



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**REMOÇÃO DO ÍON Cd^{2+} POR PROCESSO DE BIOSSORÇÃO EM LEITO
FIXO USANDO LEVEDURA IMOBILIZADA EM QUITOSANA**

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
OUTUBRO DE 2012**

**REMOÇÃO DO ÍON Cd²⁺ POR PROCESSO DE BIOSSORÇÃO EM LEITO
FIXO USANDO LEVEDURA IMOBILIZADA EM QUITOSANA**

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos da
Universidade Federal de
Campina Grande para
obtenção do grau de Doutor em
Engenharia de Processos.

Orientadores: Prof^a Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (UNIT)

Prof^a Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira (UAEQ/UFCG)

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
OUTUBRO DE 2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFG

C235r

Camuto, Morgana Fabíola Cunha Silva.

Remoção do íon Cd^{2+} por processo de bioadsorção em leito fixo usando levedura imobilizada em quitosana / Morgana Fabíola Cunha Silva Camuto. – Campina Grande, 2012.

97 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2012.

"Orientação: Profa. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Profa. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".

Referências.

1. Cádmio. 2. Bioadsorção. 3. Leito Fixo. I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. II. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. III. Título.

CDU 546.48(043)

**REMOÇÃO DO ÍON Cd²⁺ POR PROCESSO DE BIOSSORÇÃO EM LEITO
FIXO USANDO LEVEDURA IMOBILIZADA EM QUITOSANA**

MORGANA FÁBIOLA CUNHA SILVA CANUTO

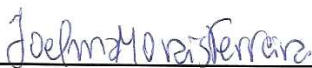
BANCA EXAMINADORA:




Profª Dra Odelsia Leonor Sanchez de Alsina
(Orientadora/UNIT)




Profª Dra Líbia de Sousa Conrado Oliveira
(Orientadora/UFCG)



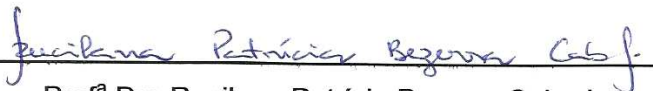
Dra Joelma Morais Ferreira
(Examinadora externa/UFPE)



Profª Dra Josilene de Assis Cavalcante
(Examinadora externa/UFCG)



Profª Dra Lígia Maria Ribeiro Lima
(Examinadora externa/UEPB)



Profª Dra Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
(Examinadora externa/UFCG)

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
OUTUBRO DE 2012**

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos avós Cícera e Severino que partindo para o encontro do Pai, deixaram-me belos exemplos de vida.

A toda minha família, que no período de desenvolvimento deste trabalho ajudou-me com paciência, amor e compreensão, demonstrando que a superação nos momentos difíceis vale a pena, por estarmos ao lado de quem realmente se importa com nosso sucesso.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

“Confia os teus cuidados ao Senhor, e ele te susterá; jamais permitirá que o justo seja abalado” (Sl 55,22).

A Deus que sempre esteve e está comigo em todas as horas da minha vida, dando-me forças para superar os momentos difíceis.

Aos meus pais Francisco e Adelma, que contribuíram e estiveram ao meu lado a cada etapa da minha vida. Em especial a minha amada mãe.

Ao meu esposo, Kleber que com amor, incentivo e paciência, soube me compreender e me apoiar durante esta etapa de minha vida.

Aos meus amados filhos, Kelly e Matheus, razão da minha vida, pelo enorme carinho e amor.

Aos meus queridos irmãos, Tarciana e Danilo, que são pontos de apoio e sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus amados sobrinhos Gustavo e Giulia pela alegria que vocês transmitem.

As Professoras Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina e Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira pela ajuda, compreensão, orientação, oportunidade e pelos ensinamentos para realização da pesquisa.

As Professoras Dra. Josilene de Assis Cavalcante, Dra. Joelma Morais Ferreira, Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima e Dra. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral pela participação na banca de defesa de tese e pelas valiosas sugestões.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, por ter concedido o tempo necessário para findar este trabalho.

Ao Professor Dr. Eudésio Vilar por permitir a realização das análises no laboratório de Engenharia Eletroquímica.

A minha amiga, Shirley Araújo, pelo apoio, ajuda inestimável e pelas palavras que me confortaram nos momentos difíceis no decorrer da pesquisa.

A Renan aluno PIVIC pela ajuda prestada na realização desse trabalho e pela dedicação demonstrada.

A Drielly que ajudou no início da pesquisa para a realização deste trabalho.

A Enivaldo pela ajuda inestimável na modelagem matemática realizada neste trabalho.

Aos colegas Flávia, Alekssandra, Vitória e Ezenildo do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos pela agradável convivência.

Aos funcionários Sr. Lopes do Laboratório de Transferência de Massa em meios Porosos e Sistemas Particulados e Sr. Jardes do Laboratório de Engenharia Bioquímica pela ajuda prestada no decorrer da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela concessão de bolsa.

Enfim, a todos aqueles que, de alguma forma, torceram por mim, dedicando e ajudando a auxiliar este trabalho, o meu reconhecimento e a minha gratidão.

Tenha sempre bons pensamentos, porque os seus pensamentos se transformam em suas palavras.

Tenha boas palavras, porque suas palavras se transformam em suas ações.

Tenham boas ações, porque as suas ações se transformam em seus hábitos.

Tenha bons hábitos, porque seus hábitos se transformam em seus valores.

Tenha bons valores, porque os seus valores se transformam no seu próprio destino.

Gandhi

RESUMO

A degradação dos ambientes aquáticos por íons metálicos está relacionada ao aumento desenfreado do setor industrial. A biossorção é um processo eficiente e de baixo custo para o tratamento dos efluentes contaminados por íons metálicos lançados no meio ambiente por parte das indústrias. Uma alternativa para a remoção destes íons presentes em efluentes líquidos é o processo de biossorção em colunas de leito fixo utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana. Experimentos da cinética de biossorção foram realizados em tanque agitado utilizando os bioadsorventes, esferas de quitosana, levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizada em quitosana para remoção do íon Cd^{2+} , enquanto que os experimentos do equilíbrio de biossorção e em coluna de leito fixo, realizados com a levedura imobilizada. Os modelos pseudo-segunda ordem e o de Michaelis-Menten apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, enquanto para o estudo do equilíbrio o modelo de Langmuir foi o que melhor representou a isoterma de adsorção. As curvas de ruptura obtidas para concentrações do íon Cd^{2+} de até 20 mg.L^{-1} demonstraram que o leito estava longe de atingir a saturação, porém ao ampliar a faixa de concentração $40 - 90 \text{ mg.L}^{-1}$, o leito ficou mais próximo da saturação, sendo verificado a viabilidade de se utilizar este bioadsorvente para o tratamento de efluentes que contenham Cd^{2+} . A técnica de planejamento experimental foi utilizada para avaliar os efeitos das variáveis concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito e vazão de operação sobre a quantidade adsorvida e o percentual de remoção. O efeito da vazão de operação foi o fator mais significativo seguido da concentração para a variável resposta quantidade adsorvida, enquanto apenas a variável vazão de operação foi estatisticamente significativa sobre o percentual de remoção. Os modelos matemáticos, da Força Impulsora Linear e o de Thomas, descreveram satisfatoriamente o comportamento das curvas de ruptura.

Palavras-chave: cádmio, biossorção, leito fixo

ABSTRACT

The degradation of aquatic ecosystems caused by metallic ions is related to the unbridled increase in industrial sector. Biosorption is an efficient and low cost alternative for the treatment of effluents contaminated by metallic ions, which are thrown by industries into the environment. An alternative in order to remove these ions into the liquid effluents is a process of biosorption in fixed bed columns using *Saccharomyces cerevisiae* yeast immobilized with Chitosan. Biosorption's kinetics experiments were conducted in agitated tanks using bioadsorbents, chitosan's spheres, free *Saccharomyces cerevisiae* yeast and immobilized with chitosan to remove Cd^{2+} ion, whereas the equilibrium experiments of biosorption and in a fixed bed column, were conducted with immobilized yeast. Both pseudo-second order and Michaelis Menten models prevented a good adjustment to the experimental data, whereas to the equilibrium study, Langmuir's model was the one which better represented the adsorption's isotherm. The rupture curves got by Cd^{2+} ion concentration of up to 20 mg.L^{-1} show that the bed was far from reaching saturation. Nevertheless, by extending the concentrations of $40 - 90 \text{ mg.L}^{-1}$, the bed got closer to saturation and being checked the viability of using this bioadsorbent to treating effluents which contains Cd^{2+} . The experimental planning technique was used to evaluate the effects of concentration variables from the synthetic aqueous solution of Cd^{2+} in the entry of the bed and flow of operation over a quantity adsorbed and the removal percentage. The flow operation effect was the most significant factor being followed by the concentration for the response variable amount absorbed, whereas only the flow variable from operation was statistically significant about removal percentage. Mathematical models of Linear Driving Force and Thomas' satisfactorily described the breakthrough curves behavior.

Keywords: cadmium, biosorption, fixed bed

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo Geral.....	4
1.2 Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO II	5
2 REVISÃO LITERÁRIA.....	5
2.1 Impactos Ambientais Causados por Metais Pesados.....	5
2.1.1 <i>Cádmio</i>	6
2.2 Processo de Adsorção.....	8
2.3 Equilíbrio de Adsorção.....	10
2.3.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	11
2.3.2 <i>Isoterma de Freundlinch</i>	12
2.4 Cinética de Adsorção.....	13
2.4.1 <i>Modelo Pseudo-primeira Ordem</i>	14
2.4.2 <i>Modelo Pseudo-segunda Ordem</i>	15
2.4.3 <i>Modelo Michaelis-Menten</i>	16
2.5 Adsorção em Leito Fixo.....	16
2.6 Modelagem Matemática em Coluna de Leito Fixo.....	19
2.6.1 <i>Modelo da Força Impulsora Linear</i>	20
2.6.2 <i>Modelo de Thomas</i>	22
2.7 Biossorção.....	24
2.8 Bioadsorvente.....	25
2.8.1 <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	27
2.8.2 <i>Quitosana</i>	29
2.9 Imobilização de Leveduras.....	32
2.10 Biossorção de Íons Metálicos: Sistema Dinâmico e Batelada.....	34
2.11 Planejamento Experimental.....	39
CAPÍTULO III	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Materiais.....	42
3.1.1 <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	42
3.1.2 <i>Quitosana</i>	43
3.1.3 <i>Levedura Imobilizada em Quitosana</i>	43
3.1.4 <i>Soluções Aquosas Sintéticas</i>	44
3.1.5 <i>Coluna de Leito Fixo</i>	44
3.2 Metodologia Experimental.....	45
3.2.1 <i>Inativação da Levedura</i>	45
3.2.2 <i>Imobilização da Levedura</i>	46
3.2.3 <i>Produção de Esferas de Quitosana</i>	47
3.2.4 <i>Caracterização do Bioadsorvente</i>	47
3.2.4.1 <i>Densidade Aparente</i>	47
3.2.4.2 <i>Densidade Real</i>	48

3.2.4.3 Porosidade.....	48
3.2.4.4 Umidade em Base Úmida.....	49
3.2.5 Estudo Cinético de Biossorção em Tanque Agitado.....	49
3.2.6 Estudo do Equilíbrio de Biossorção em Tanque Agitado.....	50
3.2.7 Ensaios Preliminares de Biossorção em Leito Fixo.....	51
3.2.8 Planejamento Experimental.....	52
3.2.9 Ensaios de Biossorção em Leito Fixo Mediante Planejamento Experimental	53
3.2.9.1 Determinação da Quantidade Adsorvida e Percentagem de Remoção na Coluna de Leito Fixo.....	53
3.2.10 Otimização do Processo.....	54
3.2.11 Modelagem Matemática.....	55
CAPÍTULO IV.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Obtenção das Curvas Cinéticas.....	56
4.2 Modelagem Cinética.....	58
4.3 Obtenção da Isotherma de Biossorção.....	61
4.4 Caracterização do Leito de Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> Imobilizada.....	63
4.5 Ensaios Preliminares em Coluna de Leito Fixo.....	63
4.6 Obtenção das Curvas de Ruptura.....	70
4.7 Otimização do Processo.....	72
4.7.1 Análise Estatística.....	73
4.8 Modelagem Matemática.....	78
4.8.1 Modelo da Força Impulsora Linear.....	78
4.8.2 Modelo de Thomas.....	81
CAPÍTULO V.....	85
5 CONCLUSÃO.....	85
CAPÍTULO VI.....	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
CAPÍTULO VII.....	88
7 REFERÊNCIAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dinâmica de adsorção em leito fixo	19
Figura 2 - Estrutura química da quitosana	29
Figura 3 - Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> no estado inativo	42
Figura 4 - Quitosana na forma de pó	43
Figura 5 - Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada em quitosana	43
Figura 6 – Esquema do sistema experimental de leito fixo	44
Figura 7- Fluxograma da metodologia dos experimentos realizados	45
Figura 8 - Esquema do sistema de imobilização da levedura	47
Figura 9 - Cinética de biossorção do íon cádmio: (a) esferas de quitosana; (b) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> livre e (c) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada em quitosana	57
Figura 10 - Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio: (a) esferas de quitosana; (b) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> livre; (c) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada em quitosana, utilizando o modelo de Michaelis-Menten	58
Figura 11 - Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio: (a) esferas de quitosana; (b) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> livre e (c) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada em quitosana, utilizando o Modelo pseudo-segunda	60
Figura 12 - Isoterma de adsorção do íon Cd^{2+} utilizando a levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada em quitosana para as seguintes condições: $t = 30\text{ }^{\circ}C$ e $pH = 5,5$	62
Figura 13 - Curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $pH = 5,5$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5\text{ cm}^3.s^{-1}$ e (b) $Q = 4,5\text{ cm}^3.s^{-1}$	64
Figura 14 - Curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $pH = 5,5$, $C_0 = 7,5\text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm	66
Figura 15 - Curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $pH = 5,5$, $C_0 = 5\text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 2,5\text{ cm}^3.s^{-1}$	67
Figura 16 - Curva de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $pH = 5,5$, $C_0 = 4\text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 24 cm	68

Figura 17- Comportamento do pH ajustado da água destilada em coluna de leito fixo empacotada com a levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada em quitosana	69
Figura 18 - Curva de ruptura nas seguintes condições: $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm, pH = 5,5 e temperatura ambiente, (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	70
Figura 19 - Curva de ruptura nas seguintes condições: $C_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm, pH = 5,5 e temperatura ambiente, (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	71
Figura 20 - Curva de ruptura para as três repetições no ponto central nas seguintes condições: $C_0 = 65 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm, pH = 5,5, temperatura ambiente e $Q = 3 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	72
Figura 21 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íon metálico	74
Figura 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o percentual de remoção	75
Figura 23 - Superfície de resposta para a variável quantidade de adsorção em função de Q e C_0	76
Figura 24 - Diagrama de Pareto para quantidade adsorvida, com o efeito da curvatura	77
Figura 25 - Diagrama de Pareto para o percentual de remoção, com o efeito da curvatura	77
Figura 26 – Curvas ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	78
Figura 27 – Curvas ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	78
Figura 28 – Curvas ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 65 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm e $Q = 3,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central	79
Figura 29 – Curvas ajustadas pelo modelo de Thomas para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	81
Figura 30 – Curvas ajustadas pelo modelo de Thomas para $C_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	82
Figura 31 – Curvas ajustadas pelo modelo de Thomas para $C_0 = 65 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm e $Q = 3,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos permissíveis para o lançamento de efluentes industriais contendo íons metálicos pesados	6
Tabela 2 - Propriedades atômicas do íon cádmio	7
Tabela 3 - Modelo de Klinkenberg	22
Tabela 4 - Modelo de Thomas	23
Tabela 5 - Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para a biossorção do íon cádmio em leito fixo	52
Tabela 6 - Matriz do planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central para a biossorção do íon cádmio em leito fixo	53
Tabela 7 - Valores dos parâmetros da cinética de biossorção obtidos pelo modelo de Michaelis-Menten	59
Tabela 8 - Valores dos parâmetros da cinética de biossorção obtidos pelo modelo pseudo-segunda ordem	61
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para o íon cádmio	62
Tabela 10 - Parâmetros físicos da <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizada	63
Tabela 11 - Valores obtidos das curvas de ruptura a diferentes concentrações e vazão de operação $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	65
Tabela 12 - Matriz do planejamento experimental e as variáveis respostas para os ensaios de biossorção em leito fixo	73
Tabela 13 - Análise da variância (ANOVA)	74
Tabela 14 – Parâmetros de ajuste do modelo da Força Impulsora Linear .	80
Tabela 15 – Valores do coeficiente de transferência de massa obtidos pelo Modelo de Thomas	84

SIMBOLOGIA

A_{sc}	integral sobre a curva de ruptura (min)
A_{st}	área da seção transversal da coluna (cm^2)
b	constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
C	concentração na fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C^*	concentração em equilíbrio com a quantidade média \bar{q} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_0	concentração x da solução aquosa sintética na entrada do leito ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_i	concentração inicial de íons metálicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_t	concentração de íons metálicos no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
D_e	difusividade efetiva ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
K	constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
k	coeficiente global de transferência de massa em (s^{-1})
K	constante de equilíbrio de adsorção para uma isoterma de adsorção linear.
k_1	constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	constante de velocidade da adsorção pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k_c	coeficiente de transferência de massa externo ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
m	massa do bioadsorvente (g)
$m_{\text{bioadsorvente}}$	massa de levedura imobilizada em quitosana (g)
m_i	massa inicial da levedura imobilizada em quitosana (g)
m_f	massa final da levedura imobilizada em quitosana (g)
n	constante de Freundlich que indica a intensidade de adsorção
q	quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Q	vazão volumétrica ($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$)
q^*	quantidade de adsorbato em equilíbrio com a concentração de soluto C , no volume de fluido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_0	quantidade adsorvida de metal na coluna de leito fixo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_e	quantidade adsorvida do adsorbato pela quantidade de massa adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_e/k	taxa inicial de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

q_s	capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1})
q_t	quantidade adsorvida do adsorbato pela quantidade de massa adsorvida no tempo t (mg.g^{-1})
Re	número de Reynolds (adimensional)
R_p	raio da partícula adsorvente (m)
Sci	número de Schmidt (adimensional)
Sh	número de Sherwood (adimensional)
t	tempo de operação (min)
$U_{(BU)}$	umidade em base úmida
V	volume da solução aquosa sintética de íons metálicos (L)
$V_{\text{deslocado}}$	volume deslocado pela levedura imobilizada em quitosana (cm^3)
V_{total}	volume ocupado pela levedura imobilizada em quitosana (cm^3)
Z	altura do leito (cm)

Letras gregas

β	fator de separação (adimensional)
ε	porosidade do leito (adimensional)
ρ_{ap}	densidade aparente (g.cm^{-3})
ρ_{real}	densidade real (g.cm^{-3})
τ	coordenada de tempo (adimensional)
u	velocidade superficial do fluido (cm.s^{-1})
ξ	coordenada distância (adimensional)

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os avanços das questões ambientais nas últimas décadas, face aos intensos processos de degradação generalizada do ambiente e dos recursos naturais no âmbito industrial, têm propiciado uma grande preocupação no que diz respeito ao descarte de resíduos tóxicos.

Dentre os resíduos gerados nas indústrias, os metais pesados merecem toda a atenção, pois quando lançados na água como resíduos industriais podem ser absorvidos pelas células animais e vegetais. Grandes proporções de metais pesados têm sido liberadas no ambiente juntamente com os resíduos industriais e efluentes contaminados pelas atividades industriais (LEZCANO et al., 2011; MUHAMAD et al., 2010; PÉREZ MARÍN et al., 2009). Indústrias de bateria automotiva e petroquímica liberam de seus processos rejeitos contendo íons metálicos pesados, tais como chumbo e cádmio.

Os metais pesados lançados no meio ambiente causam maiores impactos ambientais do que a poluição causada por pesticidas, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, pelo fato de não serem degradados (BARROS JUNIOR, 2001). O cádmio juntamente com o chumbo são os elementos que têm concentrado maior atenção entre os pesquisadores devido à toxidez e a penetração nos ecossistemas, como resultado do desenvolvimento tecnológico.

Os íons metálicos pesados podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, chumbo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, provocar ulcerações na pele, formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (DEL RIO, 2004).

A biossorção é um processo adsorptivo que utiliza biomassas microbianas ou não para adsorver contaminantes industriais como, por exemplo, metais pesados, sendo assim um processo importante no tratamento de efluentes líquidos, no qual a

biomassa é o adsorvente. Na indústria de bebidas, tais como cervejarias e destilarias o microrganismo agente da fermentação pode ser reutilizado como adsorvente tornando-o atrativo sob o ponto de vista técnico, econômico e ambiental. A aplicação da biomassa microbiana como bioadsorvente, para a remoção de metais pesados de águas contaminadas, apresenta-se como uma área de interesse no campo da biotecnologia (HASAN e SRIVASTAVA, 2009; CANUTO, 2007; FERREIRA, 2006).

O processo de biossorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução (PINO, 2005).

Para a aplicação industrial da biossorção é necessário o conhecimento das condições químicas e físicas do meio aquoso e do material biossorvente, além da compreensão dos dados de equilíbrio bem como dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica do processo (BARROS et al., 2001). O projeto de equipamentos de processos de separação, tais como colunas de adsorção é realizado geralmente mediante o emprego de modelos matemáticos. O desenvolvimento de modelos matemáticos e a simulação computacional do processo de biossorção de metais pesados apresentam-se como uma importante ferramenta, pois, permite a transferência de tecnologia da escala laboratorial para industrial. Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais, quando adequados, auxiliam na identificação dos fenômenos (mecanismos) envolvidos no processo, na análise e interpretação dos dados de equilíbrio e dos testes dinâmicos experimentais em um sistema multivariável, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos (VOLESKY, 2001; COSSICH, 2000).

O estudo da utilização de biomassa microbiana residual, produzida industrialmente, pode ser uma via econômica de material adsorvente de metal. Como produto residual de fermentações industriais, a *Saccharomyces cerevisiae* pode ser obtida em grandes quantidades e a baixo custo, suprimindo uma fonte viável para aplicação em larga escala nos processos de adsorção.

Estudos já realizados demonstraram que as biomassas vivas ou mortas de *Saccharomyces cerevisiae* diferem em relação à capacidade de acumular íons e existe uma maior eficiência no uso dessa biomassa inativa (morta) na remoção de íons metálicos pesados (FERREIRA et al., 2005; DEL RIO, 2004).

No geral os processos de remoção de metais pesados por biomassas ou outros tipos de adsorventes (zeólitas) são realizados tanto em tanques agitados (ARAÚJO et al., 2006; YAN e VIRARAGHAVAN, 2003; COSSICH, 2000), leito fixo (SILVA et al., 2010; QAISER et al., 2009) e leito fluidizado (SILVA e HOMEM, 2000).

Pesquisas envolvendo o mecanismo de bioissorção têm sido realizadas no Laboratório de Transferência de Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande, a exemplo de Lima (2010b), que estudou a dinâmica da adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos em leito fixo utilizando como biomassa o bagaço de cana-de-açúcar. Ferreira (2006) estudou a remoção de íons metálicos pesados (Cd^{2+} e Pb^{2+}) por meio da *Saccharomyces cerevisiae* em condições estáticas, enquanto Canuto (2007) complementou os estudos dessa autora, realizando a cinética de bioissorção do íon Cd^{2+} em tanque agitado. Algumas biomassas não microbianas foram estudadas por Santos (2005), como sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para verificar o desempenho dessas biomassas no tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção do petróleo; enquanto Silva et al. (2006) realizaram o estudo de adsorção de hidrocarbonetos em mesocarpo do coco.

Ferreira (2006) com o interesse de verificar o funcionamento da coluna em leito fixo utilizando levedura imobilizada com alginato de sódio, uma vez que não foi possível o estudo com a mesma livre, devido a sua aderência nas paredes da coluna ao entrar em contato com a solução aquosa, realizou um teste utilizando uma solução aquosa sintética contendo íons metálicos de Pb^{2+} e após a realização do mesmo, foi verificado que a coluna de leito fixo operou em boas condições, apesar do decréscimo referente à quantidade adsorvida por unidade de massa do bioadsorvente, quando se utilizou a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada, fato esse que pode ser atribuído a um provável baixo poder de adsorção do gel de alginato de sódio utilizado no processo para a imobilização desta biomassa.

Diante disso, o presente trabalho tem como proposta verificar a imobilização da *Saccharomyces cerevisiae* utilizando como suporte de imobilização a quitosana, que é um biopolímero que além de atuar como suporte na imobilização, vem sendo usado como bioadsorvente, obtendo-se dessa forma um bioadsorvente novo, pois, conforme verificado na literatura há trabalhos que utilizam apenas a levedura ou apenas quitosana, para remoção de íons metálicos em processos de adsorção.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é estudar a biossorção do íon Cd^{2+} em coluna de leito fixo, usando como bioadsorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana.

1.2 Objetivos Específicos

- Imobilizar a *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo em quitosana, para verificar o efeito destes componentes como bioadsorvente, sob o ponto de vista da capacidade adsorptiva.
- Realizar ensaios da cinética de biossorção em tanque agitado do íon cádmio pelas esferas de quitosana, e levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo nas formas livre e imobilizada em quitosana, com a finalidade de comparar a capacidade de adsorção desses bioadsorventes.
- Fazer o levantamento da isoterma de biossorção do íon cádmio na temperatura de 30 °C, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana.
- Realizar ensaios de biossorção em leito fixo para obtenção das curvas de ruptura para diferentes concentrações de solução aquosa sintética de Cd^{2+} e vazões de operação.
- Verificar os efeitos das variáveis de entrada: concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito e vazão de operação, em relação à quantidade de Cd^{2+} adsorvido pela *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana e o percentual de remoção.
- Propor um modelo matemático que simule o processo em estudo (leito fixo).

CAPÍTULO II

2 REVISÃO LITERÁRIA

2.1 Impactos Ambientais Causados por Metais Pesados

Grandes concentrações de metais pesados têm sido liberadas no ambiente, juntamente com resíduos industriais e efluentes contaminados pelas atividades industriais causando sérios impactos ambientais. Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem não-degradáveis, de maneira que podem se acumular nos componentes do ecossistema onde manifestam sua toxicidade.

