



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

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd^{2+} e Cu^{2+} POR
BIOSSORÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO COM A LEVEDURA *SACHAROMYCES
CEREVISIAE* IMOBILIZADA COM QUITOSANA**

SHIRLEY WALESKA CAVALCANTE ARAÚJO

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
DEZEMBRO DE 2013**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cd²⁺ e Cu²⁺ POR
BIOSSORÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO COM A LEVEDURA *SACHAROMYCES
CEREVISIAE* IMOBILIZADA COM QUITOSANA**

SHIRLEY WALESKA CAVALCANTE ARAÚJO

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.

Orientadoras: Prof^a Dr^a Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (UNIT)

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

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
DEZEMBRO DE 2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663e Araujo, Shirley Walesca Cavalcante.
Estudo da adsorção dos íons metálicos Cd²⁺ e Cu²⁺ por biossorção em leito fluidizado com a levedura *sacharomyces cerevisiae* / Shirley Walesca Cavalcante Araújo. – Campina Grande, 2013.
99 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Prof^ª. Dr^ª. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".

Referências.

1. Íons Metálicos. 2. Biossorção. 3. Leito Fluidizado. I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. II. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. III. Título.

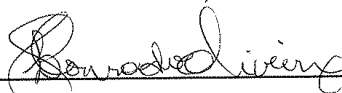
CDU 66.081.312(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **SHIRLEY WALESKA CAVALCANTE ARAÚJO** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

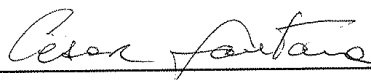
Tese de doutorado aprovada em 06 de Dezembro de 2013



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



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



Prof. Dr. César Costapinto Santana
(Examinador Externo / UNIT)



Profª Drª Eliane Bezerra Cavalcanti
(Examinadora Externa / UNIT)



Profª Drª Josilene de Assis Cavalcante
(Examinadora Externa DEQ / UFPB)



Profª Drª Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
(Examinadora Externa UAEM / UFCG)

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, o meu criador e Senhor da minha vida. A Ele toda honra e glória. Todas as coisas foram feitas por intermédio Dele, e, sem Ele, nada do que foi feito se fez (Jo 1.3).

Dedico ao meu esposo Joacil pela compreensão e ajuda em muitos momentos difíceis. Aos meus filhos Davi e Isabel pela alegria de nascerem nesta etapa importante da minha vida.

AGRADECIMENTOS

“Deus é o nosso refúgio e fortaleza, socorro bem presente nas tribulações” (Salmos 46.1).

Agradeço a Deus, minha fortaleza, por me capacitar ao longo desta pesquisa.

Aos meus pais, José e Silvia, que sempre me apoiaram e me incentivaram em todas as etapas da minha vida.

Aos meus queridos irmãos, Joéliton, Sandra e Silvana pelo apoio e pela ajuda em vários momentos.

Ao meu esposo, pelo amor dedicado e pela paciência necessária.

As professoras Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina e Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira, por todo apoio, compreensão e dedicação na orientação deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora: Dr. César Costapinto Santana, Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti, Dra. Josilene de Assis Cavalcante, Dra. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral, pela valiosa contribuição dada a este trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, pela oportunidade de ingressar neste doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de pesquisa.

A minha amiga Morgana, pela amizade e companheirismo ao longo desta árdua caminhada na qual vencemos juntas.

Aos amigos de iniciação científica Renan, Drielly e Elizabeth, pela ajuda indispensável durante a realização dos experimentos. Obrigada pela amizade dedicada!

Ao professor Dr. Eudésio Vilar pelas análises realizadas no Laboratório de Engenharia Eletroquímica.

Aos funcionários Sr. Lopes e Sr. Jardes.

A Enivaldo, pela contribuição indispensável na parte da modelagem matemática.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta pesquisa, pois certamente muitas pessoas estiveram envolvidas. Sou grata a todos que me ajudaram.

RESUMO

Grandes proporções de íons de metais pesados têm sido liberadas no meio ambiente juntamente com os resíduos e efluentes contaminados pelas atividades industriais. Os íons de 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. O processo de biossorção surge como uma alternativa econômica e eficiente na remoção de íons metálicos de efluentes contaminados, por meio do uso de biomassas como adsorventes. O foco deste trabalho foi o estudo da biossorção dos íons metálicos de cádmio e cobre em coluna de leito fluidizado, utilizando como biossorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana. O estudo da biossorção foi realizado separadamente para cada íon por meio de um planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central. As variáveis independentes estudadas foram a vazão volumétrica e a concentração inicial das soluções de Cd^{2+} e Cu^{2+} . As variáveis dependentes analisadas foram a quantidade adsorvida e o percentual de remoção dos íons. Por meio das curvas de ruptura obtidas através dos ensaios de biossorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em leito fluidizado verificou-se que não houve saturação do leito em nenhuma condição operacional estudada. As curvas de ruptura apresentaram certa estabilidade após algum tempo de adsorção, o que levou à hipótese da ocorrência simultânea de outros processos de remoção dos íons metálicos, provavelmente uma precipitação. Por meio da análise estatística para a biossorção do íon cádmio foi verificado que a vazão de volumétrica e a concentração inicial foram estatisticamente significativas sobre a quantidade adsorvida, apresentando influência positiva sobre esta variável, enquanto que as mesmas não apresentaram significância estatística sobre o percentual de remoção. Em relação à biossorção do íon cobre, a vazão volumétrica foi estatisticamente significativa sobre a quantidade adsorvida, aumentando com o aumento desta variável. A concentração inicial apresentou influência negativa sobre o percentual de remoção. O modelo da força impulsora linear (LDF) representou adequadamente a biossorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em leito fluidizado.

Palavras-chave: íons metálicos; biossorção; leito fluidizado

ABSTRACT

Large proportions of heavy metal ions were released into the environment with waste and effluents contaminated by industrial activities. The heavy metal ions released into the environment causes greater environmental impacts than the pollution caused by pesticides, sulfur dioxide, nitrogen oxides and carbon monoxide, because the ions are not degraded. The biosorption process emerges as a cost-effective alternative for the removal of metal ions from contaminated through use of biomass as adsorbents. The focus of this work was to study the biosorption of metal ions of cadmium and copper in a fluidized bed column. We use as biosorbent yeast *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on chitosan. The study was conducted biosorption separately for each ion using a 2^2 factorial design with three replications at the center point. The independent variables were the volumetric flow rate and initial concentration of solutions Cd^{2+} and Cu^{2+} . The dependent variables analyzed were adsorbed amount and percentage of removal of ions. Through the breakthrough curves obtained by the testing biosorption of ions Cd^{2+} and Cu^{2+} in fluidized bed we found that there was no saturation of the bed in any operating condition studied. The breakthrough curves showed some stability after some time of adsorption, which led to the hypothesis of the simultaneous occurrence of other processes of removal of metal ions, probably a precipitation. Through statistical analysis for the biosorption of cadmium ion was found that the volumetric flow rate and initial concentration were statistically significant on the amount adsorbed, showing positive influence on this variable, while they showed no statistical significance on the percentage removal. Regarding the biosorption of copper ion, the volumetric flow rate was statistically significant on the adsorbed amount, increases with the increase of this variable. The initial concentration had a negative influence on the removal percentage. The model of the linear driving force (LDF) adequately represented the biosorption of ions Cd^{2+} and Cu^{2+} in fluidized bed.

Keywords: heavy metal, biosorption, fluidized bed

SUMÁRIO

	1
CAPÍTULO 1	
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo Geral.....	4
1.2 Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO 2	5
2 REVISÃO LITERÁRIA.....	5
2.1 Poluição Ambiental por Íons Metálicos.....	5
2.1.1 <i>Cádmio</i>	7
2.1.2 <i>Cobre</i>	8
2.2 Adsorção.....	9
2.2.1 <i>Isotermas de Adsorção</i>	10
2.2.2 <i>Cinética de Adsorção</i>	11
2.3 Processo de Biossorção.....	13
2.4 Biossorventes.....	15
2.4.1 <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	16
2.4.2 <i>Quitosana</i>	18
2.5 Imobilização de Células.....	21
2.6 Leito Fluidizado.....	22
2.6.1 <i>Comportamento da Queda de Pressão e da Altura do Leito em Função da Velocidade do Fluido</i>	25
2.7 Adsorção em Leito Fluidizado: Curvas de Ruptura.....	27
2.7.1 <i>Modelo da Força Impulsora Linear</i>	31
2.8 Planejamento Experimental e Otimização de Processos.....	34
CAPÍTULO 3	36
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.1 Materiais.....	36
3.1.1 <i>Levedura Saccharomyces cerevisiae Granulada</i>	36
3.1.2 <i>Levedura Saccharomyces cerevisiae Fresca</i>	37
3.1.3 <i>Quitosana</i>	37

3.1.4 Soluções Aquosas Sintéticas de Cd^{2+} e de Cu^{2+}	38
3.1.5 Sistema Experimental.....	38
3.2 Metodologia Experimental.....	40
3.2.1 Inativação da Levedura.....	41
3.2.2 Imobilização da Levedura.....	41
3.2.3 Testes Fluidodinâmicos Preliminares em Coluna de Leito Fluidizado.....	42
3.2.4 Obtenção das Curvas de Expansão do Leito Fluidizado.....	42
3.2.5 Obtenção das Curvas Cinéticas da Biossorção do Íon Cd^{2+} em Tanque Agitado.....	43
3.2.6 Ensaios Preliminares de Biossorção em Leito Fluidizado.....	44
3.2.7 Definição da Matriz do Planejamento Experimental.....	45
3.2.8 Ensaios de Biossorção em Leito Fluidizado Mediante Planejamento Experimental.....	46
3.2.9 Caracterização Física do Leito Fluidizado.....	47
3.2.9.1 Determinação da Densidade Aparente.....	47
3.2.9.2 Determinação da Densidade Real.....	47
3.2.9.3 Determinação da Porosidade do Leito Fluidizado.....	48
3.2.10 Cálculo da Quantidade Adsorvida e do Percentual de Remoção.....	49
3.2.11 Tratamento Estatístico dos Resultados.....	50
3.2.12 Modelagem Matemática.....	50
CAPÍTULO 4	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Comportamento Fluidodinâmico.....	51
4.1.1 Levedura Granulada nas Formas Livre e Imobilizada.....	51
4.1.2 Levedura Fresca imobilizada.....	53
4.1.3 Curvas de Expansão do Leito Fluidizado.....	54
4.2 Caracterização Física do Leito Fluidizado.....	57
4.3 Curvas Cinéticas de Biossorção do íon Cádmio em Tanque Agitado.....	57
4.3.1 Modelagem da Cinética de Biossorção do Íon Cádmio em Tanque Agitado.....	59

4.4 Ensaio Preliminares de Biossorção do Íon Cádmio – Curvas de Ruptura.....	61
4.5 Curvas de Ruptura da Biossorção do Íon Cd^{2+} Mediante Planejamento Experimental.....	63
4.5.1 <i>Discussão do Comportamento das Curvas de Ruptura</i>	67
4.6 Curvas de Ruptura da Biossorção do Íon Cu^{2+} Mediante Planejamento Experimental.....	69
4.7 Quantidade Adsorvida e Percentual de Remoção dos Íons Cd^{2+} e Cu^{2+}	73
4.8 Análise Estatística.....	76
4.8.1 <i>Análise Estatística para Biossorção do Íon Cádmio</i>	76
4.8.2 <i>Análise Estatística para Biossorção do Íon Cobre</i>	80
4.9 Modelagem Matemática.....	82
4.9.1 <i>Modelagem Matemática da Biossorção do Íon Cd^{2+}</i>	82
4.9.2 <i>Modelagem Matemática da Biossorção do Íon Cu^{2+}</i>	85
CAPÍTULO 5	88
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
CAPÍTULO 6	90
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
CAPÍTULO 7	91
7 REFERÊNCIAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação das isotermas.....	11
Figura 2.2 - Etapas do Processo de Adsorção.....	13
Figura 2.3 - Estrutura dos biopolímeros quitosana (a), quitina (b) e celulose (c).....	18
Figura 2.4 - Comportamento de leitos fluidizados.....	25
Figura 2.5 - Gráfico qualitativo do comportamento da queda de pressão e da altura do leito em função da velocidade, em leitos fixos e fluidizados.....	26
Figura 2.6 - Representação do avanço da frente de adsorção em função do tempo.....	27
Figura 2.7 - Representação esquemática de uma curva de ruptura.....	28
Figura 3.1 - Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> granulada.....	36
Figura 3.2 - Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> fresca nas formas livre (a) e imobilizada com quitosana (b).....	37
Figura 3.3 - Quitosana.....	37
Figura 3.4 - Sistema Experimental de Leito Fluidizado.....	39
Figura 3.5 - Fluxograma experimental.....	40
Figura 3.6 - Sistema de imobilização.....	42
Figura 4.1 - Levedura granulada livre em regime de fluidização.....	52
Figura 4.2 - Levedura granulada imobilizada em regime de fluidização.....	52
Figura 4.3 - Levedura fresca imobilizada em regime de fluidização estável.....	53
Figura 4.4 - Expansão do leito versus a velocidade superficial do fluido: $H_0 = 2$ cm.....	54
Figura 4.5 - Expansão do leito versus a velocidade superficial do fluido: $H_0 = 4$ cm.....	55
Figura 4.6 - Expansão do leito versus a velocidade superficial do fluido: $H_0 = 6$ cm.....	55
Figura 4.7 - Cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada livre.....	58
Figura 4.8 - Cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada imobilizada.....	58

Figura 4.9 - Modelagem da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada livre.....	59
Figura 4.10 - Modelagem da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada imobilizada.....	60
Figura 4.11 - Curva de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} para concentração de entrada de 4 mg.L^{-1}	61
Figura 4.12 - Curva de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} para concentração de entrada de 16 mg.L^{-1}	62
Figura 4.13 - Curva de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} para concentração de entrada de 30 mg.L^{-1}	62
Figura 4.14 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$	64
Figura 4.15 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$	64
Figura 4.16 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	65
Figura 4.17 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	65
Figura 4.18 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$	67
Figura 4.19 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$	70
Figura 4.20 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$	70
Figura 4.21 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	71
Figura 4.22 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	71
Figura 4.23 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$	72
Figura 4.24 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 5,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ e $t = 3\text{h}$	73
Figura 4.25 - Avanço da biossorção dos íons Cu^{2+}	73
Figura 4.26 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íons cádmio.....	77
Figura 4.27 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o percentual de remoção de íons cádmio.....	77
Figura 4.28 - Superfície de Resposta.....	79

Figura 4.29 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íons cobre.....	80
Figura 4.30 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o percentual de remoção de íons cobre.....	80
Figura 4.31 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	82
Figura 4.32 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	83
Figura 4.33 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.....	83
Figura 4.34 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	85
Figura 4.35 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$	86
Figura 4.36 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Limites máximos permissíveis de alguns íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).....	7
Tabela 2.2 - Modelo de Klinkenberg.....	33
Tabela 3.1 - Níveis codificados e reais do planejamento experimental.....	46
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central.	46
Tabela 4.1 - Valores da velocidade mínima de fluidização experimental.....	56
Tabela 4.2 - Parâmetros físicos do leito de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> fresca imobilizada em quitosana.....	57
Tabela 4.3 - Valores dos parâmetros da cinética de bioissorção obtidos pelo modelo de Michaelis-Menten.....	60
Tabela 4.4 - Valores da quantidade adsorvida e do percentual de remoção para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+}	74
Tabela 4.5 - Análise da variância (ANOVA) para a bioissorção do íon cádmio....	78
Tabela 4.6 - Análise da variância (ANOVA) para a bioissorção do íon cobre.....	81
Tabela 4.7 - Parâmetros de ajuste do modelo da Força Impulsora Linear para a bioissorção do íon Cd^{2+}	84
Tabela 4.8 - Parâmetros de ajuste do modelo da Força Impulsora Linear para a bioissorção do íon Cu^{2+}	87

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A_{sc}	Integral sobre a curva de ruptura (min)
A_{st}	Área da seção transversal da coluna (cm^2)
C_0	Concentração inicial da solução metálica (mg.L^{-1})
C_t	Concentração da solução no tempo t (mg.L^{-1})
H	Altura final da fluidização (cm)
H_0	Altura inicial correspondente ao leito sedimentado (cm)
m	Massa do bioissorvente (g)
q	Quantidade de íon bioissorvida (mg.g^{-1})
q_e	Concentração de equilíbrio do adsorbato por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1})
q_e/k	Taxa inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
Q	Vazão volumétrica ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$)
%Rem	Porcentagem de remoção de íon metálico
t	Tempo de operação (min)
V	Volume da solução de íons metálicos (mL)
$V_{\text{deslocado}}$	Volume de óleo deslocado pelo bioissorvente (cm^3)
V_{total}	Volume ocupado pelo bioissorvente (cm^3)
Letras gregas	
ϵ_1	Porosidade do leito sedimentado (adimensional)
ϵ_2	Porosidade do leito fluidizado (adimensional)
ρ_{ap}	Densidade aparente (g.cm^3)
ρ_{real}	Densidade aparente (g.cm^3)

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial ocorreu de forma extremamente acelerada a partir da revolução industrial, após meados do século XIX. A partir deste período, a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado. Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os íons de metais pesados. A crescente quantidade de indústrias atualmente em operação, especialmente nos grandes pólos industriais do mundo, tem causado o acúmulo de grandes concentrações de íons metálicos nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. Isto ocorre porque grande parte das indústrias não trata adequadamente os seus efluentes antes de lançá-los no meio ambiente.

Em particular, a intoxicação humana por íons de metais pesados pode exercer sobre o organismo vários efeitos, como: uma atividade imunossupressora; pode competir em locais de fixação de co-fatores de atividades enzimáticas, o que pode produzir bloqueio; pode inibir enzimas vitais e alterar estruturas celulares (PASCALICCHIO, 2002), podendo resultar em graves problemas de saúde.

A Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011 estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes no meio ambiente. Portanto, diante de uma política ambiental cada vez mais severa, onde se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes por meio da adoção de procedimentos visando a menor geração ou remoção de elementos tóxicos dos efluentes (BRAGA e CARVALHO, 2008).

O tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos é usualmente realizado por meio de processos físico-químicos. Entretanto, alguns desses métodos apresentam desvantagens, como custo elevado, baixa remoção do metal e alta demanda de reagentes, e ainda podem ser ineficazes, especialmente quando se tratam de grandes volumes e baixas concentrações (BURATTO et al., 2012). Assim, métodos alternativos que envolvem a adsorção vêm sendo desenvolvidos com o propósito de reduzir essa toxicidade (MIMURA et al., 2010).

A biossorção é um processo alternativo no tratamento de águas residuárias para remoção de íons de metais pesados, onde podem ser utilizados microrganismos vivos ou inativos (BUENO et al., 2009; CANUTO et al., 2008; FERREIRA et al., 2007), resíduos da agroindústria, como bagaço de cana-de-açúcar (ALBERTINI et al., 2007), casca de nozes (BRASIL et al., 2007), ou outros tipos de biossorventes, como, por exemplo, levedura imobilizada em quitosana (CANUTO et al., 2012).

No geral, os processos biossotivos são realizados em tanques agitados (BUENO et al., 2009; CANUTO et al., 2008) que, apesar de propiciar um bom contato entre o adsorvente e a fase líquida, não se torna atrativo sob o ponto de vista operacional e de processo se comparado aos desenvolvidos em colunas. Muitos estudos de biossorção de íons de metais pesados já foram realizados utilizando colunas de leito fixo (CANUTO et al., 2012; RIBAS et al., 2012; BARROS et al., 2009), no entanto, estes sistemas possibilitam a formação de canais preferenciais e a formação de zonas inativas provocando um menor aproveitamento da capacidade de remoção do sólido adsorvente. Visando a minimização destes fatores, o leito fluidizado vem se constituindo como um sistema alternativo que oferece maiores vantagens, como as relacionadas à taxa de transferência de massa e o melhor comportamento fluidodinâmico.

