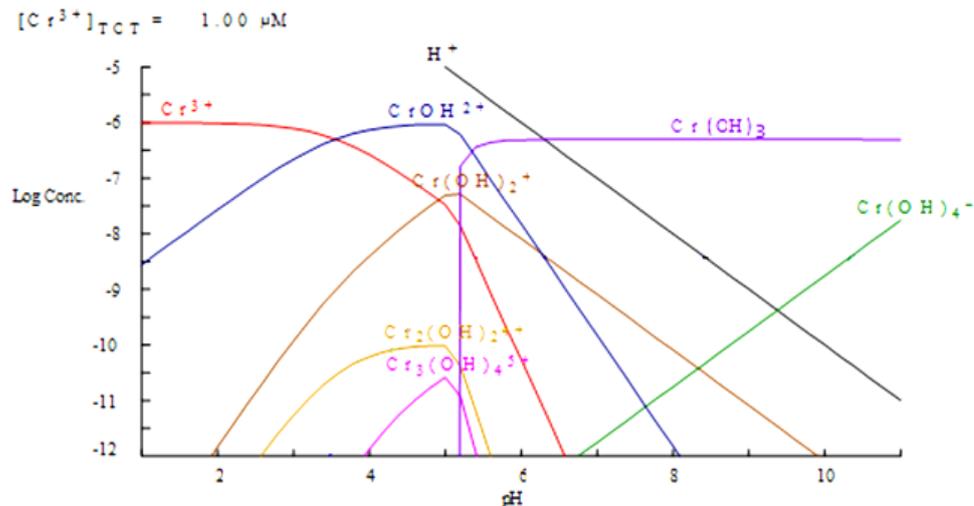


Figura 25. Diagrama de especiação do cromo, em solução aquosa, para a concentração 10^{-6} M.

A tabela 10 mostra a faixa de pH onde há maior predominância de íons de Cr^{3+} .

Tabela 10. Faixa de pH com maior predominância de Cr^{3+}

| Conc. (mol/L) | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Cr | 3 a 6 | 3 a 6 | 3 a 6 |

5.1.6 Reações de hidrólise do Ferro

As figuras 26, 27 e 28 mostram o diagrama de hidrólise da espécie alumínio nas concentrações 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} M.

Observa-se no diagrama (figura 26) que a espécie Fe^{3+} apresenta-se presente na solução apenas na faixa ácida (pH 4,9), sendo predominante até pH próximo de 1,3.

Nota-se que os compostos FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, se comportam de maneira semelhante, e estão presentes na solução somente na faixa ácida em torno de pH 5. Por outro lado, observa-se uma rápida formação da espécie Fe(OH)_3 no pH em torno de 1,5 e, com o aumento da alcalinidade da solução esta espécie se estabiliza, sendo predominante nessa faixa de pH.

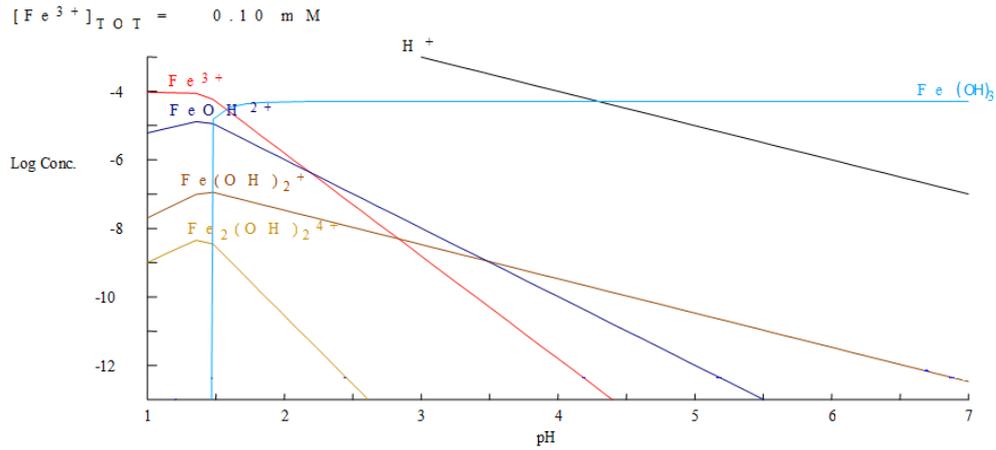


Figura 26. Diagrama de hidrólise do ferro, em solução aquosa, concentração $10^{-4}M$.

Os diagramas apresentados nas figuras 27 e 28 têm comportamento parecido com o diagrama anterior (figura 26), mas observa-se que a redução da concentração da espécie Fe^{3+} incrementa a faixa de pH de predominância desta espécie.

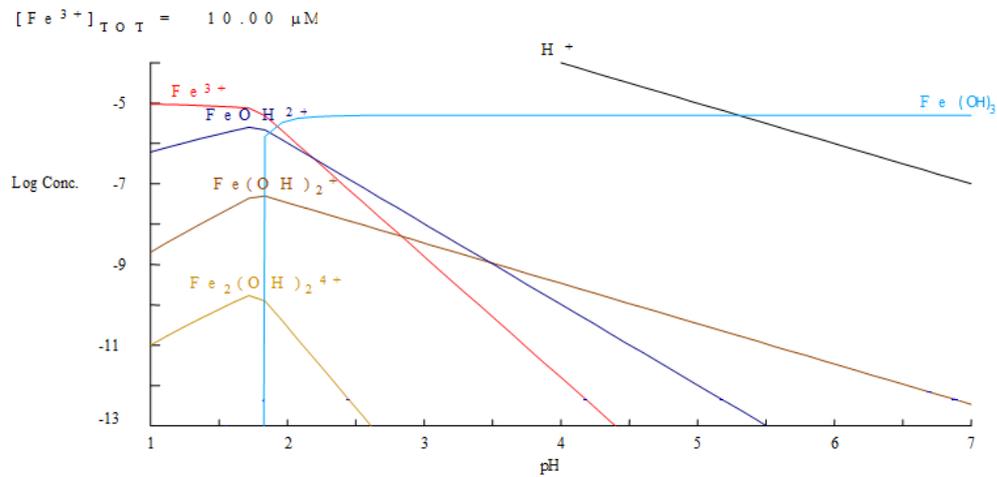


Figura 27. Diagrama de hidrólise do ferro, em solução aquosa, concentração $10^{-5}M$.

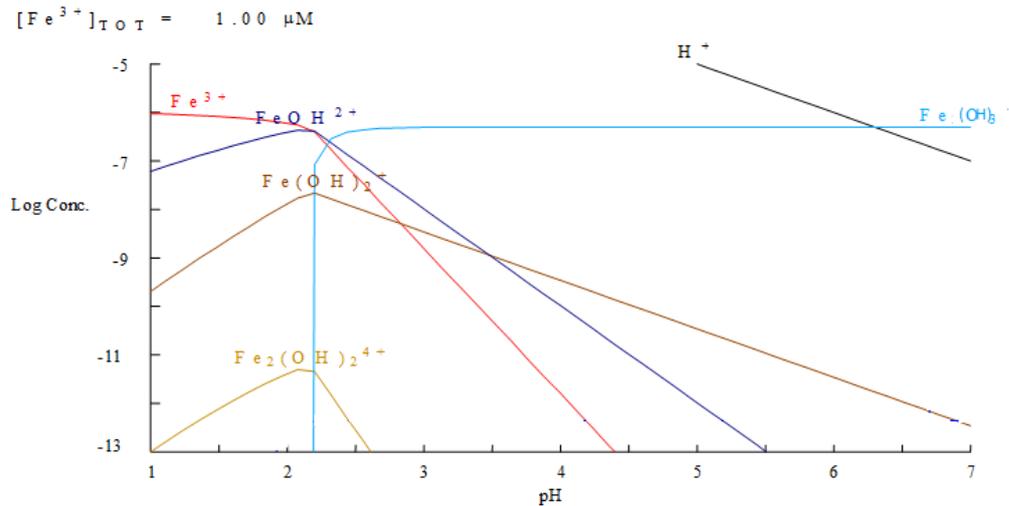


Figura 28. Diagrama de hidrólise do ferro, em solução aquosa, concentração $10^{-6}M$.

A tabela 11 mostra a faixa de pH onde há maior predominância de íons de Fe^{3+} .

Tabela 11. Faixa de pH com maior predominância de Fe^{3+}

| Conc. (mol/L) | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Fe | 2 a 4 | 2 a 4 | 2 a 4 |

Na tabela 12 segue o resumo das faixas ideais de pH identificadas nas análises do diagrama de hidrólise dos metais nas concentrações estudadas.

Tabela 12. Resumo das faixas ideais de pH.

| Conc. (mol/L) | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ni | 3 a 7 | 2 a 9 | 2 a 9 | 2 a 9 |
| Co | 3 a 7 | 3 a 9 | 3 a 9 | 3 a 9 |
| Mg | 3 a 9 | 3 a 9 | 3 a 9 | 3 a 9 |
| Al | 0 | 3 a 6 | 3 a 6 | 3 a 6 |
| Cr | 0 | 3 a 6 | 3 a 6 | 3 a 6 |
| Fe | 0 | 2 a 4 | 2 a 4 | 2 a 4 |

5.2 - Potencial Zeta

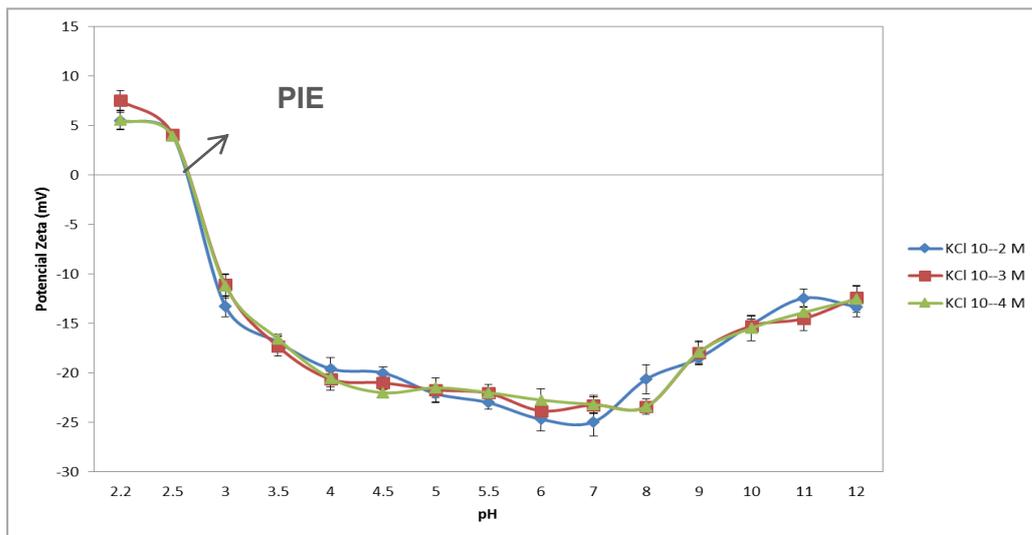
Objetivando um melhor entendimento do comportamento das partículas da bactéria *Rhodococcus ruber in natura*, e da bactéria *Rhodococcus ruber* ativada, foram realizadas medições do potencial zeta para determinar a carga da superfície da partícula.

5.2.1 - Potencial zeta das biomassas

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos nas avaliações do potencial zeta da *R. ruber in natura*, na presença de cloreto de potássio como eletrólito, nas concentrações de 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M, em diferentes valores de pH.

As curvas da biomassa *in natura* apresentaram um ponto isoelétrico (PIE) ao redor de pH 2,4. Observa-se que para valores de pH inferiores ao do PIE, o potencial zeta é unicamente positivo, e para valores superiores os potenciais medidos são negativos. Nas três concentrações investigadas, 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M, identificou-se o mesmo PIE, indicando que o cloreto de potássio é, neste caso, eletrólito indiferente.

O comportamento eletrocinético das células da biomassa *in natura* se assemelha bastante ao observado por Silva (2012) na remoção de níquel e cobalto por *R. ruber*.



| | 2,2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------------|------|------|--------|--------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| —●— KCl 10 ⁻² M | 5,49 | 4 | -13,27 | -16,88 | -19,58 | -20 | -22,1 | -23 | -24,68 | -24,95 | -20,64 | -18,5 | -15,12 | -12,44 | -13,31 |
| —■— KCl 10 ⁻³ M | 7,54 | 4,11 | -11,09 | -17,31 | -20,63 | -21 | -21,71 | -22,05 | -23,83 | -23,23 | -23,43 | -17,95 | -15,25 | -14,5 | -12,41 |
| —▲— KCl 10 ⁻⁴ M | 5,56 | 3,94 | -11,21 | -16,57 | -20,54 | -22 | -21,5 | -21,99 | -22,74 | -23,18 | -23,4 | -17,93 | -15,47 | -13,88 | -12,56 |

Figura 29 – Curvas de Potencial Zeta da estirpe *R. Ruber in natura*, na presença de KCl, em função do pH.

Rijnaarts et. al. (1995) basearam-se nos pontos isoelétricos das bactérias para obterem um conhecimento da composição molecular das superfícies. Eles atribuem à bactéria que possui PIE < 2,8 a presença predominante de polissacarídeos aniônicos, com grupos carboxílicos e/ou fosfato, indicando uma

possível predominância destes grupos na *R. ruber in natura*, visto que o PIE encontrado é em torno de pH 2,4.

Nota-se que o aumento do pH na solução reduz o valor do potencial zeta, deixando-a mais negativa, atingindo em pH 2 o valor de potencial zeta de 7,54 mV, chegando a -23,83 mV em pH 8. Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008), o aumento do pH da solução potencializa negativamente a carga global da superfície da biomassa, chegando ao ponto que a maioria dos grupos funcionais relevantes encontram-se desprotonados, o que favorece a atração eletrostática e a adsorção de íons de metais catiônicos.

O pH do sistema influencia na magnitude do potencial zeta devido à adsorção dos íons de H⁺ e OH⁻ (Chubar, Carvalho e Correia, 2003). Uma discreta redução na magnitude dos valores de potencial zeta é observada quando a concentração do eletrólito aumenta. Segundo Hunter (1991) o aumento da concentração de eletrólitos na solução resulta na compressão da dupla camada elétrica, reduzindo assim a magnitude dos valores de potencial zeta.

Já a figura 30 apresenta o perfil do potencial zeta da bactéria *R. ruber* ativada em função do pH na presença de cloreto de potássio como eletrólito, nas concentrações 10⁻²M, 10⁻³M e 10⁻⁴ M.

A carga presente na superfície bacteriana é determinada pela dissociação ou protonação dos grupos ácidos e básicos (He e Chen, 2014), onde uma das seguintes reações acontece:



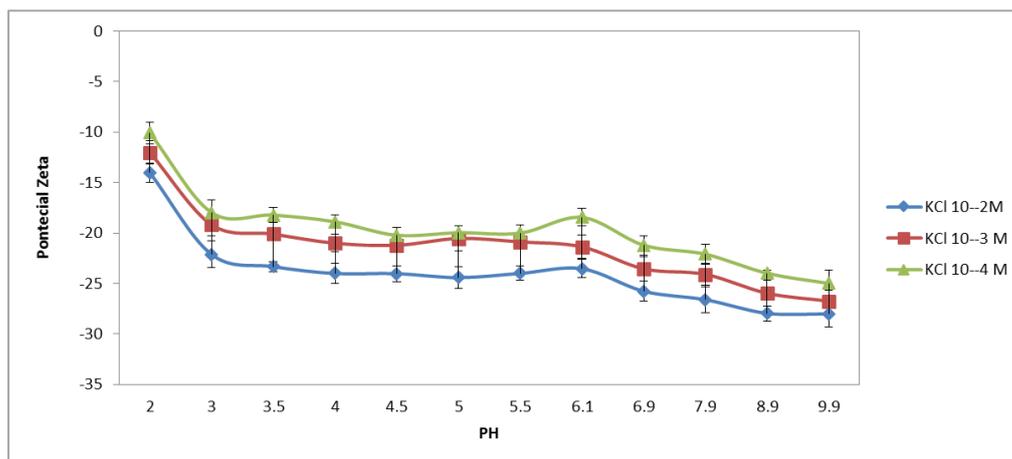
Onde L representa parte da estrutura celular. A superfície bacteriana sofre forte influência do meio, podendo ser afetada pelo pH, força iônica, como também pela aproximação de outras superfícies carregadas (adsorção de íons) (Poortinga et. al. 2002).

A superfície da biomassa é composta por peptidoglicanos, polissacarídeos, e lipídeos que conferem uma carga negativa a superfície devido à dissociação dos grupos funcionais presentes como carboxila, hidroxila, fosfato (Delgado, Anselmo e Novais, 1998). Em valores de pH elevados alguns grupos funcionais encontram-se dissociados, e com carga negativa, tendo assim uma maior afinidade pelos cátions metálicos (Blázquez et. al. 2009).

Observa-se que o potencial da bactéria (fig. 30) apresenta valores negativos, de -12,02 a -26,75 mV para toda faixa de pH avaliado. Nota-se que com o aumento do pH, o valor do potencial diminui, o que indica que a carga negativa da superfície da biomassa aumenta conforme a alcalinidade do meio.

Este efeito ocorre devido os prótons dos grupos funcionais, presentes na parede celular, serem liberados a valores de pH mais elevados (Hong e Brown, 2008).

Nota-se que *R. ruber* ativada, não apresenta PIE. Chen e Yang (2005) explicam que o tratamento químico a partir de uma base, gera reações de hidrólise na superfície da biomassa, além de uma alta dissolução das substâncias orgânicas, o que pode gerar a formação de mais grupos carboxílicos (-COOH). Com isso, a capacidade de adsorção de cátions metálicos na superfície bacteriana pode-se tornar mais eficaz. Chen e Yang (2005) também concluem que o efeito do tratamento químico não ocorre, necessariamente, em todos os grupos funcionais presentes na superfície bacteriana. Isto explica a diferença de valores do potencial zeta da bactéria *R. ruber* ativada, em relação a *R. ruber in natura*, apenas em pH altamente ácido, enquanto que para pH acima de 5, os valores de potencial zeta da *R. ruber* ativada apresentaram-se próximos aos da *in natura*.



| | 2 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6,1 | 6,9 | 7,9 | 8,9 | 9,9 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| —●— KCl 10–2M | -14 | -22,1 | -23 | -24 | -23,9 | -24,4 | -24,1 | -23,5 | -25,8 | -26,6 | -28 | -28 |
| —■— KCl 10–3 M | -12 | -19,2 | -20,1 | -21 | -21,2 | -20,5 | -20,9 | -21,4 | -23,6 | -24,1 | -26 | -26,8 |
| —▲— KCl 10–4 M | -10,1 | -18 | -18,5 | -18,9 | -19,7 | -20 | -18,9 | -18,5 | -21,2 | -22,1 | -24 | -25 |

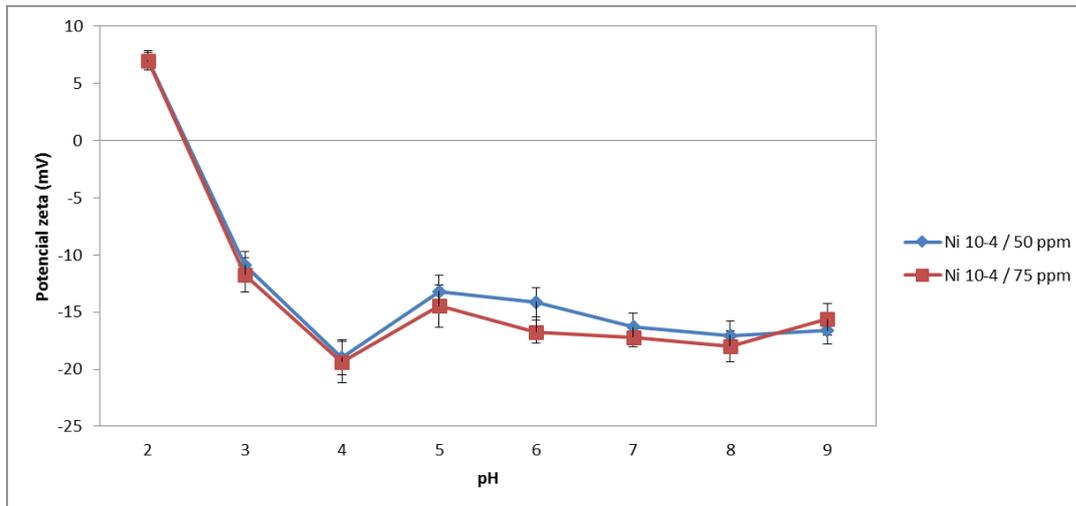
Figura 30 – Curvas de Potencial zeta da estirpe *R. ruber* ativada, na presença de KCl, em função do pH.

5.2.2 Efeito da concentração bacteriana após a interação metálica nas medidas do Potencial Zeta

Foram realizadas medidas do potencial zeta com três diferentes concentrações bacterianas em contato com o níquel na concentração 10^{-4} M.

A Figura 31 apresenta as curvas com concentrações de 50 ppm e 75 ppm da *R. ruber in natura*. Nota-se que os valores de potencial zeta foram muito

próximos, o que demonstra que a concentração pouco afetou a curva de potencial zeta.



| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ni 10-4 / 50 ppm | 7,03 | -10,89 | -18,97 | -13,2 | -14,12 | -16,32 | -17,03 | -16,64 |
| Ni 10-4 / 75 ppm | 6,96 | -11,72 | -19,37 | -14,48 | -16,73 | -17,22 | -17,97 | -15,61 |

Figura 31. Efeitos da concentração bacteriana no potencial zeta.

Su et. al. (2014), estudaram o melhor método de caracterização do lodo ativado através do potencial zeta. Ao analisarem o efeito da concentração de lodo ativado, concluíram que as análises com menores concentrações tiveram seus valores de potencial zeta próximos. No entanto, o desvio padrão, conforme descrito no item 4.4.1, das análises era maior a cada aumento das concentrações bacterianas para cada faixa de pH estudada. Nota-se na tabela 13 que o desvio, também aumenta com o aumento da concentração. Os autores sugerem que este fato acontece quando a amostra a ser analisada está muito concentrada. O que leva a ocorrer uma dispersão das partículas, que passam a interagir umas com as outras, afetando a difusão, além de ocasionar diferenças no valor de cada repetição das amostras, resultando em grandes desvios de padrão no potencial zeta.

Já a repetição das medidas na concentração de 50 ppm, demonstra baixos valores de desvio padrão indicando uma viabilidade e aplicabilidade para utilização desta concentração nas demais medidas de potencial zeta.