Direta ou indiretamente, a indústria é particularmente responsável por problemas ambientais do planeta como o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio, a esterilização dos solos e a poluição do ar e das reservas de água. Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das atividades industriais no planeta. É por isso que a imposição de estritas regulamentações ambientais aumenta as demandas por novas tecnologias na remoção de metais pesados (PINO, 2005).

De acordo com Silva et al. (2010), as principais fontes de poluição por metais pesados são os efluentes industriais, dentre os quais estão os de indústria de curtimento de peles, indústria petroquímica e indústria de baterias, que liberam dos seus processos industriais metais pesados como: cromo, cádmio e chumbo, constituindo um grande perigo e havendo a necessidade de um rigoroso e intenso controle nesses efluentes. Quando a poluição por metais pesados atinge as águas, todo o ecossistema daquele local será contaminado, pois, por meio da água, os metais pesados poderão ser absorvidos pelas plantas, algas e microalgas que são as bases de quase todas as cadeias alimentares, podendo, inclusive, chegar ao homem.

Os metais pesados podem ser enquadrados em uma classe de metais que possuem característica bioacumulativa, ou seja, são resíduos que se acumulam nos tecidos vivos ao longo da teia alimentar, já que os seres vivos não são capazes de excretá-los de forma eficaz (SILVA et al., 2010). Dentre as patologias mais diagnosticadas, estão: enxaqueca, náuseas, diarreias, vômitos, câncer, depressão, letargia, perturbação neurológica, danos ao fígado e aos rins (AMUDA et al., 2007).

Alguns metais pesados, como cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio, e zinco são essenciais à vida e atuam como micro-nutrientes, em quantidades muito pequenas na ordem de microgramas (μg). Porém, outros como: mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função aparente nos seres vivos e seu acúmulo pode provocar graves doenças.

A consolidação de uma legislação de regulamentação e controle para os despejos líquidos obrigou muitas indústrias a implantar em seus projetos sistemas de tratamento de efluentes. Na Tabela 1, estão listados os limites máximos permissíveis para o lançamento de efluentes industriais contendo metais pesados, segundo, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de Maio de 2011.

Tabela 1 - Limites máximos permissíveis para o lançamento de efluentes industriais contendo íons metálicos pesados.

Metal	Valor Máximo (mg.L^{-1})
Cádmio total (Cd)	0,2
Cobre dissolvido (Cu)	1,0
Chumbo total (Pb)	0,5
Cromo hexavalente (Cr^{6+})	0,1
Cromo trivalente (Cr^{3+})	1,0
Mercúrio total (Hg)	0,01
Níquel total (Ni)	2,0
Zinco total (Zn)	5,0

Fonte: Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011.

2.1.1 Cádmio

O cádmio é um elemento químico de símbolo Cd, cujo número atômico é 48 (48 prótons e 48 elétrons). Apresenta temperatura de fusão $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ebulição $767\text{ }^{\circ}\text{C}$ e emite vapores a temperaturas brandas de aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Situado na classificação periódica dos elementos no grupo 12, grupo dos elementos de transição, o cádmio, assim como o zinco e o mercúrio, apresenta subnível “d” completo, diferindo dos demais elementos de transição. Este metal apresenta características peculiares tais como, estado de oxidação 2^+ (Cd^{2+}) e um

pequeno raio iônico (0,95 Å), e estes dois fatores favorecem ligações com enzimas nos sistemas biológicos (SANCHES, 2008). Na Tabela 2 encontram-se as propriedades atômicas do íon cádmio.

Tabela 2 - Propriedades atômicas do íon cádmio.

Propriedades atômicas	Valores mencionados
Massa atômica	112,4 u
Raio médio	155 pm
Raio atômico calculado	161 pm
Raio de van der Waals	158 pm
Raio covalente	148 pm
Configuração eletrônica	4 d ¹⁰ s ²
Estado de oxidação	2
Estrutura cristalina	Hexagonal

Fonte: www.wikipédia.com.pt.

O cádmio é um metal cinza esbranquiçado, de consistência mole e de fusão mais baixa que o zinco. Seu principal uso está no revestimento do ferro, no qual se deposita formando uma camada lisa na superfície da peça recoberta para proteger a superfície da ocorrência de falhas ou ranhuras (ARAÚJO, 2004). Este metal é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano. Dentre os metais pesados, é um dos mais facilmente removidos do ambiente pelos seres vivos, por sorção, penetrando, conseqüentemente, em todos os elos das cadeias alimentares.

A emissão do íon cádmio para o ambiente é mediante a incineração de plásticos e outros materiais que os utilizem como pigmento ou estabilizante, sendo os plásticos as principais fontes (67-77%) e as pilhas e baterias contribuindo com 45% para a contaminação deste íon metálico nos lixos. Cada bateria contém cerca de 5 gramas de cádmio, sendo a maior parte volatilizada e emitida para o ambiente quando as baterias gastas são incineradas como um componente do lixo. Também ocorre emissão para a atmosfera quando o aço laminado com cádmio é reciclado (SILVA, 2005).

No meio ambiente parte do íon cádmio encontrado é liberado de forma natural nos rios pela decomposição das rochas e no ar por meio de incêndios florestais ou

atividades vulcânicas. O restante, proveniente da atividade humana, corresponde a cerca de 25.000 toneladas por ano.

O íon cádmio possui habilidade de se fixar intracelularmente por meio de ligações com proteínas de baixa massa molar, sendo que a sua acumulação no corpo humano ocorre principalmente no fígado e nos rins, acarretando sérios problemas de intoxicação (WANG et al., 1999).

Os teores máximos permitidos para o íon cádmio presente em diferentes tipos de águas foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) resolução nº 357 de 17 de Março de 2005, com algumas modificações especificadas pela resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, em que para águas classificadas como água doce, utilizadas para abastecimento doméstico, irrigação de hortaliças, de pastagens e agricultura respectivamente, sejam respeitados os valores entre 0,001 a 0,01 mg Cd.L⁻¹.

2.2 Processo de Adsorção

Ruthven (1984) definiu a adsorção como o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida (adsorbatos), para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de materiais adsorventes (zeólita sintética) conduziram ao desenvolvimento da adsorção como processo de separação. O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996).

Os estudos dos fundamentos da adsorção dividem-se em duas categorias, que são o estudo do equilíbrio, que revela o rendimento ou a capacidade máxima de adsorção de metais sobre a superfície da célula, e o estudo da cinética ou dinâmica do processo que informa o tempo que se leva para adsorver uma determinada quantidade de moléculas na célula. Por intermédio destes estudos básicos, pelas coletas dos dados experimentais, podem-se determinar parâmetros inerentes ao

processo, utilizando-se de modelos matemáticos que descrevem o equilíbrio e a cinética de adsorção (CONRADO, 2003).

O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos e íons metálicos, sendo necessária a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente (MOREIRA et al., 2000).

O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996).

A grande vantagem que a adsorção possui é apresentar uma alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético, característica bastante importante nos dias atuais.

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas estão sendo adsorvidas, a adsorção pode ser caracterizada como física ou química.

A adsorção física ou fisissorção é resultado de forças de interação entre moléculas do adsorvente e do adsorbato maiores do que forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Este processo envolve forças de van der Waals e devido à magnitude destas forças é um processo reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes e o adsorbato ser reciclado com uma concentração superior a do efluente antes do tratamento.

Na adsorção química ou quimissorção ocorre ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorbato, isto é, há troca ou compartilhamento de elétrons entre eles. O adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. A adsorção química ocorre em uma única camada e é um processo praticamente irreversível devido à alteração da natureza química do adsorbato.

Para fisissorção o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor latente de condensação do elemento adsorvido, já na quimissorção o calor de adsorção é mais elevado, da ordem de grandeza de reações químicas entre sólidos e líquidos. Além das diferenças entre a magnitude do calor de adsorção para os dois casos, há outro aspecto relevante que está relacionado à velocidade de adsorção. A adsorção física por não ser ativada é muito rápida, praticamente instantânea, enquanto a química por ser ativada, pode demorar dias ou semanas para alcançar o equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

2.3 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é a relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração deste remanescente na solução, é descrito matematicamente por uma isoterma, que indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas, as quais permitem avaliar a capacidade de adsorção e a força com a qual os metais se ligam a determinado adsorvente, portanto, por meio das isotermas é possível representar a quantidade de soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (RUTHVEN, 1996). As isotermas de adsorção são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura.

A determinação do equilíbrio estabelecido fornece informações necessárias sobre a capacidade de adsorção do adsorvente, ou seja, a quantidade de adsorvente requerida para remover um determinado poluente.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de águas (FRANCISCHETTI, 2004).

O comportamento das isotermas de adsorção depende do adsorvente, do adsorbato ou das espécies adsorvidas, e das propriedades físicas da solução, como temperatura, pH, forças iônicas das demais espécies presentes na solução (GARTH, 1995).

Para avaliar a relação entre as quantidades adsorvida do adsorbato no sólido (q_e) e em relação à quantidade de adsorbato na solução (C_e), no equilíbrio, diversos modelos de isotermas têm sido usados para modelar os dados de equilíbrio. Vários modelos procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorbato na solução, sendo os mais comuns, o de Langmuir, o de Freundlich e o de BET (Brunauer – Emmet – Teller) (VOLESKY, 2003).

2.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir pode ser considerada como a mais eficaz para a representação de isotermas que ocorre uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente.

A primeira teoria quantitativa da adsorção foi apresentada por Langmuir em 1915 com as seguintes considerações:

- O sólido (adsorvente) apresenta número definido de sítios, ou seja, as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios definidos.
- Cada sítio do adsorvente só pode adsorver uma única molécula do fluido (adsorbato) – única camada.
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes, isto é, possuem o mesmo valor de entalpia de adsorção ΔH_{ads} .
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas com os sítios adjacentes (vizinhos).
- Quando o sistema fluido/sólido está em equilíbrio, a velocidade de adsorção e dessorção são iguais.

De acordo com as considerações realizadas por Langmuir foi deduzida a seguinte equação:

$$q = \frac{q_s b C}{1 + b C} \quad (1)$$

Em que:

q é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_s é a capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1});

b é a constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1});

C é a concentração na fase líquida (mg.L^{-1}).

A isoterma de Langmuir é caracterizada por um patamar que indica a adsorção em monocamada, inferida pelos sítios energeticamente idênticos. Quando a concentração $C \rightarrow 0$, então $1 + bC \rightarrow 1$, e neste caso a Equação 1 se torna uma isoterma linear $q = q_s b C$, obedecendo a lei de Henry para soluções diluídas. Por

outro lado, quando a concentração C é elevada, $1 + bC \rightarrow bC$, a equação de Langmuir se torna $q = q_s$.

2.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração. É o modelo mais usado para adsorção de um único componente.

$$q = KC^{1/n} \quad (2)$$

A Equação 2 pode ser utilizada na forma linear, aplicando logaritmo a ambos os lados da equação, temos:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (3)$$

As constantes características da equação de Freundlich K e n , indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (NG et al., 2002). Os valores de K e n podem ser encontrados plotando-se um gráfico de $\log q$ em função de $\log C$. Sendo os mesmos obtidos por uma relação linear, ou seja, a constante K o coeficiente linear da reta e $1/n$ o coeficiente angular.

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (RUPP, 1996).

2.4 Cinética de Adsorção

Segundo Ruthven (1984) a cinética de adsorção consiste em acompanhar com o tempo a transferência de massa da fase fluida para o interior do sólido adsorvente.

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna.

A cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorbato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorbato, no caso dos íons metálicos (raio iônico, número de coordenação), concentração do adsorbato na solução e interações existentes entre o adsorbato e o adsorvente (MONTANHER, 2009).

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois, neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do adsorbato no adsorvente e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a descontaminação de efluentes reais contaminados por metais pesados (PINO, 2005).

Diversos modelos cinéticos são usados para modelar os dados experimentais, com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa. Muitos modelos cinéticos, como de difusão em poros e de difusão heterogênea são aplicados para descrever o transporte de moléculas para o interior das partículas do adsorvente. Alternativamente, é possível analisar a cinética de adsorção com modelos empíricos, como por exemplo, o modelo pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Michaelis-Menten.

2.4.1 Modelo Pseudo-primeira Ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de adsorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Em que:

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

q_t é a quantidade adsorvida do adsorbato pela quantidade de massa adsorvida no tempo t (mg.g^{-1});

q_e é a quantidade adsorvida do adsorbato pela quantidade de massa adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Integrando a Equação 4 e aplicando a condição inicial $q_t = 0$ no $t = 0$, essa equação torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} t \quad (5)$$

A aplicabilidade da Equação 5 é verificada pela linearidade do gráfico $\log(q_e - q_t)$ em função do tempo, sugerindo uma possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 5 com os dados obtidos experimentalmente o termo q_e deve ser conhecido, porém em muitos casos não é, pois o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida no final do experimento é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção q_e , extrapolando os dados experimentais para t tendendo ao infinito ou utilizar o método de tentativa e erro.

Na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção (PINO et al., 2006).

2.4.2 Modelo Pseudo-segunda Ordem

O modelo pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de adsorção do adsorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (PINO et al., 2006).

O modelo pseudo-segunda ordem baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio pode ser expresso pela Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Em que:

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

q_t é a quantidade adsorvida do adsorbato pela quantidade de massa adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e é a quantidade adsorvida do adsorbato pela quantidade de massa adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Integrando a Equação 6 e aplicando a condição inicial $q_t = 0$ no $t = 0$, a Equação 6 torna-se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

A Equação 7 pode ser reorganizada da seguinte forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t em função de t fornece uma relação linear, na qual q_e e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo necessário saber nenhum outro parâmetro (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2003).

2.4.3 Modelo Michaelis-Menten

As curvas cinéticas experimentais podem ser modeladas por uma equação empírica representada a seguir:

$$q = \frac{q_e t}{k + t} \quad (9)$$

Em que:

q_e é o valor de concentração de equilíbrio do adsorbato por unidade de massa de adsorvente nas condições utilizadas (mg.g^{-1});

q_e/k corresponde à taxa inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Essa equação de cinética de adsorção pode ser analisada utilizando sua forma linearizada representada pela Equação 10:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_e} + \frac{k}{q_e} \frac{1}{t} \quad (10)$$

A partir do intercepto e da inclinação do gráfico de $(1/q)$ em função de $(1/t)$ da equação acima, é possível obter os parâmetros deste modelo (q_e e K), não necessitando de se conhecer nenhum parâmetro previamente.

2.5 Adsorção em Leito Fixo

Muitos dos estudos de adsorção, especialmente aqueles envolvendo biomassas, são conduzidos em sistema de batelada, no qual uma quantidade fixa do adsorvente é mantida em contato com um volume fixo da solução do adsorbato, sob

agitação mecânica, por um determinado tempo. Este sistema é apropriado para caracterizar e entender melhor o processo de adsorção; no entanto, tendo em vista uma aplicação prática, não é o mais viável em termos de custo e operação, pois, possui problemas tais como a dificuldade de separar a biomassa depois da adsorção e a perda de massa durante a separação devido ao pequeno tamanho das partículas. Um processo mais viável é a utilização de um sistema de coluna de leito fixo, em que o material adsorvente é empacotado em uma coluna e recebe o fluxo de efluente contendo os íons metálicos (BORBA et al., 2006).

Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleo vegetal e mineral e purificação de proteínas e águas contaminadas por compostos derivados do petróleo e metais pesados (LIMA, 2010b).

O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a fluidização (KLEINÜBING, 2006).

Em um leito fixo, utilizando fluxo ascendente, o fluido (adsorbato) geralmente entra pela parte inferior e flui pelo leito até a parte superior, por onde deixa o sistema. Em alguns sistemas, principalmente quando o adsorvente é mais frágil utiliza-se o fluxo descendente, pois o fluxo ascendente a altas velocidades poderá fluidizar as partículas, causar atrito destas com a parede do leito e arrastar o adsorvente.

Sistemas operacionais que empregam colunas de leito permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais, apropriadas para processos convencionais de recuperação de metais (VOLESKY, 1998).

Sendo dessa forma, o processo de adsorção em colunas de leito fixo o mais empregado entre os sistemas contínuos, pois apresenta como vantagens: a utilização de pequeno espaço físico, a simples operação, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na

concentração de metais na alimentação, além, da fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (VALDMAN et al., 2001).

A dinâmica de transferência de massa de adsorbatos da fase fluida para o adsorvente, usando sistema de colunas de leito fixo, pode ser obtida das curvas de ruptura (*breakthrough curves*). Estas curvas são obtidas fazendo-se passar o fluido que contém o adsorbato através da coluna empacotada com o adsorvente selecionado e monitorando-se a concentração de saída do adsorbato ao longo do tempo (MONTANHER, 2009). Mediante as curvas de ruptura é possível obter o perfil da concentração do adsorbato no efluente com o tempo ou com volume de líquido tratado.

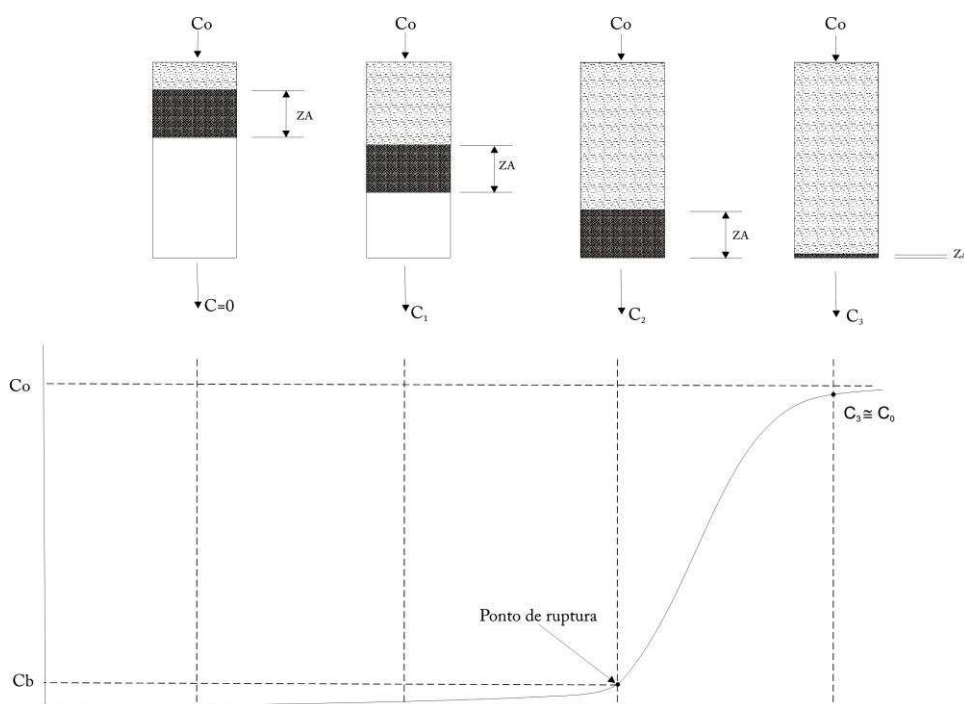
Na adsorção em colunas de leito fixo, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e também com a posição no interior do leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima a entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase sólida esteja livre do adsorbato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o adsorvente próximo à entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito (BORBA, 2006).

Os resultados experimentais obtidos com adsorção em coluna não podem ser usados sozinhos, pois, fatores como altura do leito, vazão de operação, concentração inicial do soluto, tamanho da partícula adsorvente, influenciam na capacidade de adsorção.

Na Figura 1 está ilustrado o esquema da zona de transferência de massa para um sistema de leito fixo. Nesta figura, observa-se que nas duas primeiras etapas o adsorbato de concentração C_0 , sairá do leito com concentração nula, tendo em vista que todo o adsorbato presente no efluente de entrada está sendo adsorvido. Na terceira etapa, a concentração do efluente do leito é indicada por C_b ou concentração de ruptura, também conhecido como ponto de ruptura. Este ponto representa o momento onde a zona de adsorção atinge a extremidade de saída da coluna. Geralmente o ponto de ruptura ocorre quando a concentração do efluente atinge 5% da concentração de entrada. A partir deste ponto, a concentração na saída aumenta rapidamente, até que a solução saia com concentração igual à concentração de entrada.

A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada de zona de transferência de massa. A zona de transferência de massa desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo. Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a distribuição de concentração ou zona de transferência de massa (ZA) é estabelecida conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Dinâmica de adsorção em leito fixo.



Fonte: SOUSA, 2007 adaptado por CANUTO 2011.

2.6 Modelagem Matemática em Coluna de Leito Fixo

Os modelos matemáticos são utilizados em projetos de coluna de adsorção em leito fixo, com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, sendo os mesmos podendo ser validados através apenas da obtenção de dados experimentais em escala de laboratório.

Segundo Ruthven (1984), as equações diferenciais de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de adsorção na fase fluida e na partícula de adsorvente, que representa a taxa de adsorção, fornecem o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo.

Geralmente os modelos matemáticos diferem entre si pela escolha da taxa de adsorção, pois no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única alteração é a negligência ou não da dispersão axial. Sendo que estes modelos podem ter solução analítica ou numérica, fato este dependente da complexidade dos mesmos.

Os modelos com solução analítica são utilizados para a representação do comportamento das curvas de ruptura. A limitação destes modelos é que eles descrevem apenas sistemas monocomponentes, e para a obtenção de soluções com equações diferenciais é necessário fazer simplificações na construção dos modelos tais como, negligenciarem a dispersão axial no leito (BORBA, 2006). Os modelos de Bohart e Adams, de força motriz linear e de Thomas são exemplos de modelos com solução analítica.

2.6.1 Modelo da Força Impulsora Linear

O modelo matemático no qual a taxa de adsorção é descrita utilizando um modelo de Força Impulsora Linear tem sido utilizado para representar a dinâmica de bioadsorção de metais em coluna de leito fixo utilizando diferentes bioadsorventes (BORBA, 2006). Esse modelo leva em conta as seguintes considerações: processo isotérmico e isobárico, porosidade do leito e propriedades físicas constantes, resistência a transferência de massa radial negligenciável, equilíbrio na interface sólido líquido.

O Modelo da Força Impulsora Linear é inicialmente definido por meio da Equação 11.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K(q^* - \bar{q}) = kK(C - C^*) \quad (11)$$

Em que:

q^* é a quantidade de adsorbato em equilíbrio com a concentração de soluto C , no volume de fluido;

C^* é a concentração em equilíbrio com a quantidade média \bar{q} ;

k é o coeficiente global de transferência de massa em (s^{-1}),

K é a constante de equilíbrio de adsorção para uma isoterma de adsorção linear.

A relação utilizada para o cálculo do fator Kk é definida pela Equação 12:

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_c} + \frac{R_p^2}{15D_e} \quad (12)$$

Em que:

k_c é o coeficiente de transferência de massa externo ($m.s^{-1}$);

D_e é a difusividade efetiva ($m^2.s^{-1}$);

R_p é o raio da partícula adsorvente (m).

O primeiro termo na Equação 12 é a resistência global de transferência de massa, o segundo e o terceiro termos são a transferência externa e interna, respectivamente.

O coeficiente de transporte externo de partículas em um leito fixo pode ser correlacionado por:

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6} Sci^{1/3} \quad (13)$$

Em que:

Sh é o número de Sherwood ($Sh = k_c D_p / D_i$);

Re é o número de Reynolds ($Re = D_p G / \mu$);

Sci é o número de Schmidt ($Sci = \mu / \rho D_i$).

O coeficiente de transferência de massa externo k_c pode ser estimado por Sh , mediante Equação 13.

As soluções analíticas geralmente fornecem maior percepção do comportamento do sistema e têm desempenhado uma função importante no desenvolvimento do entendimento da dinâmica de coluna de adsorção (RUTHVEN, 1984). As equações que representam o modelo de Klinkenberg, destacados em Ruthven (1984), são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelo de Klinkenberg.

Equações	Situação
$\frac{C}{C_0} = e^{-\xi} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\xi u}) du + e^{-(\tau+\xi)} I_0(2\sqrt{\tau\xi}) \quad (14)$	Solução completa
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau} - \frac{1}{8} \sqrt{\xi} - \frac{1}{8} \sqrt{\tau} \right) \quad (15)$	Solução aproximada com erro < 0,6% para $\xi > 2,0$
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau}) \quad (16)$	Forma assintótica para ξ grandes
$\xi = \left(\frac{kKZ}{v} \right) \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (17)$	
$\tau = k \left(t - \left(\frac{Z}{v} \right) \right) \quad (18)$	
$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-n^2} dn \quad (19)$	

Fonte: RUTHVEN, 1984.

2.6.2 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos modelos mais gerais e tem sido amplamente utilizado para representar o desempenho das colunas de adsorção. A solução analítica geral para os sistemas de transição simples que apresentam uma relação de equilíbrio não linear (isoterma de Langmuir), está ilustrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelo de Thomas.

Equações Dimensionais	Equações Adimensionais
$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (20)$	$\frac{\partial(C/C_0)}{\partial \xi} + \frac{\partial(\bar{q}/q_0)}{\partial T} = 0 \quad (21)$
$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k[C(q_s - q) - \beta q(C_o - C)] \quad (22)$	$\frac{\partial(\bar{q}/q_0)}{\partial T} = \left(\frac{C}{C_0} \right) \left(1 - \frac{\bar{q}}{q_s} \right) - \beta \left(\frac{\bar{q}}{q_0} \right) \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \quad (23)$
$\tau = (kC_o)(t - z/v) \quad (24)$	$\xi = \frac{kq_0z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (25)$
<p>Solução</p>	
	$\frac{C}{C_0} = \frac{J(\beta\xi, \tau)}{J(\beta\xi, \tau) + [1 - J(\xi, \beta\tau)] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \quad (26)$
	$J(\alpha, \beta) = 1 - \int_0^\alpha \exp(-\beta - \alpha) I_0(2\sqrt{\beta\xi}) d\xi \quad (27)$

Fonte: Ruthven, 1984.

De acordo com Ruthven (1984), os sistemas que apresentam isotermas de Langmuir, o fator de separação é dado pela Equação 28.

$$\beta = 1 - \frac{q_o}{q_s} \quad (28)$$

Para determinação dos parâmetros τ e ξ utilizados no modelo de Thomas apresentado na Tabela 4, faz-se necessário o valor do coeficiente efetivo de transferência de massa (k). Este coeficiente pode ser obtido por uma extensão da aproximação de Glueckauf (Equação 29), sendo bastante utilizada para sistemas de adsorção em colunas (MOON e LEE, 1984).