Não é qualquer tipo de biomassa que pode ser aplicada diretamente em sua forma livre em um processo de biossorção em colunas, uma vez que a biomassa livre pode não ser rígida o suficiente ou apresentar características de queda de pressão inaceitáveis, sendo necessário, portanto, que a mesma seja antes submetida a um processo de imobilização. A imobilização pode ser definida como o movimento não independente das células ou enzimas na parte aquosa do sistema por estarem alojadas dentro ou na superfície do agente imobilizador (CANILHA et al., 2006).

No Laboratório de Transferência de Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande foram desenvolvidas algumas pesquisas envolvendo o mecanismo de biossorção dos íons metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* como biossorvente. Ferreira (2006) realizou o estudo do equilíbrio de biossorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em condições estáticas, enquanto Canuto et al. (2007) realizaram o estudo da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} em tanque agitado. Canuto et al. (2011) estudaram a

cinética de biossorção do íon cádmio, em tanque agitado, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* nas formas livre e imobilizada com quitosana, com intuito de comparar a capacidade de adsorção dessas biomassas. Os autores verificaram que a levedura imobilizada com quitosana apresentou maior capacidade adsortiva e também se mostrou dinamicamente mais adequada ao estudo da biossorção em coluna de leito fixo. Canuto et al. (2012) desenvolveram um novo biossorvente, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana, para o estudo da remoção do íon cádmio em coluna de leito fixo.

Diante do exposto, este projeto deu continuidade às linhas de pesquisas já desenvolvidas neste laboratório, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana na biossorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fluidizado.

1.1 Objetivo Geral

Estudar a remoção de íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} de soluções aquosas sintéticas por meio do processo de biossorção em leito fluidizado, utilizando como biossorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a fluidodinâmica do leito fluidizado mediante a obtenção de curvas de expansão do leito;
- Obter curvas cinéticas para a biossorção do íon cádmio em tanque agitado;
- Obter as curvas de ruptura em coluna de leito fluidizado para o processo de biossorção dos íons metálicos cádmio e cobre, separadamente, tendo como variáveis independentes a concentração inicial do íon e a vazão volumétrica de operação;
- Analisar estatisticamente o processo de biossorção dos íons cádmio e cobre em leito fluidizado;
- Validar um modelo matemático para o processo de biossorção em leito fluidizado.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO LITERÁRIA

2.1 Poluição Ambiental por Íons Metálicos

A Lei da Política Nacional do Meio Ambiente, nº 6.938/81, art. 3º, define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Sabe-se que a poluição é uma consequência do desenvolvimento populacional e industrial, e que tem sido muito destacada e considerada, já que influi no bem estar de todos. Com a evolução dos processos industriais e o consequente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. De acordo com Fernandes (2005), a importância das atividades industriais é indiscutível, porém, costumam ser responsabilizadas, e muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, principalmente graças a dois fatores de extrema importância: o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolvem sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica na geração de resíduos.

As leis ambientais têm contribuído e avançado muito para um item comum, que seria minimizar a quantidade de poluentes produzidos por um processo industrial. Muitos projetos de pesquisa têm sido desenvolvidos com a intenção de remover compostos poluentes de processos industriais, para então poder descartá-los em corpos receptores.

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).

Os íons metálicos são causadores de muitos efeitos negativos para saúde humana, principalmente por meio da contaminação ambiental, onde a remediação da poluição por íons metálicos se torna difícil devido à sua alta persistência e sua baixa degradabilidade no ambiente (GOMES e SATO, 2011). Os íons metálicos ocorrem naturalmente no meio ambiente por meio da desagregação das rochas. No entanto, a introdução destes elementos através das atividades antropogênicas pode alterar enormemente os ciclos biogeoquímicos naturais dos mesmos em corpos hídricos. Os ecossistemas aquáticos de modo geral, acabam sendo o destino final de substâncias produzidas e despejadas no meio pela atividade antropogênica e, ou processos naturais. A toxicidade dos íons metálicos é muito alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece por meio do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos.

A poluição ambiental causada pelo despejo de efluentes contendo íons metálicos causa diversos efeitos nocivos aos ecossistemas, como alterações físico-químicas na água, provocando a queda de sua qualidade e a mortandade da flora e fauna, prejudicando assim a saúde humana. A contaminação do solo por íons metálicos causa interferência nas diversas formas de vida e no funcionamento dos ecossistemas como um todo, sendo uma das consequências a difícil recuperação da vegetação de áreas contaminadas (CABRAL et al., 2010).

Os íons metálicos reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica exercida por estes elementos sobre os microrganismos responsáveis pela depuração natural em sistemas aquáticos. Este tipo de poluição do meio aquático pode causar alterações das características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (pH, acidez, alcalinidade, força iônica, grau de toxicidade, nutrientes) ou biológicas (espécies de fitoplâncton e zooplâncton), comprometendo a qualidade da água para o consumo humano (BARROS et. al, 2006).

Alguns íons metálicos são úteis em pequenas quantidades para o homem, tais como, ferro, zinco, magnésio e cobalto que constituem a hemoglobina. Porém, se a quantidade limite desses íons for ultrapassada, eles se tornarão tóxicos ocasionando problemas de saúde. De acordo com a Resolução CONAMA nº 430 de

13 de Maio de 2011, a quantidade máxima permissível de alguns íons metálicos em efluentes industriais pode ser observada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Limites máximos permissíveis de alguns íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Metal	Valor Máximo Permissível (ppm)
Cádmio total (Cd)	0,2
Chumbo total (Pb)	0,5
Cobre dissolvido (Cu)	1,0
Cromo trivalente (Cr ⁺³)	1,0
Cromo hexavalente (Cr ⁺⁶)	0,1
Mercúrio total (Hg)	0,01
Níquel total (Ni)	2,0

Fonte: CONAMA Resolução 430 (13 de maio de 2011).

2.1.1 Cádmio

Dentre os resíduos industriais perigosos podem-se encontrar elementos altamente poluentes como o íon metálico cádmio. Este se destaca pela elevada toxicidade, a grande capacidade de acumulação nos tecidos, podendo sua meia vida chegar a quarenta anos (FERNANDES et al., 2012). Estudos sobre os rejeitos industriais contendo cádmio mostram que cerca de 30 mil toneladas do elemento são lançadas por ano no meio ambiente (AZEVEDO et al., 2008). Segundo pesquisas realizadas em 2005 pelas Agências Americanas ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) e EPA (Environmental Protection Agency) o cádmio ocupa o sétimo lugar nas substâncias tóxicas com maior risco de causar danos ao homem.

O cádmio é um metal similar ao zinco, usualmente encontrado junto com este e, por isso, produzido como subproduto da fusão dele. O cádmio é somente encontrado no estado de oxidação ⁺². Entre as aplicações deste metal cita-se em baterias de níquel-cádmio, usadas em calculadoras e aparelhos similares, em tintas e na fabricação de plásticos. De acordo com Rocha et al. (2008), a galvanoplastia (processo eletrolítico que consiste em recobrir um metal com outro) é um dos

processos industriais que mais utiliza o cádmio (entre 45 a 60% da quantidade produzida por ano).

De acordo com Gonçalves et al. (2008), o íon cádmio é potencialmente tóxico aos organismos, acarretando sérios danos à saúde humana pelo acúmulo deste elemento em diversos órgãos levando a um efeito carcinogênico ao longo dos anos e até mesmo ao óbito. Nos animais, pode causar redução do potencial produtivo e reprodutivo e, dependendo do grau de contaminação, pode levar a esterilidade e a morte. Em plantas, o íon cádmio tem efeito fitotóxico e pode limitar as produções por reduzir a absorção de nutrientes.

Segundo Tavares (2010), os riscos do íon cádmio para a saúde são maiores quando há inalação desta espécie a partir de fontes ocupacionais e esta resulta diretamente em lesão pulmonar. A deposição de cádmio inalado nos pulmões varia de 10 a 50% dependendo do tamanho das partículas no ar. A absorção do cádmio nos pulmões também vai depender da natureza química da partícula depositada. O tabagismo pode representar uma fonte adicional de cádmio que pode ser igual ou maior que a da ingestão. A ingestão de cádmio pode causar fibrose e edema pulmonar, enfisema pulmonar, doenças renais, hipertensão arterial, diminuição da produção de anticorpos, anemia e diminuição da testosterona (MIGUEL, 2009).

2.1.2 Cobre

O íon cobre não é altamente tóxico para o ser humano, estando presente em diversos sistemas metabólicos, mas seu uso extensivo e níveis crescentes no ambiente têm sido motivos de preocupação (JESUS, 2010). A deficiência deste íon metálico resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia (BORBA, 2006). Por outro lado, exposição a altas doses pode ser prejudicial e causar diversos danos à saúde, como diarreias, taquicardias, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, deficiência no fígado e nos rins, e morte (VIEIRA, 2008).

O cobre é utilizado principalmente como metal puro e em ligas metálicas na fabricação de fios, chapas, tubos e outros produtos metálicos. Outras aplicações industriais envolvem, por exemplo, processos de fundições e galvanoplastia, produtos agroquímicos, fungicidas e tintas (IMAMOGLU e TEKIR 2008).

O cobre tem grande importância na mineração e na metalurgia, sendo consideradas as duas áreas que geram maior quantidade de efluentes contendo íons cobre (WU, 2007). O cobre ainda é utilizado amplamente na construção de radiadores de automóveis e no tratamento de superfícies metálicas (MELLIS, 2006).

A absorção em excesso de cobre pelo homem pode resultar na doença de Wilson (MOREIRA, 2007), que é uma disfunção genética que provoca um acúmulo excessivo de cobre no organismo. Nos doentes de Wilson, o cobre começa a se acumular logo após o nascimento. Seu excesso ataca o fígado e o cérebro, provocando hepatite e sintomas neurológicos e psiquiátricos.

2.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde um componente em uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são os chamados adsorbatos (soluto), enquanto a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Os adsorventes são geralmente sólidos porosos com elevada área superficial. A atração e fixação do adsorbato à superfície do adsorvente se dão por meio de forças físicas (adsorção física) ou de interações químicas (adsorção química).

A adsorção física ou também chamada de *van der Waals* é um processo rápido e facilmente reversível que advém da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980). Na adsorção física, as forças de atração entre as moléculas na fase fluida e na superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas e o próprio fluido. Por essa atração entre as moléculas, o processo físico é reversível e, portanto, tem grande interesse em operações unitárias na liberação do adsorbato. A remoção do soluto da superfície porosa pode ser feita facilmente com o aumento da temperatura ou com a redução da pressão, e esta característica de maior ou menor facilidade de recuperação do sólido é fator importante na escolha do adsorvente. A energia liberada nessa técnica é baixa, sendo de aproximadamente entre 1 e 10

kcal/mol, e pelo baixo valor energético não há formação de compostos intermediários.

A adsorção ativada ou quimissorção é resultante de uma interação muito intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente (GOMIDE, 1980). A energia envolvida neste tipo de procedimento varia de um caso para outro, mas está em ordem de grandeza entre 10 e 100 kcal/mol, por isso a união entre o adsorvente e o adsorbato apresenta características de uma ligação química. A quimissorção destaca-se com grande interesse na catálise heterogênea.

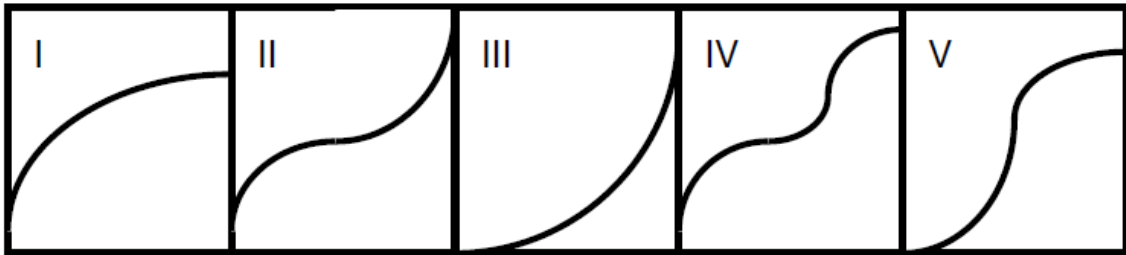
A diferença entre as ligações químicas e as de adsorção ativada é tão somente uma questão de grau. Elas são de natureza elétrica, mas as forças de ligação química deverão decorrer de grandes desvios dos elétrons externos de átomos reagentes de suas respectivas órbitas, enquanto as de adsorção devem ocorrer de desvios menores (GOMIDE, 1980).

2.2.1 Isotermas de Adsorção

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade e a capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato. Os modelos de equilíbrios de adsorção podem ser usados para descrever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Estas isotermas correspondem à representação gráfica da quantidade de adsorbato retida pelo adsorvente (q) em função da concentração final de equilíbrio do adsorbato em solução (C_f), obtida para várias concentrações iniciais do adsorbato. As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (K_{ads}) e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na sua superfície (q_{max}). As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (VOLESKY, 2004). As isotermas de equilíbrio podem ser classificadas em cinco tipos, conforme a Figura 2.1.

Figura 2.1 – Classificação das isotermas.



Fonte: RUTHVEN (1984).

- Isotermas do tipo I - São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (exemplo, carvões ativos). A quantidade adsorvida tende a um limite $dp < 20 \text{ \AA}$.
- Isotermas dos tipos II e III - A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.
- Isotermas dos tipos IV e V - São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

A forma das isotermas permite conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o 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 (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI e TEZE, 2004). As isotermas teóricas e empíricas mais conhecidas em processos de sorção são: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e BET (Brunauer, Emmett, Teller).

2.2.2 Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção, além de serem importantes para elucidação da interação adsorvente/ adsorbato, por meio da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade e energia de ativação, também estabelecem os tempos de equilíbrio reacional. Os tempos de equilíbrio são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio e para o perfeito

planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos (CHAVES, 2009).

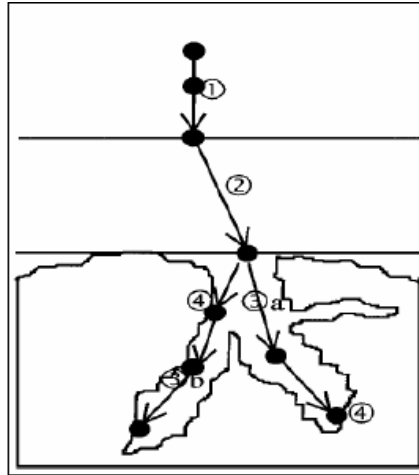
A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção.

O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa. Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino. Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas (RUTHVEN, 1984).

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas (Figura 2.2):

- 1 - **Transporte no seio da solução** no qual envolve o movimento do adsorbato, por meio do seio da solução líquida para a camada limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
- 2 - **Transporte por difusão através da camada limite** corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
- 3 - **Transporte entre os poros da partícula** por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
- 4 - **Adsorção, ligação do adsorbato** em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação (WEBER e SMITH, 1986).

Figura 2.2 - Etapas do Processo de Adsorção



Fonte: Adaptado de WEBER e SMITH (1986)

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo segunda-ordem (HO et al., 1996), e de difusão intrapartícula (WEBER E MORRIS, 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato.

2.3 Processo de Biossorção

Vários são os métodos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de íons de metais pesados dissolvidos em efluentes líquidos, podendo-se citar: precipitação, oxidação e redução química, ultrafiltração, eletrodialise e osmose reversa, processos eletroquímicos, troca iônica e evaporação, além dos processos de sorção. Entretanto, quando estes métodos são aplicados em efluentes com concentrações baixas de metais, pode haver custos elevados, baixa eficiência da remoção, baixa seletividade e alto requerimento de energia (MÓDENES et al., 2009). O processo da biossorção emprega como adsorvente materiais de origem natural e surgiu como uma tecnologia promissora e em atual expansão em relação à sua aplicação no tratamento e polimento final de efluentes contendo íons metálicos.

A biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa (SOUSA et al., 2008).

Os processos biossorbitivos são, geralmente, rápidos e viáveis para a extração de íons metálicos de grandes volumes de água. Quando comparado com outros processos para tratamento de efluentes apresentam vantagens no que tange ao custo operacional, à minimização do volume de lama química e/ou biológica a ser disposta, à possibilidade de reutilização do biossorvente e à recuperação dos metais e, ainda, ao fato de não precisar adicionar nutrientes quando a biomassa se encontra inativa. Outra vantagem é a desse processo ser ambientalmente correto (SILVAS et al., 2011).

A utilização de células de microrganismos como material biossorvente tem se mostrado, nas últimas décadas, como uma boa alternativa, pois se trata de um processo de baixo custo, elevada eficiência de remoção, além de mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente. As biomassas provenientes de processos industriais, como processos fermentativos, e as encontradas na natureza, são as mais economicamente atrativas por sua fácil obtenção e baixo custo. Investigações do mecanismo de biossorção de metais tóxicos mostram que os íons metálicos são capturados por diferentes mecanismos, como troca iônica, complexação e adsorção dos grupos funcionais presentes na parede celular (BUENO et al., 2009).

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).

A biossorção de íons metálicos inicia-se com a difusão do íon até a superfície da célula microbiológica. Uma vez que o íon metálico tenha se 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. Os mecanismos de biossorção, apesar de diferentes, podem ocorrer de forma simultânea. Geralmente a adsorção do íon metálico é rápida, reversível e não é o fator limitante na cinética de biossorção. A etapa lenta de captação de íons metálicos pode ser devida a vários tipos de mecanismos, incluindo ligações covalentes, precipitação na superfície,

reações de redução, cristalização sobre a superfície da célula, ou difusão no interior da célula e ligação com as proteínas e outros sítios intracelulares (BORBA, 2006).

2.4 Biossorventes

De acordo com Pino (2005), dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos, tem-se:

- Partes ou tecidos específicos de vegetais: Cascas, bagaço ou sementes.
- Microrganismos: bactérias, microalgas e fungos.
- Vegetais macroscópicos: algas, gramíneas, plantas aquáticas.

As características mais desejadas em um adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos.

Uma grande variedade de microrganismos pode-se ligar a metais. Entretanto, há grandes diferenças nas respostas das espécies microbianas quando expostas às soluções metálicas. As paredes de bactérias, algas e fungos são eficientes biossorventes metálicos, no entanto, as variações na composição das paredes celulares das células microbianas, que podem ser influenciadas pelas condições de cultura, podem resultar em variações consideráveis na capacidade biossortiva e permitir algum grau de acumulação seletiva (GADD, 1990). Os mecanismos pelos quais microrganismos removem metais de solução são:

- Acumulação extracelular/precipitação.
- Sorção na superfície celular ou complexação.
- Acumulação intracelular.

A acumulação de metais pesados, por mecanismos independentes do metabolismo celular se dá através de interações físico-químicas entre o metal e constituintes da parede celular, de exopolissacarídeos e outros materiais associados à face externa da membrana celular. A independência do metabolismo ocorre pelo fato de não ser necessário o gasto energético por parte da célula microbiana para que haja captação dos íons metálicos. A remoção neste caso pode ocorrer tanto em células vivas quanto em células mortas (GADD, 1992).

O transporte de íons de metais pesados através da membrana celular e sua acumulação intracelular são dependentes do metabolismo, ou seja, ocorrem

somente em células vivas, capazes de gerar energia. A remoção de íons metálicos por este tipo de mecanismo é usualmente mais lento que o mecanismo de adsorção físico-químico (GADD, 1988).

O conhecimento da estrutura química dos bioissorventes é essencial para modelar e prever seus desempenhos em ligar metais em sistemas de purificação de água. A efetividade global de um bioissorvente em remover metais depende também da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação, equipamento de sorção e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em bioissorventes eficientes é útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes por meio de processos químicos ou biológicos (FOUREST e VOLESKY, 1996).