Tabela 13. Valores de desvio padrão da *R. ruber* nas concentrações 50ppm e 75ppm.

| Desvio Padrão | | | |
|------------------------|------|------------------------|------|
| Conc. Bacteriana 50ppm | | Conc. Bacteriana 75ppm | |
| 2 | 2,11 | 2 | 7,55 |
| 3 | 1,34 | 3 | 4,79 |
| 4 | 1,56 | 4 | 4,43 |
| 5 | 1,88 | 5 | 5,77 |
| 6 | 2,01 | 6 | 5,21 |
| 7 | 1,76 | 7 | 3,99 |
| 8 | 1,32 | 8 | 6,27 |
| 9 | 1,15 | 9 | 5,39 |

A Figura 32 mostra a imagem no potencial zeta na concentração 100ppm. Observa-se que a análise nesta concentração fica inviável, pois não há como distinguir as partículas.

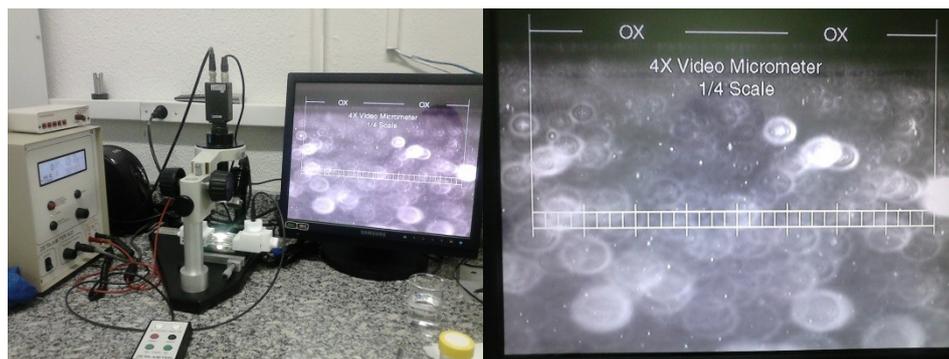


Figura 32. Imagem do potencial zeta da *R. ruber* na concentração de 100 ppm.

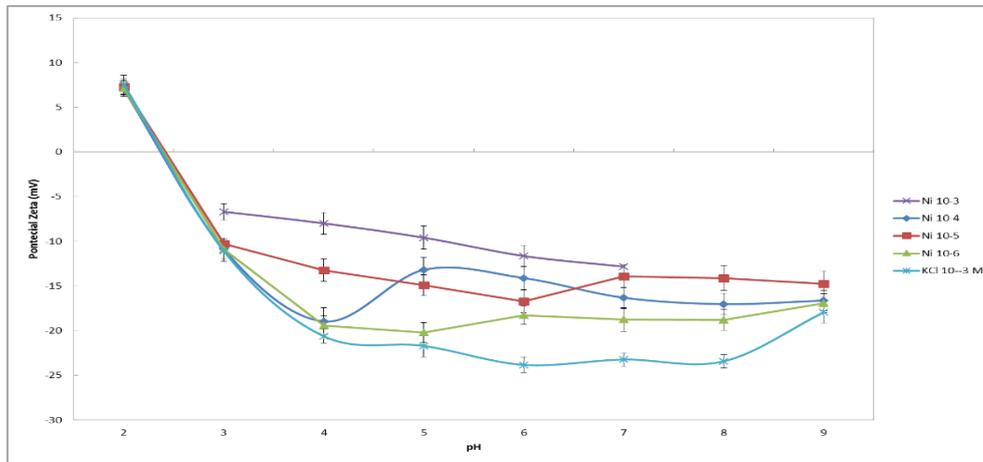
5.2.3 Efeito da concentração metálica nas medidas do Potencial Zeta

Foram realizadas medidas do potencial zeta com diferentes concentrações iniciais dos metais. Onde o níquel, cobalto e magnésio tiveram suas concentrações variando de 10^{-3} a 10^{-6} M, e para os metais alumínio, cobre e ferro as concentrações variaram de 10^{-4} a 10^{-6} M.

Como podem ser observadas nas Figuras 33 a 44, as curvas de potencial zeta para todos os metais, em contato com a bactéria *in natura* e ativada, revelaram uma mudança na carga superficial sugerindo que a capacidade de interação, entre os metais e a bactéria, aumenta com um incremento na concentração do íon metálico. Esta característica indica que a saturação da possível adsorção na superfície bacteriana depende das concentrações iniciais dos íons metálicos (Hanif et. al. 2007).

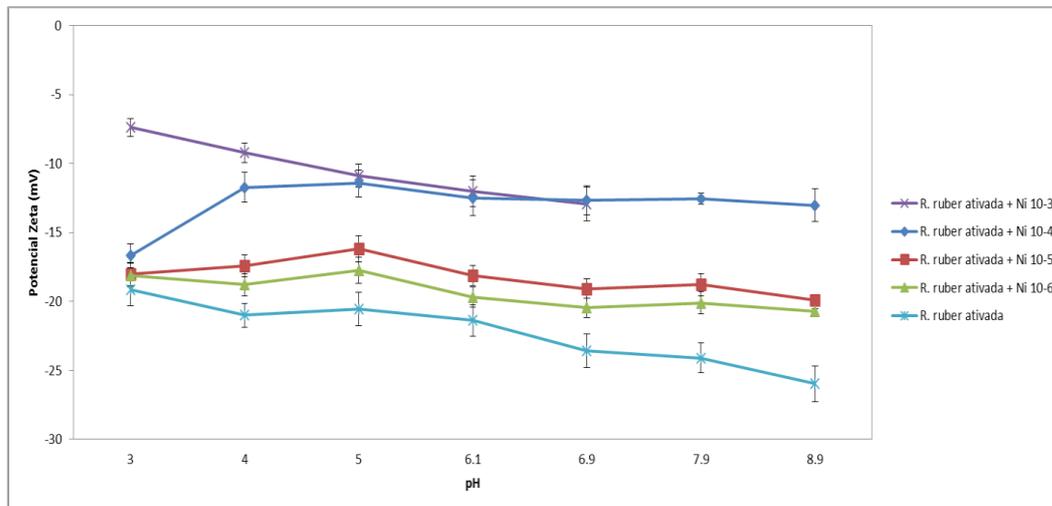
Em geral, estudos indicam que a capacidade de sorção aumenta com a concentração inicial de íons metálicos (Hanif et. al. 2007). Segundo Horsfall e Spiff (2005), em baixas concentrações os íons metálicos assumem os sítios de adsorção mais rapidamente, onde ocorre apenas a migração dos íons para a superfície do adsorvente. Enquanto que, em concentrações mais elevadas, os metais assumem a superfície bacteriana por difusão, além da difusão intrapartícula, a uma taxa mais lenta, de forma a utilizar de maneira mais eficaz os sítios de adsorção presentes na bactéria.

Níquel (II)



| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ni 10-3 | | -6,7 | -8 | -9,6 | -11,65 | -12,84 | | |
| Ni 10-4 | 7,03 | -10,89 | -18,97 | -13,2 | -14,12 | -16,32 | -17,03 | -16,64 |
| Ni 10-5 | 7,28 | -10,29 | -13,24 | -14,93 | -16,75 | -13,92 | -14,12 | -14,77 |
| Ni 10-6 | 7,11 | -10,93 | -19,42 | -20,22 | -18,28 | -18,76 | -18,81 | -16,94 |
| KCl 10-3 M | 7,54 | -11,09 | -20,63 | -21,71 | -23,83 | -23,23 | -23,43 | -17,95 |

Figura 33. Potencial Zeta da bactéria *in natura* na presença de níquel.



| | 3 | 4 | 5 | 6,1 | 6,9 | 7,9 | 8,9 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Ni 10-3 | -7,4 | -9,23 | -10,89 | -12,04 | -12,94 | | |
| R. ruber ativada + Ni 10-4 | -16,69 | -11,73 | -11,44 | -12,48 | -12,67 | -12,54 | -13,03 |
| R. ruber ativada + Ni 10-5 | -18,01 | -17,42 | -16,19 | -18,13 | -19,07 | -18,78 | -19,89 |
| R. ruber ativada + Ni 10-6 | -18,11 | -18,78 | -17,73 | -19,69 | -20,47 | -20,11 | -20,69 |
| R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -20,54 | -21,37 | -23,55 | -24,1 | -25,97 |

Figura 34. Potencial Zeta da bactéria ativada na presença de níquel.

Cobalto (II)

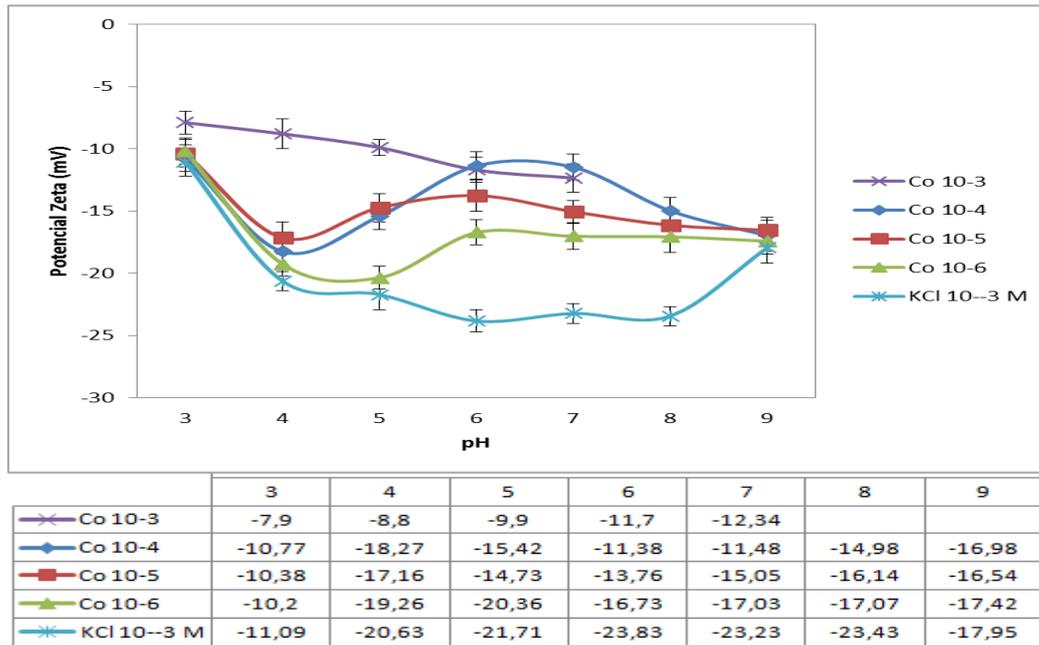


Figura 35. Potencial Zeta da bactéria *in natura* na presença de cobalto.

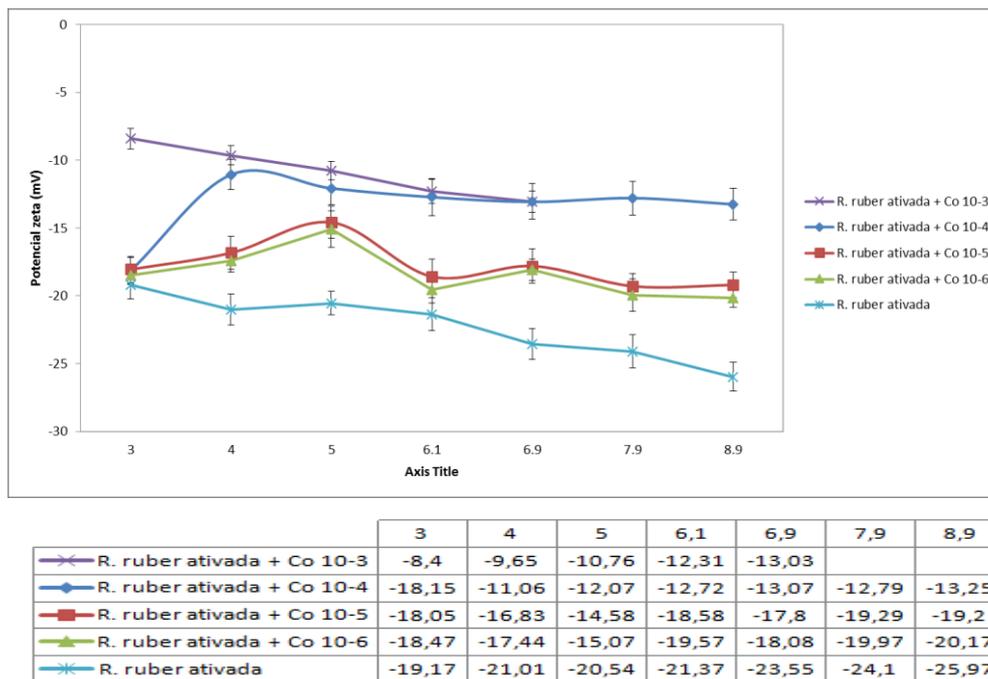
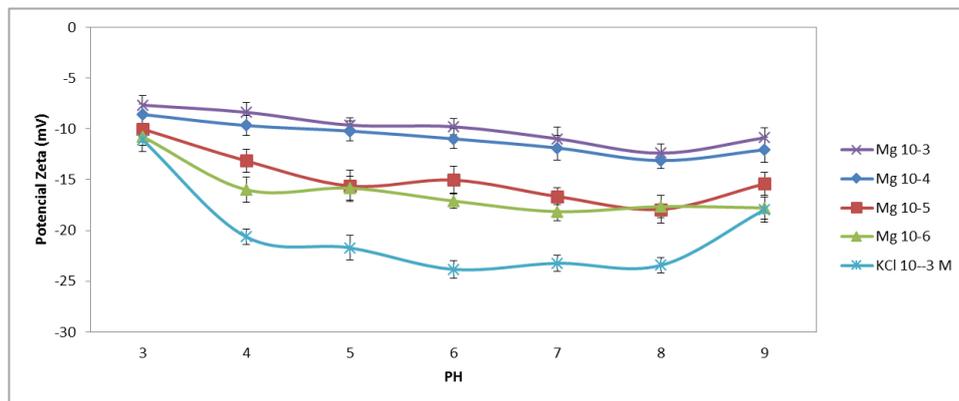


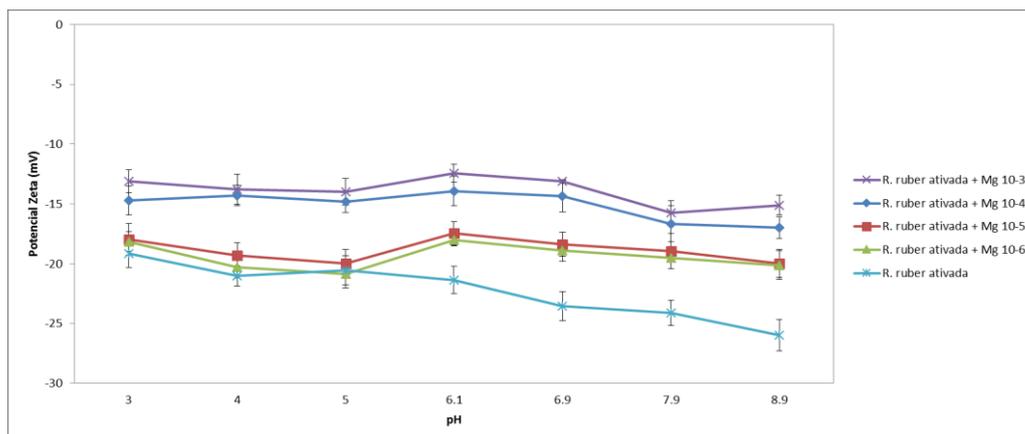
Figura 36. Potencial Zeta da bactéria ativada na presença de cobalto.

Magnésio (II)



| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Mg 10-3 | -7,66 | -8,37 | -9,63 | -9,79 | -10,97 | -12,39 | -10,88 |
| Mg 10-4 | -8,58 | -9,67 | -10,21 | -10,98 | -11,88 | -13,12 | -12,06 |
| Mg 10-5 | -10,01 | -13,15 | -15,62 | -15,04 | -16,65 | -17,92 | -15,41 |
| Mg 10-6 | -10,77 | -15,99 | -15,83 | -17,1 | -18,14 | -17,65 | -17,78 |
| KCl 10--3 M | -11,09 | -20,63 | -21,71 | -23,83 | -23,23 | -23,43 | -17,95 |

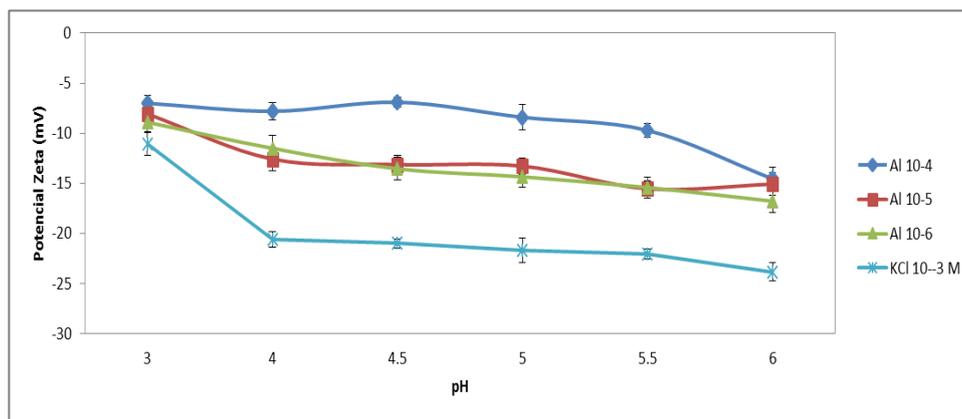
Figura 37. Potencial Zeta da bactéria *in natura* na presença de magnésio.



| | 3 | 4 | 5 | 6,1 | 6,9 | 7,9 | 8,9 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Mg 10-3 | -13,11 | -13,78 | -13,99 | -12,44 | -13,12 | -15,76 | -15,11 |
| R. ruber ativada + Mg 10-4 | -14,73 | -14,28 | -14,81 | -13,92 | -14,37 | -16,65 | -17 |
| R. ruber ativada + Mg 10-5 | -17,98 | -19,33 | -19,98 | -17,47 | -18,39 | -18,95 | -19,98 |
| R. ruber ativada + Mg 10-6 | -18,15 | -20,27 | -20,88 | -18,01 | -18,89 | -19,5 | -20,11 |
| R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -20,54 | -21,37 | -23,55 | -24,1 | -25,97 |

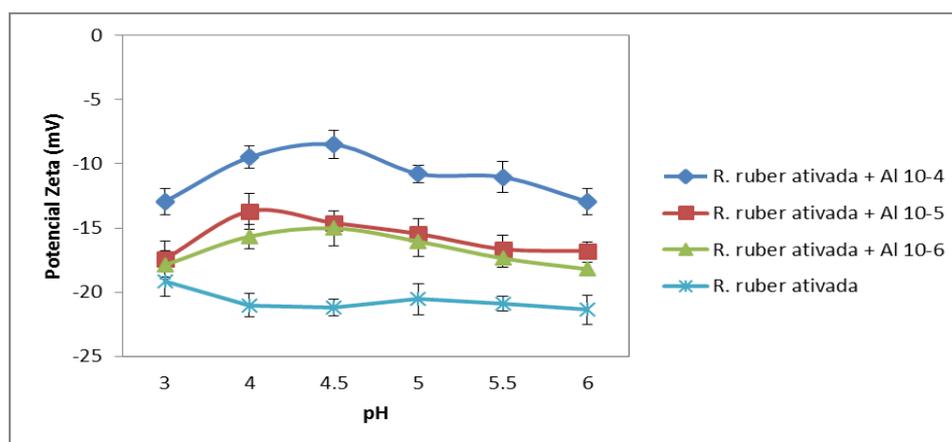
Figura 38. Potencial Zeta da bactéria ativada na presença de magnésio.

Alumínio (III)



| | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Al 10-4 | -7 | -7,8 | -6,9 | -8,4 | -9,71 | -14,55 |
| Al 10-5 | -8,07 | -12,58 | -13,13 | -13,28 | -15,54 | -15,08 |
| Al 10-6 | -8,9 | -11,5 | -13,55 | -14,35 | -15,42 | -16,78 |
| KCl 10-3 M | -11,09 | -20,63 | -21 | -21,71 | -22,05 | -23,83 |

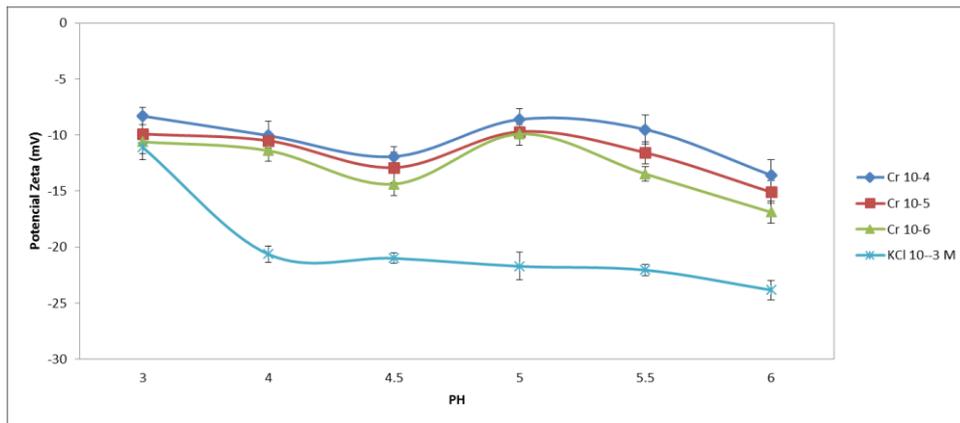
Figura 39. Potencial Zeta da bactéria *in natura* na presença de alumínio.



| | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Al 10-4 | -12,94 | -9,5 | -8,5 | -10,77 | -11,03 | -12,95 |
| R. ruber ativada + Al 10-5 | -17,41 | -13,7 | -14,6 | -15,45 | -16,64 | -16,78 |
| R. ruber ativada + Al 10-6 | -17,88 | -15,66 | -15,02 | -16,05 | -17,36 | -18,21 |
| R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -21,21 | -20,54 | -20,88 | -21,37 |

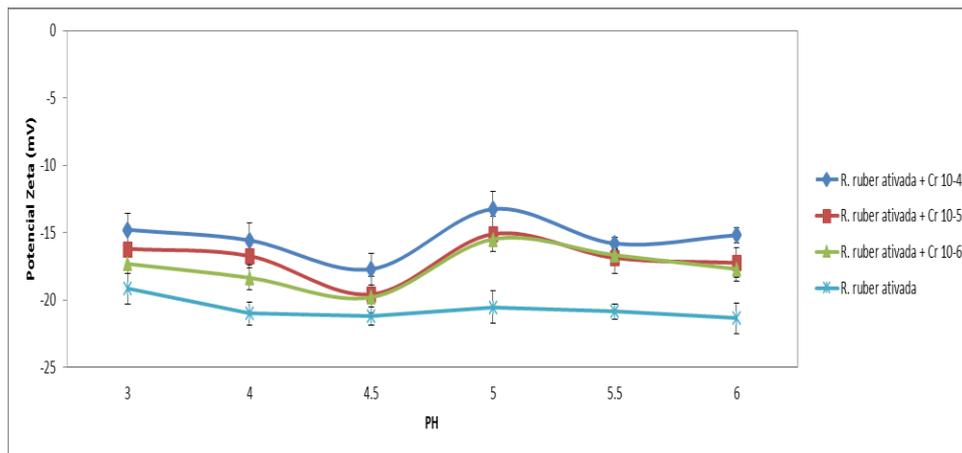
Figura 40. Potencial Zeta da bactéria ativada na presença de alumínio.