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (29)$$

A primeira parcela do segundo membro da Equação 29 corresponde à resistência no filme externo, sendo os segundo e terceiro membros correspondentes à difusão no macroporo e microporo, respectivamente.

Considerando a forma da isoterma de Langmuir linear para baixas concentrações, o valor de K pode ser obtido pela Equação 30.

$$\frac{dq^*}{dc} = K \quad (30)$$

Para a isoterma de Langmuir, temos a Equação 31:

$$\frac{dq^*}{dc} = \frac{bq_s}{(1+bc)^2} \quad (31)$$

2.7 Biossorção

De acordo com Liu et al. (2011) biossorção é um processo de purificação, através do qual metais pesados tóxicos são removidos de soluções aquosas por adsorção em biomassas de baixo custo, a exemplo de algas, fungos e turfa. Esse processo tem demonstrado ser um método eficiente e econômico na remoção de metais pesados presentes em águas residuais (BENGUELLA e BENAÏSSA, 2002).

Métodos alternativos de remoção de metal e recuperação têm sido desenvolvidos utilizando materiais biológicos. Certos tipos de biomassas microbianas podem reter quantidades relativamente altas de metais por meio da biossorção. As principais vantagens destes processos incluem baixos custos de operação, minimização do volume de químicos e/ou lamas a depositar e alta eficiência na desintoxicação de efluentes diluídos (TUNALI et al., 2005).

Há vários grupos químicos que poderiam atrair e reter metais na biomassa: grupos acetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato em ácidos nucleicos, grupos amino, amido, sulfidril e carboxil em proteínas, grupos hidroxil em polissacarídeos, e principalmente carboxil e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a sorção (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Segundo Volesky e Holan (1995), a bioadsorção de metais não é baseada em um único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. As variações na composição das paredes celulares das células microbianas podem resultar em variações consideráveis na capacidade.

A bioadsorção resulta de interações eletrostáticas e também da formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície celular, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal.

Segundo Kaiser et al. (2009) o processo de bioadsorção é uma grande alternativa para a remoção de metais pesados, pois quando comparada com os processos convencionais de tratamento, como precipitação com cal virgem ou com bissulfeto e troca iônica, apresenta as seguintes vantagens: a biomassa pode ser reutilizada; os metais podem ser removidos da solução independentemente do grau de toxidez; não produz compostos secundários tóxicos; pode ser altamente seletivo e o baixo custo do material bioadsorvente, já que podem ser empregados subprodutos de algum processo industrial (indústria de alimentos, indústria farmacêutica, subprodutos de processos de fermentação e resíduos agrícolas).

Pino (2005) descreveu que o processo de bioadsorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução. De acordo com Garnham et al. (1993), o pH influencia a remoção de íons metálicos, decorrente da competição dos prótons e íons por ligantes da parede celular.

O processo de bioadsorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para este processo é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C, e é função do tipo de bioadsorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35 °C a temperatura exerce pouco efeito sobre a bioadsorção (AKSU e KUTSAL, 1991).

2.8 Bioadsorvente

Bioadsorvente é todo material biológico que tem habilidade bioadsorvente, ou seja, são biomassas que apresentam o mecanismo de bioadsorção. Recentemente a atenção maior às pesquisas no campo da adsorção está sendo direcionada à busca

de bioadsorventes de metal mais eficientes e de baixo custo (MUHAMAD et al., 2010). Para este propósito, muitos biomateriais como: palha de milho; serragem; polpa de beterraba; bagaço de cana-de-açúcar; quitinas de camarão; células bacterianas; fungos e algas, têm sido testados como bioadsorventes para a bioissorção de metais pesados.

Uma classe de bioadsorventes bastante estudada para a adsorção de íons metálicos são os microrganismos como fungos e bactérias. Esses microrganismos são utilizados em diversos processos industriais, tais como a produção de antibióticos, enzimas, ácidos orgânicos, produção de alimentos por fermentação láctica. Os microrganismos descartados desses processos industriais são biomassas de baixo custo e elevada afinidade por vários tipos de íons metálicos (VIJAYARAGHAVAN et al., 2008).

Os bioadsorventes são materiais de porosidade elevada com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. Portanto, o processo de bioissorção consiste na sequência de operações de transferência de massa através das quais o adsorbato é transportado no interior do bioadsorvente em que está sendo adsorvido. O uso de bioadsorventes como efetivos meios para o acúmulo de espécies metálicas é favorecido pelo amplo espectro de potenciais vias de sorção e o baixo custo na produção. Entre suas principais vantagens encontram-se a diversidade de sítios ativos, a uniformidade e tamanho das partículas das biomassas, assim como não estarem sujeitos à interferência de metais alcalinos e alcalino-terrosos, o que geralmente ocorre em resinas convencionais de troca iônica.

De acordo com Kaçar et al. (2002), determinados tipos de biomassas são mais apropriados do que outros para aplicações no campo da bioissorção. A afinidade dos materiais bioadsorventes para um determinado íon metálico só poderá ser comprovada com a prática e testes.

As paredes celulares de bactérias, algas e fungos são eficientes bioadsorventes metálicos, e em muitos casos, a ligação inicial pode ser seguida pela deposição inorgânica de quantidades crescentes de metal. Ligações covalentes e iônicas podem estar envolvidas na bioissorção, com constituintes tais como proteínas e polissacarídeos. Isto é observado para metais pesados como chumbo e alumínio, e radioativos como urânio e tório. As variações na composição das paredes celulares das células microbianas, quando influenciadas pelas condições de cultura,

podem resultar em variações consideráveis na capacidade biossorbitiva e permitir algum grau de acumulação seletiva (GADD, 1990).

A aplicação da biomassa microbiana como adsorvente, para a remoção de metais pesados de águas contaminadas, se apresenta como uma nova área no campo da biotecnologia. No entanto, determinados tipos de biomassas são mais apropriados do que outros para determinadas aplicações no campo da biossorção. Diversos microrganismos têm sido testados no sentido de se aprofundar os conhecimentos dos mecanismos que contribuem ou estão na origem do processo de biossorção (FERREIRA, 2006).

O sucesso da remoção de metais empregando-se biomassas vai depender, principalmente, da possibilidade de recuperação do metal e da regeneração do bioadsorvente, que deve ser usado em múltiplos ciclos de biossorção-dessorção. A reutilização da biomassa vai depender da forma de recuperação do metal captado, que por sua vez está relacionada ao elemento em questão e ao mecanismo de captação.

Uma das características que diferencia as células microbianas de bactérias, fungos e algas das células animais é a presença de uma barreira, a parede celular, externa à membrana citoplasmática da célula. A parede celular protege os microrganismos das condições adversas do ambiente, controla o fluxo entre o citoplasma e o ambiente, e determina a forma e rigidez da célula. A parede celular está diretamente em contato com o ambiente externo e interage especialmente com as substâncias solúveis presentes num meio líquido. Esta interação é pronunciada nos casos de íons metálicos, em função das características aniônicas da parede celular (DEL RIO, 2004).

2.8.1 *Saccharomyces cerevisiae*

A *Saccharomyces cerevisiae* é um fungo unicelular (levedura) bastante conhecido e utilizado pelo homem nas várias indústrias de fermentação, alimentícia e de bebidas, além de possuir a capacidade de retirar metais pesados em meios aquosos podendo ser usada como bioadsorvente desses metais, tornando-se assim uma ótima alternativa para descontaminação ambiental. Este fungo apresenta parede celular rígida e altamente complexa, que representa um sítio adicional de biossorção, em relação às células desprovidas de parede. O sequestro de íons

metálicos pelas paredes celulares é constituído por duas fases, a primeira constitui uma ligação direta nos grupos funcionais e a segunda composta por uma interação físico-química, que é chamada de fenômeno de adsorção (DEL RIO, 2004).

A parede das células das leveduras é constituída em mais de 90% por polissacáridos. Os principais grupos existentes nessas paredes são grupos amina, hidróxidos, carboxílos, sulfatos e fosfatos (MUTER et al., 2002).

É prática comum nas indústrias de produção de álcool etílico, no Brasil, a sangria do creme de levedura, que consiste em retirar parte do creme do processo de centrifugação. O excedente (a sangria) de levedura gerada na fermentação é seca e exportada para utilização como suplemento protéico para animais. Mesmo assim, ainda sobram grandes quantidades de leveduras que podem ser utilizadas como bioadsorvente em processos de adsorção em biomassa. Numerosos estudos têm sido referenciados utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A utilização desta levedura apresenta inúmeras vantagens pelo fato de ser um sub-produto de várias atividades industriais (indústria cervejeira, panificação), o que permite resolver também o problema da deposição da levedura em aterros.

Dentre os vários trabalhos publicados utilizando esta levedura como bioadsorvente, podemos citar o de Ferreira (2006) que estudou a remoção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , o de Ferraz et al. (2004), que estudaram a remoção e recuperação de Cr^{3+} , e o de Lin et al. (2005) que analisaram algumas características da bioadsorção de Au^{3+} , utilizando as seguintes técnicas espectroscópicas: Espectroscopia Infravermelha Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Infravermelho (IR).

As leveduras apresentam elevadas capacidades para remover metais pesados. Alguns compostos químicos das células das leveduras podem atuar como permutadores iônicos com uma rápida ligação a cátions (VIEIRA e VOLESKY, 2000).

Chen e Wang (2007a) destacaram que a *Saccharomyces cerevisiae*, tem sido utilizada como bioadsorvente devido a sua capacidade de acumular metais pesados, mantendo a sua integridade e resistência em ambientes rigorosos, sendo considerado um bioadsorvente promissor. Segundo Oura (1995), o que torna as leveduras microrganismos interessantes para processos industriais são: capacidade de desenvolvimento em substrato barato e facilmente disponível, facilidade de obtenção e de multiplicação, utilização de nutrientes nas suas formas mais simples,

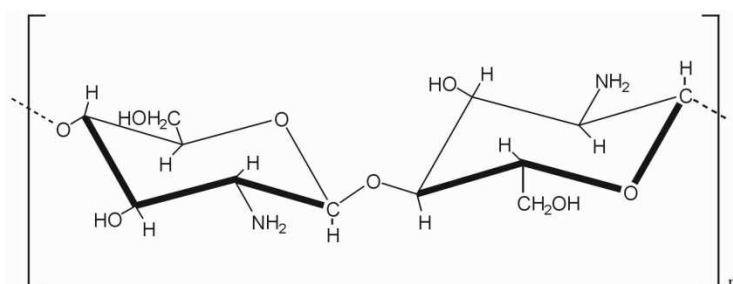
possibilidade de cultivo independente do ambiente, pequena exigência de água e de área e formação de produtos de valor nutritivo.

Chen e Wang (2007b) determinaram a capacidade máxima de ligação de vários metais à levedura *Saccharomyces cerevisiae* proveniente de uma indústria de cerveja na forma desidratada. Os autores afirmaram que a variação de capacidade de bioadsorção entre os metais, foi observado como seguindo a ordem decrescente Pb^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} e Cs^+ , fato este que pode estar associado às diferenças das características iônicas dos metais.

2.8.2 Quitosana

A quitosana é um copolímero β (1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β (1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose, normalmente obtida pela desacetilação alcalina da quitina, podendo ser comercializada na forma de pó ou flocos (GUIBAL e ROUSSY, 2007). A quitina é o polissacarídeo mais abundante na natureza, depois da celulose, sendo o principal componente de exoesqueletos de crustáceos, insetos e parede celular de fungos (KRAJEWSKA, 2005). Na Figura 2 está apresentada a estrutura química da quitosana.

Figura 2 - Estrutura química da quitosana.



Fonte: JANEGITZ et al., 2007.

O processo de produção da quitosana é realizado a partir da desacetilação da quitina, a qual reage com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Ao término do tempo de reação é realizada uma lavagem com água corrente, retirando o excesso de reagente, o que se verifica por meio da medição do pH. Depois da desacetilação

da quitina obtém-se a quitosana e esta então deve passar por um processo de purificação (LIMA, 2010a).

Um aspecto importante na utilização de quitosana diz respeito à sua produção a partir da quitina. Esta deve ser realizada de forma adequada, de maneira que garanta, ao final do processo, a obtenção de quitosana com alto grau de pureza, sobretudo isenta de contaminantes, como proteínas, endotoxinas e metais tóxicos (KHOR, 2002).

As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação, massa molar dependem das fontes de matéria prima e métodos de fabricação. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, sendo que, uma extensão acima de 70% de desacetilação, define a entidade química quitosana (DIAS et al., 2008).

Nos últimos anos, a quitosana, tem sido descrito como um biopolímero para remoção de metais pesados a partir de efluentes industriais, este potencial pode ser atribuído à elevada hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupo hidroxila nas unidades glicosídicas, presença de grandes grupos funcionais, elevada reatividade química destes grupos e facilidade de ser modificada quimicamente, introduzindo novos grupos funcionais na sua cadeia polimérica (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2009).

Apesar da quitosana oferecer resultados na remoção de íons metálico, essa capacidade é dependente do grau de desacetilação, da natureza do íon metálico e do pH da solução (RAMNANI e SABHARWALL, 2006).

Segundo Vieira (2008) a quitosana possui a vantagem de poder ser utilizada de diferentes formas, tais como: pó, membranas, filmes, esferas, microesferas, membranas de fibra-oça. Estas diferentes morfologias do material visam principalmente se adequar à aplicação e, nos casos dos fenômenos de adsorção, objetivam fornecer uma relação de área superficial por massa que maximize a capacidade de adsorção e minimize as limitações hidrodinâmicas.

A quitosana se caracteriza por possuir grupos funcionais potencialmente reativos: grupos amino, vários grupos hidroxila primários e secundários, que permitem as modificações estruturais da quitosana, aumentando sua eficiência e capacidade de adsorção. De acordo com Janegitz et al. (2007), a introdução de

certos grupos funcionais na matriz polimérica da quitosana poderá propiciar maior interação com um grande número de íons metálicos.

Muitas modificações químicas têm sido realizadas na quitosana com propósito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliçidade e biocompatibilidade (NGAH et al., 2002).

A preparação de microesferas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as microesferas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos. Além disso, as microesferas apresentam cinéticas de adsorção mais rápidas e maior facilidade de manuseio e operação. Recentes estudos mostram que a quitosana pode ser utilizada para preparar microesferas para diferentes propósitos. A versatilidade deste biopolímero permite a preparação de microesferas de diferentes formas e tamanhos, envolvendo diversos produtos e derivados (GOY et al., 2004).

Segundo Kurita (2006) a quitosana apresenta importantes propriedades biológicas tais como baixa toxicidade, não causa alergia, pode ser empregado como anticoagulante, é biodegradável, biocompatível e possui propriedades antibacterianas. Esse biopolímero é insolúvel em água, bases, álcool e acetona, sendo completamente solúvel em soluções de alguns ácidos orgânicos, como o ácido acético, fórmico e cítrico. Alguns ácidos inorgânicos diluídos, tais como: ácido nítrico, clorídrico, perclórico ou fosfórico, podem ser utilizados para preparação de soluções de quitosana somente depois de prolongada agitação e aquecimento.

Por ser uma fonte de matéria prima altamente renovável e economicamente viável, a quitosana atualmente está sendo utilizada em diversas áreas, como medicina, agricultura, biotecnologia, indústria de cosméticos, produtos alimentícios e, como adsorvente na remoção de corantes e espécies metálicas. A quitosana além de abundante e de baixo custo é um ótimo bioadsorvente de íons metálicos, possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de amino grupos presentes em sua estrutura. Apresenta alta capacidade de adsorção, maior que 1 mmol do cátion metálico/g de quitosana para a maioria dos íons metálicos.

O desenvolvimento de novos métodos para remoção de íons metálicos tem sido um desafio para o mercado tecnológico, pois, o alto custo e muitas vezes, as limitadas condições de trabalho dificultam o tratamento. Com alta massa molar e grande repetição dos grupos funcionais, a quitosana pode ser utilizada juntamente

com materiais de menor custo para obtenção de alta eficiência nesse processo (JANEGITZ et al., 2007).

Segundo Guibal (2004) a utilização de quitosana em colunas de leito fixo em forma de flocos ou pó não é aconselhável. As características das partículas (densidade, formato e tamanho) introduzem fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema como perda de carga e obstrução da coluna. Uma alternativa é utilizar esferas de quitosana, pois, a diminuição da cristalinidade e a expansão da matriz polimérica, ocorrida na coagulação do polímero na presença de NaOH, melhoram os aspectos de transferência de massa.

2.9 Imobilização de Leveduras

Imobilização é um termo geral utilizado para descrever diferentes formas de fixação de células ou moléculas em suportes poliméricos. As formas de imobilização incluem floculação, adsorção a superfícies, ligação covalente a carreadores, ligação cruzada entre células, encapsulamento e aprisionamento em matrizes. Dentre os métodos anteriormente citados, o encapsulamento tem emergido com sucesso, por garantir maior proteção às variações ambientais e viabilidade dos agentes microbianos (CASSIDY et al., 1996).

De acordo com Cossich (2000) a utilização da biomassa imobilizada pode ser vantajosa em relação à biomassa livre, principalmente quando se trabalha com colunas, uma vez que a biomassa livre pode não ser rígida o suficiente ou apresentar características de queda de pressão inaceitáveis, portanto, a utilização de células de leveduras imobilizadas em suporte inerte e de baixo custo é hoje um dos enfoques para muitas aplicações como processos fermentativos, enzimáticos e de biossorção.

Os suportes utilizados para a imobilização são, em sua maioria, insolúveis em água e possuem alto peso molecular (na maioria dos casos são polímeros hidrofílicos como a celulose). Um bom suporte para a imobilização de microrganismos não pode ser tóxico para as células, deve ter alta retenção de microrganismos, ser inerte quimicamente e bioquimicamente, ter resistência mecânica e alta difusividade de reagentes e produtos formados, para minimizar os efeitos do transporte de massa no processo (WANG e QIAN, 1997).

No método de encapsulamento, as células microbianas ficam aprisionadas no interior de uma matriz polimérica, a qual possui poros de tamanho suficiente para permitir a difusão do substrato em direção às células, assim como dos produtos gerados pelo metabolismo celular para fora da matriz (JIANLONG e YI, 1999).

O aprisionamento de células em matrizes poliméricas é amplamente utilizado para a imobilização celular. São utilizados polímeros naturais como alginato, carragena, agar, quitosana; e polímeros sintéticos como poliacrilamida, poliacrilato e poliuretano. Polímeros naturais apresentam baixa resistência mecânica e durabilidade, embora não sejam tóxicos aos microrganismos. Por outro lado, os polímeros sintéticos apresentam elevada resistência mecânica e durabilidade, mas são frequentemente tóxicos às células (FERREIRA, 2006).

De acordo com Pradella (2001), a imobilização por meio de aprisionamento em matrizes porosas, como o alginato e a carragena, normalmente envolve a sintetização *in situ* da matriz porosa em torno dos biocatalisadores a serem imobilizados. Os poros da matriz formada são menores que as células contidas no interior.

A imobilização por aprisionamento tem sido extensivamente estudada, devido à possibilidade de uso de polímeros hidrofílicos biocompatíveis como suporte de imobilização, além disso, as células imobilizadas em uma matriz hidrofílica podem ser protegidas de condições não adequadas de pH, temperatura, solventes orgânicos (PARK e CHANG, 2000).

A imobilização de células pode ser aplicada na indústria alimentícia e farmacêutica, na medicina, no biocontrole da agricultura, na remoção de metais de efluentes.

Segundo Almeida et al. (2005), a imobilização de células viáveis em gel de alginato, que é uma técnica extensamente utilizada, é um dos mais simples métodos de imobilização, proporcionando a imobilização em suaves condições para provocar o mínimo de alterações nas células durante o processo. Tal imobilização de célula foi utilizada desde os anos cinquenta e é explorado hoje em dia para aplicações industriais, agrícolas e farmacêuticas.

2.10 Bioissorção de Íons Metálicos Pesados: Sistema Dinâmico e Batelada

Martín-Laran et al. (2012) realizaram em seus estudos ciclos múltiplos de bioissorção-dessorção em coluna de leito fixo para remoção de Pb^{2+} empregando como bioadsorvente o caroço de azeitona tratado com ácido. Para o estudo da dessorção foi utilizado como solução eluente o ácido clorídrico 0,3 M. As curvas para a recuperação do Pb^{2+} foram obtidas para vários ciclos consecutivos de bioissorção-dessorção (14 ciclos), sendo verificada, a cada ciclo a estabilidade da biomassa. O caroço de azeitona tratado foi eficiente na bioissorção e dessorção do íon chumbo.

Ribas et al. (2012) fizeram o estudo da remoção do íon cádmio em sistemas de batelada e dinâmico empregando como bioadsorvente a macrófita *Lemna minor*. A biomassa em estudo foi pré-tratada utilizando soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico 0,1 M e 0,01 M, sendo mais eficiente o hidróxido de sódio. Os experimentos foram realizados em sistema de batelada e em coluna de leito fixo em temperatura de 30 °C e pH 5. Na modelagem dos dados de equilíbrio utilizaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, sendo o modelo de Sips o que melhor representou os dados experimentais. A capacidade máxima de remoção em reator de batelada foi de 0,861 meq.g⁻¹. Os ensaios na coluna de leito fixo foram realizados nas vazões de 5, 6, 7, 8 e 9 mL.min⁻¹, tendo sido a taxa de adsorção descrita pelo modelo da força motriz linear, sendo verificado que este modelo descreveu satisfatoriamente o comportamento das curvas de ruptura experimentais.

Kleinübing et al. (2011) estudaram o equilíbrio de bioissorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} por alga marinha *Sargassum filipendula* em um sistema dinâmico, sendo os experimentos realizados em coluna de leito fixo de acrílico com 11 cm de altura e 1,1 cm de diâmetro interno. A quantidade de biomassa utilizada foi 3 g, sendo os experimentos realizados a uma temperatura ambiente e pH da solução ajustado para 4,5 com solução de 0,5 M de ácido nítrico. Os ensaios de bioissorção foram realizados com soluções aquosas sintéticas, em sistema simples e binário constituídos por íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} , sendo verificado que o *Sargassum filipendula* é um eficiente bioadsorvente para ambos íons metálicos quando individualmente, em soluções, no entanto, quando presente em soluções em sistema binário, esta biomassa tem maior afinidade com o Cu^{2+} . Na presença de Ni^{2+} , tanto as capacidades máximas de adsorção para Cu^{2+} e o formato das curvas de ruptura (*breakthrough*) são quase inalteradas.

Lezcano et al. (2011) fizeram o estudo da bioadsorção e dessorção dos íons cádmio, cobre e chumbo utilizando biomassa de um *habitat* eutrofizado, sendo este estudo realizado em sistemas monometálicos e bimetálicos. A biomassa consistia principalmente de uma mistura de alga clorófitas com plantas caducifólias. De acordo com os experimentos realizados, verificaram que o processo de bioadsorção ocorreu de forma mais lenta em sistema bimetálico quando comparado ao monometálico, devido a uma competição entre os cátions metálicos na solução. O desempenho do bioadsorvente foi quantificado por isotermas de adsorção aplicando modelos matemáticos aos dados experimentais. Em sistemas monometálicos, os dados ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir, obtendo-se a seguinte ordem de adsorção: $\text{Cu} \sim \text{Pb} > \text{Cd}$. Em sistemas bimetálicos, o modelo de Langmuir binário foi o utilizado, tendo a seguinte ordem de adsorção: $\text{Pb} \sim \text{Cu} > \text{Cd}$. A eficácia da biomassa foi investigada em vários ciclos de bioadsorção-dessorção, usando HCl e NaHCO_3 , obtendo-se uma maior recuperação dos íons metálicos em estudo ao utilizar o HCl.

Muhamad et al. (2010) estudaram a bioadsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} em batelada e coluna de leito fixo com 7,6 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, utilizando como bioadsorvente a palha do trigo (*Triticum sativum*). No desenvolvimento experimental foram utilizadas soluções de metal variando de 20 a 150 mg.L^{-1} , pH em uma faixa de 3 a 7 e temperatura de 20 – 40 °C foram investigadas na remoção destes íons metálicos. Ao aumentar a temperatura de 20 para 40 °C em uma concentração inicial 100 mg.L^{-1} , a adsorção do metal aumentou de 12,2 para 15,7 mg.g^{-1} e 9,1 para 12,2 mg.g^{-1} para Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Da mesma forma, aumentando o pH da solução de 3 para 7, a capacidade de adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} aumentou de 2,7 para 14,4 mg.g^{-1} e 3,4 para 12,4 mg.g^{-1} , respectivamente. Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, sendo os dados melhores ajustados pela isoterma de Langmuir. Para o sistema em coluna de leito fixo, os experimentos foram realizados em fluxo ascendente com vazões volumétricas variando de $1,1 \times 10^{-3}$ a $3,67 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Os resultados obtidos ajustaram-se bem ao modelo Bed Depth Service Time (BDST). Além disso, para projetar a coluna em uma ampla escala, os dados foram ajustados aos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan, sendo o modelo de Thomas o que melhor ajustou-se aos dados experimentais.

Silva et al. (2010) estudaram a biossorção dos íons Cr^{3+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo utilizando alga marinha *Sargassum* sp., como bioadsorvente. O efeito da concentração de alimentação (1, 2, 3 e 6 meq/L) e a razão da composição da solução contendo o íon metálico (0,25; 0,5 e 0,75 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$) foram estudados, verificando-se dessa forma o comportamento das curvas de ruptura. O modelo aplicado para descrever o processo de biossorção em leito fixo foi o modelo da força motriz linear (LDF), sendo observado que o modelo descreveu satisfatoriamente o comportamento das curvas de rupturas experimentais.