2.4.1 *Saccharomyces cerevisiae*

As leveduras (pertencentes ao grupo dos fungos) são organismos eucarióticos unicelulares que existem no solo, ar, plantas, frutos e alimentos. A parede celular das leveduras é uma estrutura multiamina e microfibrilar constituída por grupos amina, hidróxidos, carboxílicos, sulfatos e fosfatos (VIEIRA, 2009). A espécie mais comum é a *Saccharomyces cerevisiae*, conhecida vulgarmente como levedura de padeiro ou da cerveja. Encontra-se no centro da Biotecnologia tradicional, pelo seu papel milenar na produção de pão, vinho e cerveja, devido à sua capacidade de produzir álcool (principalmente o etanol, presente em bebidas fermentadas) e dióxido de carbono (que permite a expansão da massa do pão) a partir de açúcares.

Vários estudos realizados mostraram que a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae* é um dos microrganismos que apresenta grande capacidade de bioissorção de íons metálicos (CANUTO et al., 2008; FERREIRA et al., 2007; GOMES et al., 2006), e que biomassas vivas ou mortas de *Saccharomyces cerevisiae* diferem em relação à capacidade de acumular íons, existindo uma maior eficiência no uso desta biomassa inativa na remoção de íons metálicos (FERREIRA et al., 2007 ; DEL RIO, 2004).

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* possui capacidade de retirar íons metálicos da água, podendo ser usada como bioacumulador destes íons, sendo uma ótima alternativa para a descontaminação ambiental (FERREIRA et al., 2007).

Canuto et al. (2008) estudaram a influência da concentração e da temperatura na cinética de bioadsorção do íon cádmio pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, sendo os experimentos realizados em tanques agitados. A concentração inicial do íon metálico estudado foi a variável que apresentou influência significativa quando comparado com o efeito da temperatura, em relação à quantidade de metal adsorvido no equilíbrio. A quantidade máxima de metal adsorvida no equilíbrio foi de 75,53 mg/g de levedura, em concentração inicial do Cd^{2+} 175 mg/L e 30 °C.

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

Ferreira et al. (2007) estudaram o equilíbrio de adsorção na remoção dos íons Pb^{+2} pela *Saccharomyces cerevisiae* e mostraram que a levedura foi efetiva como adsorvente para este íon. Observaram que, em condições estáticas, foi necessário um tempo de contato de 48 h para que o equilíbrio fosse alcançado. Verificou-se também que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir comparando-se com o modelo de Freundlich. Os resultados obtidos do planejamento experimental fatorial e a análise de superfície de resposta mostraram que a quantidade adsorvida dos íons metálicos por unidade de massa de *Saccharomyces cerevisiae* foi influenciada positivamente pela quantidade de biomassa utilizada.

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

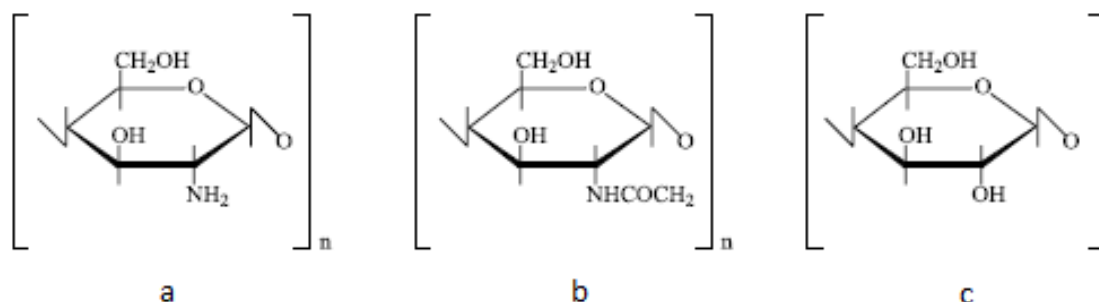
Del Rio (2004), ao estudar a bioadsorção do cádmio pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, verificou que leveduras mortas apresentaram melhor capacidade na remoção de cádmio do que leveduras vivas, e que o pH ótimo situa-se entre 5,5 e 6,0.

Albertini et al. (2001) determinaram as isotermas de adsorção de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae*, utilizando os sais cloreto e nitrato de cádmio nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg L⁻¹. A biomassa ficou em contato com a solução por 16h. Para os dois sais empregados foi observado um acúmulo crescente de cádmio nas concentrações de 5, 10, 20 e 40 mg L⁻¹. Nas concentrações de 60, 80 e 100 mg L⁻¹ foi observado que a levedura acumulou teores menores do metal, evidenciando danos na parede celular que nem sempre foram acompanhados de iguais danos da membrana citoplasmática. Tais alterações da parede foram visualizadas por microscopia eletrônica de varredura.

2.4.2 Quitosana

A quitosana (Figura 2.3a) é a forma desacetilada da quitina (Figura 2.3b), o segundo polímero mais abundante na natureza, depois da celulose (Figura 2.3c). A quitosana é um biopolímero que possui uma estrutura molecular quimicamente similar à da celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Grupos hidroxilas (OH) estão presentes na estrutura geral desses biopolímeros, mas a principal diferença entre eles é a presença de grupos amino (NH₂) na estrutura da quitosana.

Figura 2.3 – Estrutura dos biopolímeros quitosana (a), quitina (b) e celulose(c).



Fonte: MENDES et al. (2011).

A quitina é o principal componente das paredes celulares de fungos; exoesqueletos de artrópodes como crustáceos (caranguejo, camarão, lagosta) e insetos (formigas, abelhas, borboletas); e partes de moluscos. A quitina é útil para propósitos médicos e industriais.

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, esta então deve passar por um processo de purificação (LIMA, 2010).

A quitosana é um biopolímero cujo grau de desacetilação, distribuição de massa molar e conteúdo de impurezas dependem das fontes naturais de matéria prima e dos métodos de preparação. A massa molar média da quitina nativa é geralmente maior do que 10^6 Daltons, enquanto a quitosana comercial tem uma massa molar média na faixa de $1,0 \times 10^5 - 1,2 \times 10^6$ Daltons.

Este biopolímero pode facilmente se dissolver em soluções de ácidos fracos diluídos, devido à protonação de seus grupos amino, sendo o ácido acético o solvente mais empregado. Agentes reticulantes, tais como glutaraldeído, etilenoglicol diglicidil éter, tripolifosfato, ácido sulfúrico e epícloridrina, são usados para aumentar a sua estabilidade química e a resistência mecânica (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009). A quitosana pode ser modificada fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua grande versatilidade em ser preparado em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas e membranas.

O uso da quitosana tem despertado o interesse devido suas propriedades intrínsecas como a biocompatibilidade, atividade antimicrobiana, além de ser biodegradável (CAMACHO et al., 2010). Recentes estudos também abordam o interesse em combinar os efeitos dos íons metálicos e da quitosana no tratamento de doenças de plantas, produção de baterias e dispositivos óticos e eletrônicos (GUIBAL, 2005), além do tratamento de efluentes contendo íons cobre (NGAH e FATINATHAN, 2008).

A quitina, quitosana e seus derivados são extensivamente investigados como sorventes para a remoção de íons metálicos de água e efluentes. A quitosana possui um elevado potencial na sorção de metais pesados e este potencial pode ser atribuído à elevada hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupos hidroxila nas

unidades glicosídicas; presença de grande número de grupos funcionais; elevada reatividade química destes grupos; flexibilidade estrutural do polímero e facilidade de ser modificada quimicamente, introduzindo novos grupos funcionais na sua cadeia polimérica (LIMA e AIROLDI, 2010).

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 adsorvente de metais pesados, possuindo capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de amino-grupos presentes em sua estrutura. A capacidade de adsorção da quitosana varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de amino-grupos (JANEGITZ et al., 2007).

Silva et al. (2011) estudaram a remoção de íons de Pb^{2+} , utilizando um material híbrido de vermiculita com quitosana. A análise de BET revelou um aumento da área superficial de 1,8 para 21,6 m^2/g e a análise por MEV mostrou um aumento da porosidade da vermiculita, após a modificação com quitosana. A capacidade de remoção dos íons Pb^{2+} pelo material híbrido foi, em média, de 88,4% para efluentes com concentrações na faixa de 20 - 200 mg/L e de 64,2% para concentrações em torno de 1000 mg/L. A capacidade de remoção do material híbrido foi superior em até 12,7%, quando comparada aos materiais de partida, em diferentes condições experimentais.

Chagas et al. (2009) avaliaram a capacidade e a cinética de adsorção de um hidrogel feito à base de quitosana na remoção de íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} de efluentes sintéticos destes metais numa concentração de 50 mg/L. Os dados cinéticos experimentais se ajustaram bem a um modelo cinético de pseudo-segunda ordem e demonstram que a temperatura e o pH têm forte influência no processo de adsorção, sendo a temperatura ambiente e a faixa de pH neutra responsáveis por potencializar a cinética e a capacidade adsorviva do material (hidrogel), que obteve percentuais de remoção de 98% para o zinco e 60% para o cobre, sendo promissora a utilização do hidrogel de quitosana como adsorvente no tratamento de efluentes líquidos contendo íons de metais pesados.

Guinesi et al. (2007) estudaram a adsorção de íons cobre (II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. Foi investigada a influência da temperatura, força iônica e vazão da solução do metal sobre os perfis de adsorção de íons cobre(II) pela quitosana. A adsorção foi descrita isotermicamente pelo modelo de Langmuir e seguiu uma cinética de segunda ordem. Os autores concluíram que a quitosana é um bioadsorvente com elevada potencialidade analítica na remoção de cobre (II).

2.5 Imobilização de Células

Segundo Canilha et al. (2006), a imobilização pode ser definida como o movimento não independente das células ou enzimas na parte aquosa do sistema, por estarem alojadas dentro ou na superfície do agente imobilizador. Nóbrega et al. (2012) define a imobilização celular e enzimática como um recurso biotecnológico que consiste em posicionar fisicamente células em uma região ou espaço definido com aproveitamento da sua atividade catalítica, ou parte dela, para uso continuado e repetido.

Em geral, a imobilização oferece uma série de vantagens, e as razões para a escolha de um derivado imobilizado variam de aplicação para aplicação, incluindo: utilização da atividade catalítica por um maior período de tempo; possibilidade de operação contínua do processo, com maior facilidade de controle e facilidade de separação do produto final (MENDES et al., 2011).

As células imobilizadas oferecem uma grande flexibilidade de uso, podendo ser usadas desvitalizadas e em diversos estados metabólicos e fisiológicos, permeabilizadas em repouso, em crescimento, ou podem ter enzimas ou rotas enzimáticas bloqueadas visando impedir a decomposição do produto desejado. Podem também ser manipuladas, limitando o organismo de algum nutriente essencial, favorecendo desta forma as reações desejáveis (NÓBREGA et al., 2012).

As técnicas clássicas de imobilização celular podem ser classificadas em: naturais, as quais incluem a formação de biofilmes e a adesão/adsorção microbiana em suportes sintéticos ou naturais, e artificiais, as quais incluem a encapsulação em matrizes como alginato de cálcio ou uso de agentes ligantes. A imobilização natural ocorre espontaneamente por meio de interações eletrostáticas. Já no caso da imobilização artificial, as células são ligadas às matrizes por ligações covalentes,

utilizando-se agentes ligantes como glutaraldeído ou carbodiimida. A célula permanece viável independente dos possíveis danos causados pelo procedimento (COVIZZI et al. , 2007).

Segundo Duarte (2011), a imobilização celular microbiana não só melhora a produtividade de um reator, mas também proporciona vantagens em relação às células livres, pois as células imobilizadas são protegidas de condições extremas de pH, temperatura, solvente orgânico, entre outros. As células microbianas imobilizadas podem ser manuseadas mais facilmente e recuperadas da solução sem dificuldade. Desta forma, processos contínuos podem ser operados com alta densidade celular sem perdas, mesmo com altas taxas de diluição, resultando em um bioreator com alta produtividade volumétrica. Park e Chang (2000) reportam o método de aprisionamento de células microbianas imobilizadas em matrizes de alginato, quitosana e colágeno, destacando a facilidade da difusão de substratos e produtos nestas matrizes. Além destas citadas, as matrizes podem ser de ágar, agarose, κ-carragena e celulose.

A escolha do método de imobilização e do tipo de suporte dependerá basicamente de dois fatores: das características peculiares do material biológico e das condições de uso do sistema imobilizado (CANILHA et al., 2006). Na literatura são citados inúmeros materiais inertes que podem ser usados como suportes. A natureza física destes suportes varia desde materiais geliformes (alginato, álcool polivinílico, carragena, entre outros) até superfícies sólidas, como, por exemplo, vidro poroso e alumina.

A tecnologia de imobilização é aplicada à escala industrial em diversas áreas, tais como na produção de antibióticos; produção de compostos orgânicos, por exemplo, alcoóis e ácidos; no setor ambiental, no tratamento de águas residuais; na desnitrificação e remoção de metais pesados; no desenvolvimento de biossensores e até mesmo em técnicas de inseminação artificial de animais (NOGUEIRA, 2009).

2.6 Leito Fluidizado

O contato entre sólidos e fluidos pode ser realizado por três tipos de operação ou técnicas denominadas: leito fixo, leito móvel e leito fluidizado (GOMIDE, 1983).

De acordo com GOMIDE (1983), no primeiro tipo de operação, o leito fixo, o sólido é colocado dentro de tubos ou tanques pelo interior dos quais o fluido circula

de baixo para cima ou de cima para baixo através do leito poroso. A impossibilidade de se conseguir um escoamento uniforme do fluido pelo leito, os problemas mecânicos envolvidos e os entupimentos frequentes são algumas das desvantagens desta técnica. Uma modificação é o leito móvel, no qual o sólido é continuamente alimentado pelo topo do leito e removido pela base. Esta técnica introduziu melhorias em relação ao leito fixo, mas trouxe também novos problemas de manuseio e desgaste do sólido e do equipamento, além de não melhorar as características de transferência de calor e massa.

O leito fluidizado foi umas das conquistas no ramo das operações unitárias envolvendo o contato entre sólidos e fluidos, pois através desta técnica foram solucionados alguns problemas mecânicos inerentes aos leitos fixo e móvel, e melhorou as características de transferência de calor e massa.

A técnica de leito fluidizado envolve a suspensão do sólido finamente dividido numa corrente ascendente de fluido a uma velocidade suficientemente elevada para causar a flutuação e movimentação vigorosa das partículas. O sistema fluidizado é uma suspensão que possui a maioria das características normalmente apresentadas pelos fluidos verdadeiros, podendo passar através de tubulações e válvulas, e até de um recipiente para outro por diferença de pressão hidrostática. As características de transferência de calor e massa são muito melhores neste tipo de operação do que nos sistemas de leito fixo e leito móvel, o que permite muitas vezes eliminar a multiplicidade de estágios para se conseguir um dado resultado, reduzindo assim o custo do investimento (GOMIDE, 1983).

De acordo com Kunii e Levenspiel (1991) se um fluido passa ascendentemente através de um leito de partículas finas, como mostrado na Figura 2.4 (a) a uma baixa vazão, o fluido apenas percola pelos espaços entre as partículas estacionadas, este é denominado de leito fixo. Com um aumento na vazão do fluido, partículas distanciam-se e uma pequena vibração e movimentações em regiões restritas são observadas, recebendo neste estado o nome de leito expandido.

Com vazão ainda maior, atinge-se uma condição em que todas as partículas são suspensas pelo fluxo ascendente do gás ou líquido. Neste ponto as forças de fricção entre as partículas e o fluido contrabalançam o peso das partículas. A queda de pressão, através de qualquer seção no leito, torna-se igual ao peso do fluido e das partículas nesta seção. O leito é considerado como sendo fluidizado e é

denominado de fluidizado incipiente ou um leito na mínima fluidização, como mostrado na Figura 2.4 (b).

Em sistemas líquido-sólido, o aumento da vazão acima da velocidade mínima de fluidização resulta em uma fluidização suave, com expansão progressiva do leito. Grandes instabilidades na vazão são amortizadas e permanecem pequenas, e a heterogeneidade, ou vazios de líquido em grande escala, não são observadas sob condições normais. Este leito é chamado de leito fluidizado particulado, leito fluidizado homogêneo ou suave, conforme ilustrado na Figura 2.4 (c). Em sistemas gás-sólido, este leito pode ser observado somente em condições especiais de partículas muito finas com gás de elevada massa específica e a altas pressões.

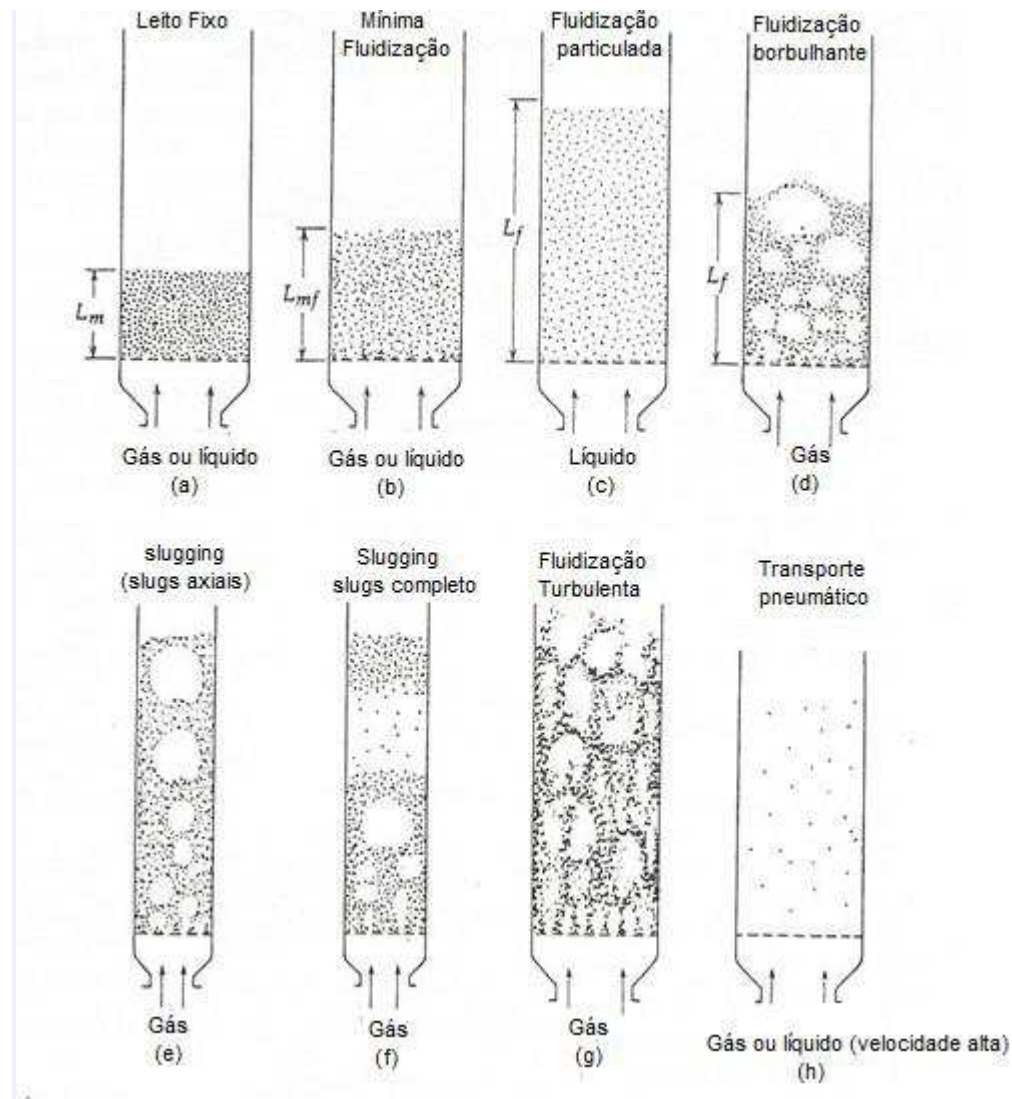
Geralmente, os sistemas gás-sólido comportam-se diferentemente. Com o aumento da vazão acima da mínima fluidização é observada uma grande instabilidade do leito, com formação de bolhas e canais preferenciais de gás. Vazões ainda maiores provocam agitações mais violentas e o movimento dos sólidos torna-se mais vigoroso. Além disso, o leito não expande muito, mantendo o seu volume próximo ao volume na condição de mínima fluidização. Semelhante leito é chamado de leito fluidizado agregativo, leito fluidizado heterogêneo ou leito fluidizado borbulhante, como mostrado na Figura 2.4(d). Em casos muito raros, sistemas líquido-sólido também se comportam como leitos borbulhantes. Isto ocorre somente com sólidos muito densos, fluidizados com líquidos de baixa densidade.