Cromo (III)



| | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cr 10-4 | -8,3 | -10,04 | -11,91 | -8,6 | -9,5 | -13,57 |
| Cr 10-5 | -9,9 | -10,5 | -12,9 | -9,7 | -11,57 | -15,08 |
| Cr 10-6 | -10,6 | -11,39 | -14,37 | -9,9 | -13,47 | -16,88 |
| KCl 10-3 M | -11,09 | -20,63 | -21 | -21,71 | -22,05 | -23,83 |

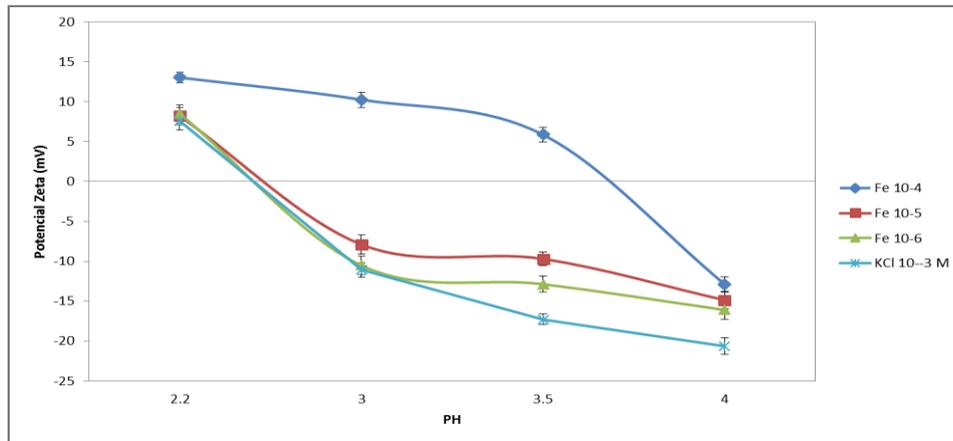
Figura 41. Potencial Zeta da bactéria *in natura* na presença de cromo.



| | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Cr 10-4 | -14,79 | -15,57 | -17,71 | -13,25 | -15,81 | -15,19 |
| R. ruber ativada + Cr 10-5 | -16,2 | -16,73 | -19,58 | -15,11 | -16,88 | -17,24 |
| R. ruber ativada + Cr 10-6 | -17,32 | -18,35 | -19,8 | -15,49 | -16,67 | -17,7 |
| R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -21,21 | -20,54 | -20,88 | -21,37 |

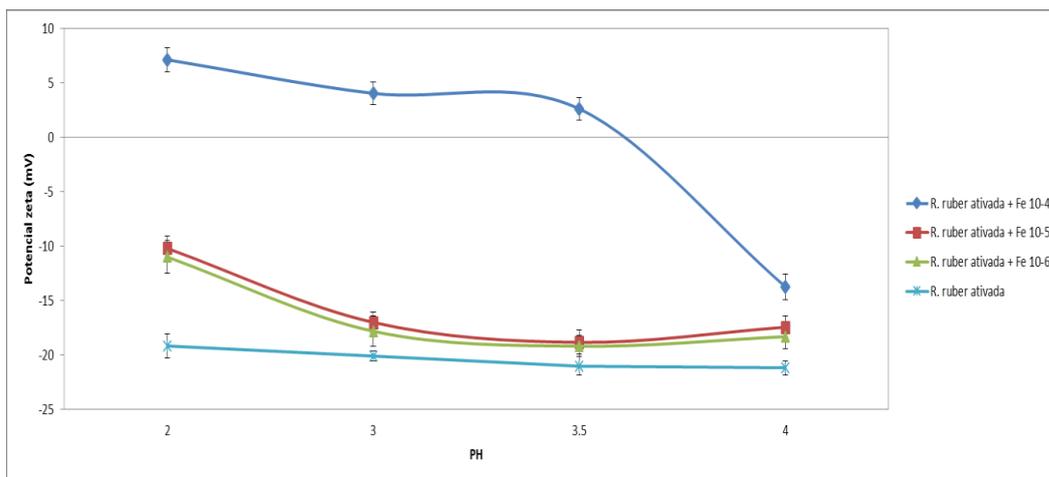
Figura 42. Potencial Zeta da bactéria ativada na presença de cromo.

Ferro (III)



| | 2,2 | 3 | 3,5 | 4 |
|-------------|-------|--------|--------|--------|
| Fe 10-4 | 13,03 | 10,26 | 5,87 | -12,89 |
| Fe 10-5 | 8,21 | -7,9 | -9,7 | -14,87 |
| Fe 10-6 | 8,51 | -10,53 | -12,87 | -16,1 |
| KCl 10--3 M | 7,54 | -11,09 | -17,31 | -20,63 |

Figura 43. Potencial Zeta da bactéria *in natura* na presença de ferro.



| | 2 | 3 | 3,5 | 4 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Fe 10-4 | 7,13 | 4,04 | 2,61 | -13,73 |
| R. ruber ativada + Fe 10-5 | -10,21 | -17,01 | -18,85 | -17,45 |
| R. ruber ativada + Fe 10-6 | -11 | -17,82 | -19,2 | -18,32 |
| R. ruber ativada | -12,02 | -19,17 | -20,11 | -21,01 |

Figura 44. Potencial Zeta da bactéria ativada na presença de ferro.

5.2.4 - Potencial zeta das interações bacterianas com os íons metálicos

5.2.4.1 Níquel (II)

As Figuras 45 e 46 apresentam as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. ruber in natura* e para o *R. ruber* ativado, respectivamente, antes e depois da interação com o níquel (II) na concentração 10^{-3} M em uma faixa de pH entre 2,0 e 7,0.

O pH do meio afeta a solubilidade de íons metálicos e a concentração dos contra-íons nos grupos funcionais das paredes celulares de biomassas (Hanif et. al. 2007), influenciando a análise do potencial zeta da biomassa antes e após a interação dos íons metálicos em soluções aquosas.

Observa-se que a possível adsorção do níquel modifica as curvas de potencial zeta, sugerindo que ocorre uma interação sobre os sítios ativos da bactéria.

R. ruber apresenta um elevado teor de grupos funcionais, tais como carboxílico, fosfato e grupos amina. A presença destes grupos foi confirmada por análise espectroscópica de FTIR (discutido na Secção 5.3). Conforme mostrado nas Figuras 45 e 46 a interação do Ni (II) é dependente do pH, onde nota-se um aumento no valor do potencial zeta na faixa ácida de pH (4,0 e 5,0) e, em seguida, uma queda próximo a faixa neutra de pH (6,0 e 7,0). Resultados semelhantes são relatados na literatura para diferentes sistemas de biomassa e níquel (CAYLLAHUA, 2008, Hanif et. al. 2007 e Xu, Liu e Tay, 2006). A valores de pH menor que 4,0, a interação Ni (II) foi parcialmente inibida, possivelmente como resultado da competição entre hidrogênio e íons Ni (II) nos sítios de sorção (Areco et. al., 2013).

No valor de pH acima do ponto isoelétrico, há uma carga líquida negativa sobre as células da biomassa que promove a atração de íons metálicos. À medida que o pH é reduzido, o excesso de carga superficial em todas as células de biomassa se tornam positivos, inibindo a atração dos cátions metálicos. Isto porque os prótons irão competir com os íons do metal e, assim, diminuir a interação dos íons metálicos com as células (Sag, Ozer, Kutsal, 1995).

A valores de pH mais baixos, grupos carboxílicos e hidroxilas conservam seus prótons, reduzindo a possibilidade de ligação com qualquer íon carregado positivamente. Enquanto que, em pH alcalino, há atração de cátions metálicos e, conseqüentemente, a ligação de íons positivos. O que indica que,

em pH's mais elevados, ocorre uma interação eletrostática entre os grupos carregados negativamente nas paredes celulares e cátions metálicos (Sag, Ozer, Kutsal, 1995; Horsfall e Spiff, 2005 e Cordero et. al. 2004).

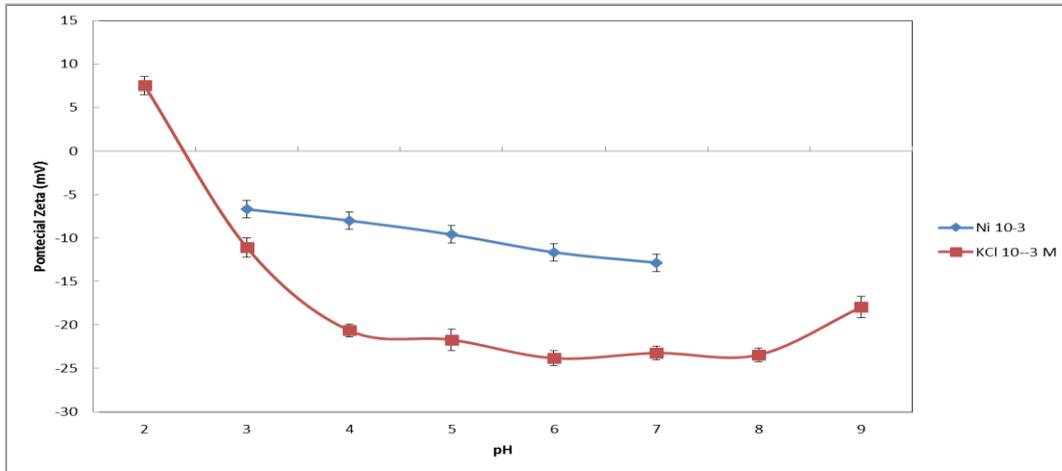


Figura 45. Potencial Zeta do *R. ruber in natura* antes e após interação com o níquel; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl.

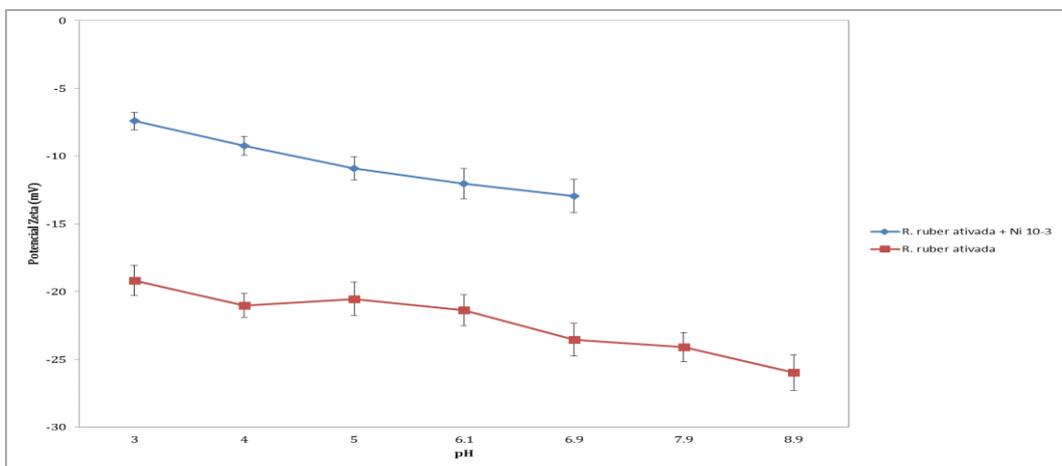


Figura 46. Potencial Zeta do *R. ruber* ativada antes e após interação com o níquel; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl

5.2.4.2 Cobalto (II)

As Figuras 47 e 48 apresentam as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. ruber in natura* para o *R. ruber* ativado antes e depois da interação com o cobalto (II) na concentração 10^{-3} M em uma faixa de pH entre 3,0 e 7,0.

Dentre os fatores que influenciam o potencial zeta, o pH da solução desempenha um papel importante e afeta a química da solução de metais e da atividade dos grupos funcionais da biomassa.

Observa-se que a carga superficial da biomassa sofreu mudança após a interação com os íons Co(II), gerando novos perfis de curvas de potencial zeta, esse comportamento indica que a adsorção dos íons metálicos nos sítios ativos da superfície da biomassa provavelmente ocorreu.

Nota-se, nas figuras 47 e 48, que a interação de maior magnitude dos íons de Co (II) com os sítios ativos da bactéria ocorre na faixa de pH neutra (6,0). Esse comportamento pode ser atribuído a uma elevada afinidade entre os íons de Co(II) e alguns grupos funcionais, desprotonados nesta faixa de pH (Abd-Alla et. al. 2012), presentes na parede celular da *R. Ruber*. Na faixa de pH entre 3,0 e 7,0, mais grupos funcionais, tais como, grupos carboxílicos e fosfato seriam desprotonados e carregados negativamente, com conseqüente atração de íons metálicos de carga positiva, levando a uma atração eletrostática entre cátions como Co(II) e sítios de ligação carregados negativamente (Abd-Alla et al, 2012).

Nota-se que em pH 6,0, os valores do potencial zeta, tanto na biomassa *in natura* (-21.71mV) como na ativada (-21.37mV), apresentaram as maiores mudanças, obtendo valores de -9.9mV e -10.76mV, respectivamente, após o contato com o metal. Isso demonstra que nesta faixa de pH ocorre a maior interação do cátion metálico com a superfície bacteriana. Erdemoglu e Sarikaya (2006) confirmam que acontece uma maior interação nesta faixa, onde sugerem que o efeito de Ni^{2+} e Co^{2+} sobre a carga superficial pode ser resumido em três mecanismos diferentes, como:

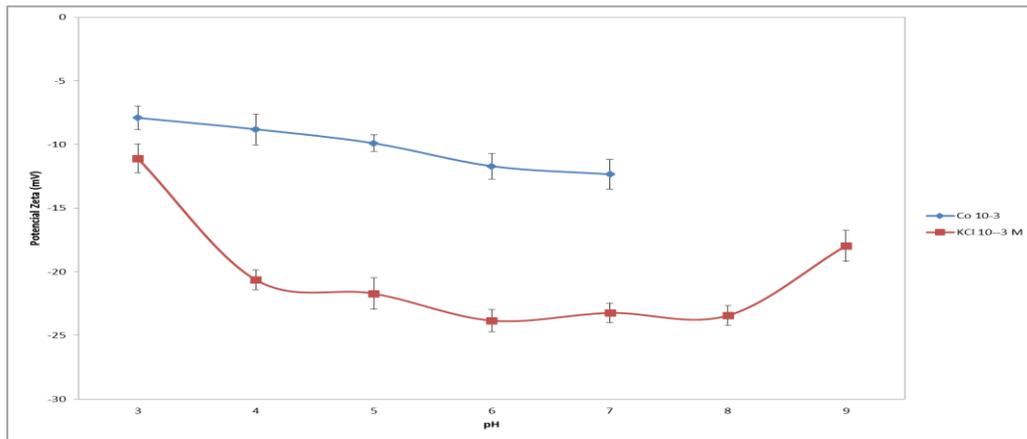
pH < 5 adsorção competitiva com H_3O^+

5 < pH < 6 adsorção

pH > 6 precipitação.

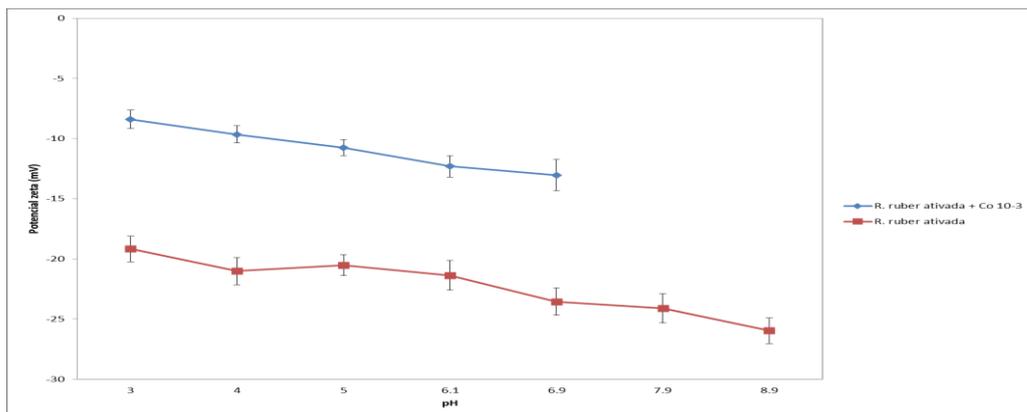
De uma maneira geral ao se confrontar as curvas de potencial zeta, na presença de níquel e de cobalto, nota-se que tiveram o mesmo comportamento tanto para *R. ruber in natura* como da *R. ruber* ativada. Isto se deve ao fato do cobalto e o níquel terem suas características e propriedades muito próximas, por exemplo, raio iônico e a eletronegatividade (Wulfsberg, 1987). Estas características possuem uma ligação direta na sorção pela superfície bacteriana. Segundo Yan e Viraraghavan (2003), íons metálicos com maior raio iônico ajustam-se dentro de um sítio ativo ligando-se a vários grupos simultaneamente. Quanto mais eletronegativo for o íon metálico, mais fortemente atraído pela

superfície será. Isto explica o fato do comportamento destes metais serem muito parecidos.



| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Co 10 ⁻³ | -7,9 | -8,8 | -9,9 | -11,7 | -12,34 |
| KCl 10 ⁻³ M | -11,09 | -20,63 | -21,71 | -23,83 | -23,23 |

Figura 47. Potencial Zeta do *R. ruber in natura* antes e após interação com o cobalto; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl.



| | 3 | 4 | 5 | 6,1 | 6,9 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Co 10 ⁻³ | -8,4 | -9,65 | -10,76 | -12,31 | -13,03 |
| R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -20,54 | -21,37 | -23,55 |

Figura 48. Potencial Zeta do *R. ruber* ativada antes e após interação com o cobalto; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl.

5.2.4.3 Magnésio (II)

As Figuras 49 e 50 apresentam as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. ruber in natura* e *R. ruber* ativado antes e depois da interação com o magnésio (II) na concentração 10^{-3} M em uma faixa de pH entre 3,0 e 9,0.

Sabe-se que o pH influencia a química do metal em solução aquosa (Vijayaraghavan e Yun, 2008) assim como a carga superficial, devido aos grupos

funcionais presentes na parede celular (Van der wal et al, 1997). Assim, o pH torna-se uma variável essencial na medida do potencial zeta.

Observa-se nas figuras 49 e 50 reduções nas cargas superficiais negativas após a interação do íon magnésio (II) com a *R. ruber in natura* e ativada. Nota-se que a magnitude dos valores da bactéria, na presença de íons magnésio (II), permaneceram próximos em praticamente toda faixa de pH. O fato das amostras apresentarem um perfil muito similar pode ser explicado pela presença dos íons determinadores de potencial OH^- e H^+ (Chubar, Carvalho, Correia, 2004).

Apesar do perfil da curva apresentar valores próximos, nota-se que em pH 6.0 há uma maior magnitude em relação aos valores de potencial zeta da bactéria antes da interação com o íon de magnésio (II). Resultados semelhantes são relatados na literatura para diferentes sistemas de biomassa e cátions metálicos (Herrero et. al. 2011; Mata et. al. 2008; Pahlavanzade et. al. 2010; Romera et. al. 2007), os quais também encontram em pH 6,0, o melhor resultado na análise de potencial zeta. A superfície da biomassa apresenta um elevado número de grupos ionizáveis, tais como, carboxila, hidroxila, fosfato e amina, os quais serão determinados pelas suas constantes de acidez – pKa (Vijayaraghavan e Yun, 2008). A presença desses grupos foi confirmada pelas análises de espectroscopia de infravermelho realizadas neste trabalho.

O valor do pH do meio afeta o estado de equilíbrio do sistema, onde em pH abaixo das constantes de acidez de cada grupo funcional, os íons H^+ presentes nestes grupos, competem fortemente com os cátions metálicos. Assim, a interação do metal é reduzida (Chen e Yang, 2005).