Pérez Marín et al. (2009) fizeram o estudo da biossorção do Cr^{3+} utilizando resíduos de laranja, sendo o mesmo realizado em sistema de batelada e contínuo. O estudo da cinética e equilíbrio foram realizados em escala de laboratório para avaliar a capacidade de adsorção desta biomassa. Foram também estudados o efeito do pH, quantidade de biomassa e tamanho da partícula, sendo verificado que quanto maior a quantidade de biomassa e pH, maior foi o percentual de remoção de Cr^{3+} , enquanto que o tamanho da partícula não teve nenhuma influência significativa sobre a capacidade de adsorção desta biomassa. Através do estudo cinético foi verificado que a biossorção do Cr^{3+} foi um processo gradual e o equilíbrio alcançado dentro de 3 dias. O modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da cinética, enquanto que com os ensaios de equilíbrio foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de $0,57 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $1,44 \text{ mmol.g}^{-1}$ para pH de 3 e 5, respectivamente. Os ensaios realizados em sistema contínuo foram realizados em uma coluna tubular de acrílico com 2,2 cm de diâmetro interno e 50 cm da altura. O leito foi empacotado com duas alturas distintas (25,5 e 34 cm) correspondendo uma quantidade de 18 g e 24 g de resíduos de laranja respectivamente, a concentração do íon Cr^{3+} estudada foi 20 mg.L^{-1} , pH 4 e vazão de operação $8,5 \text{ mL.min}^{-1}$. Os resultados do estudo da dinâmica de adsorção mostraram que os resíduos de laranja constituem uma biomassa eficiente para o tratamento de efluentes contendo Cr^{3+} , sendo o tempo de saturação de 2922 min e 3426 min, referente às alturas do leito empacotado de 25,5 cm e 34 cm, respectivamente.

Hasan e Srivastava (2009) estudaram a biossorção de Cu^{2+} presentes em soluções aquosas, utilizando, sistema de batelada e contínuo pela biomassa *Arthrobacter* sp. imobilizada com polissulfona. A capacidade desta biomassa foi estudada tanto em sua forma livre quanto imobilizada. Os modelos de Langmuir e

Freundlich foram aplicados aos dados experimentais. Mediante o modelo de Langmuir, foi obtida uma capacidade adsorptiva de 175,87 e 158,7 mg.g⁻¹ para a biomassa livre e imobilizada, respectivamente, dados estes obtidos a uma temperatura de 30 °C e pH 5. Um estudo cinético foi realizado e os dados foram ajustados utilizando modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, tendo um bom ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem. Quanto aos ensaios em coluna foi verificado que a máxima percentagem de Cu²⁺ removido foi de 89,56% e quantidade adsorvida 32,64 mg.g⁻¹, dados estes obtidos a uma vazão de 3,5 mL.min⁻¹ e altura do leito 20 cm, além disso, ao utilizar o modelo Bed Depth Service Time (BDTS) foi verificado um bom ajuste aos dados experimentais. Os estudos realizados de bioadsorção e dessorção com a biomassa imobilizada com polissulfona mostraram que esta biomassa pode ser utilizada por seis ciclos de bioadsorção-dessorção.

Montanher (2009) estudou a remoção de alguns íons metálicos, presentes em soluções aquosas utilizando como biomassa o bagaço de laranja, verificando que o mesmo, apresentou-se como um eficiente bioadsorvente para os íons Pb²⁺ e Cu²⁺ e, em menor grau, também para os íons Zn²⁺ e Ni²⁺. Verificou também em seus estudos que a utilização de sistema de coluna de leito fixo na bioadsorção dos íons metálicos mostrou-se mais eficiente do que o sistema em batelada.

Memon et al. (2008) submetem cascas de banana ao processo de esterificação e observaram que a bioadsorção de íons Cd²⁺, que era de 99% na biomassa *in natura* caiu para zero na biomassa submetida à esterificação. Esses resultados mostram que os grupos carboxílicos e íons carboxilatos apresentam maior afinidade por cátions metálicos do que grupos ésteres e que esses grupos podem ser predominantes em bioadsorventes vegetais.

Ziagova et al. (2007) fizeram um estudo de comparação entre dois diferentes tipos de microrganismo (*Staphylococcus xylosus* e *Pseudomonas* sp.) na bioadsorção dos íons metálicos Cd²⁺ e Cr⁶⁺ e verificaram que os dois microrganismos apresentam uma boa capacidade de bioadsorção para as espécies metálicas estudadas. Melhores resultados foram obtidos na bioadsorção do íon cádmio para as duas biomassas estudadas, obtendo-se resultados de 250 e 278 mg.g⁻¹ para os microrganismos *Pseudomonas* sp. e *Staphylococcus xylosus*, respectivamente.

Ofofomaja e Ho (2007) estudaram o efeito do pH na bioadsorção do cádmio utilizando a amêndoa de coqueiro, como bioadsorvente sendo realizado antes um

pré-tratamento, tais como, extração do óleo e secagem, os mesmos observaram que melhores resultados da capacidade de adsorção foram para o pH 5,53, cuja quantidade adsorvida foi de $1,7 \text{ mg.g}^{-1}$. O efeito da concentração inicial do íon metálico em estudo foi também estudada para a faixa de 30 a 140 mg.dm^{-3} , mantendo o pH constante (5,53) e foi verificado que a capacidade de adsorção no equilíbrio teve um aumento de 1,21 para $1,84 \text{ mg.g}^{-1}$.

Ferreira (2006) estudou a remoção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} através da biomassa microbiana *Saccharomyces cerevisiae*, sendo este estudo realizado em condições estáticas, em que a autora verificou a influência da concentração dos íons metálicos, quantidade de biomassa, temperatura, pH e estado da biomassa. Para complementar os estudos realizados por Ferreira (2006), Canuto (2007) realizou o estudo da biossorção em batelada com agitação, verificando a influência da concentração do íon metálico e temperatura neste processo, sendo comprovado um aumento na quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de bioadsorvente com o aumento da concentração do íon metálico e a variável temperatura não teve influência significativa.

Estudos da biossorção do íon Cd^{2+} foram realizados por Araújo et al. (2006), que ao trabalharem com o bagaço de cana *in natura* e tratado com NaOH, verificaram que a temperatura e o tratamento do material bioadsorvente afetam a capacidade adsorviva do bagaço de cana, pois, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura enquanto o tratamento alcalino elevou a capacidade adsorviva do material. Valores de capacidade máxima de adsorção de $14,65 \text{ mg.g}^{-1}$ e de $9,27 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente, foram obtidos para as biomassas modificada e *in natura*, a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lodeiro et al. (2006) ao estudarem a biossorção do íon cádmio em coluna de leito fixo utilizando como bioadsorvente a alga *Sargassum muticum* verificaram que 20 horas não foram suficientes para o leito atingir a saturação, sendo a razão C/C_0 0,9, para uma concentração entrada 50 mg.L^{-1} , altura do leito 7,4 cm e vazão 5 mL.min^{-1} .

Vasquez (2005) estudou a acumulação dos íons cádmio e zinco através do microrganismo *Rhodococcus opacus* e obteve porcentagens de remoção de 60 e 83% para os íons cádmio e zinco, partindo de concentrações de 15 e 5 mg.g^{-1} , respectivamente, e os valores de pH foram de 7 para ambos íons metálicos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados, sendo que o modelo de

Freundlich foi o que melhor se ajustou para o processo de bioadsorção de cada íon metálico.

Tuzun et al. (2005) estudando a bioadsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela alga *Chlamydomonas reinhardtii* conseguiram, com a biomassa inativa e pH do meio igual a 6, valores de $96,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e $42,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade máxima adsorvida para o chumbo e cádmio, respectivamente.

Selatnia et al. (2004) concluíram que a biomassa *Streptomyces rimosus* morta e tratada com NaOH (0,1M) possuía uma grande capacidade de adsorver íons metálicos de chumbo (Pb^{2+}).

Yan e Viraraghavan (2003) compararam a capacidade de adsorção do fungo *Mucor rouxii* no seu estado vivo e morto e verificaram um aumento da adsorção dos íons metálicos quando utilizaram a biomassa morta. Com o pH 6 e com a biomassa inativa a capacidade de adsorção foi $53,75$; $20,31$; $53,85$ e $20,49 \text{ mg.g}^{-1}$ para os íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

2.11 Planejamento Experimental

O planejamento experimental consiste em estudar o efeito de um ou mais fatores experimentais (variáveis de entrada) sobre as respostas (variáveis de saída) de um sistema, utilizando os princípios estatísticos, de forma a obter o máximo de informações, realizando o menor número possível de experimentos.

De acordo com Barros Neto et al. (1995), o emprego do planejamento experimental fornece algumas vantagens para o pesquisador, entre estas vantagens, pode-se citar:

- Realização de um número mínimo de experimentos, sem prejuízo para o pesquisador.
- Determinação da confiabilidade dos resultados.
- Estudo simultâneo de vários fatores (variáveis de resposta) e seus respectivos efeitos individuais sobre a variável resposta.
- Seleção das variáveis de entrada que mais influenciam as variáveis de saída, com um número mínimo de experimentos.
- Representação do processo estudado por meio de expressões matemáticas.
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Para efetuar o planejamento de um experimento é necessário determinar quais são as variáveis de entrada e as respostas importantes para o sistema que se deseja estudar. As variáveis controladas pelo pesquisador, tanto podem ser qualitativas como quantitativas.

Para planejar de modo adequado a coleta de dados deve ser levada em consideração dois princípios básicos, que são:

- Réplicas que são repetições do experimento feitas sob as mesmas condições experimentais. Em um experimento, a realização de réplicas é importante, pois permitem avaliar a variabilidade devida ao erro experimental presente nos dados coletados e também detectar efeitos produzidos pelas diferentes condições experimentais.
- Aleatorização que se refere à ordem segundo a qual os ensaios individuais do experimento serão realizados. São determinados ao acaso. A aleatorização permite que os efeitos de fatores não controlados, sejam balanceados entre todas as medidas.

Os métodos de planejamento experimentais mais conhecidos para a otimização de experimentos são o Simplex Sequencial, o Planejamento Fatorial e a Análise de Superfície de Resposta (BARROS NETO et al., 1995).

A técnica do planejamento fatorial, associada à análise de superfície de resposta é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, fornecendo informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.

O planejamento fatorial tem como principal objetivo relacionar empiricamente as variáveis dependentes (respostas) com as variáveis independentes (variáveis de entrada), além de se poder determinar estatisticamente o efeito de cada variável na(s) resposta(s) desejada(s).

Barros Neto et al. (1995) descrevem que no planejamento fatorial, é necessário inicialmente especificar os níveis, ou seja, os valores dos fatores que irão ser utilizados nos experimentos. Neste tipo de planejamento é importante a elaboração de diversos experimentos para todas as possíveis combinações de níveis. Este método é classificado como um método simultâneo, sendo utilizado na etapa de otimização propriamente dita.

A metodologia das superfícies de respostas é uma técnica de otimização, constituída por duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Com o objetivo

de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada as etapas de modelagem e deslocamento são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias. A modelagem é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais, e o deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO et al., 1995).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizados, para a obtenção dos dados experimentais, referentes ao estudo da cinética de biossorção do íon cádmio utilizando como bioadsorventes, as esferas de quitosana, levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo nas formas livre e imobilizada em quitosana, estudo do equilíbrio e da biossorção do íon cádmio em leito fixo utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana. A coluna de leito fixo desenvolvida para este trabalho, em escala de bancada, foi construída de acordo com a coluna usada por Ferreira (2006).

3.1 Materiais

3.1.1 *Saccharomyces cerevisiae*

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* utilizada nesse trabalho foi proveniente do fermento comercial da Fleischmann Royal ® cuja umidade é de 72% (base úmida) e proteína bruta 45% (base seca). Na Figura 3 está ilustrada a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo.

Figura 3 - Levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo.



Fonte: (Canuto, 2007).

3.1.2 Quitosana

A quitosana (95% de pureza e alta densidade) foi o suporte para a imobilização da levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo, adquirida na Polymar. Na Figura 4 está ilustrada uma foto da quitosana na forma de pó.

Figura 4 - Quitosana na forma de pó.



Fonte: (Canuto, 2011).

3.1.3 Levedura Imobilizada em Quitosana

Na Figura 5 está ilustrada a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, após o processo de lavagem com água destilada. No item 3.2.2 encontra-se descrita a metodologia utilizada para imobilização desta levedura.

Figura 5 – Levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.



Fonte: (Canuto et al., 2012).

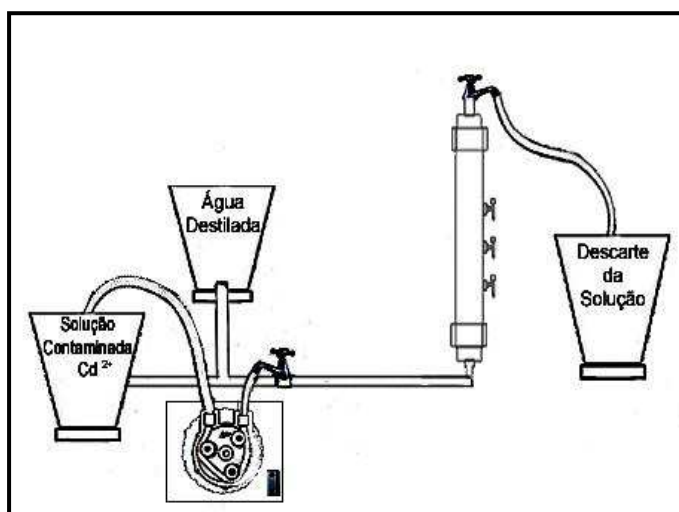
3.1.4 Soluções Aquosas Sintéticas

As soluções aquosas sintéticas foram preparadas com padrão de titrisol de cloreto de cádmio (CdCl_2), adquiridos na forma de ampolas. Para cada ampola utilizada foi realizada a diluição em água deionizada, sendo preparada 1 L de solução padrão de CdCl_2 com concentração de 1000 mg.L^{-1} . A partir da solução padrão foram feitas as diluições, para as faixas de concentrações estudadas.

3.1.5 Coluna de Leito Fixo

O sistema experimental utilizado para bioissorção em leito fixo foi o existente no Laboratório de Transferência de Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande. O sistema experimental utilizado para bioissorção em leito fixo (Figura 6), com fluxo ascendente, é constituído por uma bomba peristáltica da marca Masterflex, dois reservatórios com capacidade de 15 litros, sendo um para armazenamento da solução aquosa sintética e outro para armazenamento de água destilada, os mesmos são conectados por tubos de PVC a uma coluna de vidro com 30 cm de altura e 3 cm de diâmetro interno, contendo três torneiras (alturas das torneiras de 6; 15 e 24 cm) para coletar as amostras durante os ensaios. A solução aquosa sintética é alimentada através de uma bomba peristáltica à coluna de leito fixo.

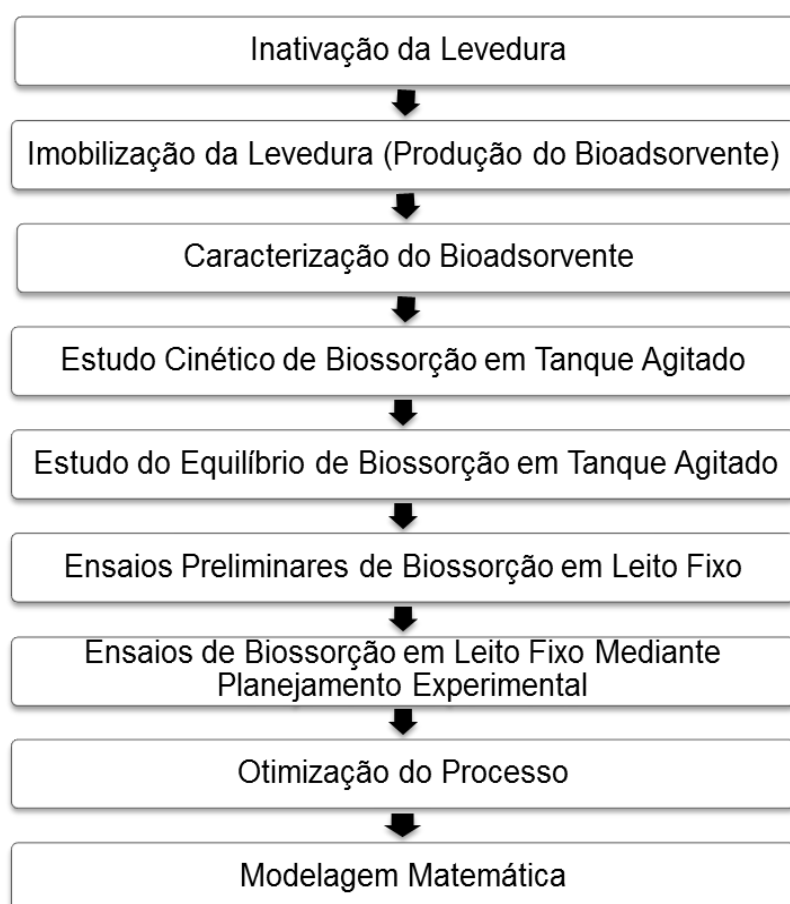
Figura 6 – Esquema do sistema experimental de leito fixo.



3.2 Metodologia Experimental

O fluxograma com a sequência da metodologia utilizada para obtenção dos dados experimentais, referentes ao estudo da cinética e equilíbrio de bioadsorção do íon cádmio em tanque agitado, bem como do estudo da bioadsorção em coluna de leito fixo para o cálculo e análise das curvas de ruptura (Curvas *Breakthrough*) está descrito na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma da metodologia dos experimentos realizados.



Fonte: (Canuto, 2011).

3.2.1 Inativação da Levedura

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi inativada, ou seja, morta, pois mediante estudos realizados por Ferreira et al. (2005) estas condições apresentaram melhores resultados na capacidade adsortiva.

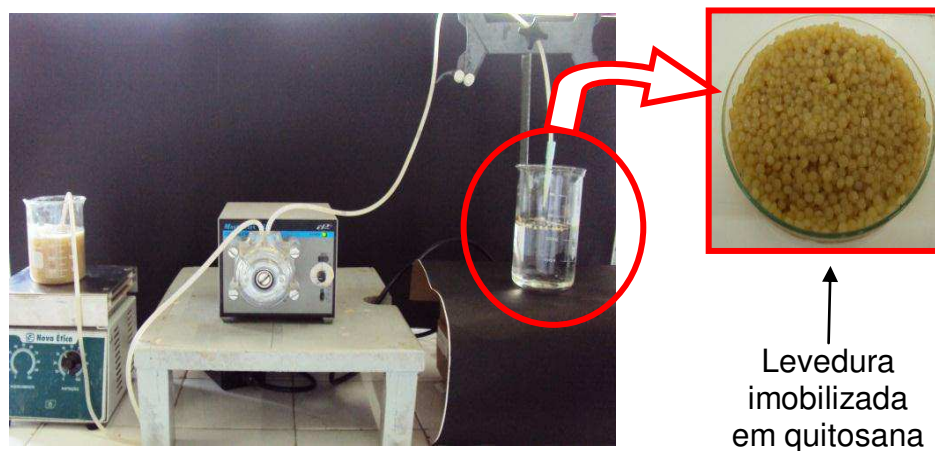
O procedimento para inativar a levedura foi baseado no descrito por Ferreira et al. (2005) que consistiu em colocar a biomassa em estufa a uma temperatura de 70°C por 24 horas.

3.2.2 Imobilização da Levedura

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo foi imobilizada em quitosana em suspensão na solução de hidróxido de sódio 8 %. Em um becker de 400 mL foram adicionados 10 g de levedura (inativa) dissolvida em 50 mL de água destilada, com agitação para homogeneização. Em outro becker foram adicionados 10 g de quitosana, sendo realizada em seguida a dissolução da mesma em 200 mL de uma solução de ácido acético 1% até que se apresente com aspecto de um gel bem viscoso.

Após a dissolução das massas de quitosana e levedura as mesmas foram misturadas e mantidas sob agitação, por um agitador rotativo da marca Fisitom, modelo 713-D, que mantinha velocidade constante de 90 rpm por cerca de 30 minutos para que o sistema se mantivesse homogêneo. Esta massa viscosa formada foi pulsada por uma bomba peristáltica da marca Masterflex e gotejada à uma vazão de $0,013 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, em solução de hidróxido de sódio 8% (Figura 8), obtendo-se esferas de células de *Saccharomyces cerevisiae* aprisionadas em quitosana. A vazão utilizada foi baixa para garantir uma boa formação das esferas, pois, caso o procedimento fosse realizado com uma maior vazão ocorreria formação de caudas nas esferas e para garantir uniformidade na formação destas foi colocada uma ponteira na extremidade da mangueira. Após o término da imobilização, as esferas permaneceram na solução coagulante (NaOH) por 24 h, em geladeira a temperatura de 4°C, em seguida lavadas em bandejas com água destilada até pH neutro. As esferas foram secas em temperatura ambiente por 1 h, antes de serem utilizadas nos ensaios de biossorção.

Figura 8 - Esquema do sistema de imobilização da levedura.



Fonte: (Canuto et al., 2012).

3.2.3 Produção de Esferas de Quitosana

As esferas de quitosana foram produzidas adaptando-se a metodologia descrita para a imobilização da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, descrita no item 3.2.2. Dessa forma, não foi acrescida a levedura, sendo realizada apenas a dissolução da quitosana na forma de pó com solução de ácido acético 1% para a preparação do gel de quitosana.

3.2.4 Caracterização do Bioadsorvente

3.2.4.1 Densidade Aparente

Para a determinação da densidade aparente uma massa conhecida de levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana foi pesada. Esta amostra foi transferida para uma proveta, e em seguida foi feita a leitura do volume ocupado pela mesma, sendo possível calcular a densidade aparente do leito utilizando a Equação 32:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{bioadsorvente}}{V_{total}} \quad (32)$$

Em que:

ρ_{ap} é a densidade aparente (g.cm^{-3});

$m_{\text{bioadsorvente}}$ é a massa de levedura imobilizada em quitosana (g);

V_{total} é o volume ocupado pela levedura imobilizada em quitosana (cm^3).

3.2.4.2 Densidade Real

Para determinação da densidade real uma massa conhecida de levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana foi pesada, sendo a mesma transferida em seguida, para uma proveta que continha um volume conhecido de óleo vegetal. Por meio da visualização do volume deslocado de óleo foi possível calcular a densidade real da levedura imobilizada utilizando a Equação 33:

$$\rho_{\text{real}} = \frac{m_{\text{bioadsorvente}}}{V_{\text{deslocado}}} \quad (33)$$

Em que:

ρ_{real} é a densidade real (g.cm^{-3});

$m_{\text{bioadsorvente}}$ é a massa de levedura imobilizada em quitosana (g);

$V_{\text{deslocado}}$ é o volume deslocado pela levedura imobilizada em quitosana (cm^3).

3.2.4.3 Porosidade

A partir dos dados de densidade aparente e real pode-se determinar a porosidade do leito fixo da *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana. A porosidade foi calculada por meio da Equação 34:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{\text{real}}} \quad (34)$$

Em que:

ε é porosidade do leito fixo da levedura imobilizada em quitosana;

ρ_{ap} é a densidade aparente (g.cm^{-3});

ρ_{real} é a densidade real (g.cm^{-3}).

3.2.4.4 Umidade em Base Úmida

A umidade em base úmida da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana foi determinada por meio do cálculo de perda de massa em estufa a 105 °C por 24 horas. A umidade foi calculada utilizando a Equação 35:

$$U_{(BU)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (35)$$

Em que:

$U_{(BU)}$ é umidade em base úmida;

m_i é a massa inicial da levedura imobilizada em quitosana (g);

m_f é a massa final da levedura imobilizada em quitosana (g).

3.2.5 Estudo Cinético de Biossorção em Tanque Agitado

O estudo cinético do processo de remoção do íon cádmio foi realizado utilizando três bioadsorventes: esferas de quitosana, *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizada em quitosana, com o objetivo de verificar a evolução do processo cinético bioadsortivo, bem como comparar estes bioadsorventes nas três situações distintas.

A avaliação da cinética de biossorção foi conduzida em tanque agitado, sendo esta realizada, separadamente, para cada bioadsorvente em estudo. Os recipientes que simulavam tanques agitados (erlenmeyers), possuíam no seu interior 10 mL de solução aquosa sintética de íon cádmio com concentração inicial de 4,5 mg.L⁻¹ acrescido de 0,1 g do bioadsorvente em estudo. O pH das soluções foram ajustados com ácido clorídrico 0,001 M para um valor de 5,5 quando utilizada a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana e esferas de quitosana, estando dessa forma distante do pH de precipitação do íon cádmio, enquanto, o pH da solução quando utilizada a levedura livre, foi ajustado para 6, pois, mediante estudos realizados por Ferreira (2006), nessa faixa de pH foram obtidos melhores resultados na capacidade adsortiva da levedura livre. Os

erlenmeyers foram agitados em um shaker modelo MA-420, a uma rotação de 140 rpm e temperatura de 30 °C.

Foram coletadas 11 amostras para intervalos de tempo entre 2 – 80 minutos para posterior análise da concentração de Cd²⁺, sendo a análise quantitativa, realizada em um Polarógrafo modelo MDE 150 da marca Radiometer Analytical.

A quantidade de íons metálicos (Cd²⁺) adsorvidos por massa de bioadsorvente em cada intervalo de tempo foi calculada pela Equação 36:

$$q = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \quad (36)$$

Em que:

q é a quantidade de íons metálicos adsorvidos por massa de bioadsorvente (mg.g⁻¹);

C_i é a concentração inicial de íons metálicos (mg.L⁻¹);

C_t é a concentração de íons metálicos no tempo t (mg.L⁻¹);

m é a massa do bioadsorvente em base seca (g);

V é o volume da solução aquosa sintética de íons metálicos (L).

Ao término de cada experimento, toda vidraria colocada em contato com solução aquosa de íon cádmio era lavada e deixada em solução de HNO₃ à 10% por 24 horas e após esse tempo realizava-se outra lavagem, sendo posteriormente adicionada água destilada em toda vidraria.

3.2.6 Estudo do Equilíbrio de Biossorção em Tanque Agitado

O estudo do equilíbrio de biossorção do íon cádmio foi realizado utilizando como bioadsorvente, a *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, obtendo-se dessa forma a isoterma de adsorção.

As condições experimentais adotadas para a obtenção das isotermas foram: temperatura 30 °C, pH 5,5, quantidade de bioadsorvente 0,1 g, volume de solução aquosa sintética de íon cádmio 10 mL e rotação de 140 rpm. As concentrações iniciais de íons cádmio variaram de 2 a 300 mg.L⁻¹.

A mistura (solução de íons metálicos mais o bioadsorvente) foi mantida em um shaker, modelo MA-420, por um tempo de 100 minutos. As concentrações finais

de íons cádmio presentes nas amostras foram analisadas e quantificadas utilizando um Polarógrafo modelo MDE 150 da marca Radiometer Analytical e a quantidade adsorvida calculada utilizando-se a Equação 36, sendo os cálculos realizados em base seca. O procedimento para lavagem da vidraria que continha solução aquosa de íon cádmio, foi realizado conforme mencionado no item 3.2.5.