Em sistemas gás-sólido, bolhas de gás coalescem e aumentam conforme ascensão do leito. Em um leito consideravelmente profundo e de diâmetro pequeno, elas podem eventualmente tornar-se grandes o suficiente para expandir-se pela coluna. Esta característica de comportamento é conhecida como *slugging* ou *slugs* axiais, conforme ilustrado na Figura 2.4(e). No caso de partículas grandes, a porção do leito acima das bolhas é empurrada para cima, como um pistão; partículas “chovem” para o *slug* de baixo, e conforme vão subindo, estas porções de sólidos desaparecem. Após este tempo outros *slugs* formam-se, e o movimento oscilatório instável é repetido. Este é o chamado *slug* completo, ilustrado na Figura 2.4(f).

Quando partículas finas são fluidizadas a uma vazão de gás suficientemente alta, a velocidade terminal dos sólidos é excedida, a superfície superior do leito desaparece, suspensões de partículas tornam-se mais firmes e a formação de bolhas passa a se apresentar instável, onde se observa um movimento turbulento de agrupamentos de sólidos e vazios de gás de vários tamanhos e formas. Este é o

leito fluidizado turbulento, mostrado na Figura 2.4(g). Com um adicional aumento da velocidade do gás, os sólidos são arrastados do fluido. Neste caso tem-se um leito fluidizado disperso, diluído, ou leito fluidizado de fase leve com transporte pneumático de sólidos, de acordo com ilustração na Figura 2.4(h).

Figura 2.4 – Comportamento de leitos fluidizados.



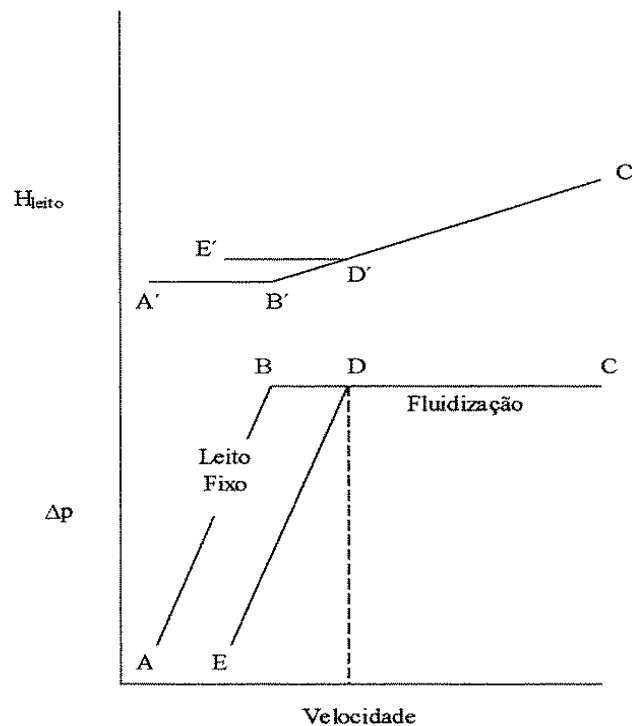
Fonte: KUNII e LEVENSPIEL (1991).

2.6.1 Comportamento da Queda de Pressão e da Altura do Leito em Função da Velocidade do Fluido

O conhecimento do comportamento do leito em função das propriedades físicas das partículas e do fluido é de fundamental importância para as operações

utilizando leito fluidizado. Na Figura 2.5 está ilustrado um gráfico qualitativo do comportamento da queda de pressão e da altura do leito em função da velocidade, em leitos fixos e fluidizados.

Figura 2.5 – Gráfico qualitativo do comportamento da queda de pressão e da altura do leito em função da velocidade, em leitos fixos e fluidizados.



Fonte: HOMEM (2001).

Segundo a descrição feita por Homem (2001), verifica-se que, na região AB, a velocidade do fluido não é suficientemente elevada para mover as partículas, permanecendo empacotadas. Neste caso, a altura do leito permanece constante e a queda de pressão aumenta com a velocidade. No ponto B a fluidização se inicia. Nesta condição percebem-se pequenas variações no empacotamento do leito. A partir deste ponto a queda de pressão se estabiliza, não variando com o aumento da velocidade. Por outro lado, observa-se que a altura do leito aumenta com a velocidade do fluido.

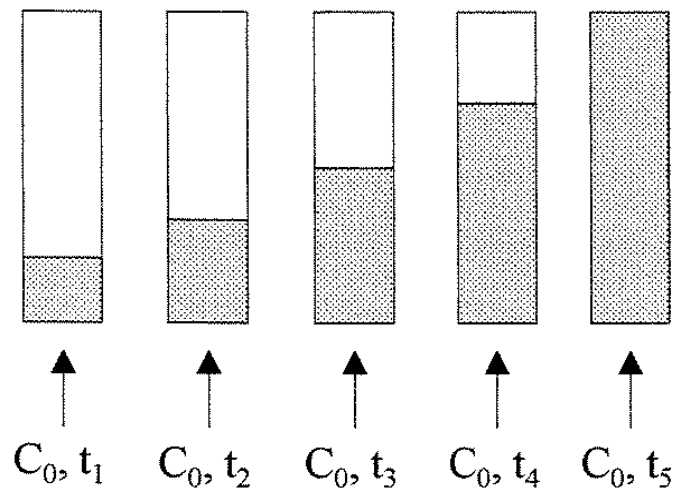
Com a diminuição da vazão de fluido, a partir do ponto C, uma nova curva se forma para cada gráfico: CDE e C'D'E'. Isto acontece devido à mudança no empacotamento do sólido no leito, o que resulta numa porosidade conhecida como ϵ_{mf} , porosidade de mínima fluidização. Este valor é diferente para aquele observado

para o leito fixo – trecho AB – em virtude do método utilizado para empacotar os sólidos na coluna. As condições de fluidização incipiente ou de mínima fluidização são definidas no ponto de transição D, entre o leito fixo e o fluidizado, quando ocorre a diminuição da vazão de fluido.

2.7 Adsorção em Leito Fluidizado: Curvas de Ruptura

A representação de dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curvas de ruptura é característica de sistemas que operem tanto em leito fixo como em leito fluidizado. Para a descrição deste processo será considerada a ilustração da Figura 2.6, que mostra o esquema de cinco colunas, sendo cada uma a representação de um estado no tempo.

Figura 2.6 – Representação do avanço da frente de adsorção em função do tempo.

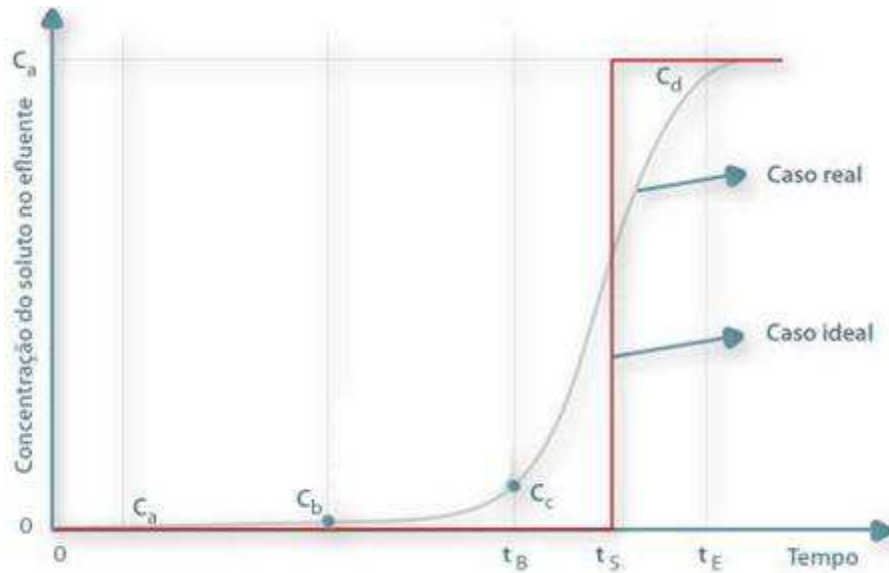


FONTE: HOMEM (2001).

De acordo com Homem (2001), a região pontilhada (Figura 2.6) de cada leito representa a porção do mesmo que se encontra saturada, ou seja, nesta região não mais ocorre a adsorção. A linha que separa esta porção da região em branco, onde a adsorção ainda ocorre, é a frente de adsorção que caminha em direção ao topo da coluna. Enquanto esta frente não atingir a parte superior da coluna, a concentração de adsorbato detectada será nula, ou seja, todo adsorbato está sendo adsorvido no leito. Quando a frente de adsorção alcançar o topo do leito será detectado o primeiro ponto de concentração não nula do processo, e este ponto é conhecido como o

ponto de ruptura da curva de ruptura. Na Figura 2.7 está ilustrado um esquema da curva de ruptura de acordo com o processo descrito.

Figura 2.7 – Representação esquemática de uma curva de ruptura.



FONTE: CARPINÉ (2011)

As concentrações na saída da coluna (C_a e C_b) são praticamente zero. O ponto de ruptura, ou tempo t_B é definido como o instante em que o soluto é detectado na saída da coluna. Segundo McCabe et al. (1993), o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial, dependendo do adsorbato. O tempo de exaustão t_E ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial, neste tempo o leito está saturado e deve passar pela regeneração (McCABE et al., 1993; HINES e MADDOX, 1985).

A curva de ruptura na condição ideal ($t = t_S$), na ausência de resistência a transferência de massa pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, ou seja, há um salto instantâneo da concentração do efluente zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada (McCABE et al., 1993; HINES e MADDOX, 1985).

O formato “S” das curvas de ruptura indica a resistência à transferência de massa, ou seja, quanto mais aberto e longo esse formato, maior a resistência à transferência de massa. Na condição considerada ideal, no caso, a não existência dessa resistência, a curva torna-se vertical (CARPINÉ, 2011).

Cheng e Xiaotao (2013) estudaram a adsorção de óxidos de nitrogênio (NO_x) pela zeólita Fe/ZSM-5 em um reator de leito fluidizado com 0,108 m de diâmetro e 0,092 m de altura. O estudo foi realizado através de experimentos e também por simulação. Experimentalmente, a adsorção de NO_x foi testada em diferentes temperaturas de entrada, concentrações de NO_x e velocidades do gás, sendo estes valores na faixa de 250-350 °C, 300-900 mg.L^{-1} e 0,04-0,08 m.s^{-1} , respectivamente. As curvas de ruptura foram ajustadas por meio de um modelo matemático que consistia em três equações de balanço de massa: para a fase sólida, para o gás na fase densa e o gás na fase borbulhante. O modelo mostrou boa concordância com as curvas de ruptura e foi usado para simular os perfis de concentração de NO_x em cada fase ao longo da altura do reator. Os resultados da simulação mostraram que o desempenho da adsorção de NO_x no leito fluidizado pode ser melhorado através da redução do tamanho das partículas adsorventes e da velocidade superficial do gás.

Wang et al. (2011) utilizaram os sistemas de leito fixo e leito fluidizado para o estudo da adsorção de tolueno em fase aquosa tendo como adsorvente grânulos de aerogéis hidrofóbicos (Cabot Nanogel). A coluna de leito fluidizado apresentava 0,076 m de diâmetro interno e 1,47 m de comprimento. Os fatores que mais afetaram a eficiência da adsorção de tolueno foram a altura dos grânulos e a velocidade superficial do fluido. No leito fluidizado o tempo de ruptura foi consideravelmente menor do que no leito fixo devido à mistura de sólidos. No entanto, as concentrações de saída do tolueno a curtos intervalos de tempo foram muito maiores e a eficiência da adsorção foi baixa. Foram utilizados modelos simples para os leitos fixo e fluidizado. O modelo para o leito fixo mostrou que não houve dispersão na fase sólida. O modelo para o leito fluidizado indicou uma mistura axial completa na fase sólida.

Wang et al. (2010) utilizaram um sistema de leito fluidizado para remoção de óleo de uma emulsão de óleo em água por partículas de aerogéis hidrofóbicos. Foram utilizadas partículas de aerogéis de diversos tamanhos, de 0,5-0,85 mm. O fluxo da emulsão foi descendente em uma coluna de PVC com 0,076 m de diâmetro interno e 0,089 m de diâmetro externo, com altura de 1,47 m. Foram desenvolvidos modelos para prever os resultados experimentais do leito fluidizado com base em estudos de equilíbrio e cinética. Os principais fatores que afetaram a eficiência da remoção de óleo e a capacidade foram o tamanho das partículas, a altura do leito, a

velocidade superficial do fluido e a proporção de agente emulsificante na emulsão óleo em água.

Tsibranskaa e Hristova (2010) estudaram o comportamento do carbono ativado de sementes de damasco num circuito fechado de leito fluidizado para remoção dos íons Pb, Cu, Cd e Zn de soluções aquosas. O modelo de difusão na fase sólida foi usado para descrever a transferência de massa dentro das partículas adsorventes. O modelo de pistão-dispersivo foi usado para a fase líquida, assumindo condições de mistura perfeita em todo o circuito. Gradientes pequenos de concentração foram observados ao longo do leito e a diferença entre as concentrações de entrada e saída foram diminuindo com o tempo e com a redução da altura do leito.

Li e Howard (2009) compararam três técnicas para a purificação de flavonóides de folhas de *Ginkgo biloba L.*, sendo estas: extração líquido-líquido, adsorção em leito empacotado e adsorção em leito expandido. Nos processos de adsorção em leito empacotado e leito expandido foi utilizada como adsorvente a resina Amberlite XAD7HP. A recuperação de flavonóides foi de 25,4 – 31; 60 e 74%, respectivamente, para os processos de extração, leito empacotado e leito expandido. Os resultados também mostraram que o processo de recuperação de flavonóides é simplificado ao se utilizar a técnica de leito expandido, bem como o tempo médio para obter a mesma quantidade do produto foi menor por meio deste processo.

Padilha et al. (2009) utilizaram uma coluna de adsorção em leito expandido para isolar uma lipase extracelular de *Pseudomona cepacia* através da resina de troca iônica Amberlite 410. Foram realizados a caracterização enzimática e o estudo hidrodinâmico da coluna cromatográfica. A purificação da enzima foi feita em três condições de altura de leito expandido, 6; 8 e 12 cm, sendo a altura do leito fixo de 4 cm. Os resultados mostraram que os dados experimentais foram ajustados para a equação de Richardson e Zaki, e a comparação entre a velocidade terminal experimental e calculada mostraram um pequeno erro relativo. Um fator de purificação de aproximadamente 80 vezes foi encontrado na altura de leito expandido de 6 cm, correspondente a um grau de expansão de 1,5 vezes.

Severo Jr. et al. (2009) estudaram o efeito da expansão do leito sobre a adsorção de BSA (albumina de soro bovino) na resina de troca iônica Amberlite IRA 410. Primeiro, estudaram o comportamento hidrodinâmico da coluna de adsorção

em leito expandido sob o efeito da adição de biomoléculas, sal e variação de temperatura para obter as condições ótimas de recuperação da BSA sob a resina de troca iônica. A capacidade de ligação da resina aumentou com a expansão do leito e a mesma mostrou ter afinidade pela BSA, com recuperação de 78,36% da proteína total.

Silveira et al. (2009) estudaram a adsorção de bromelina em condições de leito expandido utilizando a resina de troca iônica Amberlite IRA 410. Os parâmetros cinéticos obtidos mostraram que após 40 min de equilíbrio foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de 6,11U por ml de resina. Por meio do modelo de Langmuir, a capacidade máxima obtida foi de 9,18 U/mL.

Li et al. (2007) estudaram a adsorção de Ni^{2+} em uma coluna de leito fluidizado com 25 cm de diâmetro interno e 40 cm de comprimento, utilizando como adsorvente uma superfície de impressão molecular, obtida a partir do micélio de *Penicillium chrysogenum* coberto com quitosana. A relação entre a expansão e o comportamento da adsorção foi estudada a diferentes razões volumétricas, concentrações de entrada e valores de pH. Foi utilizado o modelo de Adams-Bohart para modelar as curvas de ruptura, onde se verificou um bom ajuste às curvas experimentais.

Homem (2001) estudou a remoção de chumbo, níquel e zinco utilizando zeólita em sistema de leito fluidizado. No desenvolvimento experimental foram utilizadas soluções de metal variando de 5 a 10 ppm, pH 2 e 4 e vazão constante. Foram realizados ensaios com cada metal separadamente, em combinação dois a dois e os três simultaneamente. Os testes de adsorção foram realizados para concentrações iniciais de 5, 10, 15, 20 e 30 ppm. A aplicação do modelo de Renken e Menoud (1998) à dinâmica da coluna indicou uma menor resistência à transferência de massa de filme, o que evidenciou que foi estabelecido um bom contato líquido-sólido e que a etapa limitante do processo seria a cinética de adsorção.

2.7.1 Modelo da Força Impulsora Linear

O modelo matemático da Força Impulsora Linear tem sido utilizado para representar a dinâmica de biossorção de metais em colunas utilizando diferentes biossorbentes (BORBA, 2006). Esse modelo leva em conta as seguintes

considerações: processo isotérmico e isobárico, porosidade do leito e propriedades físicas constantes, resistência à transferência de massa radial negligenciável, equilíbrio na interface sólido líquido.

O Modelo da Força Impulsora Linear é inicialmente definido por meio da Equação 2.1.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K(q^* - \bar{q}) = kK(C - C^*) \quad (2.1)$$

Em que:

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

\bar{q} é a concentração média na fase adsorvida;

C^* é a concentração em equilíbrio com a quantidade média;

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 2.2:

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_c} + \frac{R_p^2}{15D_e} \quad (2.2)$$

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 2.2 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:

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sci^{1/3} \quad (2.3)$$

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 2.3.

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 2.2.

Tabela 2.2 – Modelo de Klinkenberg.

Equações	Situação
$\frac{C}{C_0} = e^{-\xi} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\xi u}) du + e^{-(\tau+\xi)} I_0(2\sqrt{\tau\xi}) \quad (2.4)$	Solução completa
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau} - \frac{1}{8}\sqrt{\xi} - \frac{1}{8}\sqrt{\tau}\right) \quad (2.5)$	Solução aproximada com erro < 0,6% para $\xi > 2,0$
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau}) \quad (2.6)$	Forma assintótica para ξ grandes
$\xi = \left(\frac{kKZ}{v}\right) \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \quad (2.7)$	
$\tau = k \left(t - \left(\frac{Z}{v}\right)\right) \quad (2.8)$	
$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-n^2} dn \quad (2.9)$	

Fonte: RUTHVEN (1984).

2.8 Planejamento Experimental e Otimização de Processos

Em processos industriais, de desenvolvimento e de pesquisa, é muito comum a existência de vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade global do produto final. A tarefa de otimização pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. A metodologia de Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta vêm sendo considerada como uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido.