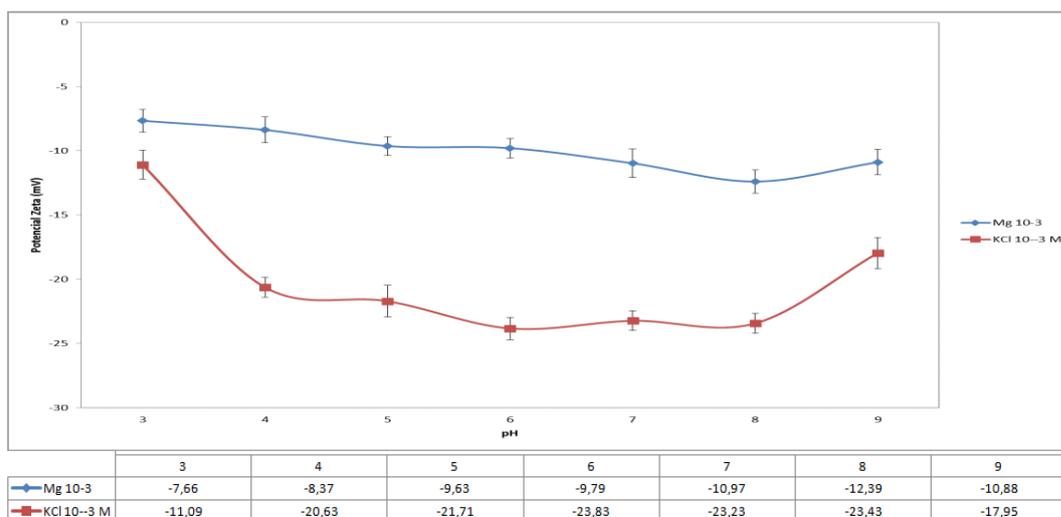
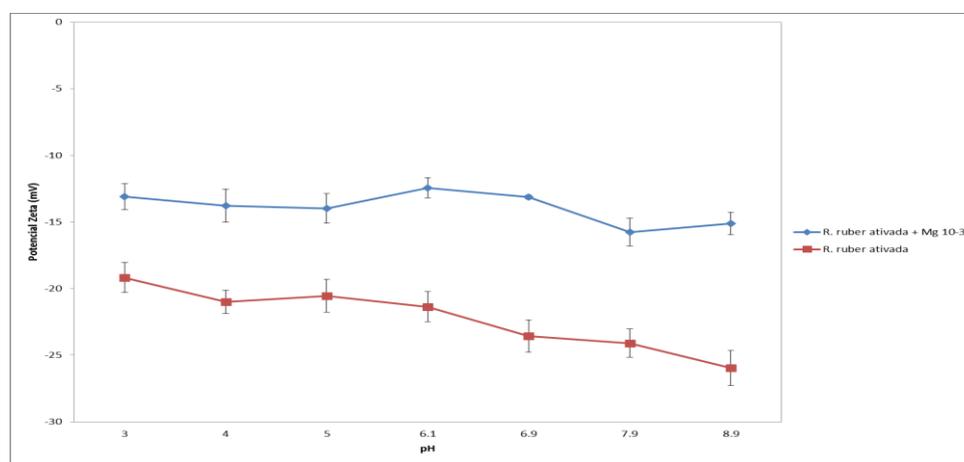


Figura 49. Potencial Zeta do *R. ruber in natura* antes e após interação com o magnésio; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl.

Quando o pH do meio é maior que o pKa, os sítios encontram-se principalmente dissociados e poderão trocar prótons pelo cátion metálico na solução aquosa, ocorrendo assim, mais interações entre os cátions metálicos e a superfície bacteriana (Ofomaja e Ho, 2007). O fato de haver uma maior magnitude nos valores do potencial zeta em pH 6,0 pode estar associado a uma elevada afinidade do Mg (II) com os grupos funcionais carregados negativamente nesta faixa de pH, como por exemplo, o grupo fosfato que possui seu pKa no intervalo de pH entre 6 e 7 (Volesky, 2003). Como consequência, ocorre uma maior atração dos íons metálicos com carga positiva, levando a uma atração eletrostática entre cátions como Mg (II) e sítios de ligação carregados negativamente (fosfato).



| | 3 | 4 | 5 | 6,1 | 6,9 | 7,9 | 8,9 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| — R. ruber ativada + Mg 10 ⁻³ | -13,11 | -13,78 | -13,99 | -12,44 | -13,12 | -15,76 | -15,11 |
| — R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -20,54 | -21,37 | -23,55 | -24,1 | -25,97 |

Figura 50. Potencial Zeta do *R. ruber* ativada antes e após interação com o magnésio; concentração de eletrólito indifferente de 10^{-3} M de KCl.

5.2.4.4 Alumínio (III)

As Figuras 51 e 52 apresentam as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. ruber in natura* e *R. ruber* ativada com NaOH 0.1M, antes e depois da interação com o alumínio (III) em uma faixa de pH entre 3,0 e 6,0.

O pH do meio é um dos parâmetros mais importantes na remoção de íons metálicos em soluções aquosas (Goksungu, Uren e Guvenc 2005, Ozdemir, Ceyhan e Manav 2005 e Hawari e Mulligan, 2006), e para a medida de potencial zeta.

A reação de íons metálicos na solução com a bactéria pode ser descrita pelo seguinte equilíbrio:



Onde Me representa o metal, n a sua carga e B os sítios ativos disponíveis. De acordo com esta reação, o pH pode influenciar a biossorção metálica, devido à competição entre os íons metálicos e os íons de H^+ (Bayramoglu e Arica, 2009).

O pH determina a especiação dos íons metálicos e também afeta as propriedades superficiais da biomassa (Wang et al, 2006 e Kabra, Chaudhary, Sawhney, 2007). A magnitude de carga negativa na superfície bacteriana varia com a protonação ou desprotonação, dos diversos grupos presentes na parede celular (carboxílico, fosfato, amina) (Chen et al, 2000). Estes grupos possuem melhor interação com os cátions metálicos em solução no estado desprotonado, ou seja, quando há uma menor competição entre os íons H^+ e os íons metálicos (Chen et al, 2000).

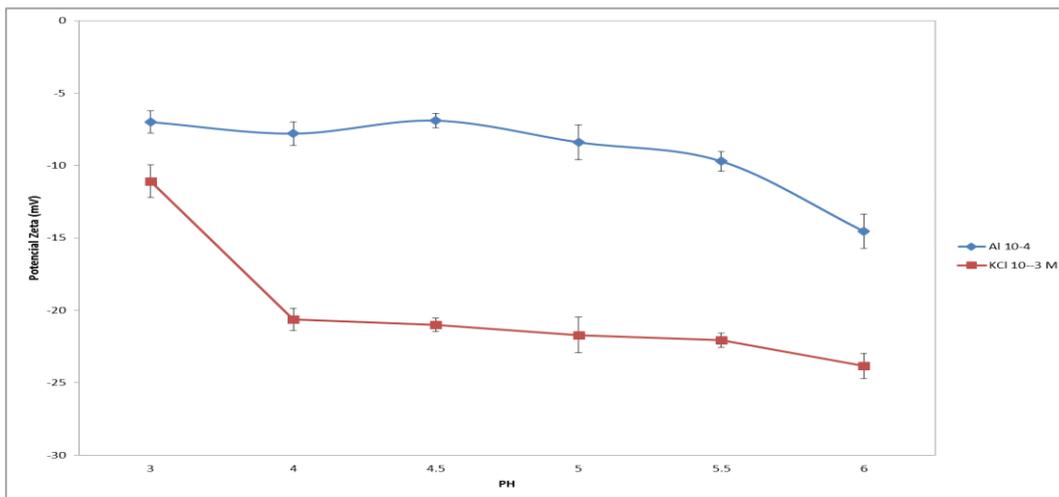
Observa-se que a carga superficial da biomassa sofreu mudança após a interação com o alumínio, gerando novos perfis de curvas, isto indica que o fenômeno de biossorção deste íon nos sítios ativos da superfície da biomassa *in natura* e ativada provavelmente ocorreu.

Observa-se que os valores obtidos na curva de potencial zeta após a interação com o Al^{3+} permanecem praticamente invariáveis, com um pequeno aumento na faixa de pH em torno de 4. Esse comportamento foi observado por Lee et. al. (2004) que estudaram a interação de diversas espécies metálicas por algas na presença de Al^{3+} . Os autores atribuíram esse comportamento à capacidade do Al^{3+} ser adsorvido na forma de espécies polimerizadas, formando um filme de óxido e hidróxidos na superfície do biossorvente, impedindo que íons de outras espécies tenham acesso aos sítios ligantes. Este filme interfere inclusive na adsorção do próprio Al^{3+} , fato que o faz ficar praticamente constante, tanto em condições individuais, como competitivas, em toda faixa de pH.

Os valores menos negativo encontrados nas bactérias *in natura* e ativadas foram em pH 4,0 e 4,5, respectivamente, após o contato com o metal. Sabendo que o pH pode influenciar a biossorção dos íons metálicos, pela competição entre o metal e os íons de H^+ , justifica-se o fato de encontrarmos uma maior diferença no valor do potencial zeta no pH em torno de 4,0 e 4,5. Para valores mais baixos de pH, os prótons podem competir pelos sítios ativos de ligação com os íons metálicos, diminuindo assim a sorção do metal na biomassa.

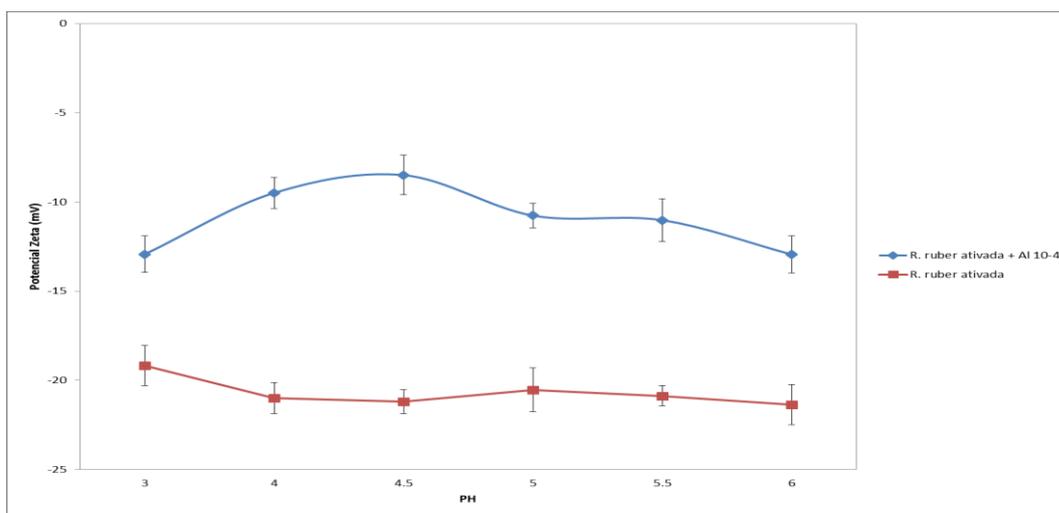
Valores de pH acima de 6,0 favorece a formação de hidróxidos de Al^{3+} , desfavorecendo o resultado da interação entre a biomassa e os cátions

metálicos. Uma vez que seria complicado avaliar o potencial do bioissorvente com a precipitação do metal (Iqbal e Saeed, 2007 e Schiewer e Volesky, 1995).



| | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 |
|------------|--------|--------|------|--------|--------|--------|
| Al 10-4 | -7 | -7,8 | -6,9 | -8,4 | -9,71 | -14,55 |
| KCl 10-3 M | -11,09 | -20,63 | -21 | -21,71 | -22,05 | -23,83 |

Figura 51. Potencial Zeta do *R. ruber in natura* antes e após interação com o alumínio; concentração de eletrólito indifferente de 10^{-3} M de KCl.



| | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Al 10-4 | -12,94 | -9,5 | -8,5 | -10,77 | -11,03 | -12,95 |
| R. ruber ativada | -19,17 | -21,01 | -21,21 | -20,54 | -20,88 | -21,37 |

Figura 52. Potencial Zeta do *R. ruber* ativada antes e após interação com o alumínio; concentração de eletrólito indifferente de 10^{-3} M de KCl.

5.2.4.5 Cromo (III)

As figuras 53 e 54 apresentam as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. ruber in natura* e *R. ruber* ativada com NaOH 0.1M, antes e depois da interação com o cromo (III) em uma faixa de pH entre 3,0 a 6,0.

Todas as células bacterianas são cercadas por uma parede celular que podem ser compostas de peptidoglicanos, polissacarídeos, e lipídeos, oferecendo de forma particular abundantes grupos funcionais, os quais apresentam a característica de ligação dos metais, sejam como carboxila, fosfato, sulfato ou grupo amino (Delgado, Anselmo e Novais, 1998).

O pH possui significantes efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de interação dos metais pesados (Sheng, 2004). Podendo influenciar a interação dos íons metálicos na competição entre o metal e os íons H^+ pelos sítios ativos presentes na parede celular.

Observa-se que a interação de Cr(III) modificou o perfil da curva de potencial zeta, o que indica que os íons de Cr^{3+} foram possivelmente sorvidos nos sítios ativos da superfície bacteriana.

Os valores de potencial zeta de ambas as bactérias em pH 5 tiveram a maior diferença na magnitude do potencial zeta. Kim et. al. (2011), sugerem que isto ocorre, pois, na faixa de pH entre 1 e 6, o Cr(III) está presente na solução aquosa com carga positiva, isto é, Cr^{3+} , $CrOH^{2+}$ e $Cr(OH)_2^+$. Assim quando o Cr(III) reage com a superfície da biomassa, a competição entre os íons de prótons e o Cr(III), será mais forte a pH mas baixo, resultando em uma menor eficiência de remoção. Resultados semelhantes têm sido relatados na literatura para diferentes sistemas de biomassa e Cr^{3+} (Blázquez et. al. 2009 e Rezaei, 2013).

Blázquez et. al. (2009) também encontraram em pH 5 a maior sorção do Cr^{3+} com os sítios ativos da biomassa. Os autores sugerem ainda, que trabalhos de adsorção com íons de Cr^{3+} , não deve ultrapassar a faixa de pH até 5, pois, em pH mais elevado começa a ocorrer o processo de microprecipitação dos íons de Cr^{3+} na superfície bacteriana. Por outro lado, soluções com concentrações muito ácidas também não é recomendado, já que os íons de H^+ se associam aos grupos funcionais presentes na parede celular, competindo com os íons de cromo (Ozer e Ozer 2003).

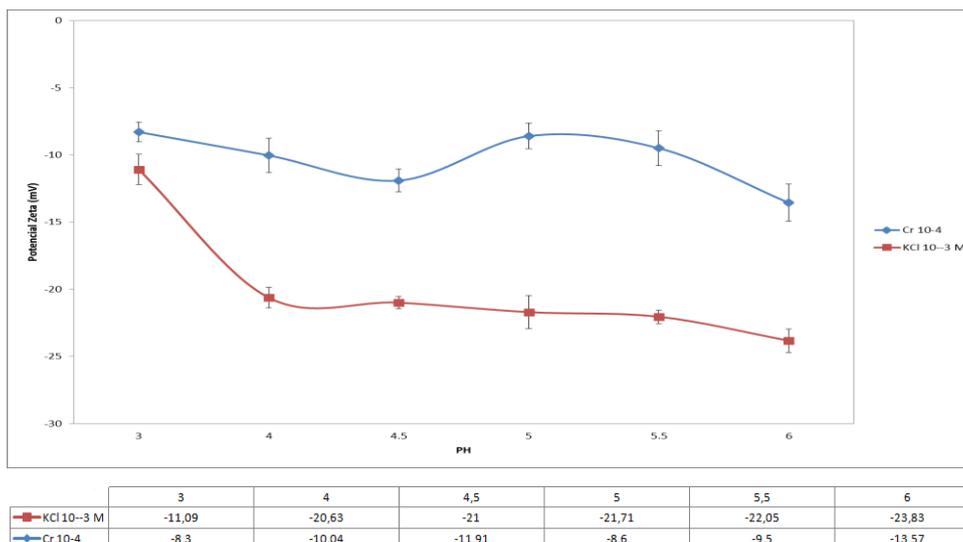


Figura 53. Potencial Zeta do *R. ruber in natura* antes e após interação com o cromo; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl.

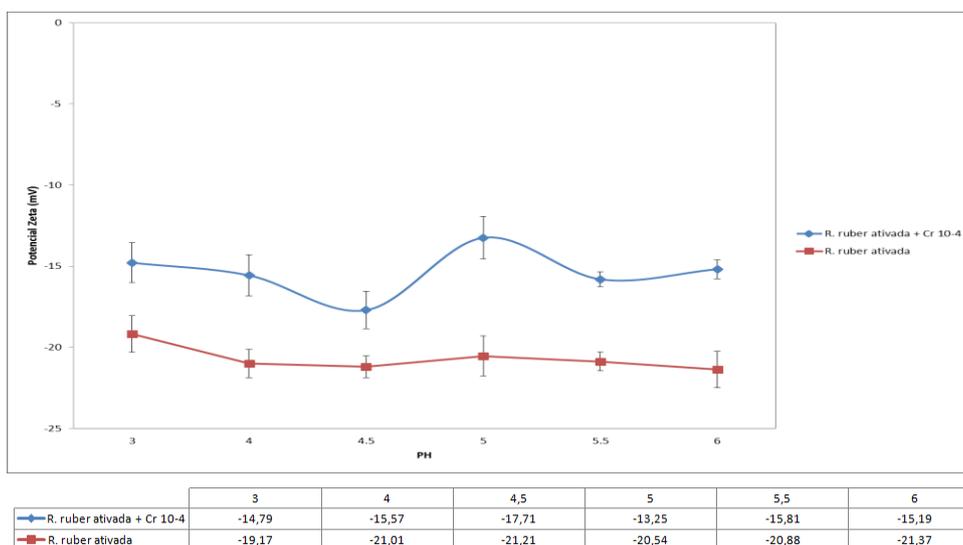


Figura 54. Potencial Zeta do *R. ruber* ativada antes e após interação com o cromo; concentração de eletrólito indiferente de 10^{-3} M de KCl.

5.2.4.6 Ferro (III)

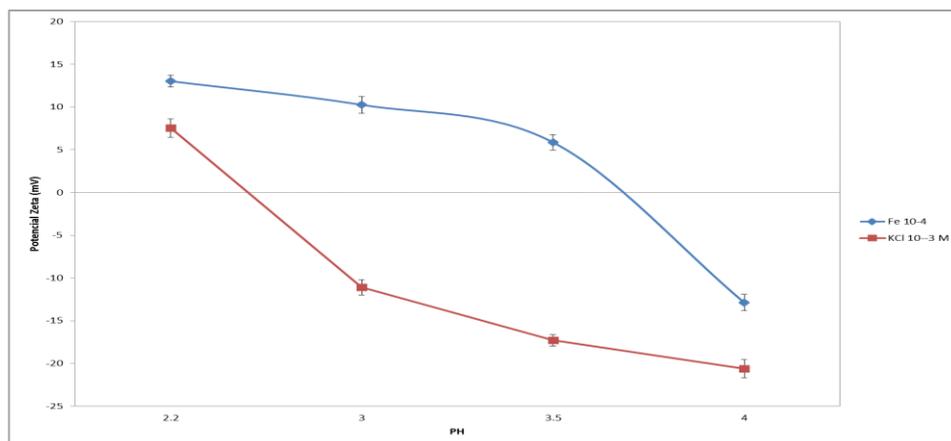
As figuras 55 e 56 apresentam as curvas de potencial zeta em função do pH para o *R. ruber in natura* e após ativação com NaOH 0.1M, antes e depois da interação com o ferro (III) em uma faixa de pH entre 2,0 a 4,5.

O potencial zeta é um dos parâmetros mais úteis para caracterizar a carga da superfície da biomassa (Xu, Liu e Tay, 2006). Sendo este e a especiação metálica dependentes do pH da solução, os dois tornam-se parâmetros importantes no processo de remoção metálica por biomassas.

Observa-se que a bioadsorção do ferro modifica as curvas de potencial zeta, sugerindo que ocorra uma interação específica dos íons de Fe (III) sobre os sítios ativos da bactéria. No caso da interação da *R. ruber in natura* com o ferro, esta modifica o pH do ponto isoelétrico para aproximadamente 3,7, isto pode ser atribuído à adsorção eletrostática da espécie metálica simples (Belenia, 2007). A mesma explicação pode se dar para a *R. ruber* ativada, que após a interação com o ferro passou a apresentar PIE, entorno de pH 3,7, evidenciando que há interação eletrostática da bactéria com o íon metálico (Lima e Quirino, 2003).

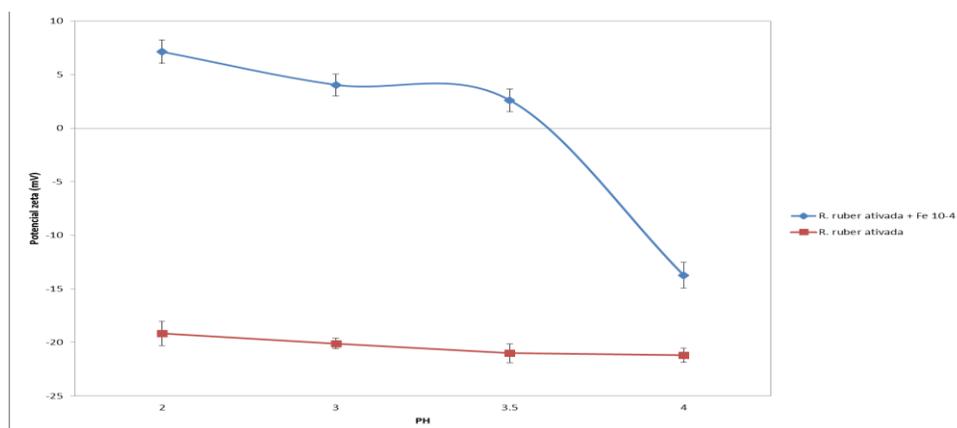
Nota-se que o cátion de Fe^{3+} afeta as curvas da biomassa *in natura* e ativada provocando uma inversão de carga (do negativo para positivo). Chang e Hsieh (1991), ao trabalharem com *Bacillus subtilis* e ferro (III), também encontraram reversão de carga para mesma faixa de pH. Os autores explicam que na adsorção de íons metálicos por células bacterianas, ocorre a formação de complexos com os grupos negativos presentes na superfície bacteriana. Sugerem ainda, que quanto mais sítios de carga negativa existentes na superfície da bactéria maior a concentração metálica necessária para inverter a curva. Assim, pode-se justificar a maior magnitude dos valores da bactéria ativada em relação a *R. ruber in natura*. Isto porque em pH ácido (2 a 4) os valores de potencial zeta da *R. ruber* ativada apresenta valores mais negativos, sugerindo um maior número de sítios negativos em relação a *R. ruber in natura*.

A maior magnitude do valor do potencial zeta foi encontrado em pH 3 para *R. ruber in natura* e ativada, no entanto para valores de pH mais elevados começa a se formar precipitados de ferro, o quais passam a interagir com a superfície bacteriana, concomitantemente com os íons de ferro, impedindo a interação apenas do Fe^{3+} em solução com os grupos funcionais. (Araujo et. al. 2007).



| | 2,2 | 3 | 3,5 | 4 |
|------------|-------|--------|--------|--------|
| Fe 10-4 | 13,03 | 10,26 | 5,87 | -12,89 |
| KCl 10-3 M | 7,54 | -11,09 | -17,31 | -20,63 |

Figura 55. Potencial Zeta do *R. ruber in natura* antes e após interação com o ferro; concentração de eletrólito indifferente de 10^{-3} M de KCl.



| | 2 | 3 | 3,5 | 4 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| R. ruber ativada + Fe 10-4 | 7,13 | 4,04 | 2,61 | -13,73 |
| R. ruber ativada | -12,02 | -19,17 | -20,11 | -21,01 |

Figura 56. Potencial Zeta do *R. ruber* ativada antes e após interação com o ferro; concentração de eletrólito indifferente de 10^{-3} M de KCl.