3.2.7 Ensaios Preliminares de Biossorção em Leito Fixo

Foram realizados ensaios preliminares de biossorção do íon cádmio em coluna de leito fixo usando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, com o intuito de verificar o comportamento deste bioadsorvente em relação aos efeitos das variáveis: concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito, vazão de operação e altura do leito. A coluna foi preenchida com o bioadsorvente formando o leito fixo. A solução aquosa sintética de íon Cd^{2+} , em diferentes concentrações, foi alimentada a partir do reservatório de armazenamento a uma vazão pré-estabelecida. Inicialmente o leito de bioadsorvente foi equilibrado utilizando água destilada com pH ajustado para 5,5 e no momento em que o leito estava equilibrado, ou seja, com pH 5,5 dava-se início ao bombeamento da solução aquosa sintética de Cd^{2+} . O tempo inicial foi contado a partir do momento em que esta solução atingia a base do leito. As amostras para análise do desempenho do leito fixo na biossorção do íon Cd^{2+} foram tomadas durante 120 minutos, sendo as mesmas coletadas em recipientes plásticos e posteriormente quantificadas por um espectrofotômetro de absorção atômica de chama, modelo Analyst 200 da marca Perkin Elmer. As concentrações da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito foram: 2; 5; 7,5; 10 e 20 mg.L^{-1} , alturas do leito 6; 15 e 24 cm (alturas referentes as três torneiras para coleta de amostras) e vazões de operação 1,5; 2,5 e 4,5 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, vazões estas que asseguravam manter o leito fixo.

As soluções contendo o íon Cd^{2+} (solução aquosa sintética) foram armazenadas em bombonas, porque devido à alta toxicidade, não podem ser descartadas sem que haja um tratamento químico adequado e para poderem ser reutilizadas eventualmente em trabalhos futuros.

3.2.8 Planejamento Experimental

A técnica de planejamento experimental fatorial foi utilizada para avaliar a eficiência do processo de bioadsorção em leito fixo, sendo utilizada como bioadsorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, podendo-se verificar as variáveis que apresentam efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para uma melhor eficiência do método.

A matriz de planejamento foi elaborada com as seguintes variáveis de entrada: concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito e vazão de operação. As variáveis respostas, em estudo, foram a quantidade adsorvida de íon cádmio e o percentual de remoção para o tempo de operação de 30 minutos, tempo este referente à execução dos experimentos.

Os níveis para cada variável estão apresentados na Tabela 5. O planejamento fatorial realizado neste trabalho foi do tipo 2^2 com a realização de mais três experimentos no ponto central, cuja matriz se encontra na Tabela 6.

Os valores de concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} estabelecido foram superiores aos estabelecidos pelo CONAMA (Resolução N° 430), abrangendo uma faixa suficientemente larga de modo a contemplar diversos efluentes encontrados na indústria. Os níveis para as variáveis: concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito e vazão de operação foram escolhidos, a partir dos ensaios preliminares de bioadsorção em coluna de leito fixo.

Tabela 5 – Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para a bioadsorção do íon cádmio em leito fixo.

Variáveis	Nível (-1)	Ponto central (0)	Nível (+1)
C_o (mg.L^{-1})	40	65	90
Vazão ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	1,5	3,0	4,5

Tabela 6 – Matriz do planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central para a biossorção do íon cádmio em leito fixo.

Ensaio	Concentração de Cd^{2+}	Vazão de operação
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

3.2.9 Ensaio de Biossorção em Leito Fixo Mediante Planejamento Experimental

A partir dos ensaios preliminares da biossorção de íon cádmio em coluna de leito fixo utilizando como bioadsorvente *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, foi realizado um estudo mais abrangente deste processo. Sendo utilizado um planejamento experimental fatorial, cujas variáveis de entrada foram: concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito e a vazão de operação, cujos níveis das variáveis de entrada encontram-se descritos na Tabela 5. A altura do leito fixo de 6 cm corresponde a uma quantidade de bioadsorvente de 25 g. A metodologia utilizada foi a mesma descrita no item 3.2.7, no entanto, as amostras para análise do desempenho do leito fixo na biossorção do íon Cd^{2+} foram tomadas durante 30 minutos.

3.2.9.1 Determinação da Quantidade Adsorvida e Percentagem de Remoção na Coluna de Leito Fixo

A quantidade de íon (Cd^{2+}) retida pela *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, foi determinada pela Equação 37:

$$q_0 = C_0 \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \left(\frac{QA_{sc}}{ZA_{st}\varepsilon} - 1 \right) \quad (37)$$

Em que:

q_0 é a quantidade adsorvida de íon metálico (mg.L⁻¹);

C_0 é a concentração x da solução aquosa sintética na entrada do leito (mg.L⁻¹);

Q é a vazão volumétrica (cm³.min⁻¹);

ε é a porosidade do leito;

A_{sc} é a integral sobre a curva de ruptura (min);

A_{st} é a área da seção transversal da coluna (cm²);

Z é a altura do leito (cm).

A quantidade adsorvida de íon Cd²⁺ pelo bioadsorvente foi obtida em mg.L⁻¹, sendo dessa forma necessário dividir o resultado obtido (q_0), pela densidade deste bioadsorvente (g.L⁻¹), para expressar esta quantidade adsorvida em mg.g⁻¹.

A percentagem de remoção de íon Cd²⁺ (% Rem) foi obtida pela Equação 38. Para este cálculo foi necessário converter a vazão volumétrica (Q) expressa em cm³.min⁻¹ para L.min⁻¹.

$$\% \text{ Rem} = \frac{mq_0}{C_0Qt} \quad (38)$$

Em que:

m é a massa do bioadsorvente (g);

t é o tempo de operação (30 min).

3.2.10 Otimização do Processo

Os dados experimentais das respostas foram ajustados por uma regressão linear por meio do programa computacional Statistica versão 7.0, podendo assim ser verificada a influência de cada uma das variáveis de entrada sobre o sistema, possibilitando a otimização do processo.

3.2.11 Modelagem Matemática

Foram propostos e testados os modelos da Força Impulsora Linear (Equação 14) e de Thomas (Equação 26) para a dinâmica da coluna de adsorção. A partir dos modelos utilizados foram determinados os parâmetros associados a esses modelos. Sendo realizada a modelagem das curvas de ruptura a partir dos dados experimentais obtidos.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

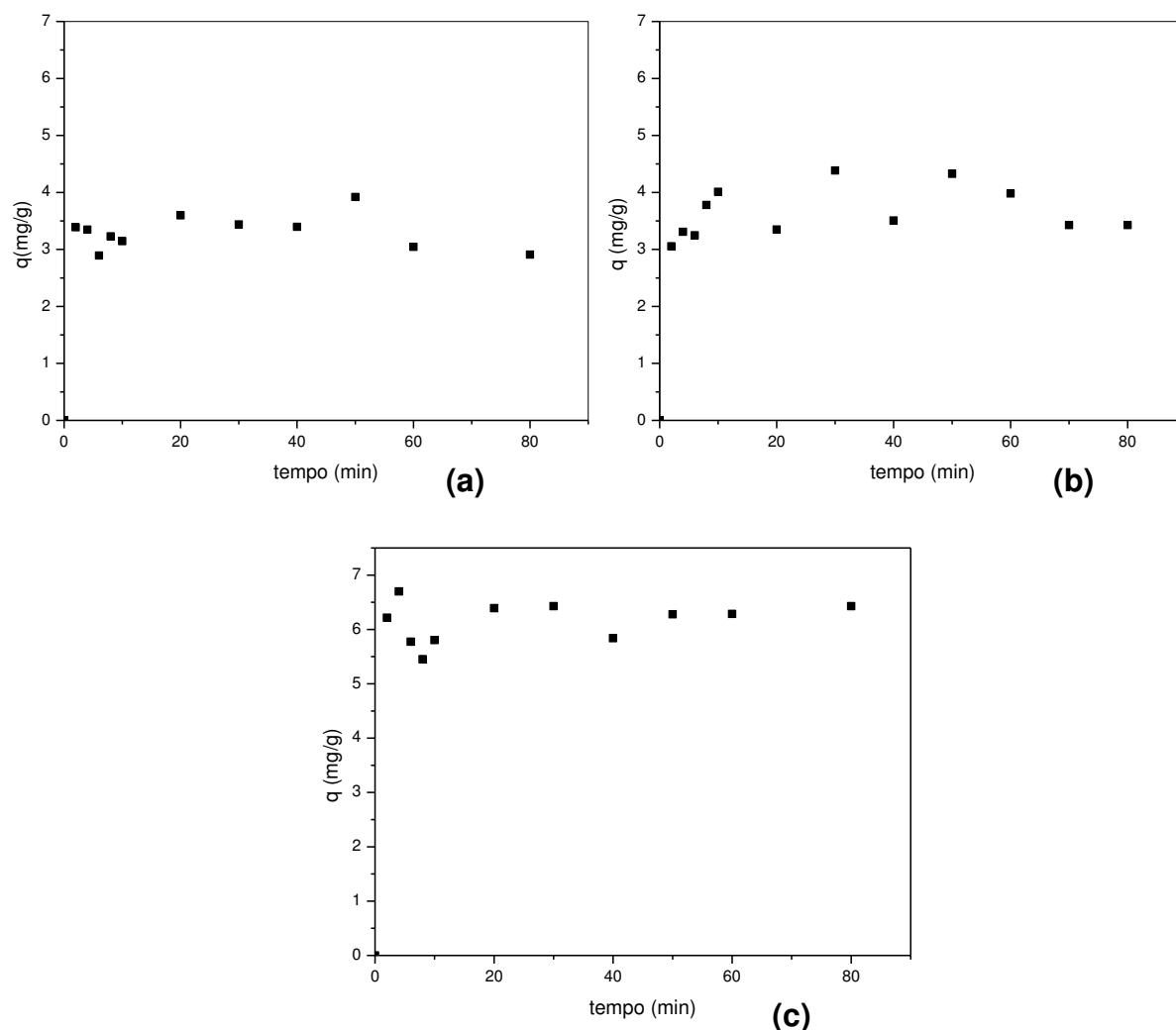
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos do estudo da cinética de bioadsorção do íon Cd^{2+} em tanque agitado pelas esferas de quitosana, *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizada em quitosana. Também serão abordados os resultados correspondentes ao estudo do equilíbrio de bioadsorção do íon Cd^{2+} pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana e os resultados referentes à dinâmica de bioadsorção.

4.1 Obtenção das Curvas Cinéticas

Por meios dos dados obtidos do acompanhamento cinético do processo de bioadsorção do íon metálico cádmio em tanque agitado pelas esferas de quitosana, pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizado em quitosana, a uma concentração de $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme descrito na metodologia experimental, no item 3.2.5, foi possível comparar as capacidades bioadsorptivas destes bioadsorventes.

Nas Figuras 9(a), 9(b) e 9(c) estão apresentadas as curvas cinéticas de bioadsorção do íon cádmio pelas esferas de quitosana, *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizada em quitosana, respectivamente.

Figura 9 – Cinética de bioadsorção do íon cádmio: (a) esferas de quitosana; (b) *Saccharomyces cerevisiae* livre; (c) *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.



Ao analisar estas curvas percebeu-se uma rápida adsorção, podendo-se verificar que em aproximadamente 20 minutos o sistema atingiu o equilíbrio, ao ser utilizado como bioadsorventes esferas de quitosana, *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizada em quitosana, conforme verificado nas Figuras 9 (a), 9 (b) e 9 (c), respectivamente. Conforme visto nessas Figuras, houve um aumento da quantidade adsorvida ao utilizar como bioadsorvente, a levedura imobilizada em quitosana, aproximadamente o dobro, em comparação aos experimentos onde esses bioadsorventes foram utilizados separadamente.

De acordo com a Figura 9 (b) foram observadas oscilações dos dados obtidos de quantidade bioadsorvida pela *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre durante o estudo cinético. Devido a este comportamento, torna-se difícil determinar

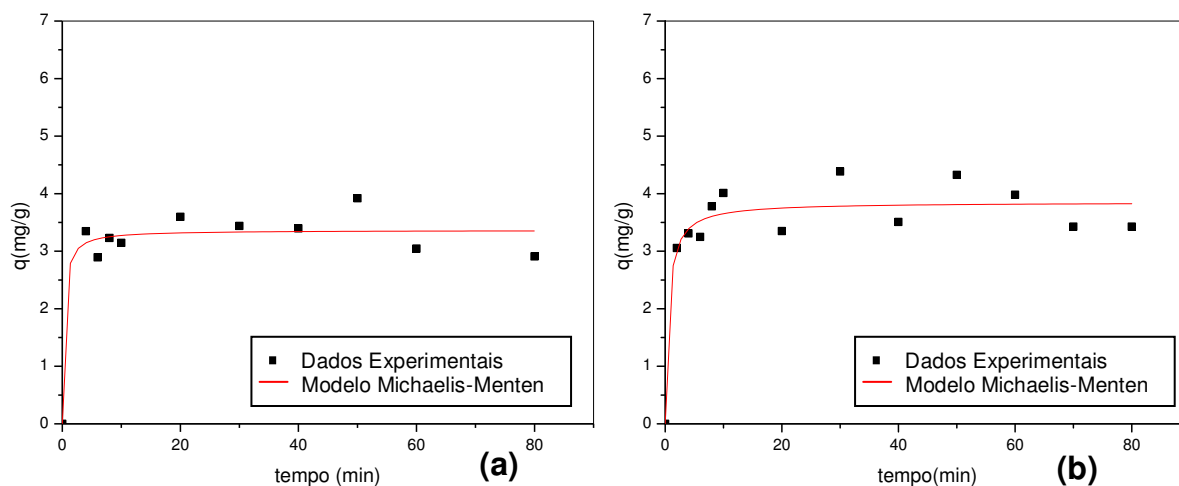
de forma precisa a capacidade de adsorção desse bioadsorvente a partir desses resultados.

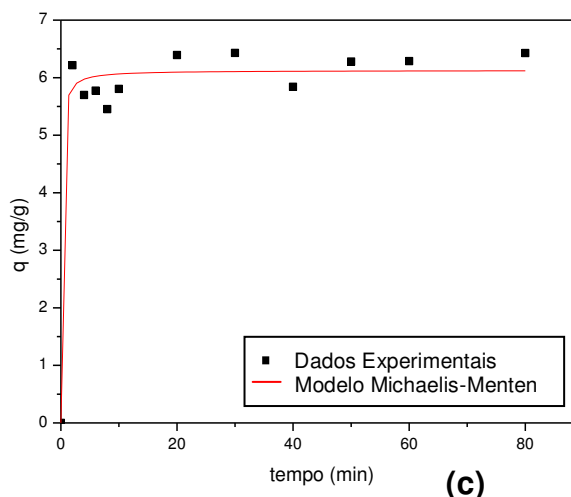
4.2 Modelagem Cinética

A modelagem cinética foi realizada mediante um ajuste da cinética de bioadsorção pelos modelos empíricos de Michaelis-Menten, modelo pseudo-primeira ordem e o modelo pseudo-segunda ordem.

As Figuras 10(a), 10(b) e 10(c) apresentam a modelagem cinética de bioadsorção do íon cádmio pelas esferas de quitosana, *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo livre e imobilizada em quitosana utilizando o modelo empírico de Michaelis-Menten.

Figura 10 - Modelagem cinética de bioadsorção do íon cádmio: **(a)** esferas de quitosana; **(b)** *Saccharomyces cerevisiae* livre e **(c)** *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana, utilizando o modelo de Michaelis-Menten.





Como se observa nas Figuras, este modelo representou melhor a tendência geral da cinética de adsorção ao se trabalhar com a levedura imobilizada. Na Tabela 7 estão apresentados os valores dos parâmetros da cinética de adsorção obtidos pelo modelo de Michaelis-Menten.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros da cinética de biossorção obtidos pelo modelo de Michaelis-Menten.

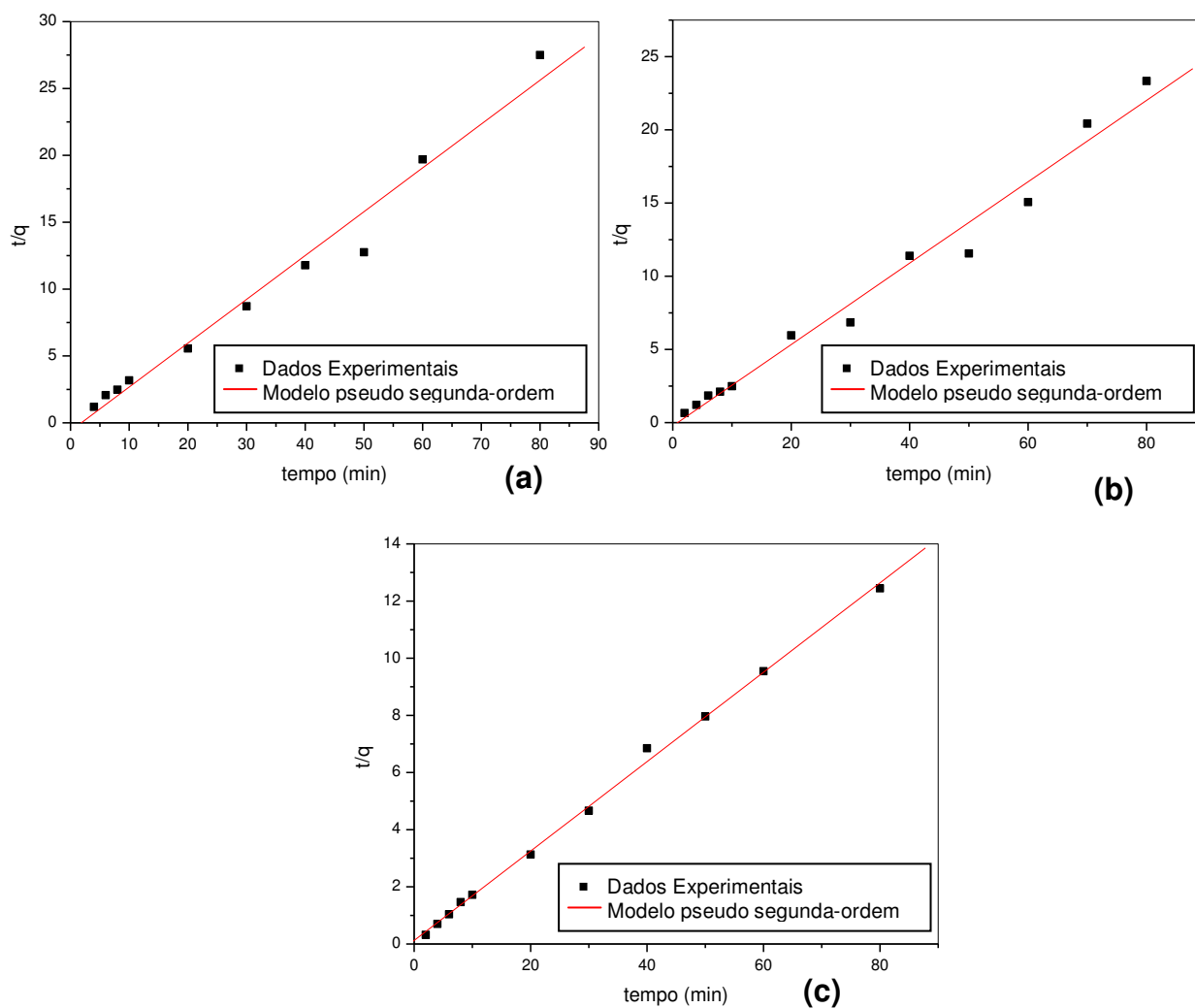
Bioadsorvente	q_e (mg.g ⁻¹)	k (min)	R
Esferas de quitosana	3,4	0,279	0,959
Levedura livre	3,8	0,544	0,948
Levedura imobilizada	6,1	0,102	0,984

De acordo com os dados mostrados na Tabela 7 pôde-se verificar que a capacidade adsorptiva da levedura imobilizada foi maior quando comparada ao seu estado livre e as esferas de quitosana, pois, as capacidades adsorptivas de equilíbrio foram 6,1; 3,8 e 3,4 mg.g⁻¹, respectivamente. A dispersão dos dados verificados na Figura 10(b) conduz a desvios consideráveis, o que explica o mais baixo valor da qualidade do ajuste quando comparado aos outros bioadsorventes utilizados.

O modelo pseudo-primeira ordem foi testado, porém não convergiu aos dados experimentais. O modelo pseudo-segunda ordem que prediz o comportamento cinético de adsorção foi utilizado para que fosse possível obter a quantidade adsorvida no equilíbrio e a constante de velocidade da adsorção. Nas Figuras 11(a),

11(b) e 11(c) estão apresentadas as análises para o ajuste linear realizado com os dados experimentais nas condições estudadas.

Figura 11 - Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio: **(a)** esferas de quitosana; **(b)** *Saccharomyces cerevisiae* livre e **(c)** *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana, utilizando o Modelo pseudo-segunda.



Como se observa nas Figuras 11(a), 11(b) e 11(c), houve um bom ajuste dos dados experimentais ao ser utilizado esse modelo. Segundo Ngah et al., (2004) a equação do modelo pseudo-segunda ordem se ajusta bem à grande parte dos processos de adsorção por assumir que a etapa limitante do processo é referente à adsorção química. Em geral, o modelo de pseudo-primeira ordem descreve processos reversíveis de equilíbrio sólido-líquido, podendo ser aplicado no estágio

inicial de processos de adsorção, mas falhando ao representar o processo por inteiro.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste linear do modelo pseudo-segunda ordem estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores dos parâmetros da cinética de bioadsorção obtidos pelo modelo pseudo-segunda ordem.

Bioadsorvente	q_e (mg.g ⁻¹)	k (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R
Esferas de quitosana	3,1	- (*)	0,987
Levedura livre	3,6	- (*)	0,991
Levedura imobilizada	6,4	0,198	0,999

(*) O valor obtido pelo modelo não tem significado físico.

Ao comparar as Tabelas 7 e 8, pode-se observar que o parâmetro q_e obtido pelos modelos de Michaelis-Menten e pseudo-segunda ordem apresentaram boa concordância em seus resultados. O modelo pseudo-segunda ordem falhou na estimativa do parâmetro k ao se trabalhar com as esferas de quitosana e levedura livre, tendo sido encontrados valores negativos, portanto sem significado físico.

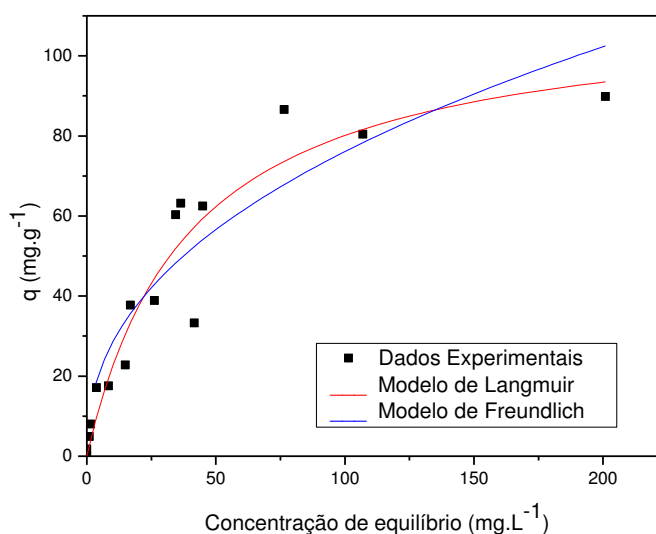
Ferreira (2006) verificou que ao utilizar a levedura livre ocorre a colmatação do leito, e para solucionar este problema a mesma demonstrou que utilizando a biomassa imobilizada com alginato de sódio, não ocorria colmatação do leito, porém, ocorreu baixo rendimento na adsorção. Neste trabalho, por meio da comparação entre a capacidade adsortiva das esferas de quitosana, da levedura livre e imobilizada verificou-se que é viável imobilizar a mesma em quitosana, uma vez que ocorre aumento da capacidade adsortiva.

4.3 Obtenção da Isoterma de Bioadsorção

A isoterma de bioadsorção do íon cádmio utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana foi obtida com o intuito da obtenção dos dados de equilíbrio. O ajuste dos dados experimentais foi realizado mediante os modelos de Langmuir (Equação 1) e de Freundlich (Equação 2).

Os dados experimentais foram obtidos conforme mencionado na metodologia experimental, item 3.2.6. Na Figura 12 estão ilustrados os dados experimentais da isoterma do equilíbrio de biossorção do íon Cd^{2+} e do ajuste dos modelos utilizados.

Figura 12 – Isotherma de adsorção do íon Cd^{2+} utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana para as seguintes condições: $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 5,5$.



Pode-se observar na Figura 12 que os dados experimentais obtidos apresentaram um melhor ajuste aos dados calculados pelo modelo da isoterma de Langmuir quando comparado a isoterma de Freundlich.

A Tabela 9 apresenta os valores das constantes do modelo de Langmuir (q_s e b) e do modelo de Freundlich (k e $1/n$), bem como os coeficientes de correlações obtidos. Os parâmetros foram obtidos com o auxílio do programa Origin versão 7.0.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para o íon cádmio.

Langmuir			Freundlich		
q_s (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	R	K (L.g^{-1})	$1/n$	R
112	0,025	0,960	10,6	0,427	0,927

Conforme verificado nessa Tabela o modelo que melhor representou a isoterma de adsorção, foi o modelo de Langmuir, apresentando um maior valor na qualidade do ajuste. A capacidade máxima adsorvida encontrada para o cádmio pela

Saccharomyces cerevisiae imobilizada com quitosana foi 112 mg.g^{-1} . Na literatura, encontramos diversos bioadsorventes que vêm sendo utilizados na biossorção do íon cádmio, como, o resíduo biológico amêndoa de coqueiro (OFOMAJA e HO, 2007), a alga *Chlamydomonas reinhardtii* (TUZUN et al., 2005), o fungo *Funalia trogii* (ARICA et al., 2004) e a alga *Sargassum baccharia* (HASHIM e CHUN, 2004), as quais apresentaram capacidade máxima de adsorção de $1,8 \text{ mg.g}^{-1}$, $42,6 \text{ mg.g}^{-1}$, $164,8 \text{ mg.g}^{-1}$ e $83,2 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. De acordo com o resultado obtido, a capacidade máxima adsorvida do íon cádmio pelo bioadsorvente, utilizado nesse trabalho comprova ser eficiente para adsorver íon metálico cádmio.