O avanço da informática e o uso rotineiro de microcomputadores viabilizaram o uso de *softwares* de última geração, exigindo do usuário somente conhecimentos básicos de informática e estatística para interpretação dos resultados. Ao profissional cabe, então, investir mais tempo na compreensão do processo, definindo as variáveis relevantes a serem estudadas e as respostas desejadas.

Assim, é possível otimizar as condições de processo, maximizando rendimentos, produtividades e viabilidade comercial, minimizando custos, ou mesmo conduzindo o processo à obtenção de um produto com as especificações desejadas, com o uso da metodologia de Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta, obtendo resultados com altos índices de confiabilidade.

Segundo Rodrigues e Lemma (2005), o planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos, é, sem dúvida alguma, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações requeridas ou simplesmente para avaliar os efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

Para aplicar a metodologia da superfície de resposta é necessária a seleção de um número fixo de níveis para cada variável independente e então executar os experimentos com todas as combinações possíveis entre as variáveis. Normalmente o primeiro planejamento a ser executado é o planejamento fatorial de dois níveis (nível +1 e nível -1) para cada variável. Para as variáveis investigadas são necessárias 2^s número de experimentos, onde s é o número de variáveis independentes. É recomendável a execução de, no mínimo, três ensaios no ponto central (nível 0) para permitir o cálculo do erro experimental.

Com os resultados obtidos do planejamento é possível avaliar os efeitos e as interações sobre a resposta, determinar quais os mais significativos e ajustar empiricamente um modelo linear, ou de primeira ordem, correlacionando as variáveis independentes com a variável resposta. Se o modelo de primeira ordem não apresentar uma boa correlação com os dados experimentais, pode-se ampliar o modelo com mais 2s experimentos, segundo configuração estrela, obtendo-se assim um modelo quadrático (BARROS NETO et al., 1995).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa, que trata do estudo da biossorção dos íons Cd^{+2} e Cu^{+2} em coluna de leito fluidizado utilizando como biossorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada com quitosana. O item 3.1 aborda apenas os materiais utilizados, enquanto no item 3.2 estão descritas as metodologias adotadas em cada etapa experimental. É importante ressaltar que alguns procedimentos experimentais foram adotados após resultados preliminares obtidos no decorrer da pesquisa, portanto estão justificados apenas no capítulo de discussão dos resultados.

3.3 Materiais

3.1.1 Levedura *Saccharomyces cerevisiae* Granulada

Foram realizados testes fluidodinâmicos preliminares em coluna de leito fluidizado, bem como o estudo cinético de biossorção em tanque agitado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* na sua forma granulada, Figura 3.1, proveniente do fermento biológico seco da Fleischmann Royal[®]. Também foram realizados testes fluidodinâmicos e estudo cinético com esta levedura imobilizada em quitosana.

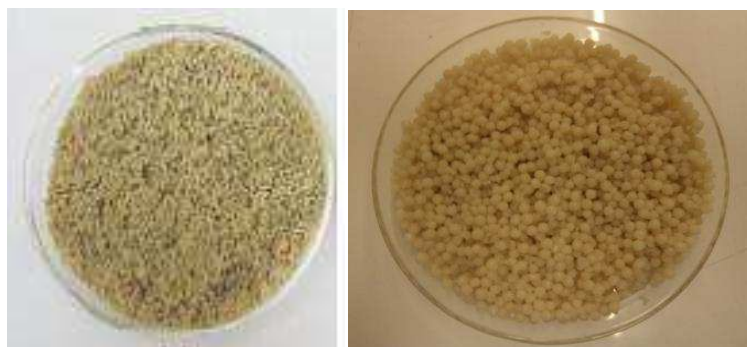
Figura 3.1 – Levedura *Saccharomyces cerevisiae* granulada.



3.1.2 Levedura *Saccharomyces cerevisiae* Fresca

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* fresca, proveniente do fermento biológico fresco da Fleischmann Royal[®], foi utilizada, após inativação, na sua forma imobilizada em quitosana nos ensaios de biossorção em leite fluidizado, assim como no estudo fluidodinâmico. A imagem da levedura fresca pode ser vista na Figura 3.2a. A Figura 3.2b mostra as esferas de levedura imobilizadas em quitosana cujo diâmetro médio é 3,2 mm (determinado por CANUTO et al., 2012).

Figura 3.2 – Levedura *Saccharomyces cerevisiae* fresca nas formas livre (a) e imobilizada com quitosana (b).



Fonte: CANUTO et al.(2012) (a)

(b)

3.3.3 Quitosana

A quitosana foi utilizada como suporte imobilizante da levedura *Saccharomyces cerevisiae* granulada e fresca. A mesma foi adquirida na Polymar, apresentando-se como um pó de coloração castanho claro com 95% de pureza (Figura 3.3).

Figura 3.3 - Quitosana



3.1.4 Soluções Aquosas Sintéticas de Cd^{2+} e de Cu^{2+}

As soluções aquosas sintéticas contendo os íons metálicos de cádmio foram preparadas por diluição a partir de uma solução padrão titrisol (Merck) de cloreto de cádmio com concentração de 1000 mg.L^{-1} . As soluções preparadas tinham seu pH ajustado para 5,5 com a utilização de uma solução de HCl 0,05M. Este pH encontra-se distante do pH de precipitação dos íons Cd^{2+} , que precipita-se com pH maior que 7,0. Ferreira (2006) verificou que o pH ótimo para bio sorção dos íons Cd^{2+} pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi 6,0, nas condições estudadas pela autora. Outros estudos utilizaram pH 5,0 para bio sorção de íons metálicos tendo a quitosana como bio sorvente. Por isso, neste trabalho foi escolhida a média de 5,5 para os estudos de bio sorção com a levedura imobilizada em quitosana.

As soluções aquosas sintéticas contendo os íons metálicos Cu^{2+} foram preparadas a partir do sulfato de cobre pentahidratado, onde se pesava a massa de acordo com a concentração desejada e adicionava água deionizada, fazendo-se a diluição em um balão volumétrico. O pH das soluções obtidas também foram ajustados para 5,5 pelo mesmo motivo justificado anteriormente, onde também encontra-se distante do pH de precipitação dos íons Cu^{2+} , sendo este maior que 7,0.

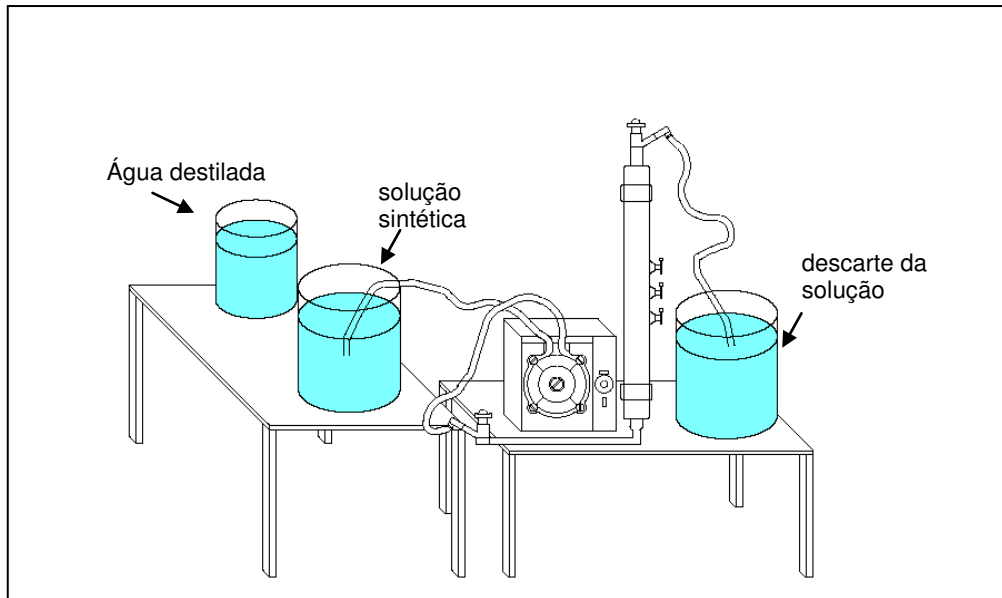
3.1.5 Sistema Experimental

Os ensaios fluidodinâmicos realizados com a levedura granulada na forma livre e imobilizada com quitosana, e com a levedura fresca imobilizada com quitosana, foram feitos num sistema de leito fluidizado (Figura 3.4), disponível no Laboratório de Transferência de Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande. Os ensaios de bio sorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} com a levedura fresca imobilizada também foram realizados neste sistema.

O sistema experimental consistia em dois reservatórios de armazenamento, sendo um reservatório para água e outro para solução contaminada, cada um com capacidade para 15L; uma bomba peristáltica, que proporcionava um fluxo ascendente da solução sintética à coluna; uma coluna de vidro de 30 cm de altura e 3 cm de diâmetro interno, apresentando três torneiras ao longo de seu comprimento

para tomadas de amostras durante os ensaios; um tanque de descarte para o efluente.

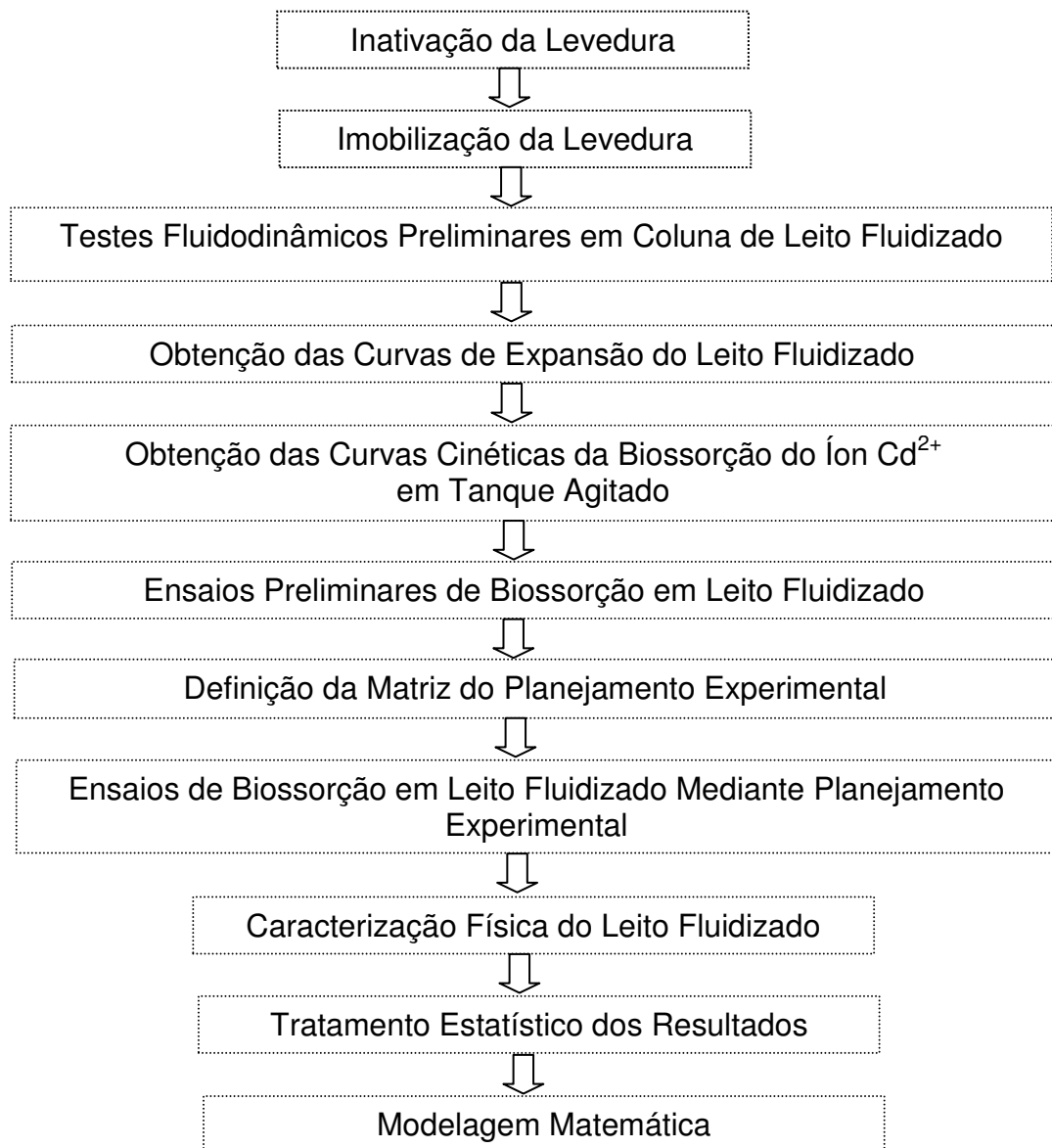
Figura 3.4 – Sistema Experimental de Leito Fluidizado.



3.4 Metodologia Experimental

O Fluxograma representado pela Figura 3.5 mostra de forma resumida as etapas desenvolvidas nesta pesquisa. Cada metodologia utilizada está descrita após apresentação do fluxograma.

Figura 3.5 – Fluxograma experimental.



3.2.1 Inativação da Levedura

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* nas formas granulada e fresca foram utilizadas no estado inativo, pois, de acordo com estudos realizados por Ferreira (2006), este microrganismo no estado inativo apresenta maior capacidade de adsorção em relação ao seu estado ativo. A inativação da levedura foi feita em estufa com circulação de ar a 70 °C por 24 horas.

3.2.2 Imobilização da Levedura

Na imobilização da levedura (inativa), tanto granulada quanto fresca, foi seguida a metodologia usada por Canuto et al. (2012), que consiste no seguinte procedimento: inicialmente 10 g da levedura *Saccharomyces cerevisiae* foram dissolvidos em 50 ml de água destilada. Em seguida, preparou-se um gel bastante viscoso, constituído de 10 g de quitosana dissolvidos em 200 ml de ácido acético 1%. A levedura dissolvida em água e o gel de quitosana foram posteriormente misturados, sendo o produto final mantido sob agitação constante de 90 rpm por meio de um agitador magnético durante 30 minutos para homogeneização do sistema. Essa mistura foi gotejada, a uma vazão de $0,013 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, sobre uma solução de hidróxido de sódio 8% com o auxílio de uma bomba peristáltica, obtendo-se a *Saccharomyces cerevisiae* aprisionada em quitosana. A levedura imobilizada permanecia por 24 horas em geladeira (4 °C) na solução de hidróxido de sódio 8% na qual foi gotejada. Após este período, a levedura imobilizada foi retirada da solução de hidróxido de sódio e lavada em bandejas com água destilada até pH neutro. A levedura imobilizada foi deixada em repouso por 1h a 25⁰C, sobre papel absorvente, em ambiente arejado para remoção do excesso de água antes de ser utilizada na coluna de leito fluidizado para realização dos testes fluidodinâmicos e ensaios de biossorção. A levedura fresca imobilizada apresentou forma esférica, enquanto que a levedura granulada imobilizada apresentou-se com formato semelhante a discos. Na Figura 3.6 está ilustrado o sistema de imobilização.

Figura 3.6 – Sistema de imobilização.



Fonte: CANUTO et al. (2012).

3.2.3 Testes Fluidodinâmicos Preliminares em Coluna de Leito Fluidizado

Os ensaios fluidodinâmicos preliminares foram realizados com a levedura granulada livre, com a levedura granulada imobilizada e com a levedura fresca imobilizada, todas no estado inativo, para verificar o comportamento de cada leito quanto à fluidização. O procedimento consistia em bombear um fluxo ascendente de água destilada no leito, variando-se a vazão volumétrica gradativamente e medindo-se a altura atingida pelo leito.

3.2.4 Obtenção das Curvas de Expansão do Leito Fluidizado

Para obtenção das curvas de expansão do leito fluidizado foi utilizada apenas a levedura fresca imobilizada em quitosana, uma vez que, após testes preliminares, este biossorbente foi o único que se mostrou adequado à dinâmica do leito fluidizado, quando comparado às leveduras granulada livre e imobilizada. As curvas de expansão, representadas pelo grau de expansão (H/H_0) em função da velocidade do fluido (v), foram obtidas com a finalidade de determinar a faixa de vazão volumétrica e a altura do leito utilizadas nos ensaios de biossorção. As curvas de expansão foram obtidas fazendo-se escoar um fluxo ascendente de água no leito, variando-se a vazão volumétrica da água e medindo-se a altura atingida pelo biossorbente. As alturas iniciais (H_0) estudadas foram 2; 4 e 6 cm, correspondentes às alturas do leito sedimentado. Para cada altura do leito estudada foram obtidas

curvas de expansão crescentes e decrescentes. Os pontos das curvas decrescentes foram obtidos a partir do momento em que não havia mais variação da altura do leito com o aumento da vazão volumétrica do fluido. As alturas no decorrer dos experimentos foram medidas por meio de um paquímetro digital.

3.2.5 Obtenção das Curvas Cinéticas da Biossorção do Íon Cd^{2+} em Tanque Agitado

As curvas cinéticas de biossorção do íon cádmio foram obtidas com dois biossorventes separadamente, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* granulada em suas formas livre e imobilizada em quitosana, com o intuito de verificar a evolução do processo cinético bioadsorptivo, bem como comparar estes biossorventes em relação à quantidade adsorvida no equilíbrio.

Não foi realizado neste trabalho o estudo cinético com a levedura fresca imobilizada em quitosana, pois o mesmo foi feito por Canuto et al. (2011) nas mesmas condições experimentais utilizadas para a obtenção das curvas cinéticas aqui obtidas.

A metodologia adotada para obtenção das curvas cinéticas foi a mesma utilizada por Canuto et al. (2011), descrita a seguir. Os recipientes que simulavam tanques agitados (erlenmeyers) possuíam no seu interior 10 mL de solução do íon metálico cádmio, com concentração inicial de $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$, acrescido de 0,1 g das biomassas em estudo. O pH das soluções foram ajustados com ácido clorídrico 0,001 M para um valor de 5,5. Os erlenmeyers foram agitados em um shaker modelo MA-420, a uma rotação de 140 rpm e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foram coletadas 16 amostras para intervalos de tempo entre 2 – 180 minutos para posterior análise da concentração de Cd^{2+} , sendo a análise quantitativa, realizada em um Polarógrafo modelo MDE 150 da marca Radiometer Analytical.

A quantidade de íon cádmio biossorvida foi calculada em cada intervalo pela Equação 3.1:

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (3.1)$$

Em que:

q é a quantidade de íon bioissorvida (mg.g^{-1});

C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1});

C_t é a concentração no tempo t (mg.L^{-1});

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

V é o volume da solução de íons metálicos (mL).

As curvas cinéticas foram modeladas por meio da equação empírica de Michaelis-Menten (Equação 3.2).

$$q = \frac{q_e t}{k + t} \quad (3.2)$$

Em que:

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

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

t corresponde ao tempo de operação (min).

3.2.6 Ensaios Preliminares de Bioissorção em Leito Fluidizado

Nos ensaios de bioissorção em coluna de leito fluidizado foi utilizada apenas a levedura fresca inativa imobilizada em quitosana, já que a levedura granulada nas formas livre e imobilizada não se adequaram tão bem ao regime de fluidização.

Os ensaios preliminares de bioissorção em leito fluidizado foram realizados para determinação da faixa de concentração de entrada das soluções sintéticas dos íons cádmio e cobre a serem estudadas na bioissorção destes íons mediante um planejamento experimental. No entanto, foram feitos apenas três ensaios preliminares utilizando uma solução sintética de íon cádmio, com intuito de utilizar a mesma faixa de concentração de entrada obtida para os estudos com o íon cobre.