O efeito da ativação da bactéria com NaOH não influenciou de maneira significativa nos resultados de potencial zeta com a interação dos íons metálicos e a superfície bacteriana. Diversos trabalhos relatam que a ativação de biomassas com NaOH, tem um efeito significativo na taxa de adsorção (Vijayaraghavan e Yun, 2007, Vijayaraghavan e Yun, 2007a e Vijayaraghavan et. al. 2004) . Mas, segundo He e Chen (2014) os biossorbentes após o tratamento químico podem ter propriedades inesperadas. Lim et. al. (2008), cita como exemplo algas que não removem efetivamente contaminantes aniônicos em soluções aquosas, mas ao ser modificado quimicamente um biopolímero

presente em sua estrutura, como o alginato, ele passa a adsorver de forma eficaz tanto íons aniônicos como catiônicos de soluções aquosas.

5.3 Espectroscopia de Infravermelho

O fenômeno da adsorção ocorre devido à presença de grupos funcionais que constituem o material adsorvente. Desta forma, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho para elucidar os grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do adsorvente. A espectroscopia na região do infravermelho permite a observação das transformações ocorridas na molécula, através das modificações das bandas características de cada grupo funcional.

5.3.1 Espectros das biomassas

O espectro do infravermelho da biomassa *in natura* mostrou um grande número de picos de absorção da biomassa, refletindo assim a natureza complexa da estirpe bacteriana.

A tabela 14 apresenta as faixas de absorbância e os grupos funcionais correspondentes para cada pico (Silverstein, 2005).

Tabela 14. Bandas de absorção IR e possíveis grupos correspondentes

| Numero de onda (cm⁻¹) | Grupo Funcional Correspondente |
|---|---|
| 3500-3200 | -OH e estiramento do grupo N-H |
| 2961,2963; 2929,2934 | Estiramento assimétrico e simétrico de -CH ₃ e CH ₂ |
| 1650, 1654 | Grupo Amida I |
| 1537, 1541 | Grupo Amida II |
| 1313 | Grupo Amida III |
| 1452, 1453 | Deformação assimétrica do grupo -CH ₃ |
| 1392, 1400 | C=O estiramento simétrico do COO ⁻ |
| 1234 | P=O alongamento simétrico do PO ₂ ⁻ |
| 1064, 1065 | Estiramento da ligação C-O |

Observam-se na figura 57 bandas características de estiramento dos – grupos -O-H e -N-H em um pico largo 3293 cm⁻¹ da glicose e das proteínas

(Ashkenazv et al., 1997). As bandas de menor intensidade nos picos 2961 e 2929 cm^{-1} estão associadas ao estiramento assimétrico e simétrico de C-H (de grupos CH_2 e CH_3) devido à presença de peptideoglicana na biomassa (Cayllahua, 2008).

A região entre 1654 e 1541 cm^{-1} está associada à vibração dos grupos amidas I e amidas II, respectivamente (Yun et al, 2001). A banda de absorção na faixa 1453 cm^{-1} é referente à deformação assimétrica do grupo $-\text{CH}_3$, a banda de absorção em 1234 corresponde ao grupo fosfato e a banda 1400 cm^{-1} de ácidos carboxílicos (COOH) (Sharma, 2001). A banda 1065 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-O dos álcoois (Silverstein, 2005).

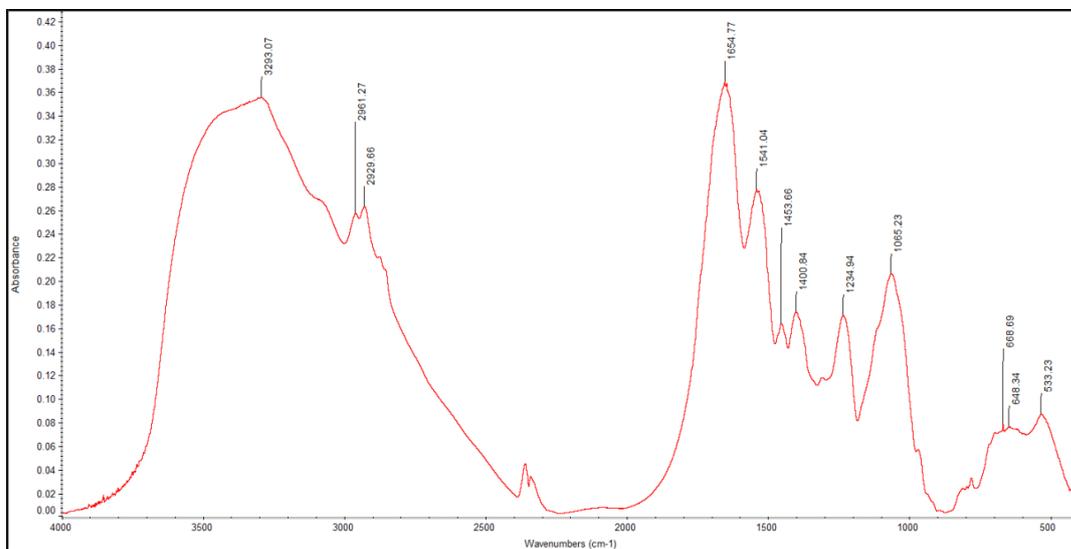


Figura 57. Espectro de FTIR para *R. ruber in natura*.

O espectro da biomassa ativada (Figura 58) demonstra pouca diferença em relação ao espectro da biomassa *in natura* (Figura 57).

Entre os espectros observam-se algumas diferenças na intensidade das bandas. A banda 3452 cm^{-1} da estirpe ativada, responsável pelo grupo $-\text{OH}$, mostrou maior valor absoluto em relação à bactéria *in natura* (3293 cm^{-1}). Também nota-se um aumento na intensidade da banda C-H da bactéria ativada (2963 cm^{-1} e 2934 cm^{-1}) comparada com a bactéria *in natura* (2961 cm^{-1} e 2929 cm^{-1}).

Na amostra da biomassa ativada foi detectada uma banda de absorção característica da presença de amida III (1313) o que não havia sido encontrada na biomassa *in natura*. Isto se deve, provavelmente, a modificação provocada pelo pré-tratamento, devido à incorporação de grupamentos OH^- na biomassa (Silvas, 2010).

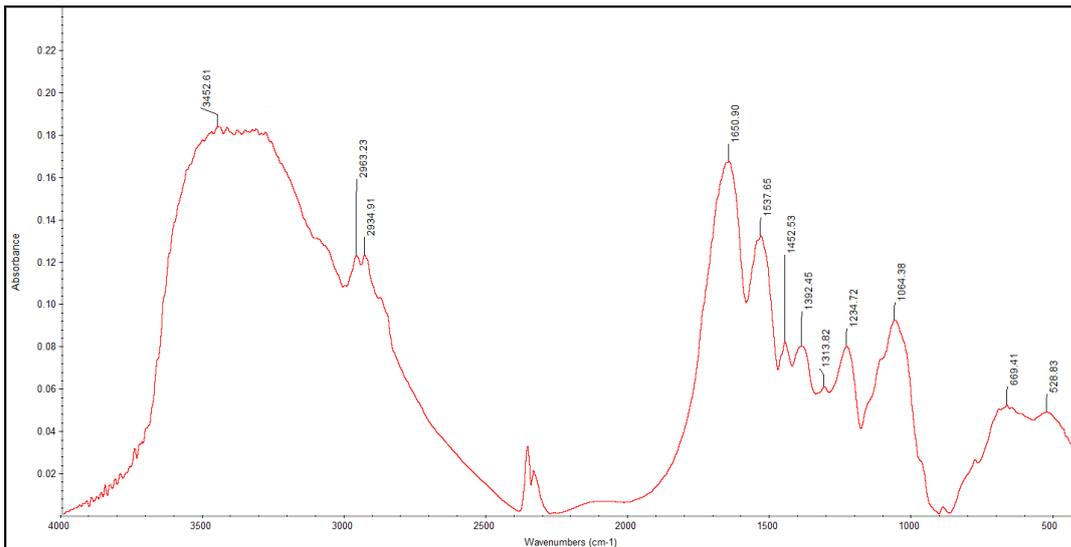


Figura 58. Espectro de FTIR para *R. ruber* ativada.

Uma melhor visualização das diferenças entre os espectros da biomassa *in natura* e da biomassa ativada é mostrada na Figura 59. Observa-se que as bandas de absorção possuem menores intensidades para biomassa ativada, indicando que o tratamento alcalino acarreta alterações na estrutura química do bioissorvente (Doshi, *et al.*, 2007).

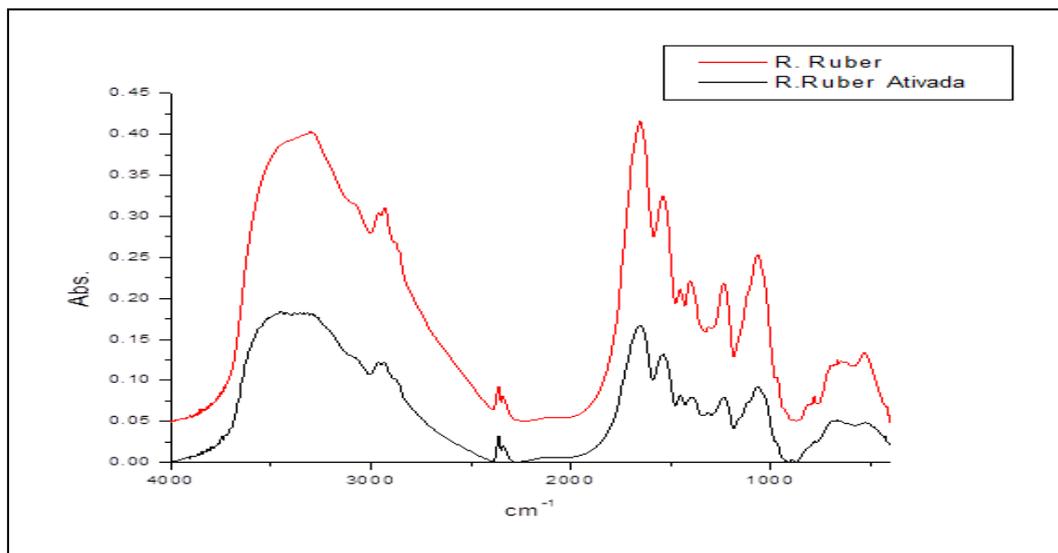


Figura 59. Espectros de FTIR para *R. ruber in natura* e ativada.

5.3.2 Espectros das interações bacterianas com os íons metálicos

Após a interação bacteriana com os metais, espera-se que os grupos presentes na biomassa complexem os metais presentes no meio e, que ocorra

mudança nas suas propriedades e comportamento vibratório e, por conseguinte, sua intensidade e posição no espectro.

5.3.2.1 Níquel (II)

Os espectros do infravermelho da biomassa *R. ruber in natura* e da estirpe carregada com níquel são apresentados na Fig.60.

A análise espectroscópica FTIR da biomassa apresenta mudança na faixa de 3293 cm^{-1} , a qual aparece somente antes da interação da estirpe bacteriana com o níquel, além da formação de outra faixa (3420 cm^{-1}), do mesmo grupo $-\text{OH}$ (Park et. al., 2005) após a interação do níquel. Isto indica o forte envolvimento do grupo $-\text{OH}$ durante a interação dos íons de Ni (II).

Nota-se, também, a diferença de intensidade nos picos referentes ao grupo $-\text{COOH}$ em 1400 cm^{-1} (ionizável para $-\text{COO}^-$) entre o espectro da bactéria e a bactéria carregada com níquel, o que pode ser atribuído a formação de complexos de coordenação entre os grupos carboxílicos do *R. ruber* com os íons de níquel (Bueno, 2007).

Observa-se uma leve mudança na banda de absorção de 1234 cm^{-1} para 1230 cm^{-1} indicando uma interação destas espécies com os grupos fosfato. E uma ligeira mudança na faixa de 1654 cm^{-1} para 1647 cm^{-1} do grupo funcional Amida I.

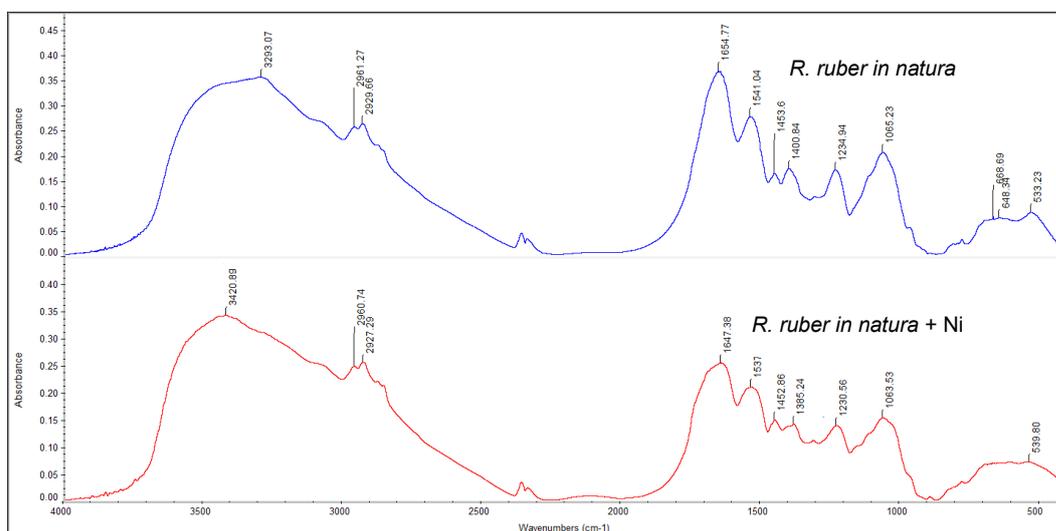


Figura 60. Espectros de FTIR para *R. ruber in natura* antes e depois da interação com o níquel.

As Figuras 61 e 62 mostram o espectro da Figura 60 ampliado, para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o níquel.

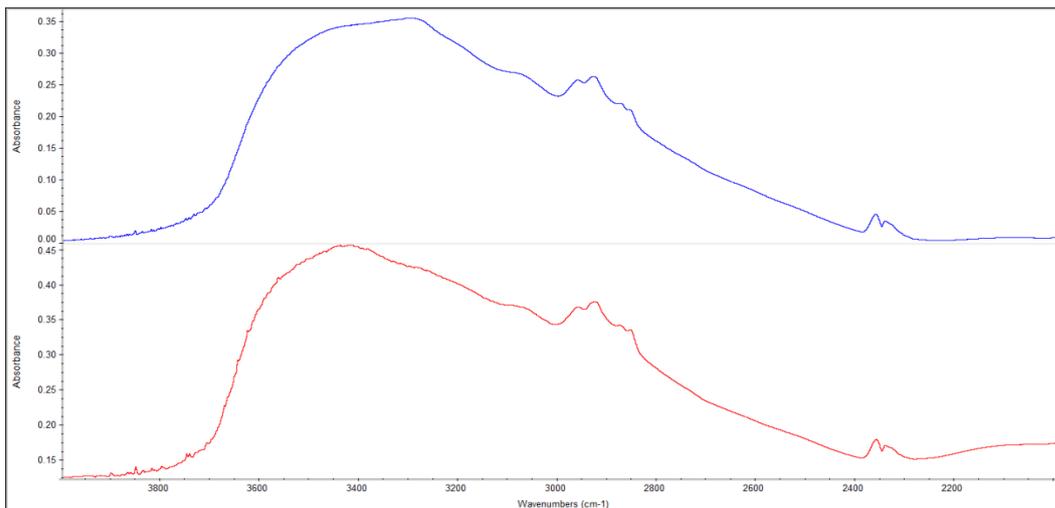


Figura 61. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* antes e depois da interação com o níquel, intervalo entre os comprimentos de onda entre 4000 e 2000 cm^{-1} .

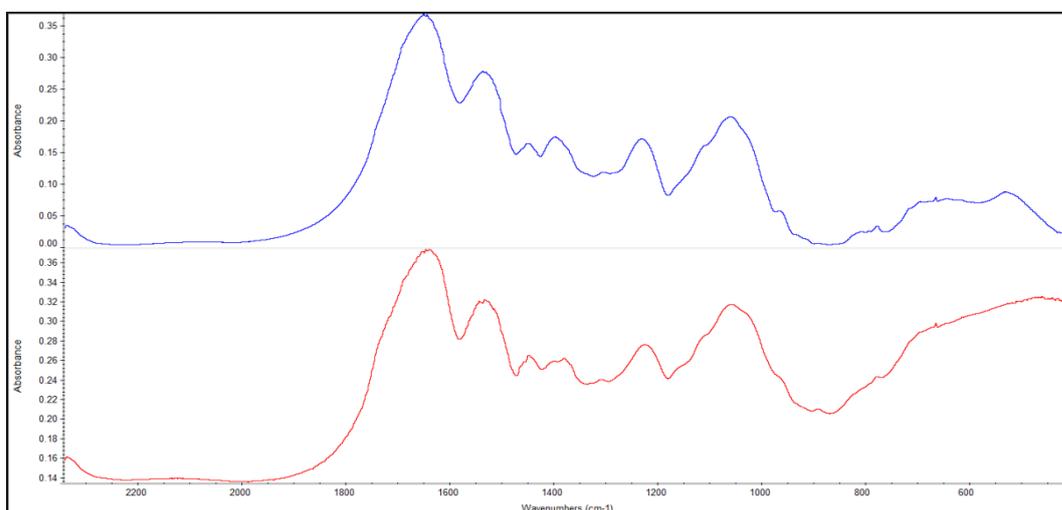


Figura 62. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* antes e depois da interação com o níquel, intervalo entre os comprimentos de onda entre 2000 e 400 cm^{-1} .

O espectro comparativo entre a bactéria ativada e após o contato com o níquel é mostrado na Fig. 63.

As análises espectroscópicas FTIR da biomassa indicaram mudanças na banda de vibração do grupo hidroxila. As bandas do grupo Amida I e II também sofreram um decréscimo na absorbância após o contato com o íon de níquel, o que pode ser atribuído à interação das espécies metálicas com os átomos N e à formação de pontes de hidrogênio (Nakano et al., 2001).

Destaca-se um grande decréscimo na absorbância do espectro, após a interação com o níquel, da banda em 1396 cm^{-1} referente ao $-\text{COOH}$. Segundo Smith (1996) a absorbância está correlacionada a concentração das moléculas

presentes (proteínas) na amostra, o que nos leva a confirmar que o decréscimo da banda ocorre pela interação dos íons metálicos com a *R. ruber* ativada.

O espectro da interação da biomassa com o níquel, mostra o desaparecimento dos picos 2934 cm^{-1} e 1313 cm^{-1} , e a origem de uma nova faixa 1375 cm^{-1} pertencente ao grupo $-\text{COOH}$. A banda do grupo fosfato também apresentou um declínio.

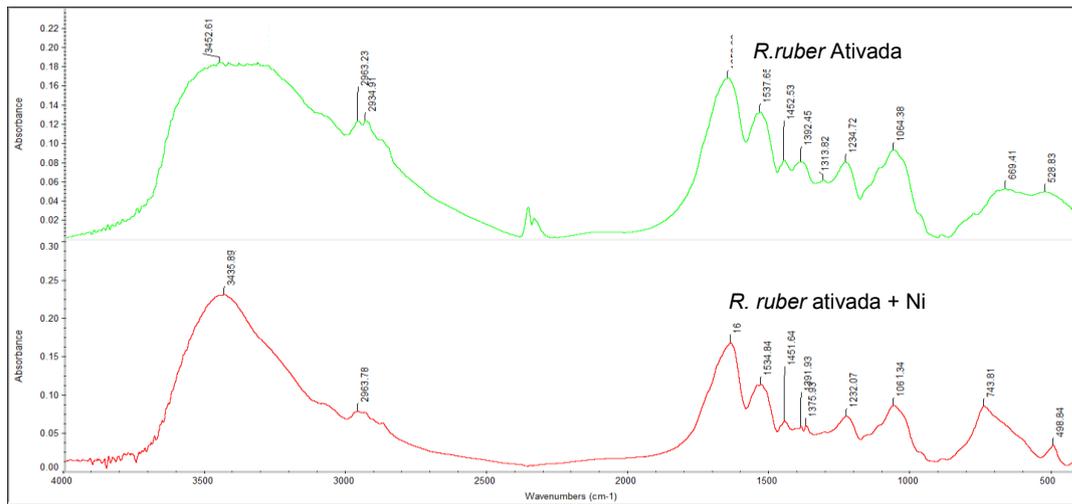


Figura 63. Espectros de FTIR para *R. ruber* ativada antes e depois da interação com o níquel.

As Figuras 64 e 65 mostram o espectro da Figura 63 ampliado para se tiver uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria ativada após a interação com o níquel.

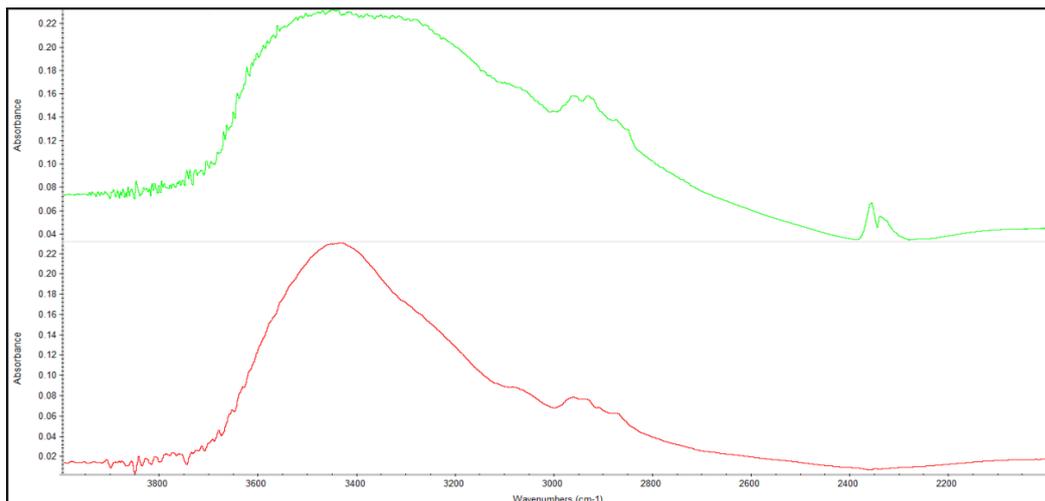


Figura 64. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber* ativada antes e depois da interação com o níquel, intervalo entre os comprimentos de onda entre 4000 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} .