4.4 Caracterização do Leito de Levedura *Saccharomyces cerevisiae* Imobilizada

A Tabela 10 apresenta os dados obtidos dos parâmetros físicos obtidos experimentalmente para a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, bioadsorvente este utilizado para os ensaios da dinâmica de biossorção.

Tabela 10 - Parâmetros físicos da *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada.

Bioadsorvente	ρ_{ap} (g.cm^{-3})	ρ_{real} (g.cm^{-3})	ϵ	d_p (*) (cm)
<i>S. cerevisiae</i> imobilizada	0,48	1,01	0,52	0,32

(*) O diâmetro da partícula foi determinado por análise de imagens pelo Programa IMAGE J.

Para o cálculo da quantidade adsorvida de íon metálico (q_0) em processos de biossorção em sistema dinâmico faz-se necessário à obtenção da porosidade do leito, daí a necessidade da obtenção dos parâmetros físicos do bioadsorvente.

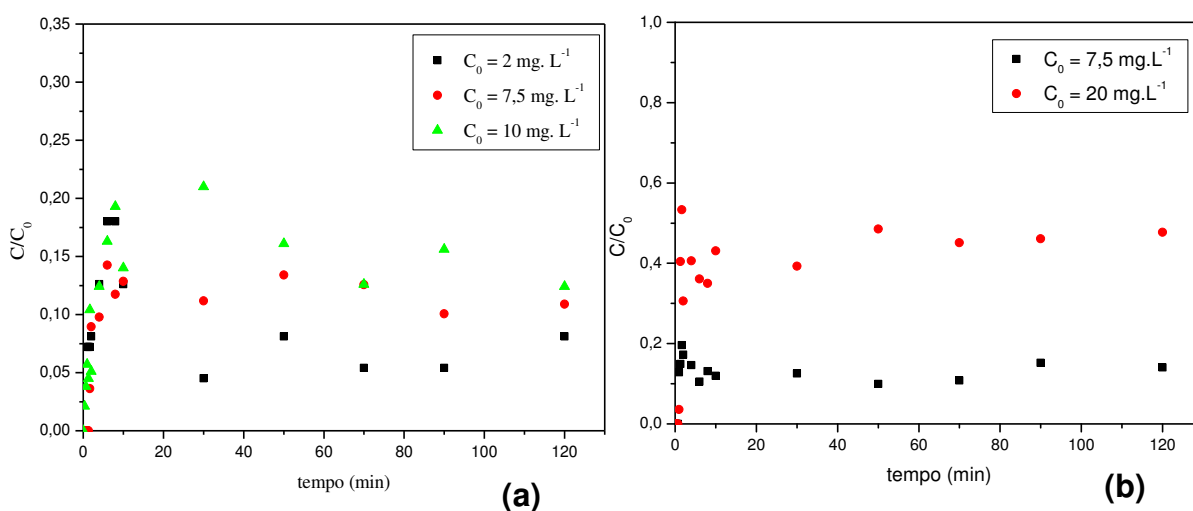
4.5 Ensaios Preliminares em Coluna de Leito Fixo

Com o intuito de verificar o comportamento da levedura imobilizada em coluna de leito fixo em relação aos efeitos das variáveis: concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito, vazão de operação e altura do leito, foram realizados testes preliminares, nos quais, no primeiro momento: foi verificado o

efeito da variável concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} , no segundo momento: o efeito da vazão de operação e no terceiro momento: o efeito da altura do leito em relação ao processo em estudo.

As Figuras 13(a) e 13(b) apresentam as curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} ao utilizar como bioadsorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana. Na Figura 13(a) estão ilustradas as curvas de ruptura para as concentrações de entrada de 2; 7,5 e 10 mg.L^{-1} , a uma vazão de operação 1,5 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Enquanto que a Figura 13(b) corresponde as curvas ao se trabalhar com vazão de operação de 4,5 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ e concentrações de entrada 7,5 e 20 mg.L^{-1} .

Figura 13 - Curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, pH = 5,5 e altura do leito 6 cm: **(a)** $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e **(b)** $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.



Nas Figuras 13(a) e 13(b) estão mostradas a influência da variável concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito mediante as curvas de ruptura, obtidas pelo processo de biossorção. Pode-se observar por meio dos perfis apresentados, que independentemente da concentração estudada, o leito fixo de biomassa apresentou comportamento semelhante, mostrando que a concentração de saída estava muito longe de atingir a concentração de entrada para os tempos estudados, ou seja, distante de atingir a saturação do leito.

Analisando a Figura 13(b) foi possível verificar que a partir de 10 min houve estabilidade, ou seja, a concentração na saída ficou praticamente constante,

demonstrado que seria necessário um tempo prolongado para atingir a saturação do leito. Fica evidente que há uma tendência de um aumento da razão C/C_0 à medida que aumentamos a concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito, tendo em vista que esta razão foi de 0,14 para uma concentração de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e 0,48 para uma concentração de 20 mg.L^{-1} , valores estes referentes ao tempo de 120 minutos. Diante desse comportamento verificado, aumentamos a concentração da solução aquosa sintética de íon cádmio, para verificar se era possível nas condições estudadas obter a saturação do leito.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores para a relação C/C_0 obtidos em 30 minutos e os tempos de ruptura a uma vazão de operação de $1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, conforme observado na Figura 13(a).

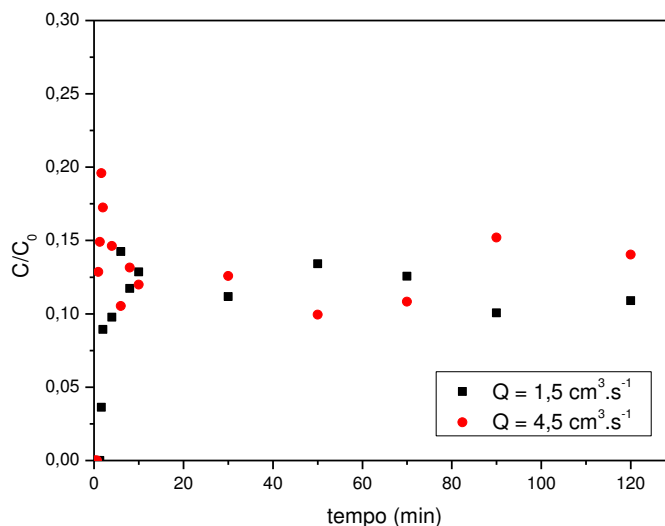
Tabela 11 - Valores obtidos das curvas de ruptura a diferentes concentrações e vazão de operação $1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Concentração (mg.L^{-1})	C/C_0	Tempo de ruptura (min)
2	0,045	1
7,5	0,11	0,67
10	0,21	0,33

Conforme verificado na Tabela 11, observa-se uma tendência geral de aumento na relação C/C_0 ao aumentar a concentração de entrada da solução aquosa sintética. Diante dos valores obtidos, fica evidente que o leito está distante de atingir a saturação. Percebe-se que com aumento da concentração chega-se à ruptura em um menor tempo, o que pode estar associado a uma maior transferência de massa do adsorbato para a superfície do adsorvente.

Na Figura 14 está ilustrado o efeito da vazão de operação sobre as curvas de ruptura. As curvas foram obtidas variando-se os valores da vazão de operação, sendo os dados de concentração de entrada e altura do leito fixo de biomassa, constantes. As curvas de ruptura foram obtidas para as seguintes condições: vazão de operação $1,5$ e $4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, concentração da solução aquosa sintética do íon Cd^{2+} na entrada do leito $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm.

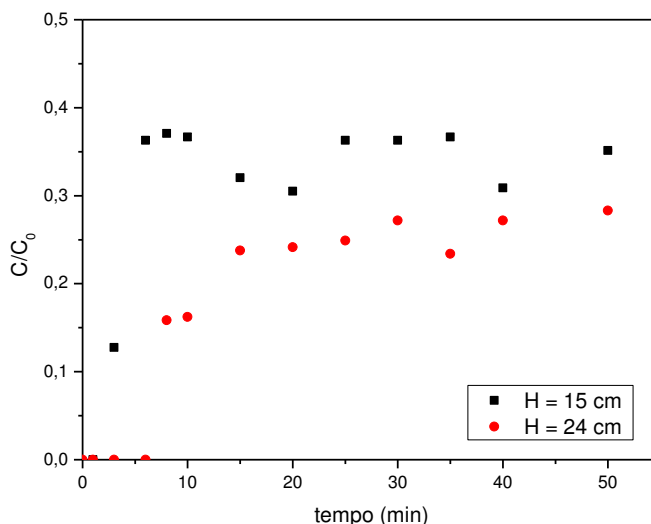
Figura 14 - Curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $\text{pH} = 5,5$, $C_0 = 7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm.



Os tempos de ruptura referentes às curvas da Figura 14 para as vazões de operação de $1,5$ e $4,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ foram $1,67$ e 1 minutos, respectivamente, portanto foi observado que o ponto de ruptura diminui com o aumento da vazão volumétrica, comportamento este verificado por Veit et al., (2009a) que estudou o efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr(III) e Ni(II) utilizando a alga marinha marrom *Sargassum filipendula*. Lima (2010b), ao estudar a adsorção de gasolina em leito fixo utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como biomassa também verificou maiores valores do tempo de quebra para menores vazões de operação, nas três concentrações de entrada do efluente. Santos (2005) verificou que a influência da vazão de operação sobre as curvas de ruptura foi melhor observada utilizando-se uma concentração de entrada de efluente igual a $7,2\%$ e que a menor vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ apresentou uma maior zona de adsorção, quando comparada com os experimentos realizados a vazões de operação de $7,5$ e $12,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Na Figura 15 está ilustrada a influência da altura do leito (15 e 24 cm) do processo de biossorção em leito fixo, para as seguintes condições: concentração da solução aquosa sintética do íon cádmio na entrada do leito 5 mg.L^{-1} e vazão de operação $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

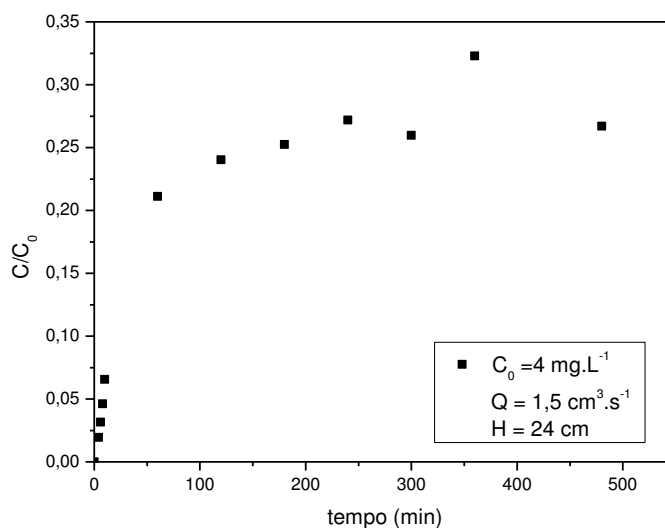
Figura 15 - Curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $\text{pH} = 5,5$, $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 2,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.



É possível verificar nas curvas de ruptura mostradas na Figura 15, um aumento do tempo de ruptura ao trabalhar com um leito de biomassa com maior altura, tendo em vista que esse tempo de quebra ocorreu aos 3 minutos com uma altura correspondente a 15 cm, enquanto que esse tempo foi maior (8 minutos) ao se trabalhar com altura de 24 cm. Conforme Lima (2010b), esse comportamento pode estar associado ao fato de que, com o aumento da altura ocorra um melhor desenvolvimento hidrodinâmico dentro da coluna, diminuindo a dispersão axial e formação de canais preferenciais, promovendo um melhor contato adsorvente/adsorbato a ponto de aumentar a capacidade de retenção na coluna.

Conforme observado nas curvas de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} utilizando levedura imobilizada em quitosana, referentes aos ensaios preliminares, foi verificado que o leito necessitaria de um longo tempo para saturar, diante disto, foi realizado um experimento com um maior tempo de coleta. Na Figura 16 está representada a curva de ruptura obtida em 480 minutos, ou seja, 8 horas, nas seguintes condições de operação: concentração da solução aquosa sintética do íon Cd^{2+} na entrada do leito 4mg.L^{-1} , vazão $1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e altura do leito 24 cm.

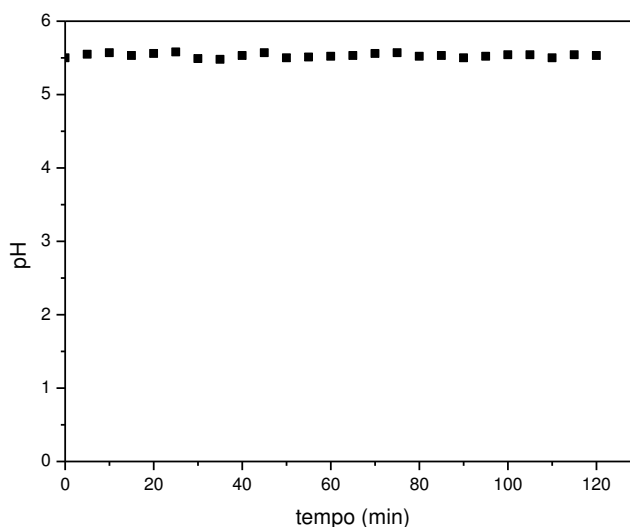
Figura 16 - Curva de ruptura para biossorção do íon Cd^{2+} em levedura imobilizada em quitosana para as seguintes condições: temperatura ambiente, $\text{pH} = 5,5$, $C_0 = 4 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 24 cm.



De acordo com a curva observada na Figura 16 verifica-se que o leito encontra-se distante da saturação. Na literatura, encontramos bioadsorventes que necessitam de um longo tempo para saturar, a exemplo de Osifo et al., (2009) que estudaram a utilização de esferas de quitosana de 0,9 mm reticuladas com glutaraldeído para remoção de cobre em colunas de adsorção, sendo o tempo até a saturação do adsorvente igual a 23 horas a uma vazão de $7,2 \text{ mL.min}^{-1}$, enquanto Veit et al., (2009b) ao estudarem a biossorção do níquel pela alga *Sargassum filipendula* pré-tratada quimicamente verificaram um tempo de saturação de 20 horas, a uma concentração de $2,12 \text{ mequiv.L}^{-1}$, $\text{pH} 3$ e vazão 6 mL.min^{-1} .

Perante estes resultados foi proposta a hipótese de que poderia estar ocorrendo simultaneamente processo de biossorção e precipitação química do íon metálico no interior do sólido bioadsorvente. Para verificar esta hipótese foi realizado um teste na coluna deixando passar água destilada com pH ajustado para 5,5, pela coluna empacotada com o bioadsorvente, por cerca de 120 minutos, sendo que a cada 5 minutos era retirada na torneira de coleta, uma amostra (água destilada) para medição do pH . A Figura 17, apresenta o comportamento do pH ajustado da água destilada, em coluna de leito fixo.

Figura 17- Comportamento do pH ajustado da água destilada em coluna de leito fixo empacotada com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* immobilizada em quitosana.



Conforme observado na Figura 17 não houve variação do pH da água destilada ao longo do tempo estudado, mesmo assim, é possível está ocorrendo simultaneamente processo de biossorção e precipitação química do íon metálico no interior do sólido bioadsorvente, pois apesar de ter sido ajustado o pH para 5,5, existe uma diferença de pH do macroambiente (adsorbato) e microambiente (bioadsorvente). Nesse caso, pode ocorrer essa diferença de pH, uma vez que durante o procedimento da lavagem do bioadsorvente para retirada da solução coagulante de NaOH foi feita a lavagem com água destilada, até que essa água de lavagem atingisse pH neutro, sendo que a precipitação do cádmio ocorre a partir de pH 7. Segundo Borba (2006) a biossorção de metais inicia-se com a difusão do íon metálico até a superfície da célula microbológica. Uma vez que o íon metálico tenha difundido até a superfície da célula, este deverá ligar-se aos sítios sobre a superfície da célula na qual exibem alguma afinidade com o metal. Esta etapa contém um número passivo de etapas de acumulação, podendo incluir: adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação, quelação e microprecipitação. Estes fenômenos poderiam explicar os resultados observados, onde foi obtido uma solução aquosa sintética do íon cádmio com concentração estável e inferior à concentração de entrada na coluna. Estudos posteriores serão necessários para confirmação desta hipótese.

4.6 Obtenção das Curvas de Ruptura

A partir dos ensaios preliminares, foram definidas as condições de operação a serem utilizadas no estudo da dinâmica da coluna de biossorção. Com a utilização do planejamento experimental fatorial foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis de entrada (concentração da solução aquosa sintética do íon Cd^{2+} na entrada do leito e vazão de operação) sobre a quantidade adsorvida de íon metálico e o percentual de remoção obtido em coluna de biossorção. Conforme matriz de planejamento apresentada na metodologia experimental foi utilizado um planejamento 2^2 com 3 experimentos no ponto central, para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais. Nas Figuras 18(a), 18(b), 19(a) e 19(b) estão apresentadas as curvas de ruptura referentes ao planejamento experimental realizado para os níveis +1 e -1.

Figura 18 - Curva de ruptura nas seguintes condições: $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm, $\text{pH} = 5,5$ e temperatura ambiente, **(a)** $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; **(b)** $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

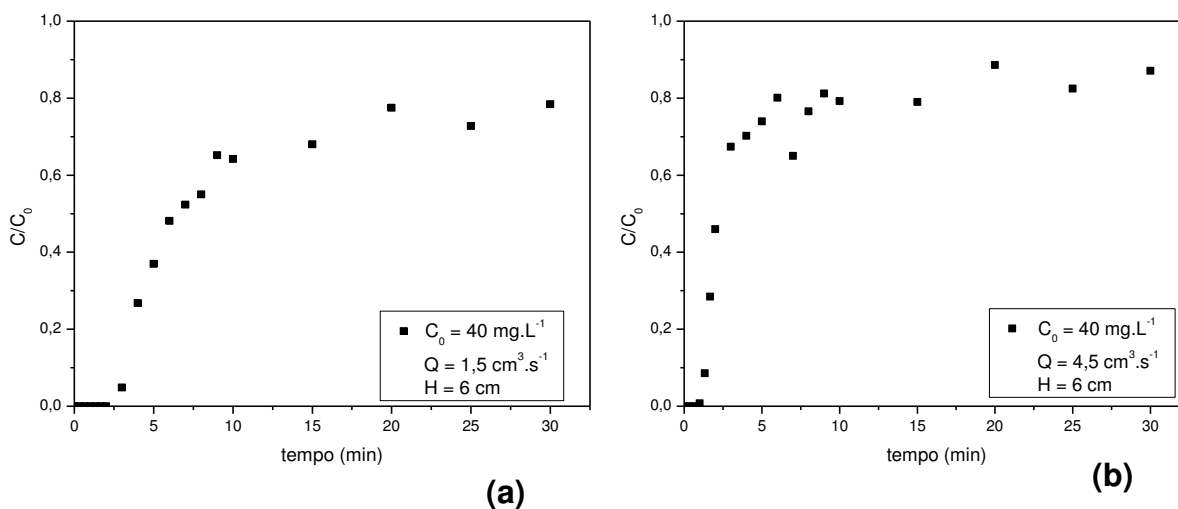
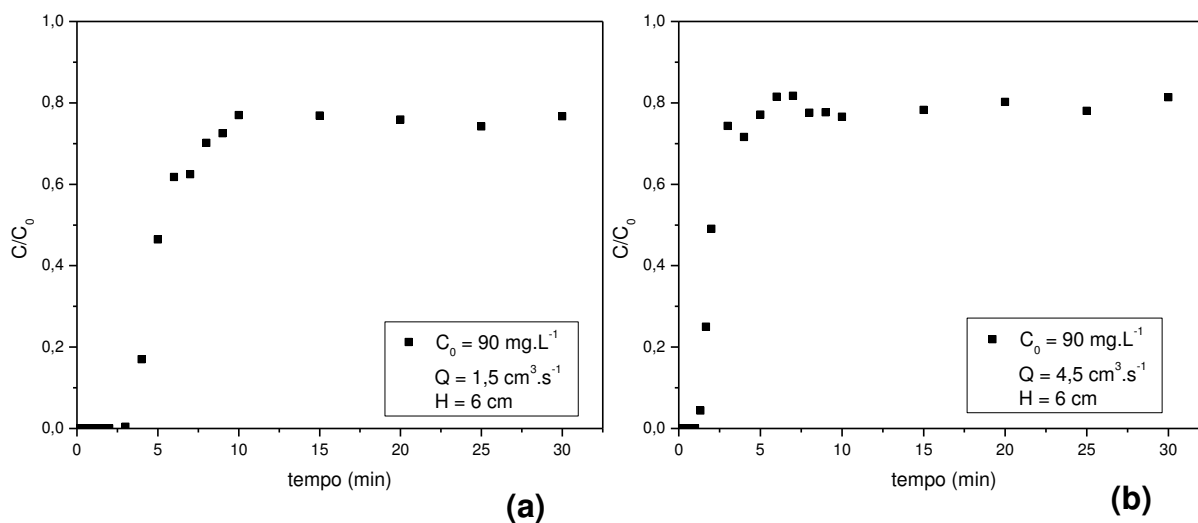


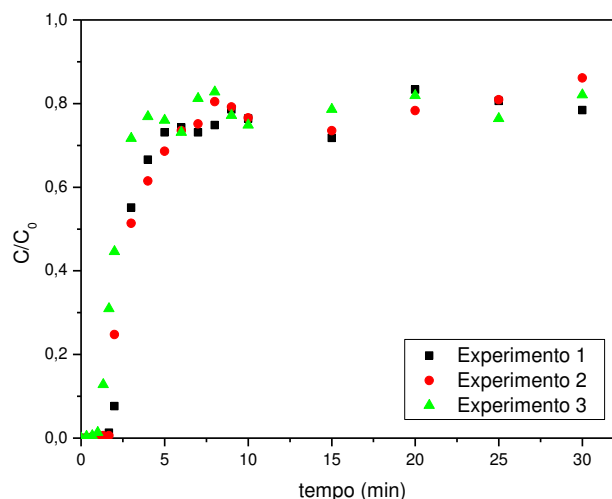
Figura 19 - Curva de ruptura nas seguintes condições: $C_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm, pH = 5,5 e temperatura ambiente, **(a)** $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; **(b)** $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.



Ao comparar as curvas de ruptura das Figuras 18(a) e 18(b) que foram obtidas para uma concentração de entrada de 40 mg.L^{-1} e vazões de operação 1,5 e $4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, respectivamente e as curvas de ruptura das Figuras 19(a) e 19(b), obtidas para uma concentração de entrada de 90 mg.L^{-1} com as mesmas vazões de operação é possível verificar que os maiores valores dos tempos de quebra (ruptura) das curvas foram encontrados para as menores vazões. Sendo os tempos de quebra, para a concentração de entrada de 40 mg.L^{-1} , 4 e 1 min com as seguintes vazões de 1,5 e $4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, respectivamente e para a concentração de entrada de 90 mg.L^{-1} , esses tempos foram 3 e 1,33 minutos.

Conforme verificado nas Figuras 18(a), 18(b), 19(a) e 19(b), é possível observar que para todas as condições estudadas, não houve a saturação do leito aos 30 minutos, tempo esse que foram realizadas as coletas do efluente sintético contendo o íon Cd^{2+} , conforme descrito na metodologia experimental, item 3.4.7. Fica evidente que independente da concentração de entrada utilizada, a razão C/C_0 foi em torno de 0,8. No entanto, as curvas de ruptura, apresentaram um comportamento diferente das que foram apresentadas para os ensaios preliminares, fato este que está associado ao aumento da concentração de entrada do efluente sintético, e que conforme já descrito há uma tendência do aumento da razão C/C_0 com o aumento da concentração de entrada. Na Figura 20 estão apresentadas as curvas de ruptura referentes ao ponto central da matriz do planejamento experimental

Figura 20 - Curva de ruptura para as três repetições no ponto central nas seguintes condições: $C_0 = 65 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm, pH = 5,5, temperatura ambiente e $Q = 3 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.



De acordo com a ilustração das curvas na Figura 20, correspondentes ao ponto central da matriz de planejamento, referentes aos dados obtidos na dinâmica de biossorção para uma concentração do íon cádmio de 65 mg.L^{-1} na entrada do leito, vazão de operação $3 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e altura do leito 6 cm, foi verificada uma boa reprodutibilidade, no entanto, para os instantes iniciais ocorreram variações nos valores obtidos da quantidade adsorvida, fato este que pode ser explicado por pequenos erros introduzidos devido à coleta das amostras em curtos intervalos de tempo.

4.7 Otimização do Processo

A otimização do processo de biossorção do íon Cd^{2+} em coluna de leito fixo foi realizada mediante análise do planejamento experimental, podendo ser verificado as variáveis que apresentam influências significativas, nas respostas. Por meio da análise das superfícies de respostas foi possível obter graficamente os valores das respostas obtidas dos dados experimentais, a cada ensaio, como função das variáveis estudadas.

A quantidade adsorvida de íon cádmio pela *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo immobilizada em quitosana e o percentual de remoção em coluna de

leito fixo para as condições operacionais utilizadas, foram obtidos mediante as Equações 37 e 38, respectivamente, sendo estes resultados descritos na Tabela 12.

A análise dos resultados para o planejamento experimental utilizando a quantidade adsorvida de íon metálico (q_0) e o percentual de remoção (%Rem) como variáveis respostas, foi realizada por meio de métodos estatísticos, com a utilização do programa STATISTICA 7.0, de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais. Foi realizada também a análise de efeitos para a resposta e a possibilidade de obter um modelo estatisticamente significativo e preditivo para estas respostas.

Tabela 12 – Matriz do planejamento experimental e as variáveis respostas para os ensaios de biossorção em leito fixo.

Ensaio	C_0 (mg.L ⁻¹)		Q (cm ³ .s ⁻¹)		q_0 (mg.g ⁻¹)	%Rem
	-	+	-	+		
1	-	40	-	1,5	2,22	48,71
2	+	90	-	1,5	4,25	44,07
3	-	40	+	4,5	4,37	29,57
4	+	90	+	4,5	9,30	32,19
5	0	65	0	3,0	5,34	35,86
6	0	65	0	3,0	5,28	35,40
7	0	65	0	3,0	4,78	32,04

4.7.1 Análise Estatística

A partir dos resultados obtidos no planejamento foi realizada uma regressão linear, dos dados experimentais. Na Tabela 13 encontram-se os dados referentes a análise da variância (ANOVA) para cada variável resposta, com 95% de confiança. Os valores obtidos para a análise de variância foram calculados mediante o auxílio de programa estatístico.