Inicialmente a coluna de vidro foi preenchida com 28 g de bioissorvente, correspondente a uma altura de 6 cm de leito sedimentado, determinada no item 3.2.4. Uma tela de malha de alumínio, com o mesmo diâmetro da coluna, foi

colocada a uma altura de 15 cm da coluna, abaixo da abertura da segunda torneira, onde coletava-se as amostras. A altura de 15 cm está relacionada com o maior valor de H (altura final do leito) obtido através das curvas de expansão do leito fluidizado para altura inicial de 6 cm. Em seguida, o leito foi equilibrado cerca de 30 min utilizando água destilada com pH ajustado para 5,5, uma vez que a solução de íon cádmio também encontrava-se com o mesmo pH. A vazão volumétrica do sistema foi ajustada para $10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. No momento em que o leito estava equilibrado com pH 5,5 dava-se início ao bombeamento da solução do íon Cd^{2+} . O tempo inicial foi contado a partir do momento em que a solução do íon Cd^{2+} atingia a base do leito. A vazão volumétrica da solução, a quantidade de biossorvente e conseqüentemente o grau de expansão do leito foram mantidos constantes para os três ensaios, variando-se apenas a concentração de entrada do íon metálico de cádmio, sendo de 4,0; 16 e $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Estas concentrações foram escolhidas arbitrariamente em valores superiores a Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011, a fim de verificar o comportamento da biossorção inicialmente em um intervalo de baixas concentrações.

As amostras para análise do desempenho do leito fluidizado na biossorção do íon metálico Cd^{2+} foram tomadas durante 1h, nos seguintes instantes: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 240, 360, 480, 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2400, 3000 e 3600 segundos, e foram coletadas em recipientes plásticos. As amostras foram então filtradas em papel filtro qualitativo e logo armazenadas para serem analisadas por meio da quantificação por espectrofotômetro de absorção atômica de chama, modelo Analyst 200 da marca Perkinelmer.

Os efluentes obtidos durante os ensaios de biossorção foram armazenados adequadamente a fim de serem tratados, futuramente, de modo correto antes de serem descartados. Os efluentes guardados também podem ser reaproveitados em trabalhos futuros de biossorção de metais.

3.2.7 Definição da Matriz do Planejamento Experimental

A partir do estudo fluidodinâmico e dos ensaios preliminares de biossorção foi possível estabelecer a faixa da vazão volumétrica, Q, e da concentração de entrada, C_0 , dos íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} que foram estudadas como variáveis de entrada na biossorção destes íons em leito fluidizado. As variáveis dependentes estudadas

foram a quantidade adsorvida de íon, q_0 , e o percentual de remoção, %Rem. Os ensaios de bioadsorção foram então realizados mediante um planejamento fatorial de 2^2 com mais três repetições no ponto central para os íons Cd^{+2} e Cu^{2+} separadamente, ou seja, no total foram 14 experimentos. Na Tabela 3.1 estão descritos os níveis codificados e reais para as variáveis de entrada estudadas.

Tabela 3.1 – Níveis codificados e reais do planejamento experimental.

Níveis	Vazão Volumétrica Q ($cm^3 \cdot s^{-1}$)	Concentração de entrada C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)
-1	5	30
0	7,5	40
+1	10	50

Na Tabela 3.2 está apresentada a matriz do planejamento experimental fatorial 2^2 com três repetições no ponto central, mostrando os valores reais das variáveis de entrada estudadas.

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central.

Ensaio	Vazão volumétrica Q ($cm^3 \cdot s^{-1}$)	Concentração de entrada C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)
1	5	30
2	10	30
3	5	50
4	10	50
5	7,5	40
6	7,5	40
7	7,5	40

3.2.8 Ensaio de Bioadsorção em Leito Fluidizado Mediante Planejamento Experimental

Os ensaios de bioadsorção em leito fluidizado, realizados mediante o planejamento experimental, seguiram a mesma metodologia descrita no item 3.2.6.

De acordo com o planejamento foram realizados sete ensaios para o íon Cd^{2+} e sete ensaios para o íon Cu^{2+} , tendo como variáveis independentes a concentração inicial da solução e a vazão volumétrica. O tempo de operação foi definido em 30 min e a altura inicial do leito utilizada foi 6 cm em todos os ensaios. As amostras foram tomadas a uma altura do leito fluidizado de 15 cm, correspondente à torneira intermediária da coluna de vidro.

3.2.9 Caracterização Física do Leito Fluidizado

A caracterização física do leito foi feita apenas para a levedura fresca imobilizada, a qual foi utilizada como bioissorvente no processo de bioissorção dos íons cádmio e cobre.

3.2.9.1 Determinação da Densidade Aparente

A densidade aparente foi determinada pesando-se certa massa do bioissorvente e em seguida fazendo a transferência desta massa para uma proveta. Por meio do valor da massa do bioissorvente e da leitura do volume ocupado pela mesma na proveta, foi possível determinar a densidade aparente por meio da Equação 3.3.

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{m_{\text{bioissorvente}}}{V_{\text{total}}} \quad (3.3)$$

Em que:

ρ_{ap} é a densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

$m_{\text{bioissorvente}}$ é a massa do bioissorvente (g);

V_{total} é o volume ocupado pelo bioissorvente (cm^3).

3.2.9.2 Determinação da Densidade Real

Inicialmente foi pesada certa massa do bioissorvente. Em seguida, a mesma foi transferida para uma proveta contendo óleo vegetal. A densidade real foi

calculada pela massa do bioissorvente em relação ao volume deslocado de óleo vegetal, de acordo com a Equação (3.4).

$$\rho_{\text{real}} = \frac{m_{\text{bioissorvente}}}{V_{\text{deslocado}}} \quad (3.4)$$

Em que:

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

$m_{\text{bioissorvente}}$ é a massa do bioissorvente (g);

$V_{\text{deslocado}}$ é o volume de óleo deslocado pelo bioissorvente (cm^3).

3.2.9.3 Determinação da Porosidade do Leito Fluidizado

A porosidade do leito fluidizado foi calculada pela Equação 3.5:

$$A_{\text{st}} H_0 (1 - \varepsilon_1) = A_{\text{st}} H (1 - \varepsilon_2) \quad (3.5)$$

Em que:

A_{st} = área da seção transversal da coluna (cm^2)

H_0 = altura do leito sedimentado ou fixo (cm)

ε_1 = porosidade do leito fixo ou sedimentado

H = altura do leito fluidizado (cm)

ε_2 = porosidade do leito fluidizado

A porosidade do leito fixo ou sedimentado foi determinada por meio da equação 3.6

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\rho_{\text{ap}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (3.6)$$

Em que:

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

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

3.2.10 Cálculo da Quantidade Adsorvida e do Percentual de Remoção

A quantidade adsorvida dos íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} após o processo de biossorção foi determinada por meio da Equação 3.7:

$$q_0 = C_0 \left(\frac{\varepsilon_2}{1 - \varepsilon_2} \right) \left(\frac{QA_{sc}}{HA_{st}\varepsilon_2} - 1 \right) \quad (3.7)$$

Em que:

q_0 é a quantidade adsorvida de metal (mg.L^{-1});

C_0 é a concentração de entrada da solução contaminante (mg.L^{-1});

Q é a vazão volumétrica ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$);

ε_2 é a porosidade do leito fluidizado;

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

A_{st} é a área da seção transversal da coluna (cm^2);

H é a altura do leito fluidizado (cm).

A unidade da quantidade adsorvida, obtida mediante a Equação 3.7, é dada em mg.L^{-1} . Para convertê-la em mg.g^{-1} foi necessário dividir o valor de q_0 pela densidade real do bioadsorvente.

A percentagem de remoção de íon metálico (% Rem) foi obtida pela Equação 3.8:

$$\% \text{Rem} = \frac{mq_0}{C_0Qt} \quad (3.8)$$

Em que:

m é a massa do bioadsorvente (g);

t é o tempo de operação (min).

3.2.11 Tratamento Estatístico dos Resultados

A influência da vazão volumétrica e da concentração de entrada das soluções sintéticas dos íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} sobre as variáveis dependentes, q_0 e %Rem, foi avaliada mediante uma análise estatística, realizada com o auxílio do programa computacional Statistica versão 7.0.

3.2.12 Modelagem Matemática

A modelagem matemática das curvas de ruptura do processo de biossorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , em coluna de leito fluidizado, foi realizada utilizando o modelo da força impulsora linear (Equação 2.1), tendo como solução a Equação 2.4. A modelagem foi realizada com auxílio do Software Mathematica 7.0 para obtenção do coeficiente de transferência de massa e da constante de equilíbrio.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos do estudo fluidodinâmico e também dos ensaios de biossorção dos íons cádmio e cobre em coluna de leito fluidizado. Serão apresentadas as curvas de ruptura para cada condição operacional estudada por meio do planejamento experimental, e discutida, mediante uma análise estatística, a influência das variáveis independentes, vazão volumétrica e concentração inicial, sobre a quantidade adsorvida e o percentual de remoção. Por fim, estão apresentados os resultados da modelagem matemática utilizando o modelo da força impulsora linear, onde foram obtidos os coeficientes de transferência de massa para cada condição experimental estudada.

4.1 Comportamento Fluidodinâmico

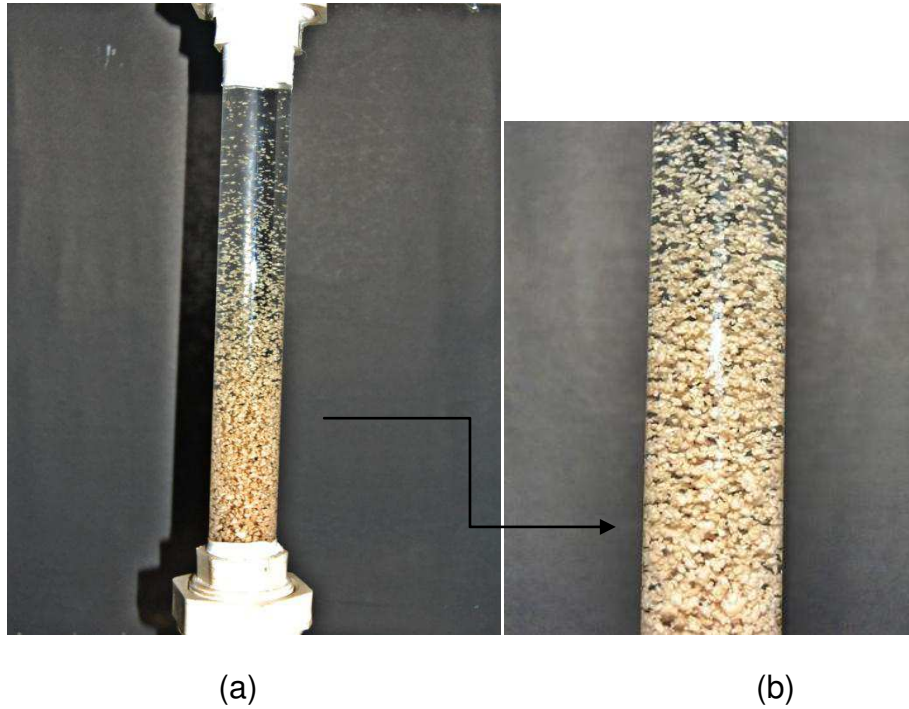
4.1.1 *Levedura Granulada nas Formas Livre e Imobilizada*

Na Figura 4.1 é apresentada uma ilustração da coluna utilizada para os testes fluidodinâmicos, com a levedura granulada livre. Inicialmente, com a passagem do fluido (água destilada) pelo leito, foi observada a formação de um bloco de sólidos ascendendo pela coluna, que em seguida fragmentava-se formando aglomerados ou flóculos de levedura (Figura 4.1b). Após a fragmentação das partículas o leito atingia certa estabilidade de fluidização, porém observou-se (Figura 4.1a) a variação de porosidade do mesmo, e conseqüentemente a existência de um gradiente de concentração das partículas.

Ao diminuir a vazão do fluido, gradativamente, foi verificado que uma considerável massa de levedura encontrava-se na parte superior do leito, provavelmente retida pela tela que existia nesta região para evitar o arraste das partículas. Ao colocar uma tela em uma posição intermediária da coluna, para uma melhor visualização, foi verificado que grande parte da massa de levedura aderiu à tela e permaneceu como um leito fixo, enquanto existia uma região abaixo na qual o leito encontrava-se fluidizado. Devido este comportamento a levedura granulada

livre não foi utilizada nos ensaios de bio sorção, evitando desta forma um resultado não realístico do processo de bio sorção em leito fluidizado.

Figura 4.1 – Levedura granulada livre em regime de fluidização.



Diante do exposto, foram realizados testes fluidodinâmicos com a levedura granulada em sua forma imobilizada com quitosana na tentativa de solucionar os problemas discutidos ao se trabalhar com a mesma na forma livre. A Figura 4.2 mostra a levedura granulada imobilizada em regime de fluidização.

Figura 4.2 – Levedura granulada imobilizada em regime de fluidização.



Nos testes fluidodinâmicos foi observada uma fluidização estável, com leve expansão do leito à medida que se aumentava a vazão volumétrica do fluido. Não houve aderência de partículas à tela, porém as partículas ficaram bastante frágeis, havendo grande quebra durante a fluidização, tornando-se então inadequadas para o processo de bioabsorção em leito fluidizado.

4.1.2 Levedura Fresca imobilizada

Os problemas visualizados nos testes fluidodinâmicos, inerentes à levedura granulada livre e imobilizada, foram solucionados ao se utilizar a levedura fresca imobilizada em quitosana, apresentando a forma esférica. Por meio dos ensaios fluidodinâmicos realizados observou-se que o leito de esferas de levedura imobilizada em quitosana apresentou regime de fluidização estável nas condições estudadas. Houve preservação da forma das esferas, o que indicou uma boa resistência das mesmas ao se trabalhar no sistema fluidizado. Portanto, foi utilizada apenas a levedura fresca imobilizada em quitosana para obtenção das curvas de expansão do leito fluidizado, e, conseqüentemente, a mesma foi escolhida como bioabsorvente dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nos ensaios de bioabsorção em coluna de leito fluidizado. Na Figura 4.3 estão ilustradas as esferas do bioabsorvente em regime de fluidização.

Figura 4.3 – Levedura fresca imobilizada em regime de fluidização estável.



4.1.3 Curvas de Expansão do Leito Fluidizado

Por meio dos ensaios fluidodinâmicos foram obtidas as curvas de expansão do leito fluidizado com a levedura fresca imobilizada em quitosana, representadas pelas Figuras 4.4; 4.5 e 4.6, que mostram a expansão do leito, H/H_0 , em função da velocidade superficial do fluido, v , para as alturas iniciais de 2; 4 e 6 cm, respectivamente. As curvas pretas e vermelhas indicam pontos correspondentes às velocidades crescentes e decrescentes, respectivamente. A seta sob o ponto da curva crescente mostra onde teve início a fluidização, ou seja, o ponto da velocidade mínima de fluidização experimental. Para baixas velocidades do fluido o leito já apresentava expansões, exceto ao se trabalhar com a altura de 2 cm, onde provavelmente a variação de velocidade no início não foi suficiente para provocar uma expansão considerável, causando inclusive imprecisão na medida da altura.

Figura 4.4 – Expansão do leito versus a velocidade superficial do fluido: $H_0 = 2$ cm.

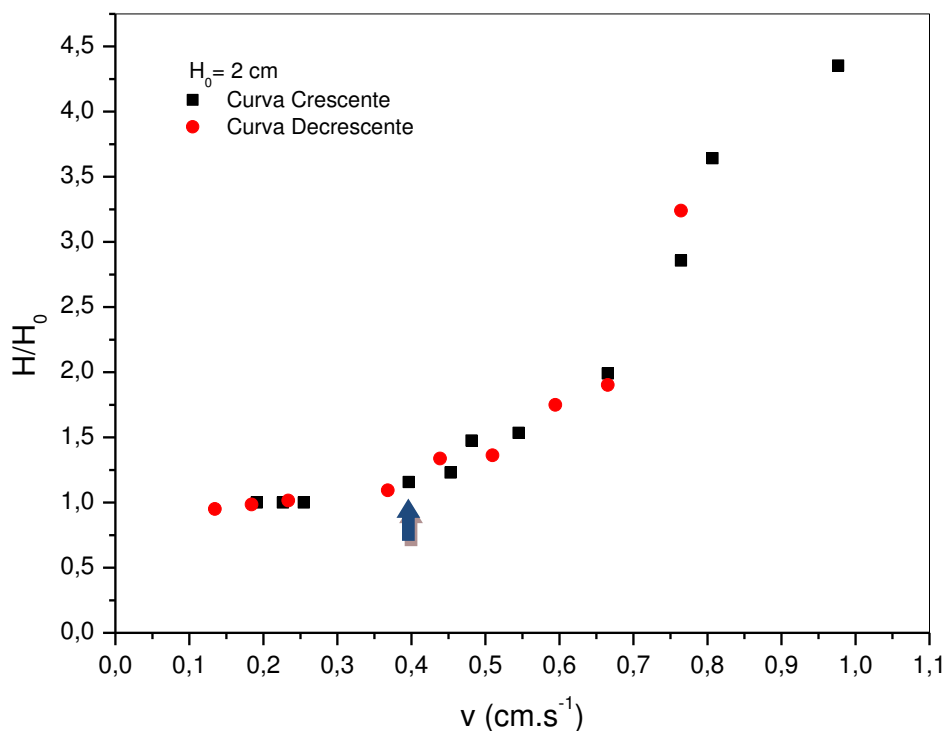


Figura 4.5 – Expansão do leito versus a velocidade superficial do fluido: $H_0 = 4$ cm.

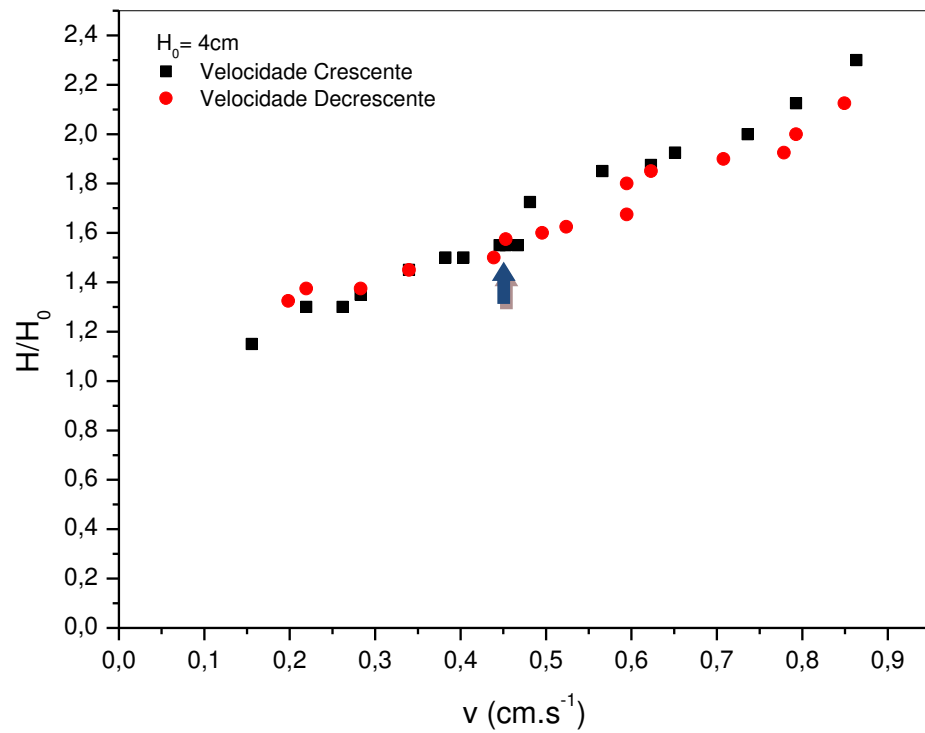
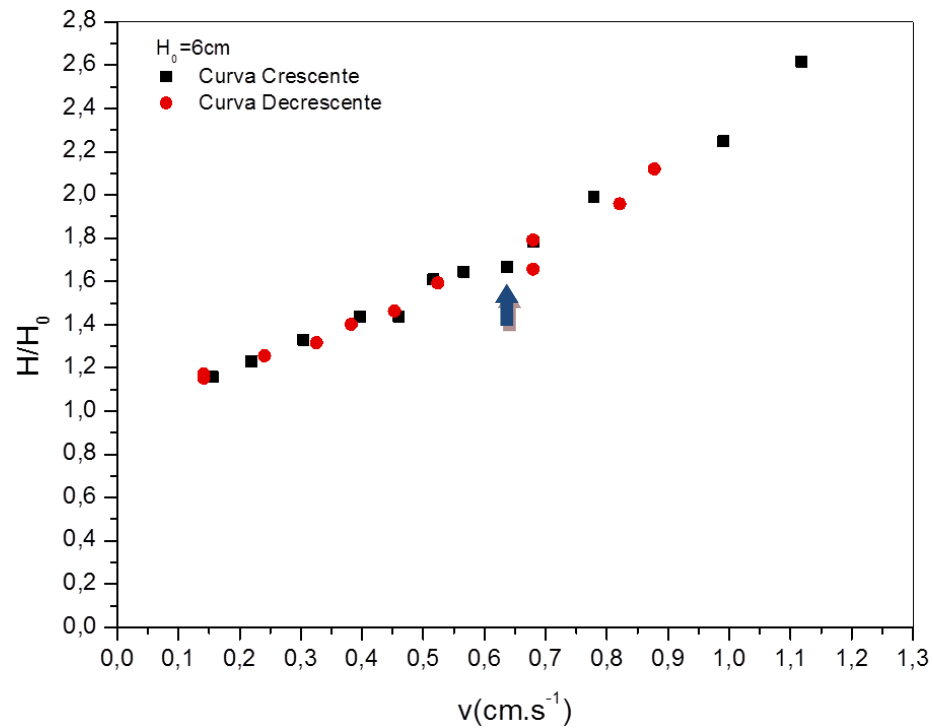


Figura 4.6 – Expansão do leito versus a velocidade superficial do fluido: $H_0 = 6$ cm.