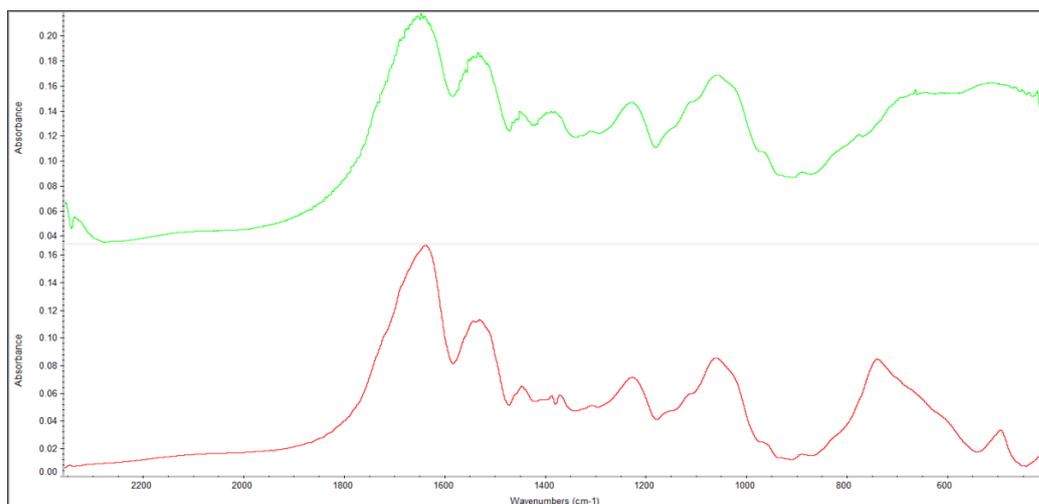


Figura 65. Espectros ampliados da *R. Ruber* ativada antes e depois da interação com o níquel, intervalo entre os comprimentos de onda entre 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

5.3.2.2 Cobalto (II)

Os espectros do Infravermelho da biomassa *R. ruber in natura* e da estirpe carregada com cobalto são apresentados na Fig.66.

A análise espectroscópica FTIR da biomassa em contato com o cobalto, apresenta o mesmo comportamento da biomassa em contato com o níquel para faixa 3293 cm^{-1} , a qual aparece somente antes da interação da estirpe bacteriana com o cátion Co (II) , e a formação de outra faixa (3420 cm^{-1}) do grupo -OH .

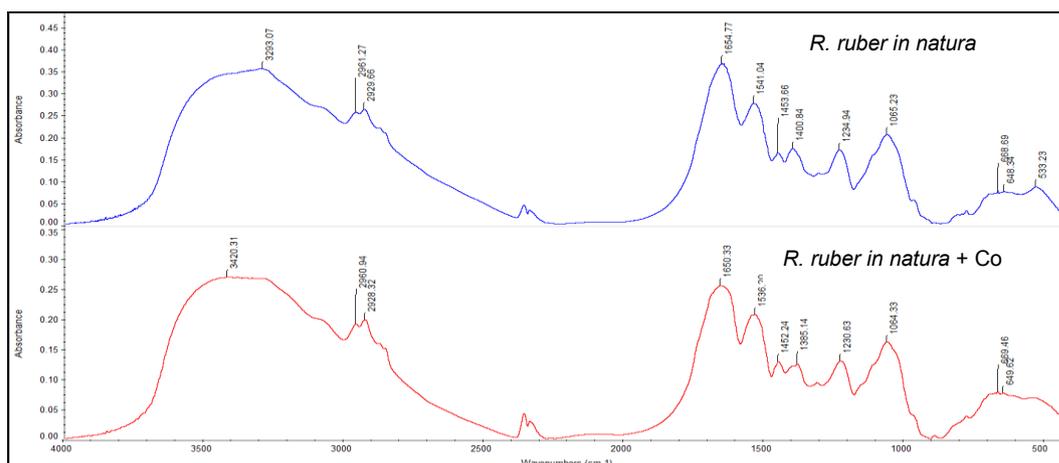


Figura 66. Espectros de FTIR para *R. ruber in natura* antes e depois da interação com o cobalto.

A banda do grupo Amida I e II assinada a 1654 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} sofre um ligeiro deslocamento para 1650 cm^{-1} e 1536 cm^{-1} , respectivamente. O mesmo acontece com a banda assinada a 1234 cm^{-1} , do grupo fosfato, diminuindo

ligeiramente para 1230 cm^{-1} . Já a banda de vibração correspondente ao grupo carboxílico, apresentou mudanças mais significativas de 1400 cm^{-1} para 1385 cm^{-1} , o que indica uma interação destes grupos com o cobalto.

As Figuras 67 e 68 mostram o espectro da Figura 66 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o cobalto.

O espectro comparativo entre a bactéria ativada e após o contato com o cobalto é mostrado na Fig. 69.

Nota-se uma ligeira variação da banda de estiramento assimétrico do grupo CH_2 de 2963 cm^{-1} para 2961 cm^{-1} , e o desaparecimento da banda de estiramento simétrico do grupo CH_3 na faixa de 2963 cm^{-1} . Pode-se observar a interação do grupo Amida I e II devido ao deslocamento da banda de vibração de 1650 cm^{-1} para 1639 cm^{-1} e de 1537 cm^{-1} para 1526 cm^{-1} , respectivamente, demonstrando ser possível uma interação entre o cobalto e o nitrogênio presente nas amidas secundárias.

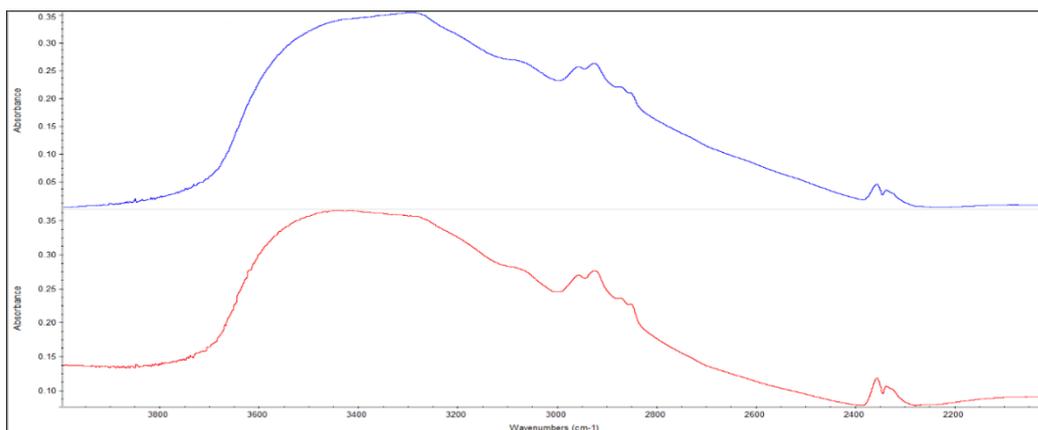


Figura 67. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o cobalto, intervalo entre os comprimentos de onda 4000 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} .

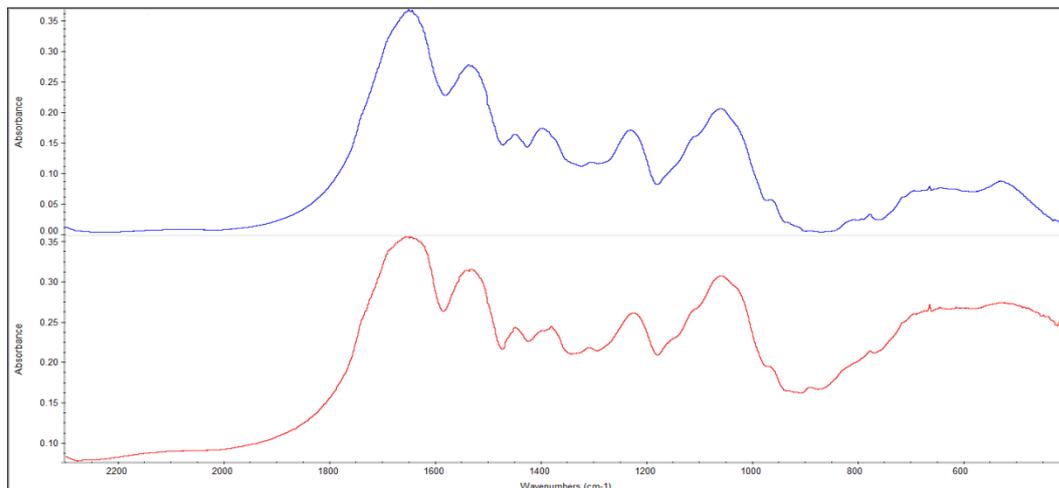


Figura 68. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o cobalto, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

A banda assinada pelo grupo carboxílico aparenta ser a que teve maior interação com o íon $\text{Co}(\text{II})$, pois ocorre o desaparecimento desta faixa (1392cm^{-1}) e segundo Pradhan et al (2007) os íons metálicos tendem a formar ligações com os grupos que contenham átomos que possam doar elétrons.

As Figuras 70 e 71 mostram o espectro da Figura 69 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o cobalto.

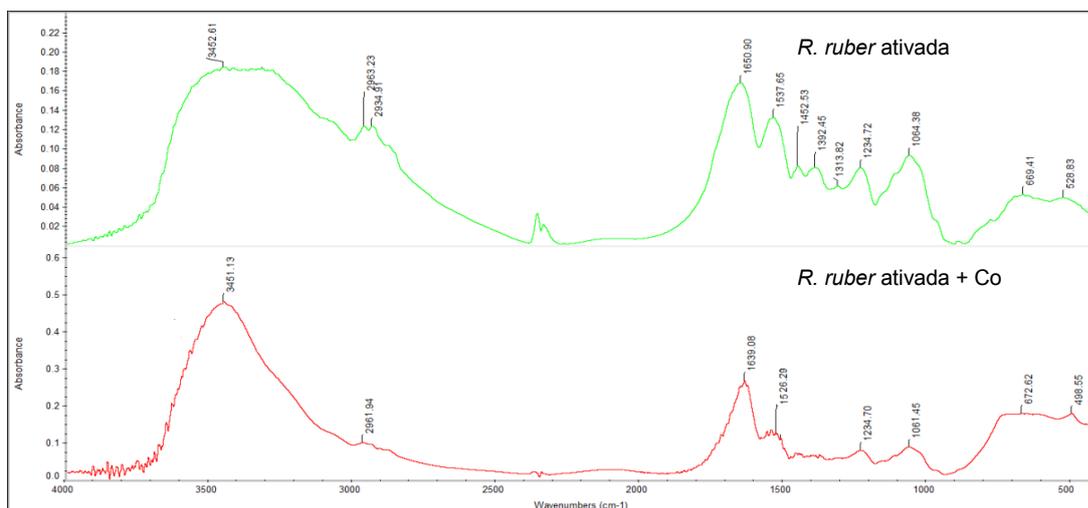


Figura 69. Espectros de FTIR para *R. ruber* ativada antes e depois da interação com o cobalto.

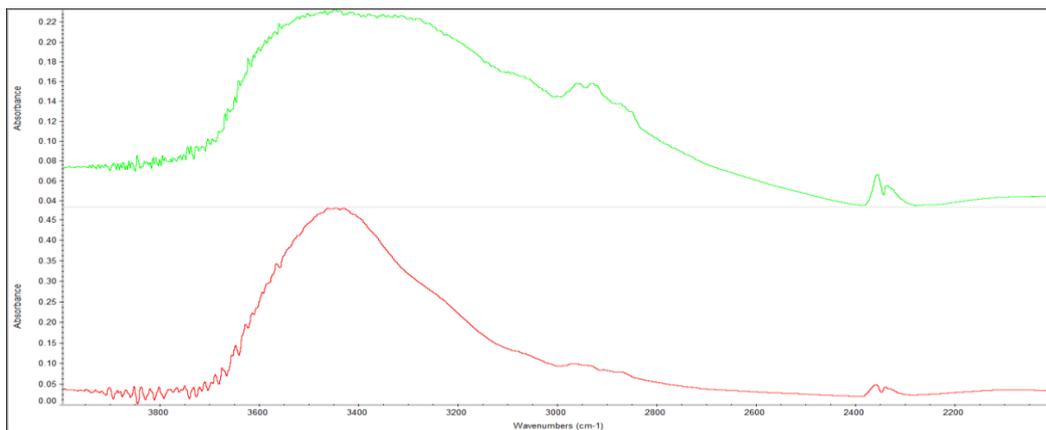


Figura 70. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber* ativada e depois da interação com o cobalto, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

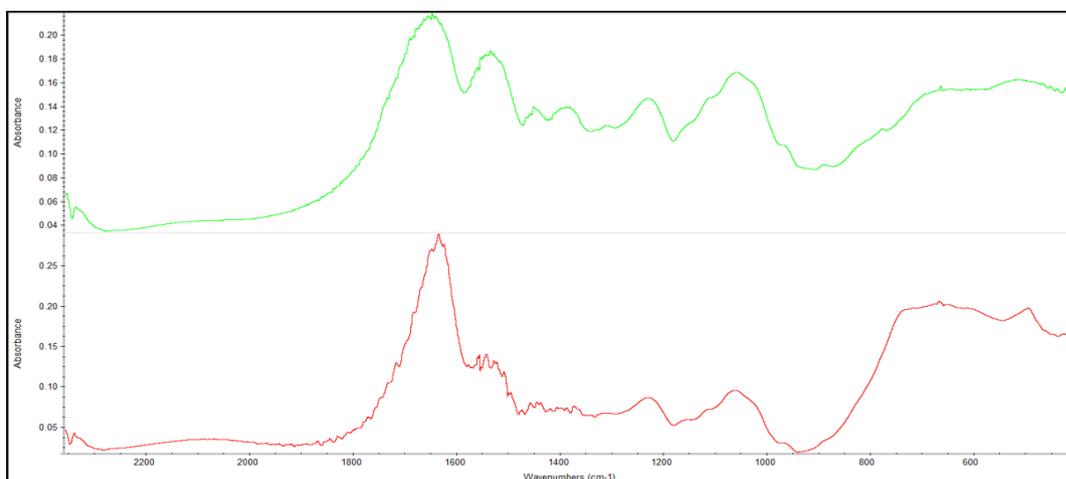


Figura 71. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber* ativada e depois da interação com o cobalto, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

5.3.2.3 Magnésio (II)

Os espectros do Infravermelho da biomassa *R. ruber in natura* e ativada carregada com magnésio são apresentados nas Fig.72 e 73, respectivamente.

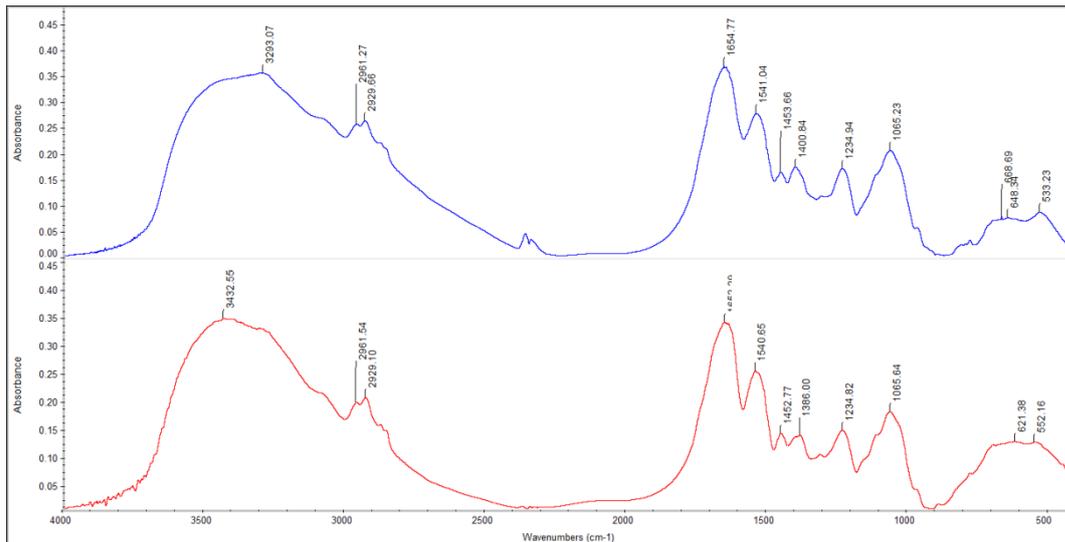


Figura 72. Espectros de FTIR para *R. ruber in natura* antes e depois da interação com o magnésio.

Os espectros obtidos com a biomassa *in natura* e ativada após a interação com o Mg (II), mostrou leves diferenças nas intensidades das bandas. De acordo com alguns autores, a intensidade dos picos diminui à medida que ocorre maior interação entre esses grupos químicos e o metal. Isto porque os grupos envolvidos na adsorção são modificados pelas ligações e, conseqüentemente, identificados de forma diferenciada pelas análises de infravermelho, como consequência da ligação com um metal (Doshi et al, 2007).

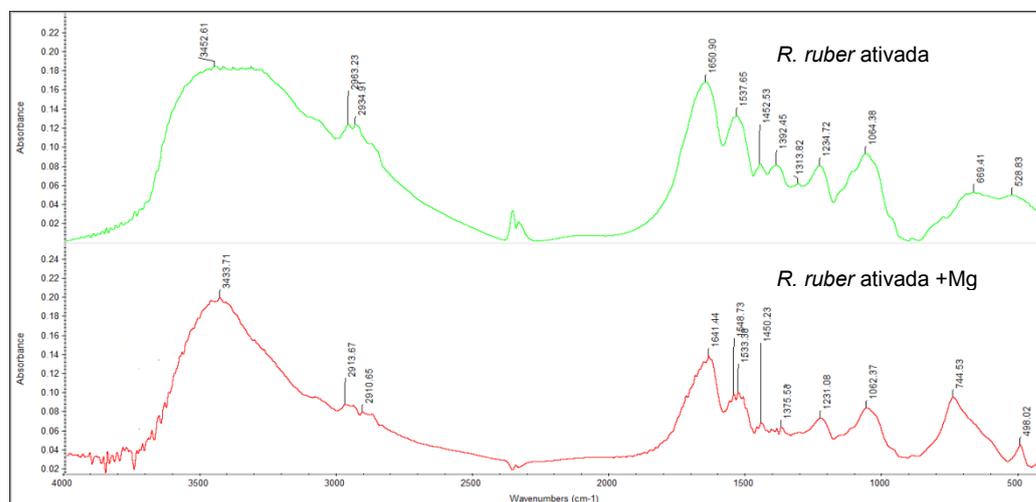


Figura 73. Espectros de FTIR para *R. ruber* ativada antes e depois da interação com o magnésio.

A leve modificação na intensidade das bandas apresentadas na adsorção do magnésio pode evidenciar que as ligações existentes não são de natureza covalente (Ferraz, 2007). No entanto, nota-se nos espectros da bactéria ativada que ocorre o desaparecimento da faixa 1313 pertencente ao grupo Amida III,

indicando uma possível interação deste grupamento com o Mg (II). Além do surgimento da banda 744 cm^{-1} ($-\text{CH}$) (Tunali et al., 2006).

As Figuras 74 e 75 mostram o espectro da Figura 72 ampliado para se tiver uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o magnésio. Já as figuras 76 e 77 mostram a ampliação do espectro da bactéria ativada (Figura 73).