Tabela 13 – Análise da variância (ANOVA).

Variável resposta	Qualidade do ajuste	Coefficiente de correlação	Teste F calculado (F_c)	Teste F tabelado (F_t)	Teste F_c/F_t
q_0 (mg.g^{-1})	0,9925	0,9962	132,23	9,28	14,25
%Rem	0,8673	0,9313	6,54	9,28	0,70

Conforme verificado na Tabela 12, para o modelo empírico cuja variável resposta foi o q_0 , o F_c foi maior que o F_t , apresentando dessa forma um modelo preditivo e estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança, enquanto que para o %Rem, o modelo não foi estatisticamente significativo.

Baseado no resultado do planejamento experimental, ou seja, através da regressão linear dos dados experimentais, foi possível obter um modelo codificado em função das variáveis independentes, conforme descrito na Equação 39.

$$q_0 = 5,08 + 3,48 C + 3,6 Q + 1,45 CQ \quad (39)$$

O efeito das variáveis independentes (concentração da solução aquosa sintética do íon Cd^{2+} na entrada do leito e vazão de operação) sobre as variáveis dependentes, quantidade adsorvida de íon metálico e percentual de remoção foram avaliadas mediante uma análise estatística, com um nível de 95% de confiança. Esse estudo está ilustrado nas Figuras 21 e 22 na forma de diagramas de Pareto.

Figura 21 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íon metálico.

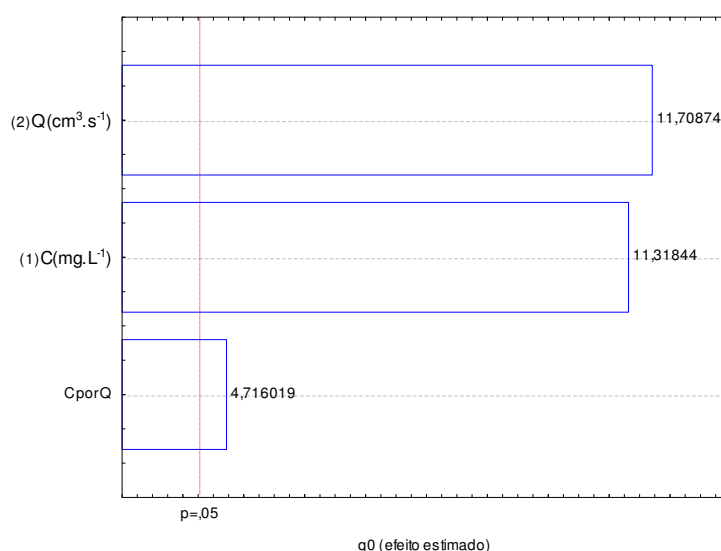
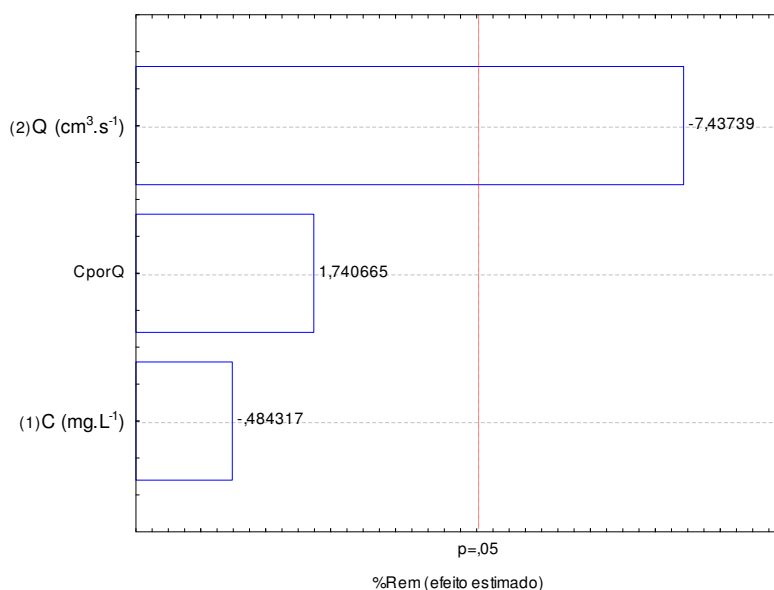


Figura 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o percentual de remoção.



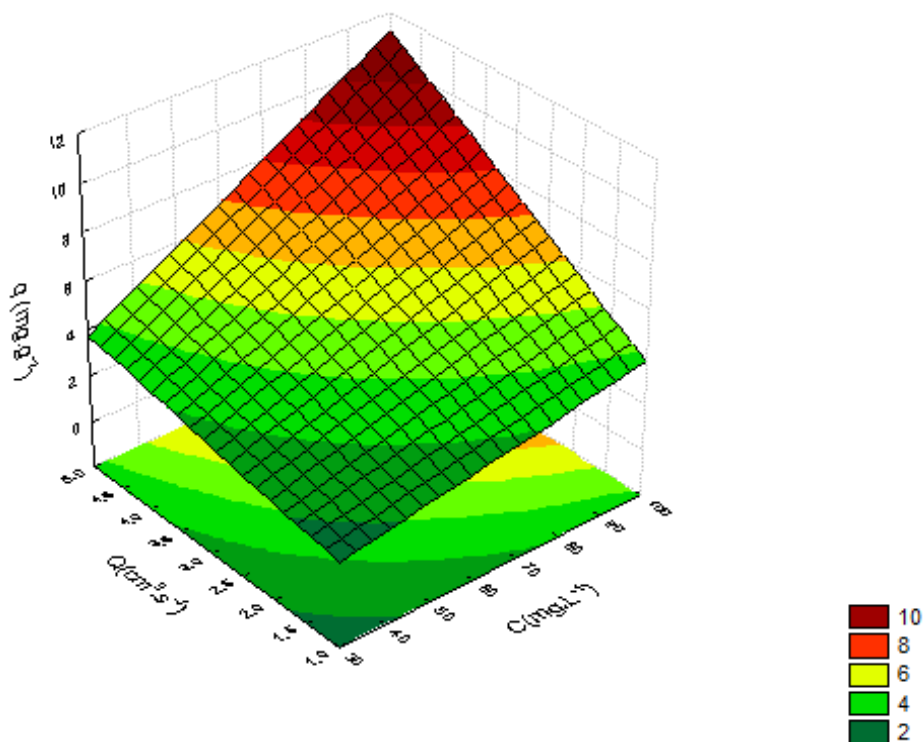
Para os diagramas, ilustrados nas Figuras 21 e 22, o Q representa a influência da vazão de operação, o C representa a influência da concentração da solução aquosa sintética do íon Cd^{2+} na entrada do leito e o C por Q representa a influência das duas variáveis combinadas. A linha transversal corresponde ao valor de p igual a 0,05 e indica o quão grande deve ser o efeito da variável analisada para ter significado estatístico.

Por meio da análise do diagrama de Pareto ilustrado na Figura 21, verifica-se que todas as variáveis independentes, bem como as interações entre elas são estatisticamente significativas sobre a quantidade adsorvida, ao nível de 95% de confiança, sendo o coeficiente de determinação (R^2) de 0,996. A influência da vazão de operação é o fator mais significativo seguido da concentração da solução aquosa sintética do íon Cd^{2+} na entrada do leito, e a interação entre essas variáveis é o fator menos importante no processo de adsorção do íon pelo bioadsorvente. Enquanto, conforme verificado na Figura 22, apenas a variável vazão de operação foi estatisticamente significativa sobre o percentual de remoção, ao nível de 95% de confiança, sendo o coeficiente de determinação (R^2) de 0,931.

Na Figura 23 está apresentada a superfície de resposta construída a partir do modelo empírico, obtido para a variável resposta, quantidade adsorvida de íon cádmio. A superfície de resposta para a variável percentual de remoção não foi

mostrada, pois, conforme já descrito, o modelo não foi estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança.

Figura 23 - Superfície de resposta para a variável quantidade de adsorção em função de Q e C_0 .



Por meio da superfície de resposta ilustrada na Figura 23, verifica-se que houve um aumento na quantidade adsorvida por unidade de massa de bioadsorvente com o aumento da concentração e da vazão de operação, confirmando o que foi observado anteriormente, na representação do diagrama de Pareto.

Nas Figuras 24 e 25 estão ilustrados os diagramas de Pareto com efeito da curvatura, referentes às variáveis respostas quantidade adsorvida e o percentual de remoção da biomassa, respectivamente.

Figura 24 - Diagrama de Pareto para quantidade adsorvida, com o efeito da curvatura.

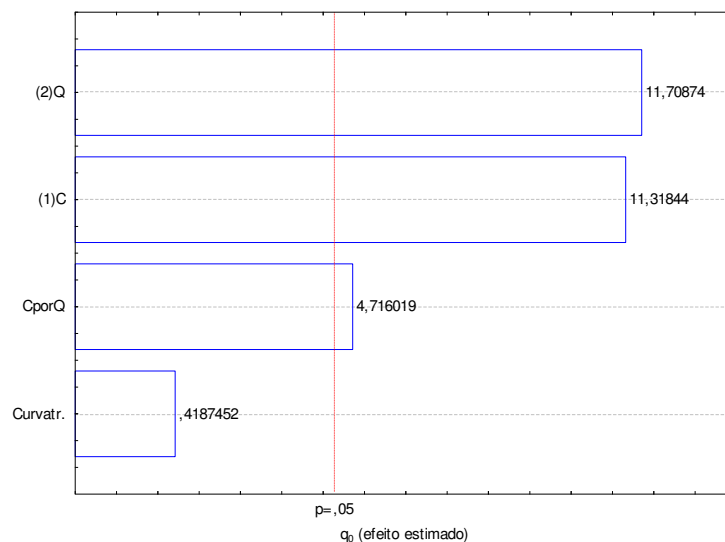
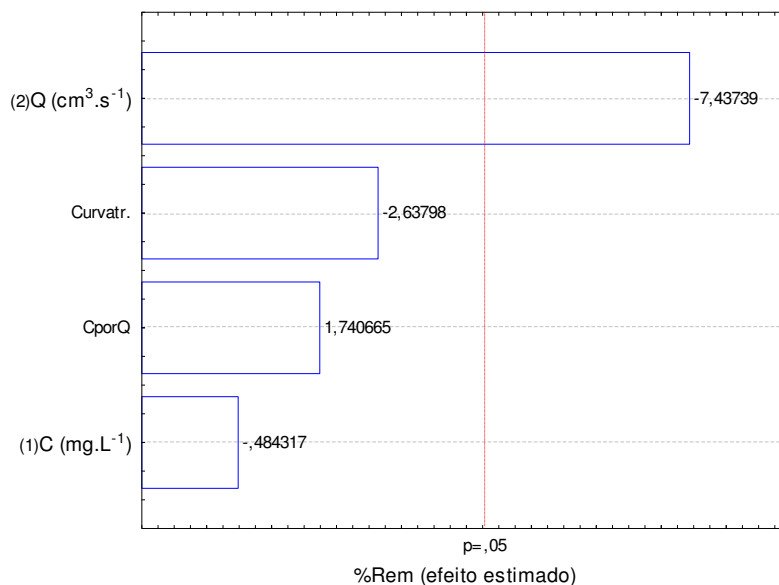


Figura 25 - Diagrama de Pareto para o percentual de remoção, com o efeito da curvatura.



O efeito da curvatura na análise estatística foi feito com o intuito de verificar a necessidade de pontos axiais e como pode ser observado nos diagramas de Pareto (Figuras 24 e 25), esse efeito sobre as respostas não apresentou efeito significativo ao nível de 95% de confiança, confirmando dessa forma que não foi necessário ampliar a matriz experimental para a faixa estudada.

4.8 Modelagem Matemática

A modelagem matemática das curvas de ruptura referentes aos ensaios da matriz do planejamento experimental, obtidas nesse estudo, foi realizada utilizando Software Mathematica 7.0. As equações aplicadas foram o modelo da Força Impulsora Linear (Equação 14) e o modelo de Thomas (Equação 26).

4.8.1 Modelo da Força Impulsora Linear

Nas Figuras de 26 a 28 estão ilustradas as curvas de ruptura obtidas por meio dos dados experimentais e as curvas que representam a análise da modelagem matemática utilizando o modelo da Força Impulsora Linear (Equação 14).

Figura 26 – Curvas ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

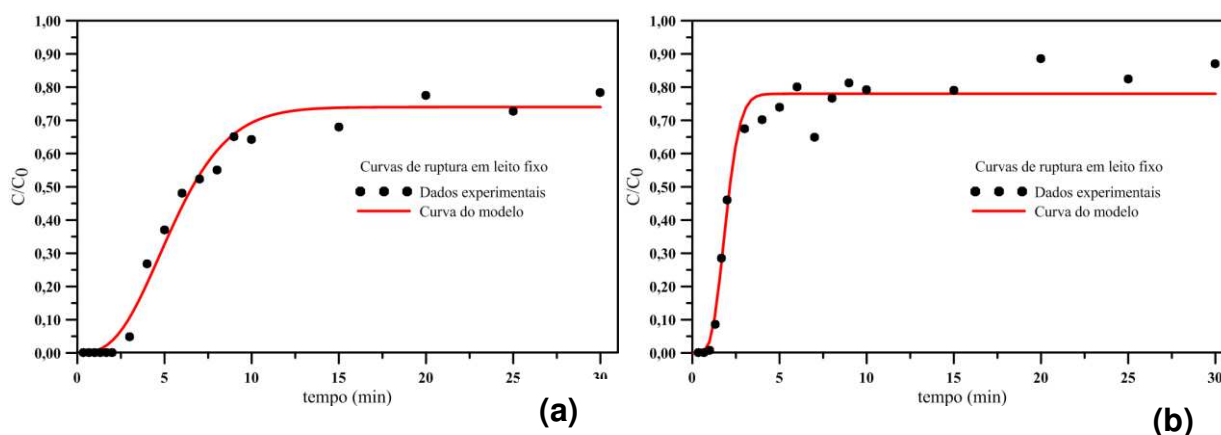


Figura 27 – Curvas ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: (a) $Q = 1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

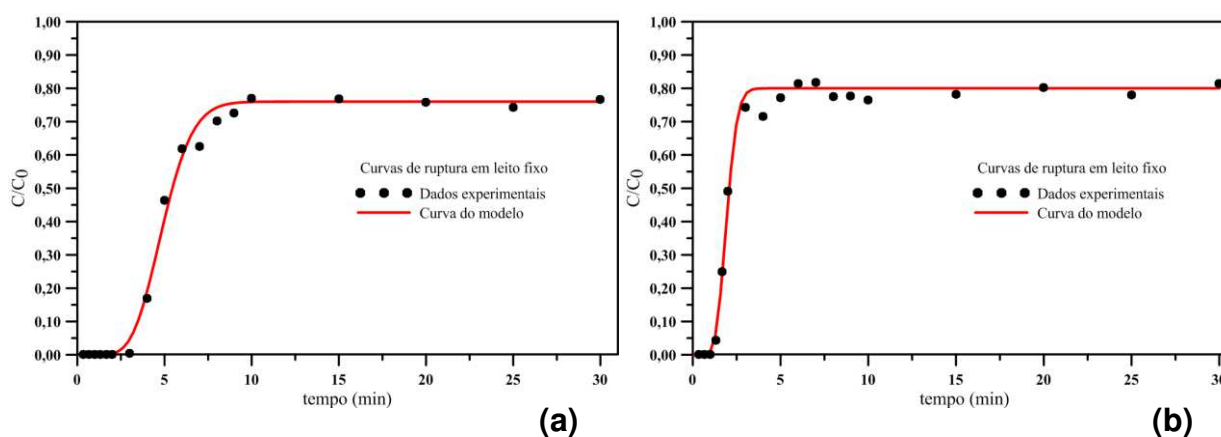
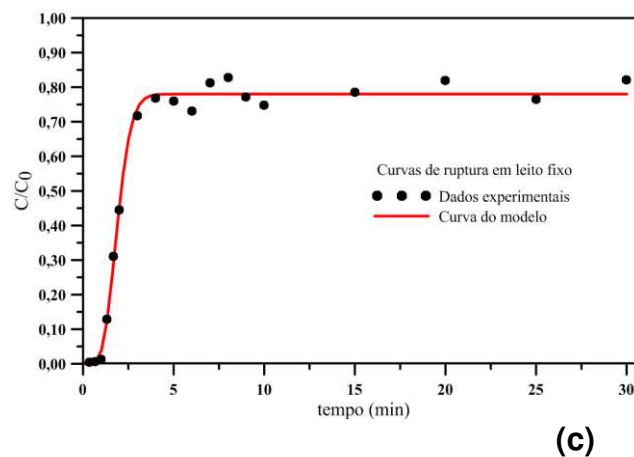
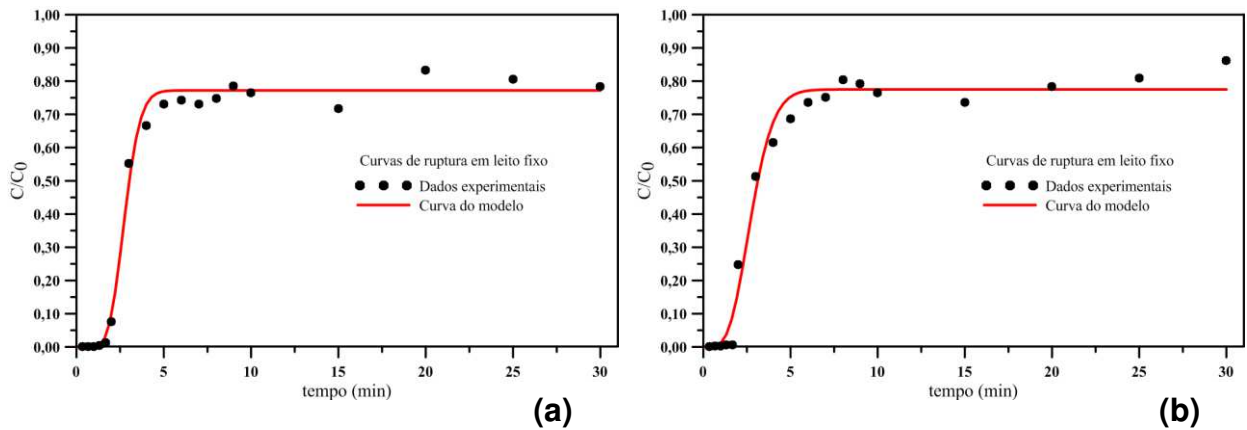


Figura 28 – Curvas ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 65 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm e $Q = 3,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.



Conforme observado nas Figuras 26(a), 26(b), 27(a), 27(b), 28(a), 28(b) e 28(c) é possível verificar que o modelo da Força Impulsora Linear conseguiu descrever satisfatoriamente o comportamento das curvas de ruptura experimentais, para todas as condições estudadas. Neste modelo os parâmetros ajustados foram o coeficiente de transferência de massa (k) e constante de equilíbrio (K).

Na Tabela 14 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados do modelo da Força Impulsora Linear (Equação 14).

Tabela 14 – Parâmetros de ajuste do modelo da Força Impulsora Linear.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Q (cm ³ .s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	K	R^2
40	1,5	0,0267	25,0	0,9853
40	4,5	0,1533	25,4	0,9710
90	1,5	0,0833	21,2	0,9930
90	4,5	0,2700	25,0	0,9918
65	3	0,1767	23,9	0,9900
65	3	0,1630	22,4	0,9746
65	3	0,1600	22,0	0,9929

De acordo com os dados mostrados na Tabela 14 pôde-se verificar bons valores dos coeficientes de determinação (R^2), indicando bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Quanto aos valores dos parâmetros obtidos, houve variação do coeficiente de transferência de massa, fato este não verificado para a constante de equilíbrio, uma vez que independente da concentração estudada e vazão, este parâmetro manteve-se praticamente constante. Devido à boa reprodutibilidade das curvas de ruptura referentes ao ponto central, foram obtidos valores semelhantes do coeficiente de transferência de massa e da constante de equilíbrio.

O coeficiente de transferência de massa (k) aumentou, com o aumento da vazão, indicando efeitos importantes da resistência no filme externo. Quando a taxa de fluxo aumenta, a quantidade de soluto na entrada aumenta, resultando em uma redução da superfície do filme e desse modo aumenta a taxa de transferência de massa no filme externo (SHEEJA e MURUGESAN, 2002). Foi observado também que há uma tendência do coeficiente de transferência de massa aumentar com o aumento da concentração de entrada, provavelmente devido ao aumento da força impulsora global. Lima (2010b) ao estudar sobre a adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos mediante coluna de leito fixo utilizando como bioadsorvente o bagaço de cana-de-açúcar na forma de pó utilizou o modelo da Força Impulsora Linear, verificando que houve aumento do coeficiente de transferência de massa com o aumento da concentração e vazão.

Ribas et al. (2012) fizeram a modelagem matemática das curvas de ruptura referentes a bioadsorção do íon Cd^{2+} pela macrófita *Lemna minor*, no qual utilizaram o modelo da Força Impulsora linear, verificando que este modelo descreveu satisfatoriamente o comportamento das curvas de ruptura experimentais. Os

coeficientes de transferência de massa obtidos foram: 0,0015; 0,0023; 0,0045 e 0,0046 min^{-1} , para as vazões de: 5, 6,7 e 9 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Sendo esses dados referentes a uma concentração de entrada do íon cádmio 0,63 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$, temperatura 30 °C e pH 5. Nos casos em que a transferência de massa externa é a etapa controladora, altas vazões volumétricas favorecem o decréscimo da resistência do filme líquido externo e o aumento do coeficiente de transferência de massa.

4.8.2 Modelo de Thomas

Para a modelagem matemática utilizando o modelo de Thomas foram feitas as seguintes considerações: sistema isotérmico, solução diluída, concentração do adsorbato uniforme dentro de cada poro do bioadsorvente e na seção transversal da coluna, acúmulo de adsorbato nos poros desprezíveis e velocidade do fluido constante através do leito de biomassa.

Nas Figuras de 29 a 31 estão ilustradas as curvas de ruptura obtidas por meio dos dados experimentais e as curvas que representam a análise da modelagem matemática utilizando o modelo de Thomas (Equação 26).

Figura 29 – Curvas ajustadas pelo modelo de Thomas para $C_0 = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: **(a)** $Q = 1,5 \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; **(b)** $Q = 4,5 \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

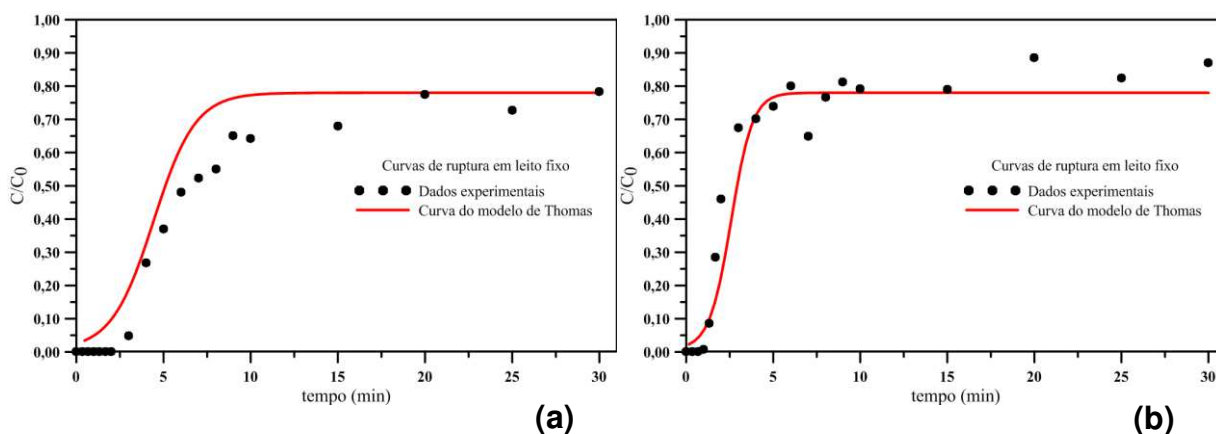


Figura 30 – Curvas ajustadas pelo modelo de Thomas para $C_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ e altura do leito 6 cm: **(a)** $Q = 1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; **(b)** $Q = 4,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

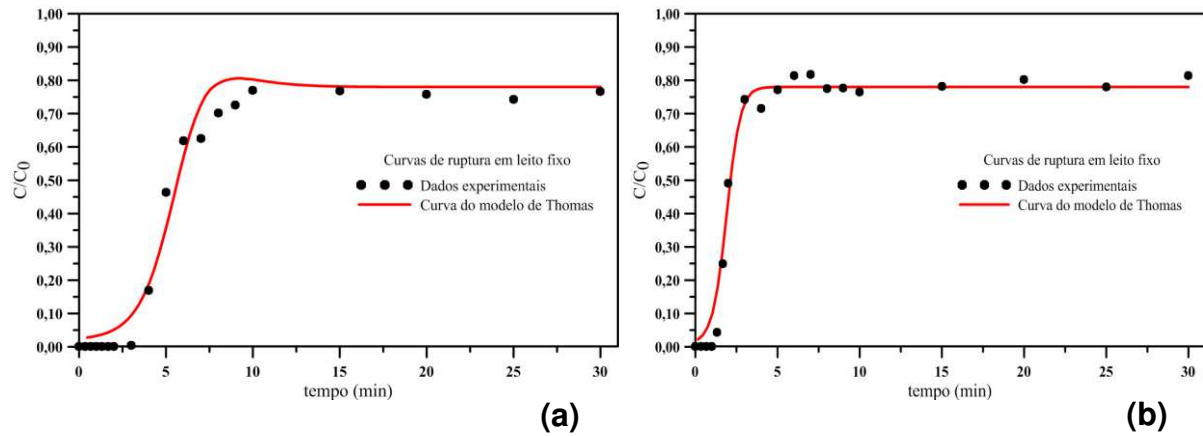
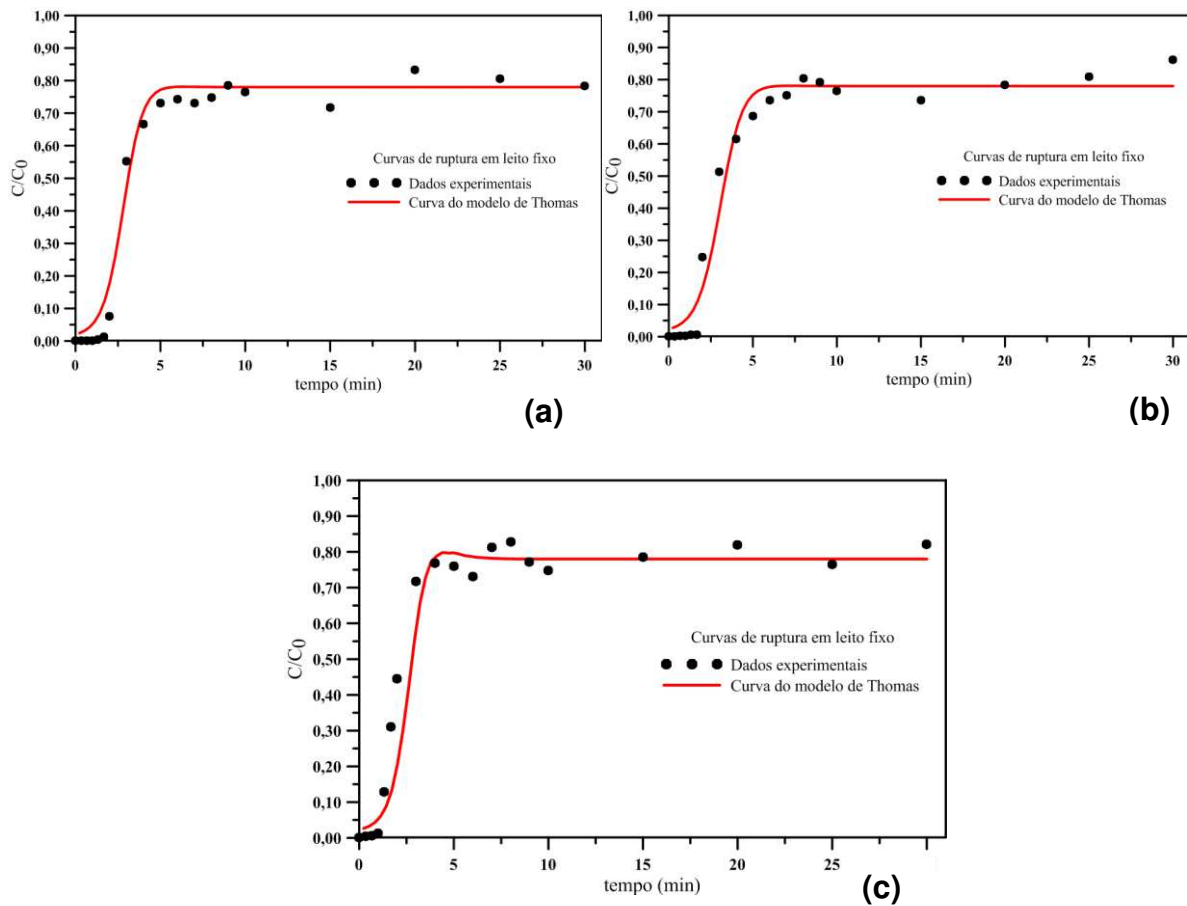


Figura 31 – Curvas ajustadas pelo modelo de Thomas para $C_0 = 65 \text{ mg.L}^{-1}$, altura do leito 6 cm e $Q = 3,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.