A Tabela 4.1 apresenta os valores da velocidade mínima de fluidização experimental obtidos mediante os ensaios fluidodinâmicos.

Tabela 4.1 – Valores da velocidade mínima de fluidização experimental.

H_0 (cm)	V_{min} (cm.s ⁻¹) Crescente	V_{min} (cm.s ⁻¹) Decrescente
2	0,40	0,37
4	0,47	0,52
6	0,64	0,68

Observou-se, por meio da Tabela 4.1, que houve aumento da velocidade mínima de fluidização com a altura do leito. As condições de fluidização incipiente ou de mínima fluidização são definidas entre o leito fixo e fluidizado, sendo mais bem representada quando ocorre a diminuição da velocidade do fluido, onde não existe mais o efeito da histerese, que está associada a uma maior dificuldade de expandir o leito a partir de sua condição estática. No entanto, pode ser visto na Tabela 4.1 que os valores da velocidade mínima de fluidização experimental foram próximos com o aumento e com a diminuição da velocidade, independentemente da altura do leito.

A partir do estudo fluidodinâmico foi escolhida a altura inicial do leito de 6 cm por possibilitar uma faixa de velocidade um pouco mais ampla para se trabalhar nos ensaios de bio-sorção em leito fluidizado. Por meio da Figura 4.6 foram estabelecidos os valores para as velocidades superficiais do fluido de 0,7; 1,06 e 1,4 cm.s⁻¹, correspondentes às vazões de 5,0; 7,5 e 10 cm³.s⁻¹, respectivamente, que foram estudadas na remoção dos íons cádmio e cobre pela *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana. O valor mínimo de 0,7 cm.s⁻¹ corresponde aproximadamente a 10% do valor da velocidade de mínima fluidização para a altura de 6 cm.

4.2 Caracterização Física do Leito Fluidizado

A caracterização física foi obtida apenas para o leito de *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana, por representar o biossorvente utilizado nos ensaios de biossorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} . Na Tabela 4.2 encontram-se os valores da porosidade do leito fluidizado para as alturas iniciais, H_0 , de 2; 4 e 6 cm, e altura final, H , de 15 cm, calculados pela Equação 3.5. O valor de porosidade de 0,81 foi o utilizado nos cálculos para obtenção da quantidade adsorvida de íon metálico, já que a altura inicial de 6 cm foi fixada em todos os ensaios da matriz experimental.

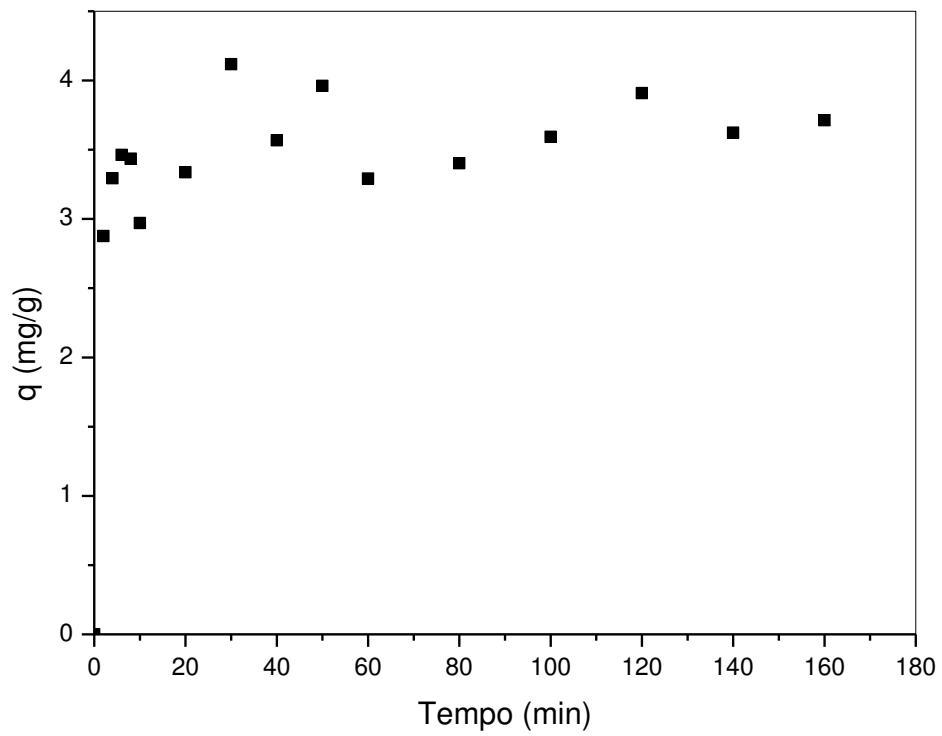
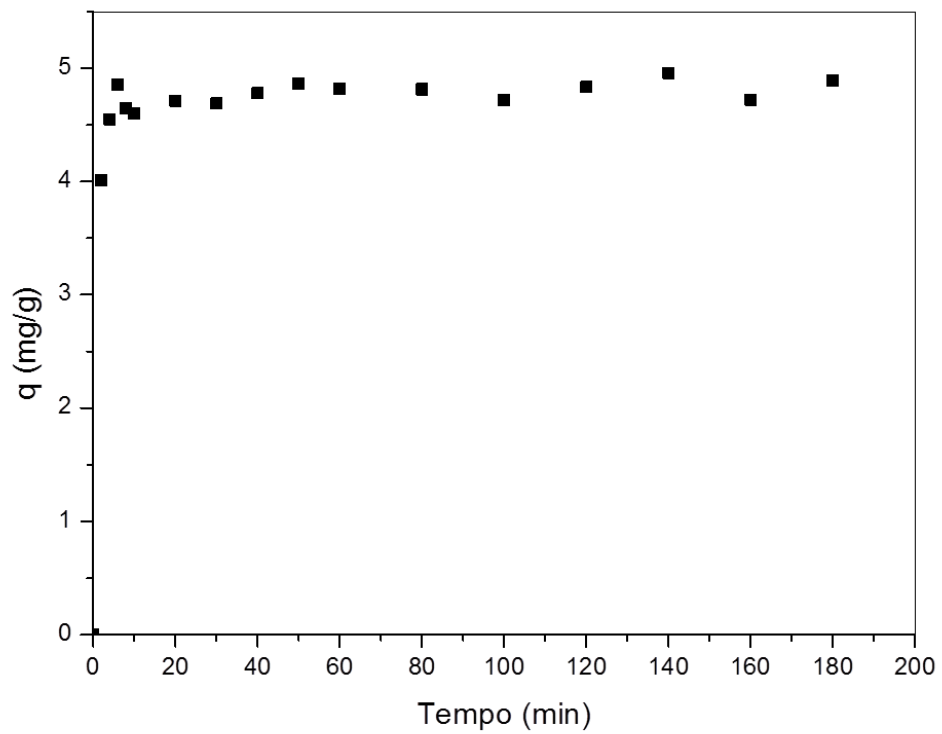
Tabela 4.2 – Parâmetros físicos do leito de *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana.

H_0 (cm)	2	4	6
ϵ_2	0,9	0,87	0,81

A porosidade do leito fixo ou sedimentado, necessário para o cálculo da porosidade do leito fluidizado, foi de 0,52, determinado pela Equação 3.6. As densidades real e aparente do leito foram $1,01 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,48 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente.

4.3 Curvas Cinéticas de Biossorção do íon Cádmio em Tanque Agitado

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram as curvas cinéticas de biossorção do íon Cd^{2+} em tanque agitado, onde os biossorventes utilizados foram a levedura *Saccharomyces cerevisiae* granulada livre e a levedura granulada imobilizada em quitosana, respectivamente. Estes ensaios cinéticos foram realizados a fim de comparar estes biossorventes em relação à quantidade adsorvida no equilíbrio bem como o tempo no qual o mesmo foi atingido.

Figura 4.7 – Cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada livre.Figura 4.8 – Cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada imobilizada.

Verifica-se por meio das Figuras 4.7 e 4.8 que o equilíbrio foi atingido em praticamente 20 minutos de adsorção para as duas situações estudadas, sendo que a quantidade adsorvida no equilíbrio foi maior ao se utilizar a levedura granulada na forma imobilizada (Figura 4.8), até porque a quitosana, além de ter sido utilizada como suporte imobilizante atua também como biossorvente.

4.3.1 Modelagem da Cinética de Biossorção do Íon Cádmio em Tanque Agitado

Devido às oscilações dos dados experimentais, observadas com maior evidência na Figura 4.7, não foi possível determinar com precisão o valor das quantidades adsorvidas no equilíbrio por meio destas curvas cinéticas. Portanto, estes valores foram obtidos por meio de uma modelagem da cinética de biossorção, onde foi utilizado o modelo empírico de Michaelis-Menten para obtenção dos valores da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) e da constante de velocidade (k). As Figuras 4.9 e 4.10 representam o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Michaelis-Menten da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela *Saccharomyces cerevisiae* granulada livre e imobilizada, respectivamente.

Figura 4.9 – Modelagem da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada livre.

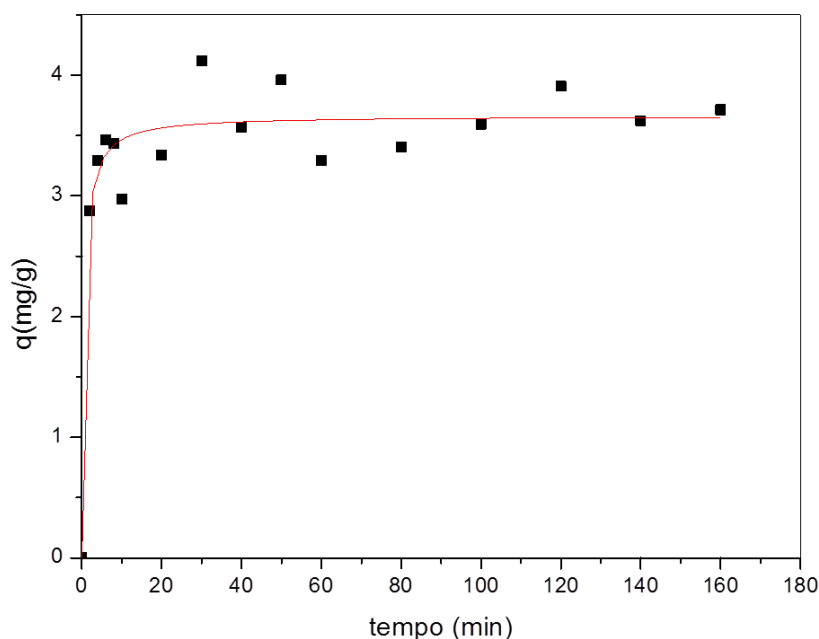
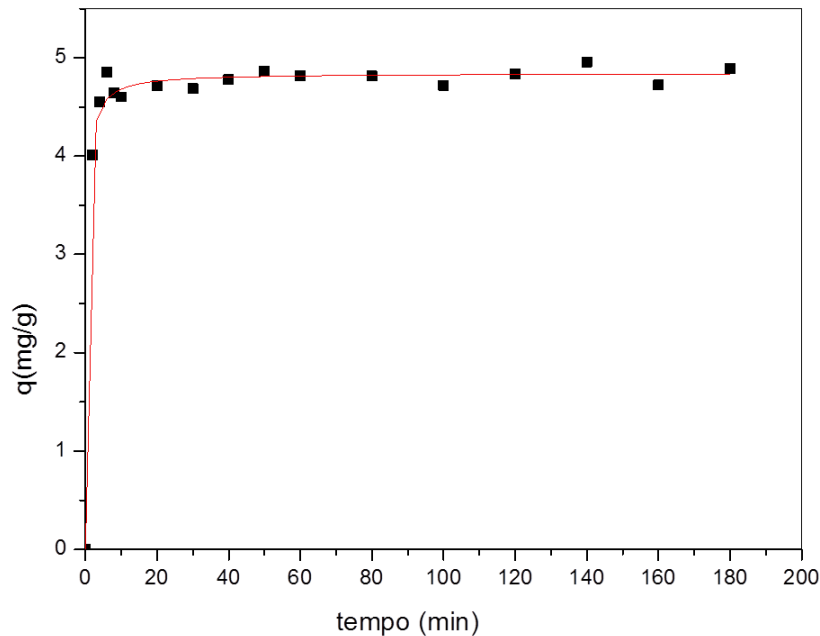


Figura 4.10 – Modelagem da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela levedura granulada imobilizada.



A Tabela 4.3 mostra os valores dos parâmetros q_e e k obtidos por meio do ajuste ao modelo empírico utilizado.

Tabela 4.3 – Valores dos parâmetros da cinética de biossorção obtidos pelo modelo de Michaelis-Menten.

Biomassa	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k (min)	R
Levedura granulada livre	3,66	0,56	0,927
Levedura granulada Imobilizada	4,84	0,34	0,992

Verificou-se que a quantidade adsorvida no equilíbrio foi maior ao se trabalhar com a levedura granulada imobilizada, sendo q_e igual a $4,84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que para a levedura granulada livre o valor foi de $3,66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. A grande dispersão dos dados observados na Figura 4.9 conduz a desvios consideráveis, o que pode explicar a baixa qualidade do ajuste obtida ao utilizar a levedura granulada livre como biossorvente.

Canuto et al. (2011) estudaram a cinética de bioadsorção do íon Cd^{2+} em tanque agitado nas mesmas condições experimentais realizadas neste trabalho, contudo utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana. Por meio da modelagem cinética, através do modelo de Michaelis-Menten, obtiveram o valor do parâmetro q_e igual a $6,1 \text{ mg.g}^{-1}$, tendo o modelo apresentado uma boa qualidade de ajuste, R igual a 0,984. Conforme o valor do parâmetro q_e obtido por estes autores, foi possível comparar com os dados obtidos neste trabalho e comprovar que a levedura fresca imobilizada em quitosana foi o bioadsorvente que apresentou a maior quantidade adsorvida no equilíbrio em relação à levedura granulada nas formas livre e imobilizada em quitosana.

4.4 Ensaios Preliminares de Bioadsorção do Íon Cádmio – Curvas de Ruptura

As Figuras 4.11; 4.12 e 4.13 representam as curvas de ruptura obtidas por meio dos ensaios preliminares de bioadsorção do íon Cd^{2+} em coluna de leito fluidizado, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana, para as concentrações de entrada (C_0) da solução de cádmio de 4; 16 e 30 mg.L^{-1} , respectivamente.

Figura 4.11 – Curva de ruptura da bioadsorção do íon Cd^{2+} para concentração de entrada de 4 mg.L^{-1} .

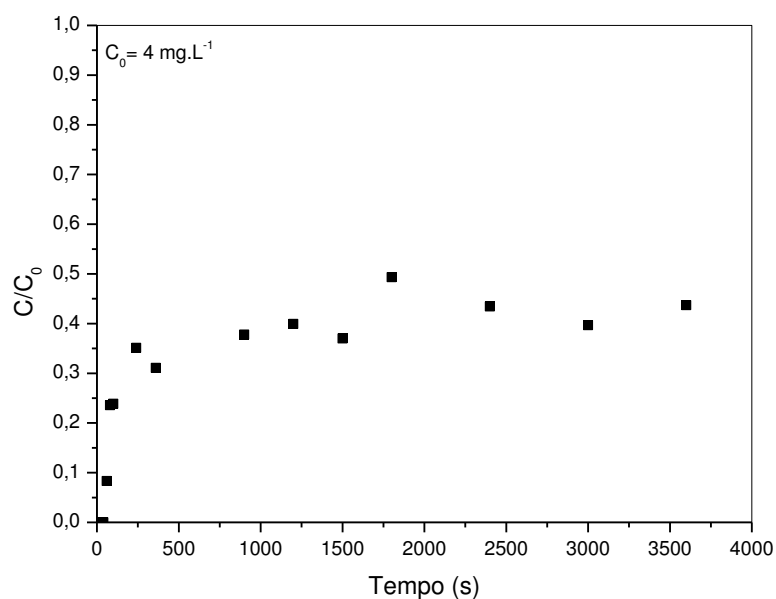


Figura 4.12 – Curva de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} para concentração de entrada de 16 mg.L^{-1} .

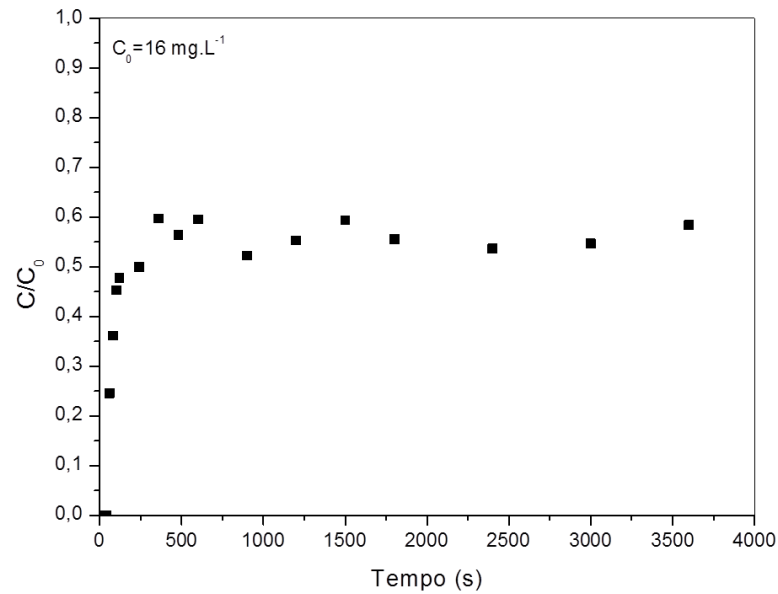
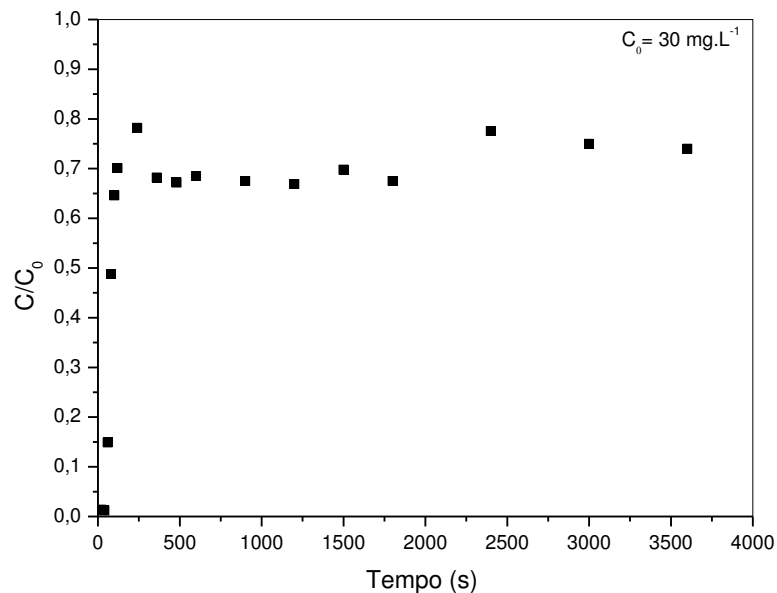


Figura 4.13 – Curva de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} para concentração de entrada de 30 mg.L^{-1} .