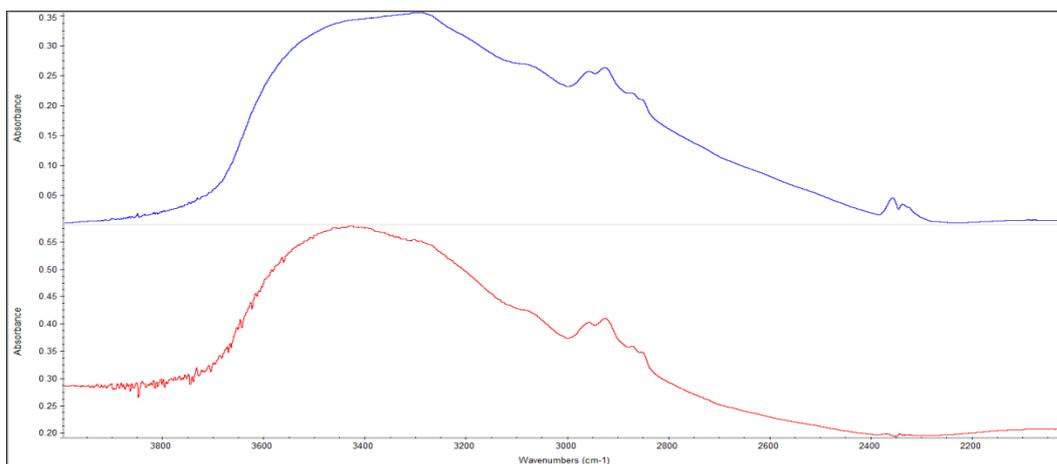


Figura 74. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o magnésio, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

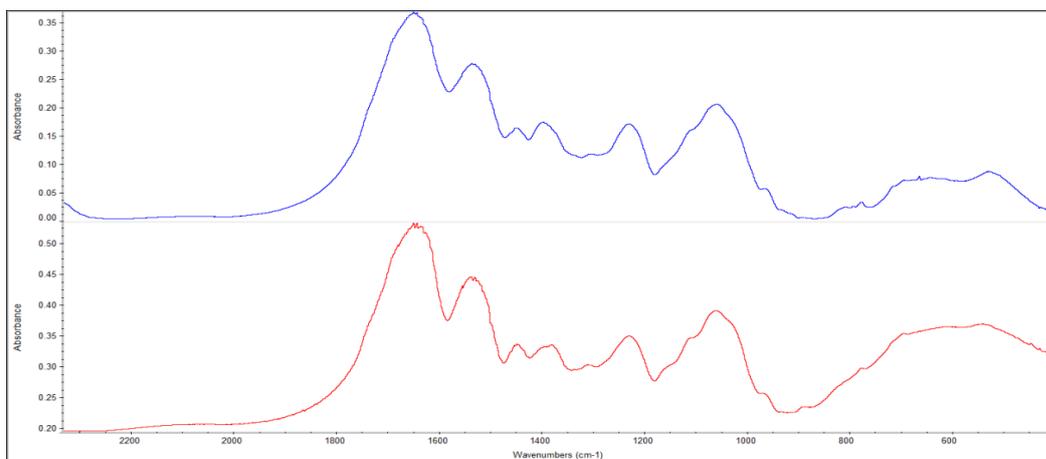


Figura 75. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o magnésio, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

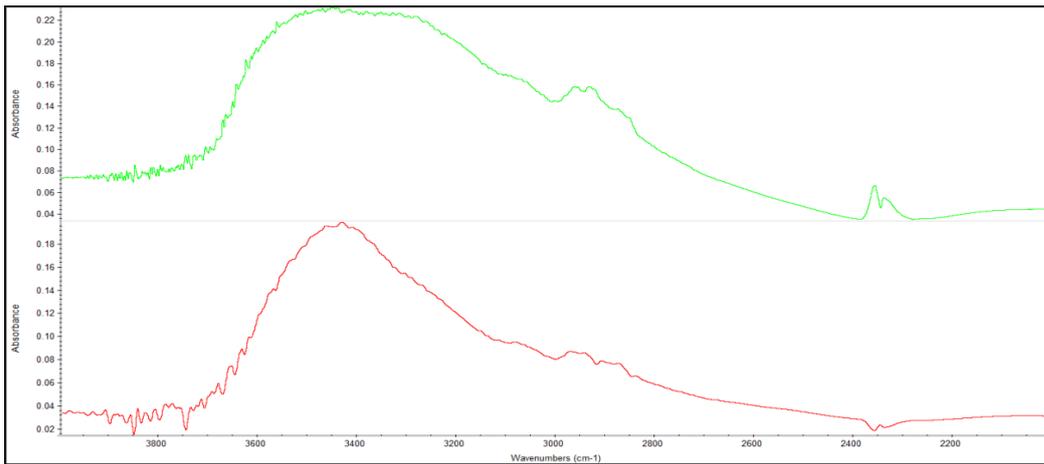


Figura 76. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o magnésio, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

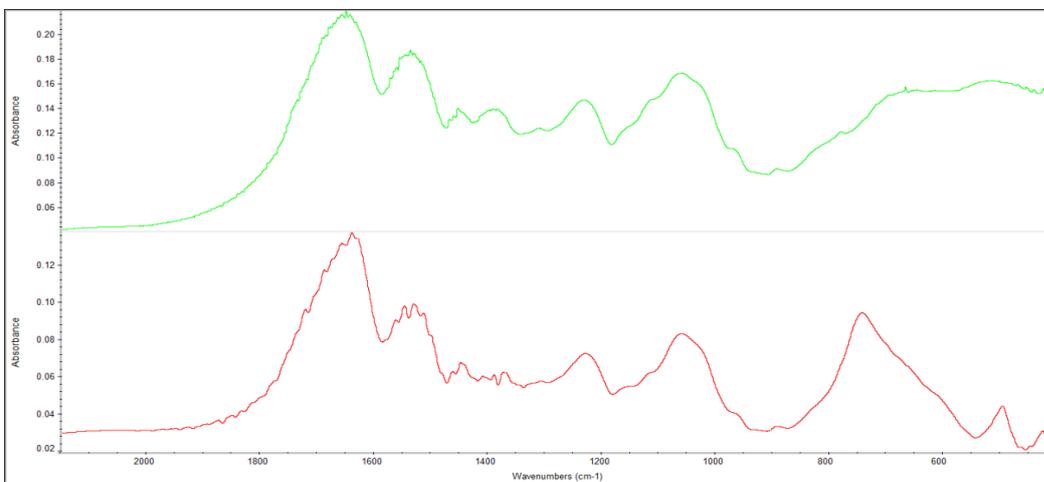


Figura 77. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o magnésio, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

5.3.2.4 Alumínio (III)

Os espectros do Infravermelho da biomassa *R. ruber in natura* e da estirpe carregada com alumínio são apresentados na Fig.78.

Observa-se que a banda larga 3293 cm^{-1} do grupo-OH, presente na *R. ruber* desaparece após a interação com o Al (III). Nota-se que o pico fica mais fino, e relativamente mais pontudo, apresentando uma nova banda 3451 cm^{-1} representativa do grupo-OH.

A banda 1654 cm^{-1} pertencente a *R. ruber* do grupo Amida I, sofre um pequeno deslocamento para 1645 cm^{-1} . O que ocasiona uma baixa intensidade e uma leve inclinação do pico para direita. Observa-se uma possível interação da banda 1440 cm^{-1} do grupo carboxílico, presente na *R. ruber*, com os íons Al (III), a qual se desloca para 1384 cm^{-1} apresentando uma menor intensidade.

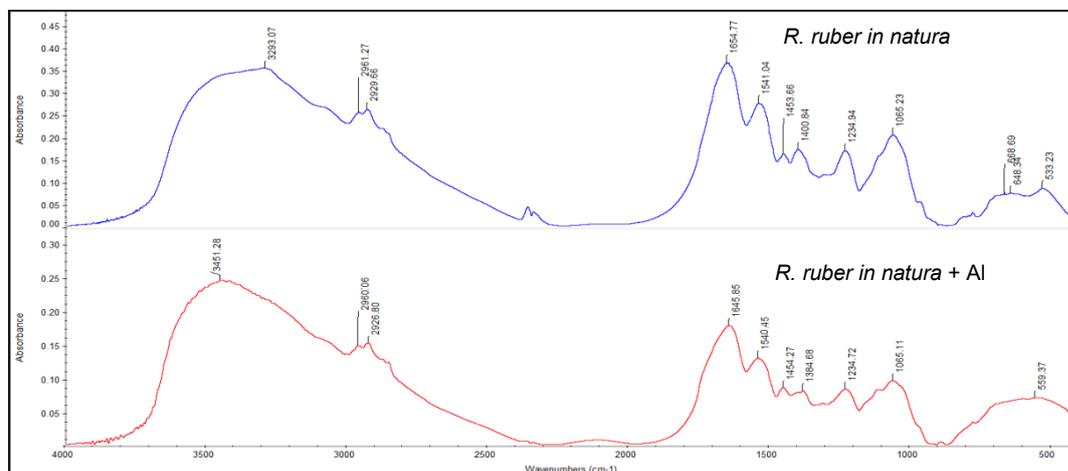


Figura 78. Espectros de FTIR para *R. ruber in natura* antes e depois da interação com o alumínio.

As Figuras 79 e 80 mostram o espectro da Figura 78 ampliado para se tiver uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o alumínio.

O espectro comparativo entre a bactéria ativada e após o contato com o alumínio é mostrado na Fig. 81.

A banda larga 3452 cm^{-1} correspondente aos grupos hidroxílicos apresentou um pequeno deslocamento para 3433 cm^{-1} , ocasionando em uma banda mais fina com o pico mais intenso. Isto pode estar relacionado com as reações dos íons de alumínio com as hidroxilas presentes na parede celular.

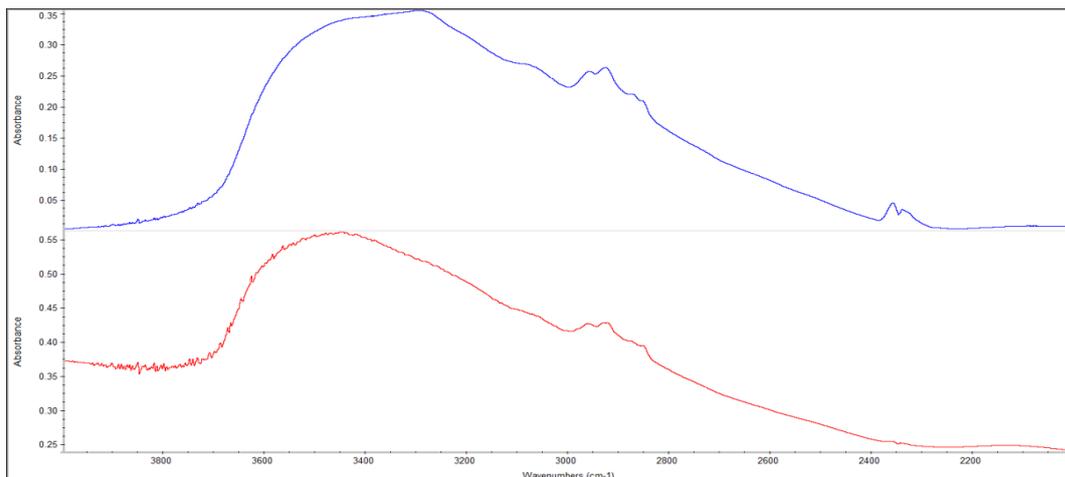


Figura 79. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o magnésio, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

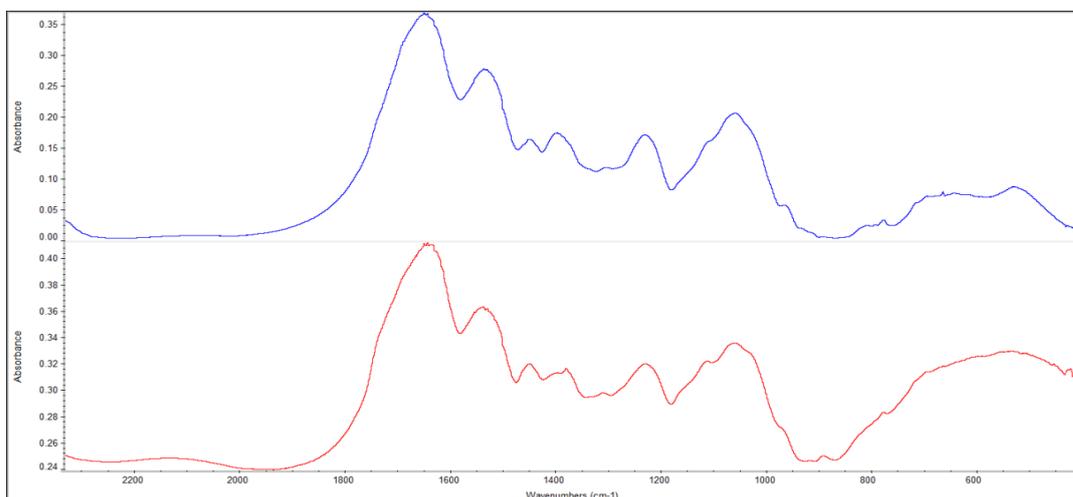


Figura 80. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o magnésio, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

Nota-se um aumento na largura da banda 2963 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$) presente na *R. ruber* ativada, que passou a ser assinada pela banda 2952 cm^{-1} (CH_3) após a interação dos íons de Al (III). E uma leve mudança na banda 2934 cm^{-1} para 2910 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$), após a interação da estirpe bacteriana com o alumínio, um indicativo de que podem ter ocorrido reações envolvendo os carboidratos (Silvas, 2010).

Observa-se um pequeno deslocamento no pico correspondente ao grupo amida I (1650 cm^{-1}) que passou a ser assinado, depois da interação com o íon de alumínio, pela banda 1642 cm^{-1} . Na banda 1537 cm^{-1} do grupo amida II, ocorre um leve deslocamento para 1534 cm^{-1} , depois da interação dos íons de Al (III) (Kazy et al., 2006). Isto pode ser atribuído a interação dos íons metálicos com os átomos de N e a formação de pontes de hidrogênio, resultado também encontrado por Bueno (2007) para captação de Pb (II) e Cr (II).

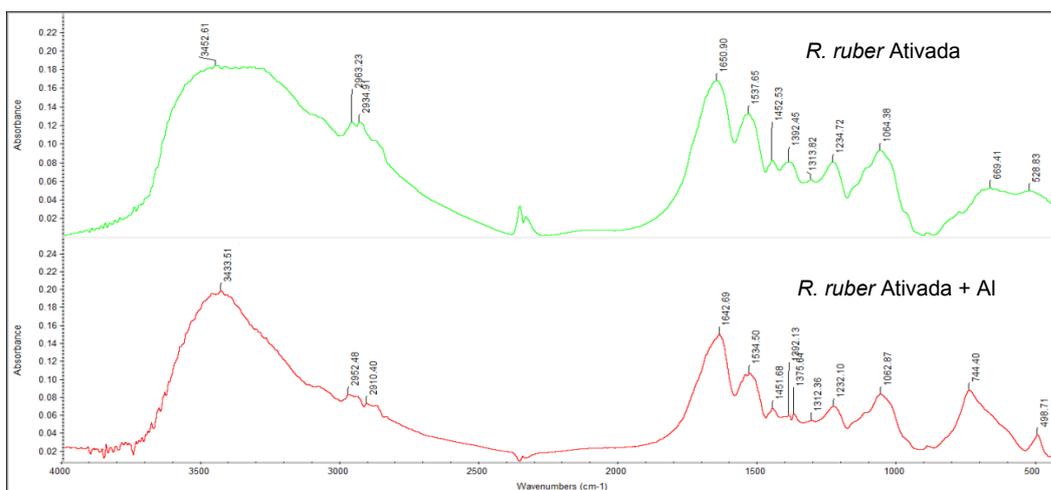


Figura 81. Espectros de FTIR para *R. ruber* ativada antes e depois da interação com o alumínio

Há o surgimento de um novo pico em 1375 cm^{-1} correspondente ao grupo -COOH, após a interação com o íon metálico, indicando possíveis reações dos íons de Al (III) com os ácidos carboxílicos. Observa-se um pequeno declínio no pico 1234 cm^{-1} , correspondente ao fosfato, para 1232 cm^{-1} . Este leve declínio pode estar relacionado a ligações envolvendo os fosfolipídios presentes na parede celular da biomassa. E o surgimento da banda 744 cm^{-1} (Tunali et al., 2006).

As Figuras 82 e 83 mostram o espectro da Figura 81 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria ativada após a interação com o alumínio.

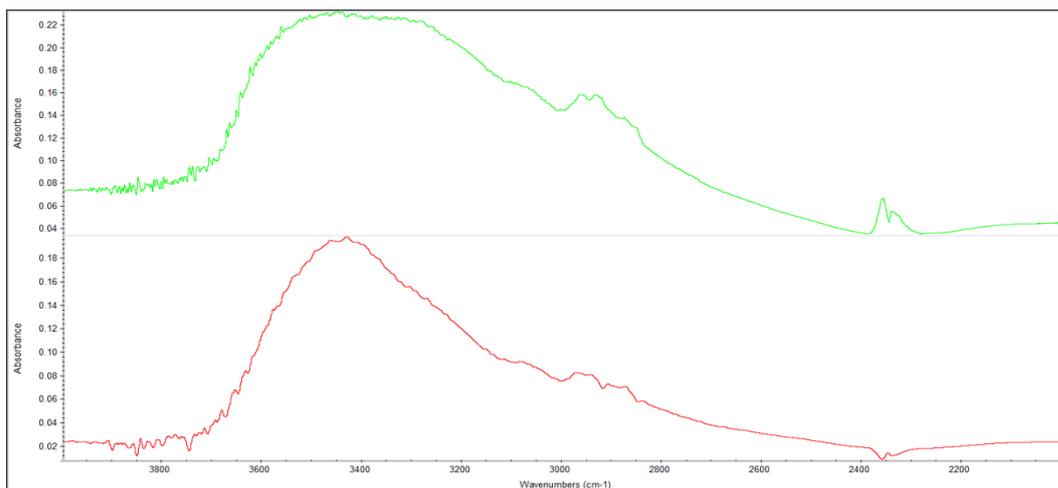


Figura 82. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o alumínio, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

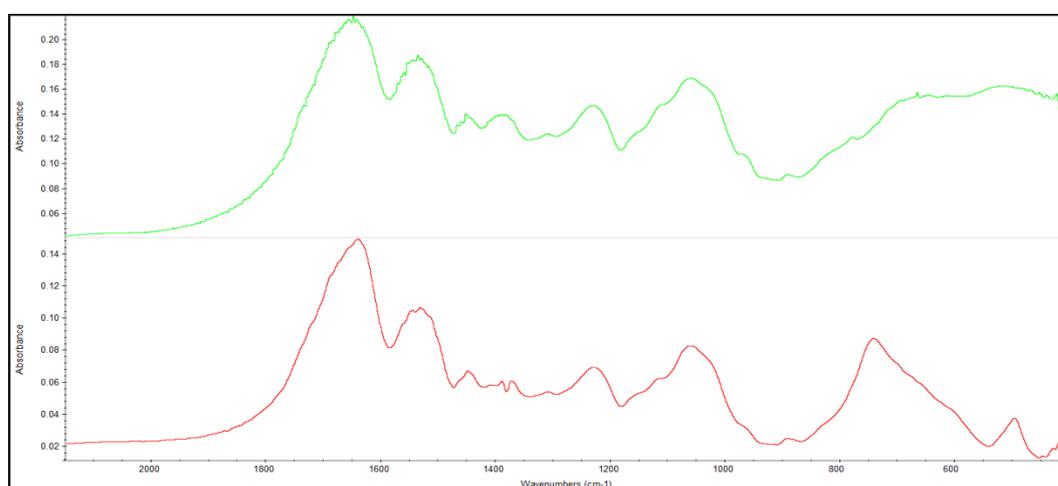


Figura 83. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o alumínio, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

5.3.2.5 Cromo (III)

Os espectros do Infravermelho da biomassa *R. ruber in natura* e da estirpe carregada com cromo são apresentados na Fig. 84.

A Figura 84 mostra que o espectro obtido para a biomassa antes do contato com o cromo apresenta diferenças em certas bandas, quando comparado com o espectro da biomassa após contato com o cromo.

Uma das principais alterações observadas corresponde ao desaparecimento da banda 3293 cm^{-1} do grupo -OH, após a interação com o cromo, e o surgimento da banda 3451 cm^{-1} pertencente ao mesmo grupamento.

Nota-se o surgimento da banda 2855 cm^{-1} (-CH₂), após o contato da biomassa com os íons de Cr (III), indicando possíveis reações com os

carboidratos (Silvas, 2010). Observa-se um decréscimo da banda 1400 cm^{-1} referente ao grupo $-\text{COOH}$ para 1393 cm^{-1} , após a interação da estirpe bacteriana com o cromo. Este decréscimo pode estar relacionado com reações envolvendo ácidos carboxílicos e os íons de Cr (III).

Observa-se um leve deslocamento da banda 1234 cm^{-1} correspondente ao $\text{P}=\text{O}$, presente no espectro da *R. ruber* antes do contato com o cromo, para 1230 cm^{-1} , o que pode ser atribuído a interação do cromo com os grupos fosfato. Uma ligeira mudança na banda de absorção do grupo $\text{C}-\text{O}$ de 1065 cm^{-1} para 1057 cm^{-1} , após o contato com os íons de Cr (III), pode estar ligada a interação dos álcoois presentes na parede celular da bactéria com o cromo.

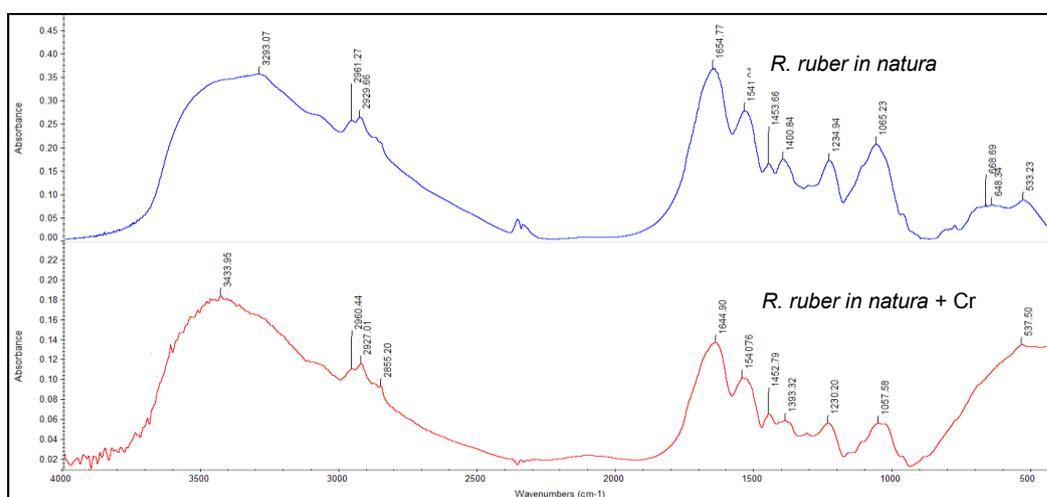


Figura 84. Espectros de FTIR para *R. ruber* in natura antes e depois da interação com o cromo.

As Figuras 85 e 86 mostram o espectro da Figura 84 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o cromo.

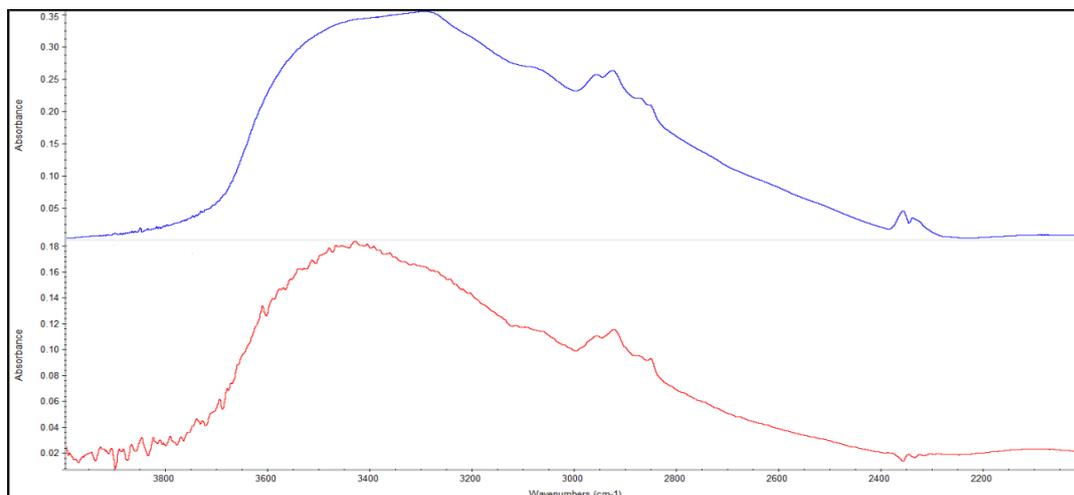


Figura 85. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber* in natura e depois da interação com o cromo, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

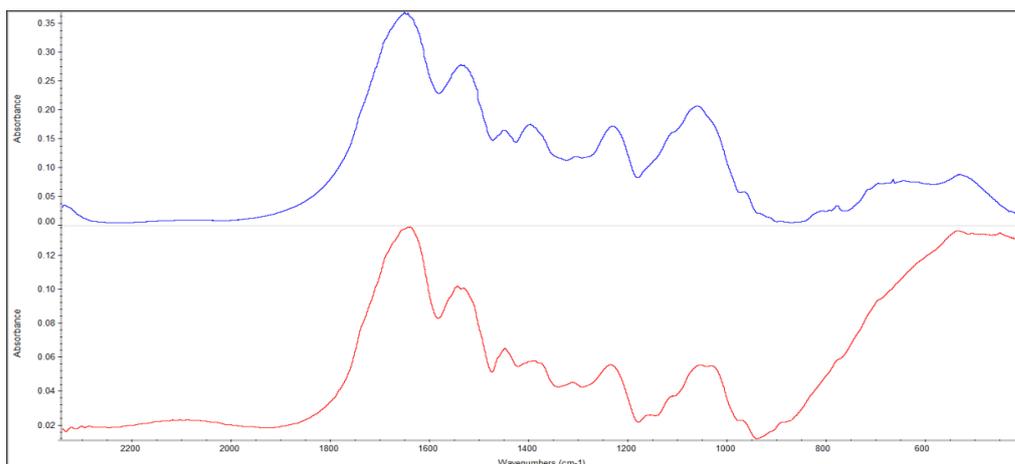


Figura 86. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o cromo, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

O espectro comparativo entre a bactéria ativada e após o contato com o cromo é mostrado na Fig. 87.