É possível verificar nas Figuras 29(a), 29(b), 30(a), 30(b), 31(a), 31(b) e 31(c), por meio das curvas que representam a análise da modelagem matemática utilizando o modelo de Thomas um bom ajuste da equação (26), que representa o modelo, aos dados experimentais, exceto, quando se trabalhou com concentração 40 mg.L^{-1} e $1,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, conforme observado na Figura 29 (a). O modelo de Thomas seguiu a tendência dos dados experimentais, entretanto, não conseguiu representar o comportamento dos dados experimentais abaixo do ponto de ruptura, comportamento este verificado por Carpiné (2011) que utilizou o modelo de Thomas no processo de adsorção em carvão ativado produzido a partir da casca de coco em batelada e em coluna de leito fixo, de um componente aromático do café, o álcool feniletílico.

Santos (2005) ao estudar a adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de produção do petróleo em coluna de leito fixo utilizando mesocarpo do coco e bagaço-de-cana como bioadsorvente verificou que o modelo matemático de Thomas descreveu corretamente a dinâmica de adsorção da coluna de leito fixo. Entretanto essa autora observou que o modelo de Thomas para as considerações de sistema multicomponente aplicado aos dados experimentais obtidos, não se ajustou bem nos instantes iniciais (aproximadamente 25 segundos) de funcionamento do leito fixo, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço-de-cana, verificando que o ajuste dos dados experimentais, ocorreu acima de 50 segundos e justificou a falta de ajuste nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo à quantidade de componentes utilizados, bem como, às suas concentrações, destacou que geralmente, são utilizados sistemas com apenas três componentes mais o inerte.

Na Tabela 15 são apresentados os valores do coeficiente de transferência de massa obtidos pelo Modelo de Thomas (Equação 26).

Tabela 15 – Valores do coeficiente de transferência de massa obtidos pelo Modelo de Thomas.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Q (cm ³ .s ⁻¹)	k (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
40	1,5	0,0180	0,8969
40	4,5	0,0298	0,9340
90	1,5	0,0066	0,9736
90	4,5	0,0210	0,9812
65	3	0,0146	0,9628
65	3	0,0156	0,9729
65	3	0,0177	0,9349

De acordo com os dados mostrados na Tabela 15 pôde-se, verificar bons valores dos coeficientes de determinação (R^2), indicando bom ajuste do modelo aos dados experimentais, sendo obtido um menor valor do coeficiente de determinação para concentração de entrada 40 mg.L⁻¹ e vazão 1,5 cm³.s⁻¹. Comparando os coeficientes de transferência de massa obtidos para as concentrações de 40 e 90 mg.L⁻¹, a uma vazão de operação 1,5 cm³.s⁻¹ e os obtidos para as mesmas concentrações, já mencionadas, a uma vazão de operação de 4,5 cm³.s⁻¹, foi verificado que o coeficiente de transferência de massa diminuiu com o aumento da concentração inicial de adsorbato. Comportamento semelhante observado por Rivas (2006) quando avaliou biossorção de cromo em adsorvente produzido a partir de caroço de azeitona e por Carpiné (2011) quando avaliou o carvão ativado produzido a partir da casca de coco na adsorção de um componente aromático do café, o álcool feniletílico.

Segundo Ko et al. (2001) um aumento na vazão de alimentação diminui a resistência na interface do filme líquido e conseqüentemente maiores valores de coeficiente de transferência de massa são esperados. Este comportamento foi observado, conforme está descrito, na Tabela 15, onde para uma concentração de entrada de adsorbato de 40 mg.L⁻¹ e vazão de 1,5 cm³.s⁻¹, foi obtido coeficiente de transferência de massa 0,0180 L.mg⁻¹min⁻¹, enquanto, que para vazão de 4,5 cm³.s⁻¹ este coeficiente foi 0,0298 L.mg⁻¹min⁻¹. Devido à boa reprodutibilidade das curvas de ruptura referentes ao ponto central, foram obtidos valores semelhantes do coeficiente de transferência de massa.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos pôde-se chegar à seguinte conclusão:

- Por meio da comparação entre a capacidade adsorptiva das esferas de quitosana, levedura no estado inativo livre e imobilizada em quitosana verificou-se que é viável imobilizar a mesma em quitosana, uma vez que ocorre aumento do poder de adsorção, tornando-se possível a utilização deste bioadsorvente em colunas de adsorção.
- As curvas cinéticas apresentaram maiores flutuações na quantidade adsorvida em função do tempo, ao utilizar a levedura em sua forma livre, tornando-se difícil determinar com precisão a capacidade de adsorção no equilíbrio. Por outro lado verificou-se um melhor ajuste dos modelos utilizados no estudo com a levedura imobilizada.
- De acordo com a modelagem da cinética de bioadsorção foi verificado um melhor ajuste dos dados experimentais quando foi utilizado o modelo pseudo-segunda ordem.
- Os dados experimentais do equilíbrio da bioadsorção do íon cádmio pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir.
- Por meio dos ensaios preliminares do processo de bioadsorção em coluna de leito fixo, ao utilizar uma faixa de concentração do íon cádmio de até 20 mg.L⁻¹, foi verificado que o leito estava longe de atingir a saturação, embora apresentasse condições de concentração na saída do leito aproximadamente estáveis após aproximadamente 40min de operação.
- Ao aumentar a faixa de concentração da solução aquosa sintética de Cd²⁺, foi verificado que mesmo não havendo a saturação do leito, ocorreu um aumento na razão de C/C_0 , quando o leito atingiu condições estáveis de concentração na saída. Essa razão foi em torno de 0,8, independentemente da concentração estudada. Pôde-se verificar ainda que, quanto maior a vazão volumétrica de operação, menores foram os tempos de ruptura.

- A análise estatística realizada gerou um modelo preditivo e estatisticamente significativo para a variável quantidade adsorvida do íon Cd^{2+} , ao nível de 95% de confiança, enquanto para o percentual de remoção não apresentou um modelo estatisticamente significativo.
- O efeito da vazão de operação foi o fator mais significativo seguido da concentração da solução aquosa sintética de Cd^{2+} na entrada do leito para a variável resposta quantidade adsorvida de íon metálico, enquanto apenas a variável vazão de operação foi estatisticamente significativa sobre o percentual de remoção.
- Os modelos da Força Impulsora Linear e o de Thomas, utilizados na modelagem matemática, das curvas de ruptura do processo de biossorção do íon cádmio em coluna de leito fixo pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, descreveram satisfatoriamente o comportamento das curvas de ruptura.

CAPÍTULO 6

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, encontram-se algumas sugestões para futuros projetos de pesquisa, podendo dessa forma, dar continuidade aos estudos que foram desenvolvidos nesse trabalho:

- Verificar a presença dos grupos funcionais, da levedura *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, antes e depois do processo de biossorção por espectrometria infravermelho e utilizar outras técnicas de caracterização.
- Utilizar outros íons metálicos para verificar a capacidade adsorviva do bioadsorvente perante esses íons metálicos, bem como, avaliar o desempenho em leito fixo do bioadsorvente.
- Utilizar efluente real contendo íon cádmio para verificar o desempenho em leito fixo do bioadsorvente.
- Fazer o estudo da dessorção, recuperando dessa forma o íon metálico adsorvido e verificar a quantidade de ciclos de biossorção/dessorção, que podem ser feito de forma a manter a estabilidade do bioadsorvente.
- Estudar a eficiência da *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana, utilizando o processo de biossorção, envolvendo sistema multicomponente.
- Ampliar o projeto já realizado para uma escala piloto.
- Estudar a viabilidade econômica da utilização da *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana para o tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos.
- Fazer o estudo da biossorção de íons metálicos em leito fluidizado utilizando *Saccharomyces cerevisiae* no estado inativo imobilizada em quitosana.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. P.; FERRI, P. H.; PAULA, J. R.; SANTIAGO, M. F. **Biotransformation of the 1,8-cineole for free and immobilized bacterias**. Revista Eletrônica de Farmácia, v. 2, n. 1, p.1-5, 2005.

AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. **Removal of heavy metal from industrial waste using modified activated coconut shell carbon**. Biochemical Engineering Journal, v. 36, n. 2, p. 174-181, 2007.

ARICA, M. Y.; BAYRAMOGLU, G.; YILMAZ, M.; INCE, O.; BEKTAS, S.; GENÇ, O. **Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} by ca-alginate and immobilized fungus *Funalia troglia***. Journal of Hazardous Materials, v. 109, p. 191-199, 2004.

ARAÚJO, A. L. P. **Remoção de cádmio e chumbo por quitosana, carvão mineral e carvão ativo**. Dissertação de Mestrado. UEM, Maringá, PR, 2004.

ARAÚJO, H. L. D.; SANTOS, E. G.; SILVA, F. L. H.; ARAÚJO, G. T.; CONRADO, L. S. O.; ALSINA, O. L. S.; CARVALHO, L. H. **Estudo da adsorção do íon Cd^{2+} no bagaço de cana *in natura* e tratado com NaOH**. Anais do 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Maringá, PR, 2006. CD Rom.

AKSU, Z.; KUTSAL, T. **A bioseparation process for removing lead(II) ions from waste water by using *C. vulgaris***. J. Chem. Tech. Biotechnol., v.52, p.109-118, 1991.

BARROS JUNIOR, L. M. **Biossorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo**. Dissertação de Mestrado. UFRN, Natal - RN, 2001.

BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; AVILA, P. **Problemas ambientales con soluciones catalíticas**, CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo, 1ª ed., Madri, p. 185, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Editora da Unicamp. Campinas, SP, 1995.

BENGUELLA, B. and BENAÏSSA, H. **Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin**. Colloids and Surfaces, v. 201, p. 143-150. 2002.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-a short review**. Adv Colloid Interface Science, v.152, p. 26-38, 2009.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas - SP, 2006.

- BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. **Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves.** Biochemical Engineering Journal, v. 30, p. 184-191, 2006.
- CANUTO, M. F. C. S. **Estudo da cinética de bioissorção do íon Cd^{2+} pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*.** Dissertação de Mestrado. UFCG. Campina Grande - PB, 2007.
- CANUTO, M. F. C. S.; ARAÚJO, S. W. C.; DUARTE, R. C. O.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S. O. **Estudo da bioissorção do íon cádmio em coluna de leito fixo utilizando *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.** Anais do 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Recife - PE, 2012. CD Rom.
- CANUTO, M. F. C. S. **Remoção do íon Cd^{2+} por processo de bioissorção em leito fixo.** Exame de Qualificação de Doutorado. UFCG. Campina Grande - PB, 2011.
- CARPINÉ, D. **Recuperação do Aroma Álcool Fenilético por Adsorção em Batelada e em Coluna.** Dissertação de Mestrado. UFPR. Curitiba - PR, 2011.
- CASSIDY, M. B.; LEE, H.; TREVORS, J. T. **Environmental applications of immobilized microbial cells: a review.** Journal of Industrial Microbiology, v.16, p.79-101, 1996.
- CHEN, C.; WANG, J., **Response of *Saccharomyces cerevisiae* to lead ion stress,** Applied Microbiology and Biotechnology, v. 74, n. 3, p. 683-687, 2007a.
- CHEN, C.; WANG, J. **Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*.** Applied Microbiology and Biotechnology, v. 74, n.4, p. 911-917, 2007b.
- CONRADO, L. S. O. **Influência da temperatura, grau de expansão e altura do leito sobre a recuperação e purificação da alfa-lactalbumina a partir do soro de leite bovino em leito expandido de resina hidrofóbica.** Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- COSSICH, E. S. **Bioissorção de cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp*.** Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas - SP, 2000.
- DEL RIO, D. T. **Bioissorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*.** Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” USP, São Paulo, 2004.
- DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. **Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana.** Química Nova, v. 31, n. 1, p. 160-163, 2008.
- FERRAZ, A.; TAVARES, T.; TEIXEIRA, J. A. **Cr (III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*.** Chemical Engineering Journal, v. 105, p. 11-20, 2004.

FERREIRA, J. M.; CONRADO, L. S.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Estudo da bioissorção do cádmio em efluentes de indústrias petroquímicas por *Saccharomyces cerevisiae***. Petro & Química, v. 278, p. 66, 2005.

FERREIRA, J. M. **Bioissorção de metais presentes nas águas de efluentes de indústrias químicas**. Tese de Doutorado. UFCG, Campina Grande - PB, 2006.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. Dissertação de Mestrado. UFCS, Florianópolis - SC, 2004.

GADD, G. M. **Biosorption**. Chemistry & Industry, v. 2, p. 421 – 426, 1990.

GARNHAM, G. W.; CODD, G. A.; GADD, G. M. **Accumulation of zirconium by microalgae and cyanobacteria**. Applied Microbiology Biotechnology, v. 39, p. 666-672, 1993.

GARTH, R. P. **Optimum isotherm equation and thermodynamic interpretation for aqueous 1, 1, 2 - trichloroethene adsorption isotherms on three adsorbents**. Journal of International Adsorption Society, v. 1, p. 113 – 132, 1995.

GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. P. **Produção de esferas de quitosana**. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, ed.33, 2004.

GUIBAL, E.; ROUSSY, J. **Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using chitosan**. React. Funct. Polym., v.67, n. 1, p. 33-42, 2007.

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review**. Separation and Purification Technology, v. 38, n.1, p. 43-74, 2004.

HASAN, S. H.; SRIVASTAVA, P. **Batch and continuous biosorption of Cu²⁺ by immobilized biomass of *Arthrobacter sp.*** Journal of Environmental Management, v. 90, p. 3313-3321, 2009.

HASHIM, M. A.; CHU, K. H. **Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds**. Chemical Engineering Journal, v. 97, p. 249-255, 2004.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO FILHO, O. **Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias**. Química Nova, v. 30, n. 4, p. 879-884, 2007.

JIANLONG, W.; YI, Q. **Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels**. Chemosphere, v. 38, p. 3109-3117, 1999.

KAÇAR, Y. C.; ARPA, Ç.; TAN, S.; DENIZLI, A.; GENÇ, O.; ARÝCA, M. Y. **Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium***. Process Biochemistry, v. 37, p. 601–610, 2002.

KHOR, E. **Chitin: a biomaterial in waiting**. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 6, p. 313–317, 2002.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas – SP, 2006.

KLEINÜBING, S. J.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. **Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity**. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 4610–4617, 2011.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., MCKAY, G. **Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char**. *Water Research*, v.35, p. 3876-3886, 2001.

KRAJEWSKA, B. **Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials**. *Sep. Purif. Technol.*, v. 41, p. 305, 2005.

KURITA, K. **Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans**. *Mar. Biotechnol.*, v. 8, p. 203-226, 2006.

LEZCANO, J. M.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M.L.; MUÑOZ, J. A.; GARCÍA-BALBOA, C. **Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from an eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems**. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2666-2674, 2011.

LIMA, E. C. N. L. **Quitosana modificada quimicamente através de cloretos orgânicos e o uso como fonte em remoção catiônica**. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas - SP, 2010a.

LIMA, L. M. R. **Estudo da ampliação de escala na adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos mediante leito fixo de biomassa**. Tese de Doutorado. UFCG, Campina Grande – PB, 2010b.

LIN, Z.; WU, J.; XUE R.; YANG, Y. **Spectroscopic characterization of Au³⁺ biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae***. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 761–765, 2005.

LIU, C. C.; LI, Y. S.; CHEN, Y. M.; WANG, M. K.; CHIOU, C. S.; YANG, C. Y.; LIN, Y. A. **Biosorption of chromium, copper and zinc on rice wine processing waste sludge in fixed bed**. *Desalination*, v. 267, p. 20–24, 2011.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. **The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 244-253, 2006.

MARTÍN-LARA, M.A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; RODRÍGUEZ, I.L.; CALERO, M. **Multiple biosorption-desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal**

by acid-treated olive stone. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 18, p. 1006-1012, 2012.

MEMON, J. R.; MENON, S. Q.; BHANGER, M. I.; MENON, G. Z. ; EL-TURKI, A.; ALLEN, G. C.; **Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. colloids and surfaces B.** Biointerfaces, v. 66, p. 260-265, 2008.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas.** Tese de Doutorado. UEM, Maringá-PR, 2009.

MOON, H.; LEE, W. K. **A lumped model for multicomponent adsorption in fixed bed.** Chemical Engineering Science, v. 41, p. 1995-2004, 1984.

MOREIRA, R. F. P., HUMBERTO, J. J.; SOARES, J. L. **Isotermas de adsorção de corantes sobre carvão ativado.** II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – Santa Catarina, pp. 85-91, 2000.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. **Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺.** Chemical Engineering Journal, v. 158, p. 369–377, 2010.

MUTER, O.; LUBINYA I.; MILLERS, D.; GRIGORJEVA, L.; VENTINYA, E.; RAPOPORT, A. **Cr (VI) sorption by intact and dehydrated Candida utilis cells in the presence of other metals.** Process Biochemistry, v. 38, p. 123-131, 2002.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. **Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon.** Journal of Hazardous Materials, v. 98, p. 257-274, 2003

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. **Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads.** Reactive & Functional Polymers, v. 50, p. 181-190, 2002.

NGAH, W. S. W.; KAMARI, A.; KOAY, Y.J. **Equilibrium and kinetics studies of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads.** International Journal of Biological macromolecules. v. 34, p. 155-161, 2004.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. **Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system.** Bioresource Technology, v. 85, p. 131-135, 2002.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y. S. **Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal.** Journal of Hazardous Materials, v.139, p. 356-362, 2007.

OSIFO, P.O.; EVERSON, R.C.; WEBSTER, **The adsorption of copper in a packed-bed of chitosan beads: modeling, multiple adsorption and regeneration.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 1242-1245, 2009.

- OURA, E. **Biomass from carbohydrates**. In: Rehm, H. J.; Reed, G. *Biotechnology: a multi-volume comprehensive treatise*. Weimeim: Verlang Chemie. cap.1, v.3, p.3-41, 1995.
- PARK, J. K.; CHANG, H. N. **Microencapsulation of microbial cells**. *Biotechnology Advances*. v 18, p. 303-319, 2000.
- PÉREZ MARÍN, A. B.; AGUILAR, M. I.; MESEGUER, V. F.; ORTUÑO, J. F.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. **Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies**. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 199–206, 2009.
- PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de Mestrado. PUC, Rio de Janeiro - RJ, 2005.
- PINO, G. A. H.; MESQUITA, L. M. S. de; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. **Biosorption of cadmium by green coconut shell powder**. *Minerals Engineering*, v.19, p.380 – 387, 2006.
- PRADELLA, J. G. C. **Reatores com células imobilizadas**. In: Schmidell, W.; Lima, U. S.; Aqurone, E.; Borzani, W. *Biotecnologia industrial*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, cap. 16, p. 355-372, 2001.
- QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. **Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 998–1005, 2009.
- RAMNANI, S. P.; SABHARWAL, S. **Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI)**. *Reactive & Functional Polymers*, v. 66, p. 902–909, 2006.
- RIBAS, M. C.; CANEVESI, R.; SILVA, E.A. **Estudo da remoção do íon cádmio em coluna de leito fixo empregando como biossorvente a macrófita *Lemna minor***. Anais do 9^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Recife - PE, 2012. CD Rom.
- RIVAS, G. T. **Caracterización de la biosorción de cromo com hueso de aceituna**. Tese de Doutorado. Universidade de Granada, Granada, 2006.
- RUPP, M. T. C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1996.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.
- RUTHVEN, D. M. **Adsorption - Theory & Practice**. Fortaleza, 1996.
- SANCHES, S. **Estudo comparativo da absorção de sais inorgânicos da cádmio e interações da vitamina C em ratos**. Tese de Doutorado. UEM, Maringá - PR, 2008.

SANTOS, E. G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente.** Tese de Doutorado. UFCG, Campina Grande - PB, 2005.

SELATNIA, A.; BOUKAZOUL, A.; KECHID, N.; BAKHTI, M. Z.; CHERGUI, A.; KERCHICH, Y. **Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass.** Bioch. Eng. Journal., v. 19, p.127–135, 2004.

SHEEJA, R. Y., MURUGESAN, T., **Mass transfer studies on the biodegradation of phenols in up flow packed bed reactors,** J. Harzadous Materials, v. 89, p. 287-301, 2002.

SILVA, E. A.; VAZ, L. G. L.; VEIT, M. T.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. **Biosorption of chromium(III) and copper(II) ions onto marine alga *Sargassum sp.* in a fixed-bed column.** Adsorption Science & Technology, v. 28, n. 5, 2010.

SILVA, F. R. A. **Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos.** Dissertação de Mestrado. UFF, Niterói-RJ, 2005.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C., ALSINA, O. L. S., ABREU, C. A. M. **Estudo da cinética de adsorção de hidrocarbonetos em mesocarpo de coco.** Anais do 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Maringá - PR, 2006. CD Rom.

SILVA, M. G. C.; HOMEM, E. M. **Remoção de níquel por processo de adsorção em leito fluidizado.** XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Águas de São Pedro - SP, 2000.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado.** Dissertação de Mestrado. UFC. Fortaleza – CE, 2007.

TUNALI, S.; KIRAN, I.; AKAR, T. **Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass.** Minerals Engineering, v. 18, p. 681-689, 2005.

TUZUN, I.; BAYRAMOGLU, G.; YALCIN, E.; BASARAN, G.; CELIK, G.; Arica, M.Y. **Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*.** Journal of Environmental Management, v. 77, p. 85–92, 2005.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. **Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.*** Process Biochemistry, v. 36, p. 869-873, 2001.

VASQUEZ, T. G. P.; **Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por biossorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus*.** Dissertação de Mestrado. PUC, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. **Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr(III) e Ni(II)**. Estudos Tecnológicos, v. 5, p. 186-194, 2009a.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GONÇALVES, G. C.; SEOLATTO, A. A.; VAZ, L. G. L. **Biosorption of nickel(II) ions by using chemically pre-treated *Sargassum filipendula* biomass in a fixed bed column**. World J. Microbiol Biotechnol, v. 25, p. 1849-1856, 2009b.

VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas - SP, 2008.

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

VIJAYARAGHAVAN, K.; LEE, M. W.; YUN, Y. S. **Evaluation of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) as a biosorbent for the treatment of nickel(II)-bearing solutions**. Biochemical Engineering Journal, v. 41, p. 228-233, 2008.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. BV Sorbex, Inc., Montreal, 2003.

VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century**. Hydrometallurgy, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. **Biosorption of heavy metals**. Biotechnol. Prog. Washington, v. 11, p. 235-250, 1995.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. Boston: CRC Press, Inc., p. 396, 1998.

WANG, C.; FANG, Y.; PENG, S. **Synthesis of novel chelating agents and their effect on cadmium decorporation**. Chem. Res. Toxicol., v. 12, p. 331 – 334, 1999.

WANG J.; QIAN Y. **Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels**. Chemosphere, v. 38, n. 13, p. 3109 - 3117, 1997.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. **Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii***. Water Research, v. 40, p. 251, 2003.

ZIAGOVA, M.; DIMITRIADIS G.; ASLANIDOU, D.; PAPAIOANNOU, X.; LITOPOULOU TZANNETAKI, E.; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M. **Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas sp.* in single and binary mixtures**. Bioresource Technology, v. 98, p. 2859–2865, 2007.

Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011 – <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res43005.pdf> (20 de Junho de 2011).