A Figura 87 mostra que o espectro obtido para a biomassa ativada antes do contato com o cromo apresenta diferenças em certas bandas, quando comparado com o espectro da biomassa ativada após contato com o cromo.

Observa-se que a banda correspondente aos grupos hidroxílicos (-OH) apresenta uma das diferenças entre os espectros, a qual se desloca de 3452 cm^{-1} para 3447 cm^{-1} , após a interação com os íons de Cr (III). O que causa uma mudança visual na característica da banda, passando de uma banda larga a uma mais fina com pico bem acentuado. Isto pode estar relacionando as reações do grupo hidroxila com o cromo.

Nota-se que ocorre o desaparecimento da banda 2934 cm^{-1} , após a interação da estirpe bacteriana com o cromo. Isto pode estar relacionado a reações envolvendo carboidratos (Silvas, 2010). Foi verificada uma leve mudança na banda 1650 cm^{-1} referente a amida I para 1647 cm^{-1} , após a interação da biomassa com o Cr (III). O mesmo ocorre para o grupo da amida II onde a banda, presente na biomassa ativada, passou de 1537 cm^{-1} para 1510 cm^{-1} . Isto pode ser atribuído à interação destes grupos com os íons de cromo.

Observa-se uma leve mudança na banda 1392 cm^{-1} do grupo -COOH, presente na biomassa ativada, para 1391 cm^{-1} após o contato com os íons de cromo. Nota-se o desaparecimento da banda 1313 cm^{-1} , pertencente ao grupo amida III, isto pode estar relacionado à interação destes grupos com o cromo (Kazy et al., 2006).

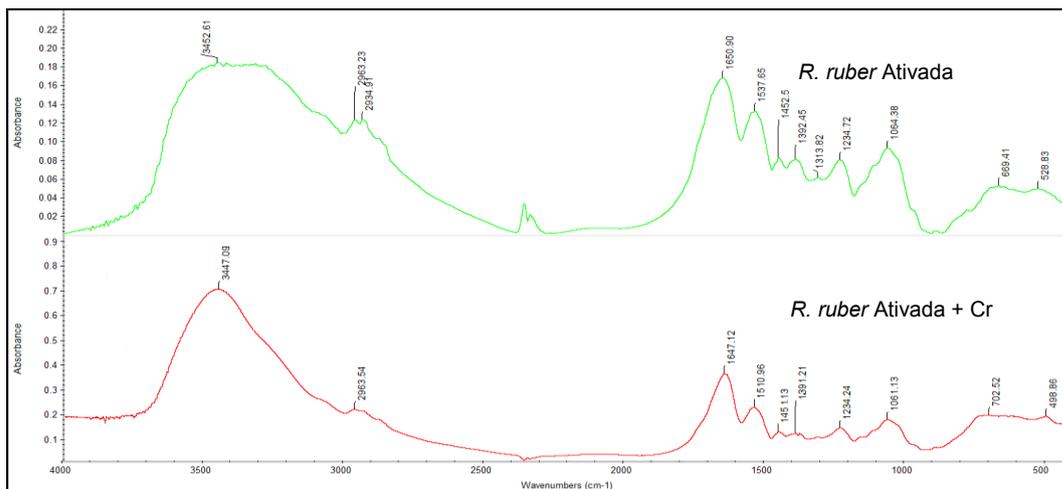


Figura 87. Espectros de FTIR para *R. ruber* ativada antes e depois da interação com o cromo.

As Figuras 88 e 89 mostram o espectro da Figura 87 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria ativada após a interação com o cromo.

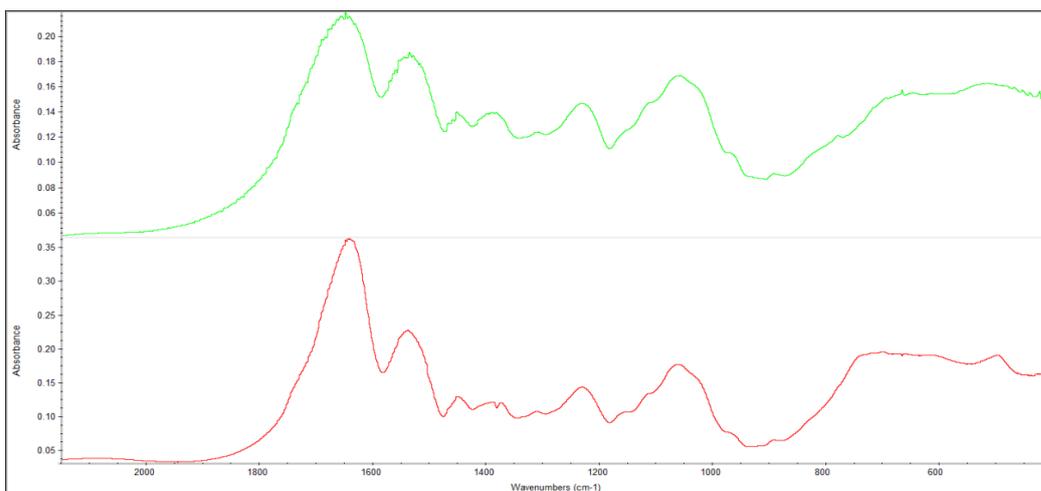


Figura 88. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o cromo, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1}

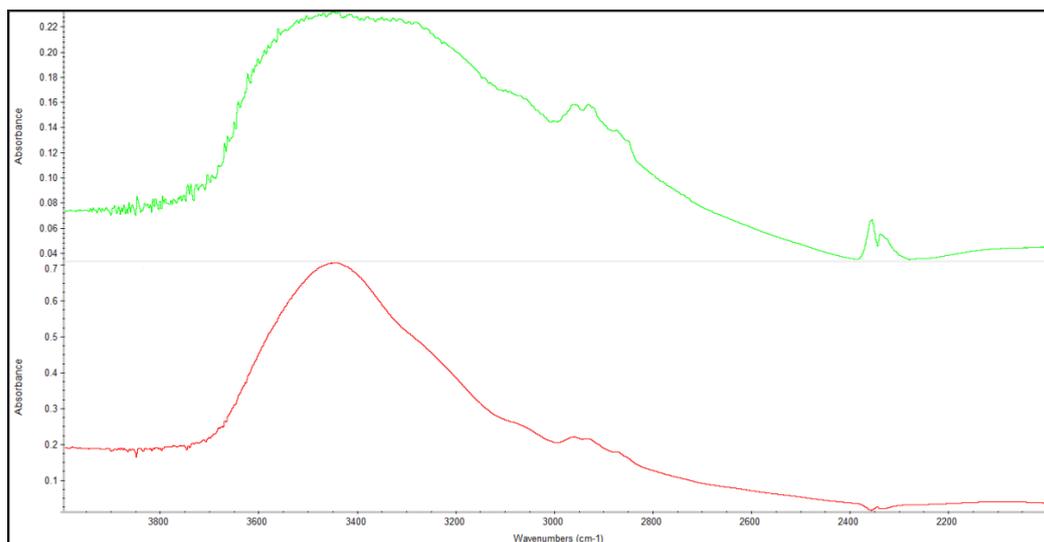


Figura 89. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o cromo, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

5.3.2.6 Ferro (III)

Os espectros do Infravermelho da biomassa *R. ruber in natura* e da estirpe carregada com ferro são apresentados na Fig. 90

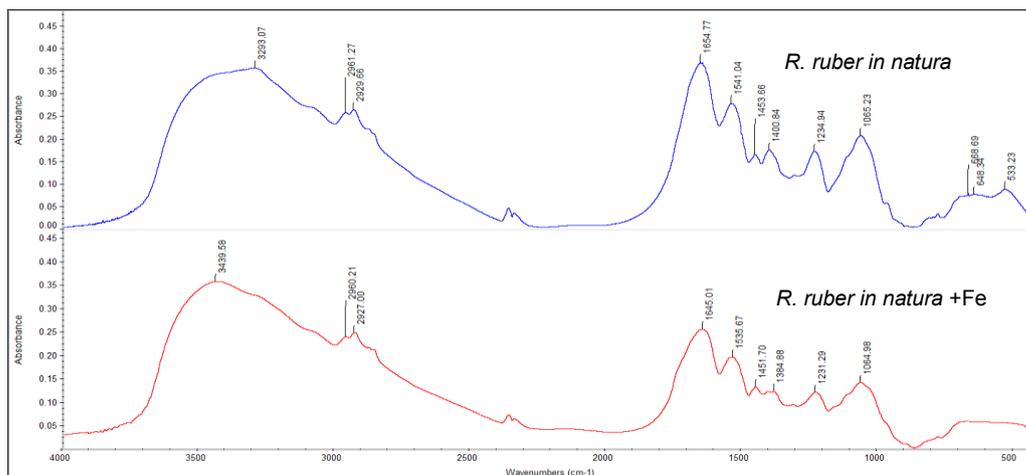


Figura 90. Espectros de FTIR para *R. ruber in natura* antes e depois da interação com o ferro.

Analisando o espectro de FTIR da *R. ruber* antes e após a interação com o ferro, observam-se algumas ligeiras diferenças entre as bandas existentes.

Observa-se o desaparecimento da banda 3293 cm^{-1} (-OH), e o surgimento da banda 3439 do mesmo grupo, ocasionando uma leve inclinação desta nova banda para o lado esquerdo. Isto demonstra uma possível interação entre as hidroxilas e os íons de Fe (III).

Nota-se uma leve mudança na banda correspondente ao grupo amida II (1541 cm^{-1}) para 1535 cm^{-1} . Esta mudança pode estar ligada a interação dos íons metálicos com os átomos de N. Houve um pequeno deslocamento na banda 1400 cm^{-1} do grupo $-\text{COOH}$ para 1384 cm^{-1} , o que pode ser atribuído a interação do ácido carboxílicos com o ferro.

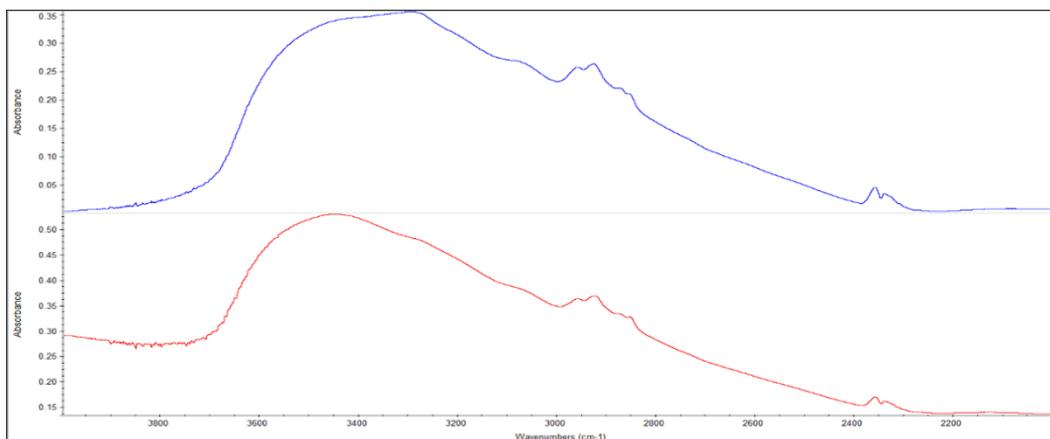


Figura 91. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o ferro, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1}

A banda 1234 cm^{-1} do grupo $\text{P}=\text{O}$ teve um leve deslocamento para 1231 cm^{-1} . Este deslocamento pode estar relacionado com ligações envolvendo fosfatos presentes na parede celular da biomassa. As Figuras 91 e 92 mostram o espectro da Figura 90 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria após a interação com o ferro.

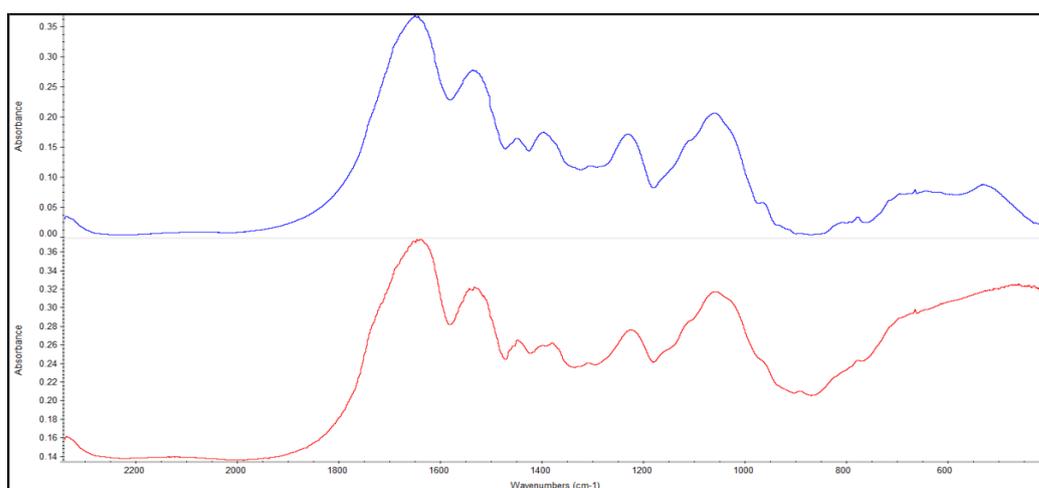


Figura 92. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o ferro, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

Os espectros do Infravermelho da biomassa *R. ruber* ativada e da estirpe carregada com ferro são apresentados na Fig. 93

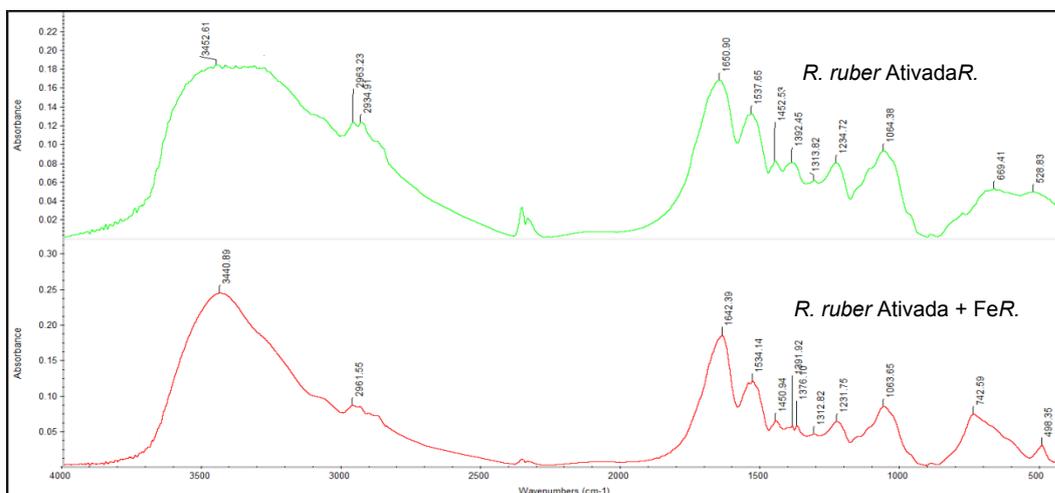


Figura 93. Espectros de FTIR para *R. ruber* ativada antes e depois da interação com o ferro.

Analisando o espectro de FTIR da *R. ruber* antes e após a interação com o ferro, observa-se algumas diferenças entre as mesmas bandas, o desaparecimento e surgimento de novas bandas.

A banda 3452cm^{-1} correspondente do grupo $-\text{OH}$, teve uma leve mudança após a interação da estirpe bacteriana com o ferro passando a ser assinada a 3440cm^{-1} . O que sugere que ocorra uma possível interação entre esse grupo com os íons de Fe (III).

No espectro da biomassa antes do contato com o ferro, verifica-se a existência de uma banda 2934 cm^{-1} (CH_2), a qual desaparece após o contato com os íons de Fe (III). Isto pode estar relacionado a reações envolvendo carboidratos (Silvas, 2010). Nota-se uma leve mudança na banda 1650cm^{-1} referente ao grupo amida I, que após a interação com o ferro passou a ser assinada a 1642cm^{-1} . Outra banda que ocorre uma pequena mudança é a da amida II (1537 cm^{-1}), apresentando seu pico em 1534 cm^{-1} , após o contato com os íons de Fe (III). Esta leve mudança pode estar atribuída a reações destes grupos com o ferro.

Há o surgimento de um novo pico em 1375 cm^{-1} correspondente ao grupo $-\text{COOH}$, após o contato com o íon metálico, indicando possíveis interações dos íons de Fe (III) com os ácidos carboxílicos.

As Figuras 94 e 95 mostram o espectro da Figura 93 ampliado para se ter uma melhor visualização das mudanças ocorridas no espectro da bactéria ativada após a interação com o ferro.

Destaca-se um grande decréscimo na absorvância em todos os espectros, da banda em 1396 cm^{-1} referente ao $-\text{COOH}$ e das bandas do grupo fosfato.

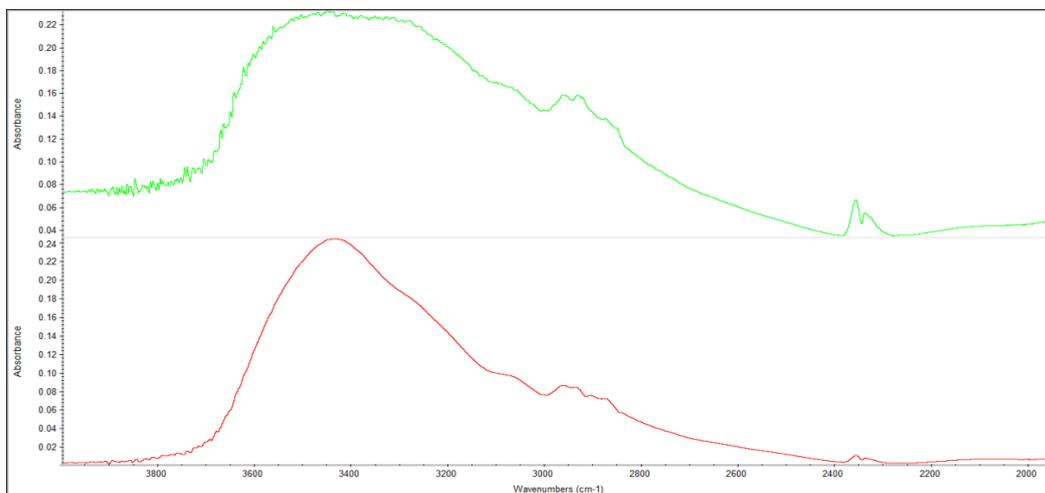


Figura 94. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o ferro, intervalo entre os comprimentos de onda 4000cm^{-1} e 2000cm^{-1} .

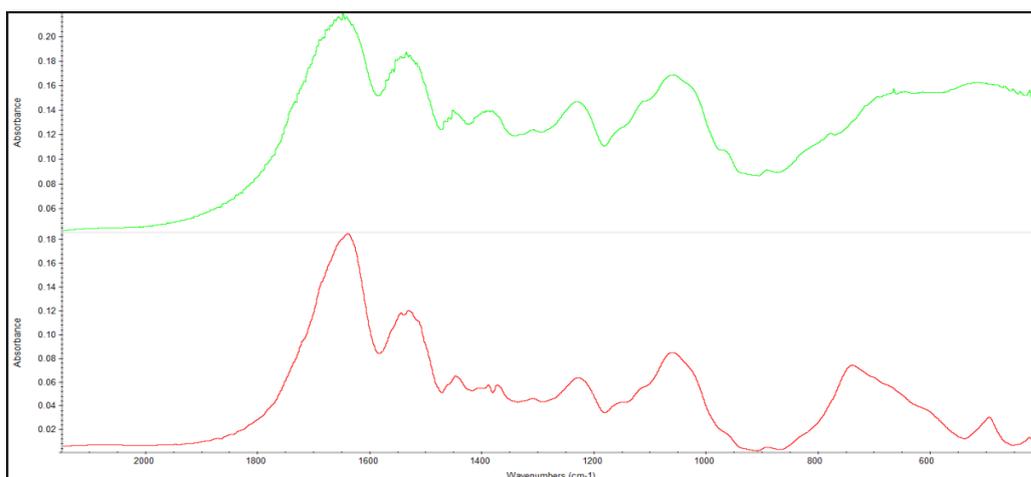


Figura 95. Espectros ampliados de FTIR da *R. Ruber in natura* e depois da interação com o ferro, intervalo entre os comprimentos de onda 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

Verifica-se a partir dos resultados de infravermelho, que a *R. ruber* apresenta grupos carboxílicos e fosfato, o que explicaria os resultados obtidos no estudo eletroforético. Segundo Rijnaarts *et al* (1995), o PIE ácido ($<2,8$) de uma bactéria é devido à presença dos grupos funcionais mencionados.

Segundo os resultados obtidos, a faixa de pH na qual se obteve uma maior diferença na magnitude das curvas eletroforéticas foi entre 3,5 e 5,0, e segundo Volesky, (2005) este efeito pode estar relacionado à desprotonação dos grupos carboxílicos, o que demonstra uma possível ligação direta destes grupos com as curvas de potencial zeta.