Ao analisar o comportamento das curvas de ruptura, verificou-se que a razão da concentração de cádmio (C/C_0) na saída do leito apresentou-se maior com o aumento da concentração de entrada (C_0), sendo este valor médio percentual em torno de 40, 55 e 70%, respectivamente observados nas Figuras 4.11; 4.12 e 4.13.

Porém, pode ser observado que nas condições estudadas não houve saturação do leito, que acontece quando C/C_0 é igual a 1, sendo verificada certa estabilidade das curvas após algum tempo de adsorção. Suspeita-se, devido ao patamar apresentado pelas curvas sem que o leito tenha atingido a saturação, que possa ter ocorrido um processo simultâneo de adsorção e precipitação. Este fato pode está associado à existência de regiões no bioissorvente com pH local suficientemente elevado para induzir a precipitação do íon Cd^{2+} , que acontece com pH acima de 7,0. A existência de regiões com pH acima de 7,0 no bioissorvente pode ser possível mesmo após a lavagem das esferas até pH neutro, realizada após a etapa de imobilização, conforme descrito no item 3.2.2.

O efeito da concentração de entrada (C_0) e da vazão volumétrica (Q) da solução de íon Cd^{2+} sobre a razão C/C_0 foi estudado a partir de um planejamento experimental, onde foi possível verificar o comportamento das curvas de ruptura em concentrações de entrada superiores a 30 mg.L^{-1} , cujos resultados são apresentados nos tópicos seguintes. Portanto, a partir destes ensaios preliminares foram estabelecidas as concentrações de entrada da solução do íon metálico Cd^{2+} , sendo estas 30 ; 40 e 50 mg.L^{-1} , estudadas na bioissorção em coluna de leito fluidizado por meio do planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central. A concentração de entrada de 30 mg.L^{-1} foi tomada como a mínima do planejamento experimental. As demais concentrações foram escolhidas de modo a se estudar uma faixa próxima de concentração inicial.

Apesar de não terem sido feitos testes preliminares com o íon cobre, as concentrações estudadas para este íon metálico foram iguais às do íon cádmio a fim de poder comparar a bioissorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} por meio da *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada com quitosana no sistema de leito fluidizado.

4.5 Curvas de Ruptura da Bioissorção do Íon Cd^{2+} Mediante Planejamento Experimental

As Figuras 4.14 a 4.18 representam as curvas de ruptura obtidas mediante os ensaios de bioissorção do íon Cd^{2+} de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central. De modo geral, as curvas de ruptura apresentaram o mesmo comportamento observado nos ensaios preliminares, ou seja, a não saturação do leito nas condições operacionais estudadas, atingindo um patamar

C/C_0 constante após algum tempo de adsorção. Este comportamento será discutido no item 4.5.1.

Figura 4.14 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

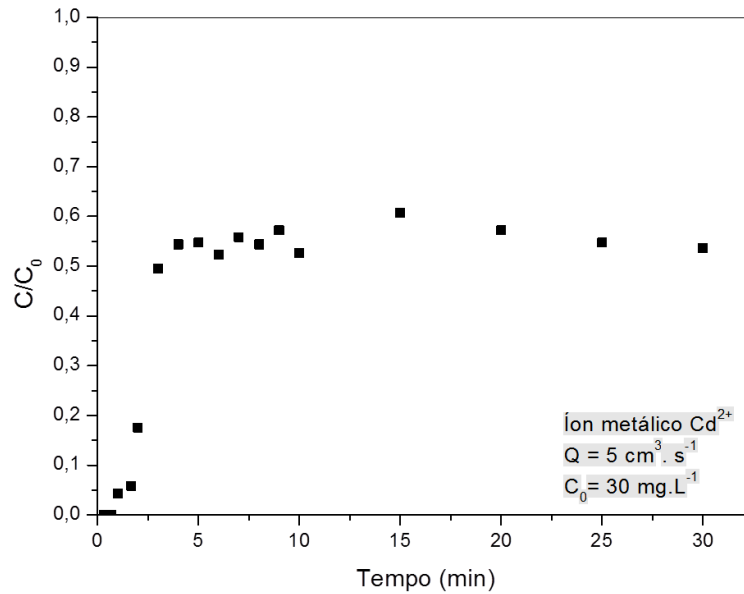


Figura 4.15 – Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

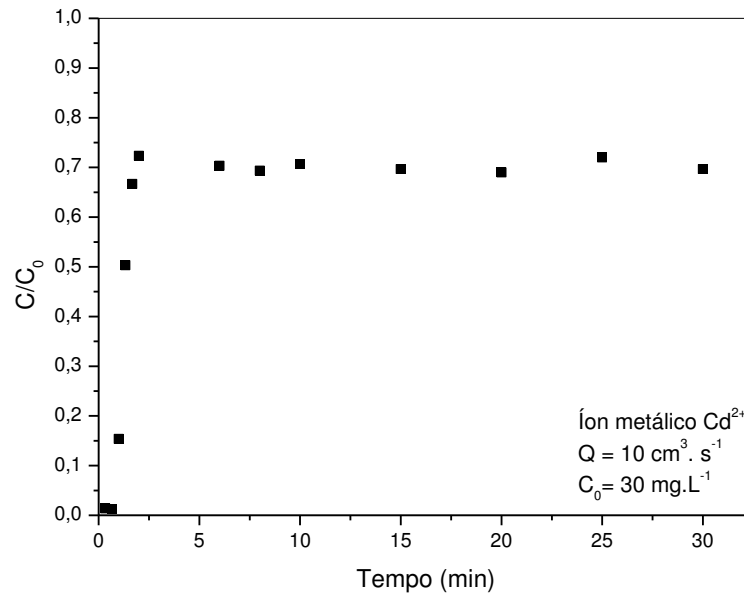


Figura 4.16 - Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

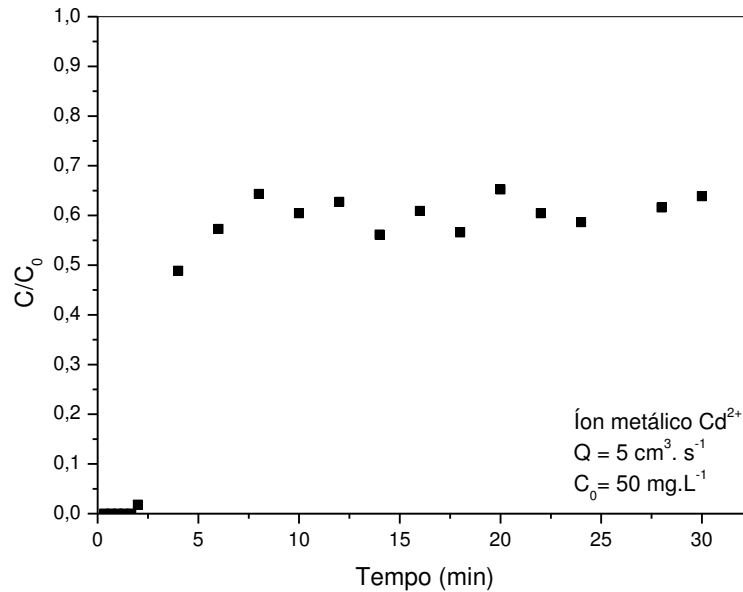
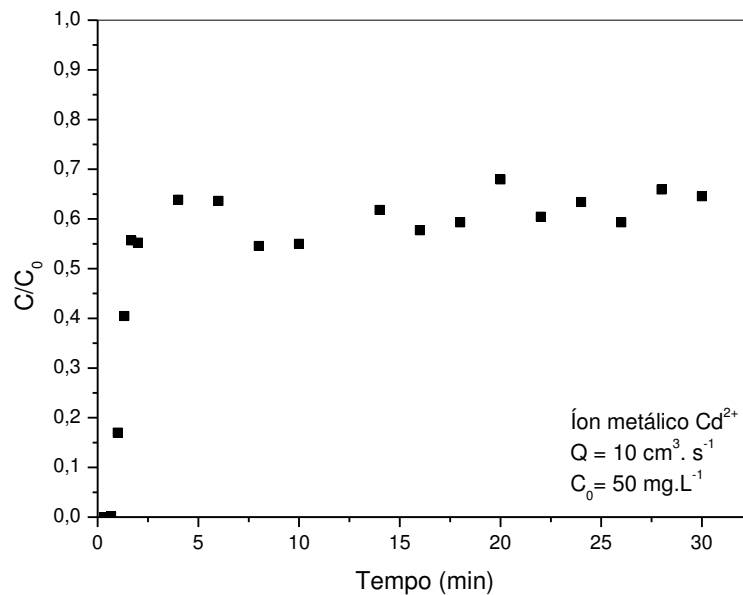


Figura 4.17 – Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



Analisando o efeito da vazão volumétrica sobre a razão C/C_0 , para a concentração de entrada de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, observou-se que com o aumento de 5 para $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ houve também um aumento da razão C/C_0 , sendo este aumento percentual de aproximadamente 55 (Figura 4.14) para 70% (Figura 4.15). Não foi observado este comportamento ao aumentar a vazão volumétrica mantendo-se fixa a concentração de entrada de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, conforme pode ser visto através das Figuras 4.16 e 4.17. As curvas mostradas nas Figuras 4.16 e 4.17 apresentaram

desvios mais acentuados em relação às curvas para C_0 igual a 30 mg.L^{-1} , portanto, verificou-se que, em média, a vazão volumétrica não apresentou influência notória sobre C/C_0 ao se trabalhar com a concentração de 50 mg.L^{-1} .

Com o aumento da vazão volumétrica espera-se que o leito atinja mais rapidamente a saturação, uma vez que diminui a resistência à transferência de massa devido a uma menor camada de filme externo formado na superfície do biossorvente, facilitando desta forma a adsorção do adsorbato.

Ao observar o efeito da concentração de entrada (C_0) sobre a razão C/C_0 percebeu-se que, para a vazão volumétrica de $5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, houve aumento da razão C/C_0 de, aproximadamente, 55 para 61% com o aumento da concentração de entrada de 30 para 50 mg.L^{-1} , Figuras 4.14 e 4.16, respectivamente. No entanto, ao observar as Figuras 4.15 e 4.17, para a vazão de $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, verificou-se uma pequena diminuição desta razão com o aumento da concentração inicial. Com o aumento da concentração de entrada também aumenta a força impulsora para a transferência de massa, facilitando desta forma a difusão dos íons até o biossorvente, portanto espera-se que o leito sature mais rapidamente em relação às curvas que iniciam com concentrações menores.

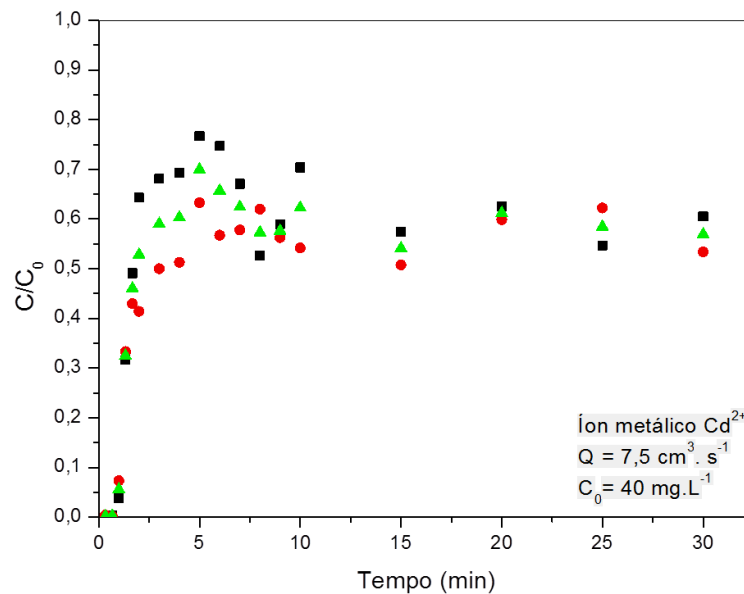
Segundo Han et al. (2005), que investigaram a remoção de cobre e chumbo em coluna de leito fixo, utilizando como adsorvente casca de cereais, a concentração de alimentação tem um efeito significativo na curva de ruptura. Para um intervalo de 300 minutos, os valores de C/C_0 na saída da coluna foram 0,45; 0,60 e 0,80 quando as concentrações de alimentação eram 7,21; 9,97 e 14,8 mg/L, respectivamente, para a biossorção do cobre. O mesmo efeito foi encontrado para biossorção do chumbo.

O maior tempo de ruptura ocorrido pode ser visto na Figura 4.16, para a vazão volumétrica de $5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , sendo este tempo de aproximadamente 2 minutos de operação. Nas demais condições estudadas o tempo de ruptura aconteceu cerca de 1 minuto. Devido o tempo de ruptura muito curto apresentado nas curvas não foi possível estabelecer qualquer relação entre este tempo e as variáveis independentes, vazão volumétrica e concentração de entrada.

Na Figura 4.18 estão representadas as curvas de ruptura relacionadas ao ponto central, ou seja, nas condições de $7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e 40 mg.L^{-1} . Observou-se que houve uma grande dispersão dos dados experimentais nos 10 primeiros minutos,

não indicando boa reprodutibilidade até este instante. No entanto, após este tempo, a dispersão diminuiu e a retenção foi praticamente a mesma, não atingindo a saturação do leito, como já visto em todas as condições estudadas. O tempo de ruptura aconteceu aproximadamente em 1 minuto de coleta para os três ensaios realizados nas condições de 40 mg.L^{-1} e $7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Figura 4.18 – Curva de ruptura para o íon Cd^{2+} : $Q = 7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$.



4.5.1 Discussão do Comportamento das Curvas de Ruptura

O comportamento observado nas curvas de ruptura, nas condições operacionais estudadas, pode estar associado ao efeito de partição, que acontece devido a existência de gradientes de pH entre o macroambiente e o microambiente de um material particulado, neste caso o bioissorvente utilizado. O efeito de partição pode influenciar no tipo de mecanismo de captação de íons metálicos. Supõe-se que existam gradientes de pH nas esferas do bioissorvente utilizado, provocando um comportamento atípico das curvas de ruptura devido à ocorrência, provavelmente, de precipitação dos íons Cd^{2+} , ou a existência de outro mecanismo que esteja competindo com a adsorção dos íons metálicos. Sabe-se que ao trabalhar com células microbiológicas na remoção de íons metálicos, estes se ligam aos sítios sobre a superfície do bioissorvente a qual exibam alguma afinidade, e esta etapa pode conter um número passivo de etapas de acumulação, podendo incluir:

adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação, quelação e microprecipitação. De acordo com Gadd (1992), os mecanismos de biossorção, apesar de diferentes, podem ocorrer de forma simultânea.

O efeito de partição sobre o biossorvente, e conseqüentemente a possibilidade de existência de outros mecanismos que possam estar competindo com a remoção do íon metálico, pode ocasionar uma saturação do leito em um tempo de operação muito longo quando se tratando de processos de biossorção desenvolvidos em colunas, podendo até gerar vários patamares das curvas de ruptura até atingir a saturação do leito (VIEIRA et al., 2009). Contudo, o comportamento apresentado pelas curvas de ruptura do leito fluidizado, ao se trabalhar com a *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana, torna-se interessante sob o ponto de vista industrial, uma vez que o leito não se satura a um curto prazo, podendo assim ser utilizado por um longo período.

Vieira et al. (2009) estudou a remoção do íon ferro em coluna de leito fixo, através do processo de troca iônica, tendo como adsorvente a zeólita NaY. O leito atingiu a saturação em aproximadamente 16h de processo, com a concentração inicial de 0,198 meq/L e vazão volumétrica de 8 mL/min. Os autores observaram vários patamares das curvas de ruptura até a saturação do leito.

O mesmo comportamento foi observado por Canuto (2012) ao trabalhar com esferas de levedura *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana na remoção do íon cádmio em leito fixo. A autora realizou um experimento com tempo máximo de 8h, nas seguintes condições: concentração de entrada da solução sintética do íon cádmio de 4 mg.L⁻¹, vazão volumétrica de 1,5 cm³.s⁻¹ e altura do leito de 24 cm, para verificar se havia saturação, porém o processo de biossorção apresentou comportamento semelhante às curvas obtidas neste trabalho.

Homem (2001) estudou a remoção de níquel, chumbo e zinco utilizando zeólita como adsorvente em leito fluidizado. Foi observado, apenas na remoção de zinco, que o leito também não atingiu a saturação nas condições estudadas, onde as curvas de ruptura permaneciam praticamente constantes a baixos valores de C/C₀, aumentando esta razão com o aumento da concentração de entrada utilizada.

4.6 Curvas de Ruptura da Biossorção do Íon Cu^{2+} Mediante Planejamento Experimental

As Figuras 4.19 a 4.23 representam as curvas de ruptura obtidas por meio dos ensaios de biossorção do íon Cu^{2+} mediante o planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central. Assim como visto nas curvas de ruptura para o íon Cd^{2+} , o leito também não atingiu a saturação nas condições operacionais estudadas nos ensaios com o íon Cu^{2+} . Nas Figuras 4.19 e 4.20, observou-se que a razão C/C_0 foi em torno de 50% para as vazões volumétricas de 5 e 10 $\text{cm}^3.\text{s}^{-3}$, mantendo a concentração de entrada constante de 30 mg.L^{-1} nos dois ensaios. Nas Figuras 4.21 e 4.22 observou-se que o aumento da vazão volumétrica de 5 para 10 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, mantendo a concentração de entrada de 50 mg.L^{-1} , proporcionou uma diminuição de C/C_0 de aproximadamente 70 para 65% , respectivamente.

Por outro lado, analisando o efeito da concentração de entrada verificou-se que houve aumento da razão C/C_0 com o aumento da concentração de 30 para 50 mg.L^{-1} para as duas vazões estudadas. Para a vazão de 5 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, a razão C/C_0 aumentou de 50 (Figura 4.19) para 70% (Figura 4.21), aproximadamente. Para a vazão de 10 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, esta razão aumentou aproximadamente de 50 (Figura 4.20) para 65% (Figura 4.22). No estudo da biossorção do íon Cu^{2+} foi então observado que quanto maior a concentração de entrada da solução, mais rápido o leito tende a atingir a saturação, onde C/C_0 igual a um.

O maior tempo de ruptura foi obtido nas condições de 5 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ e 50 mg.L^{-1} , sendo em torno de 1,5 minutos. Também foi verificado, nestas mesmas condições operacionais, o maior tempo de ruptura para o íon Cd^{2+} .

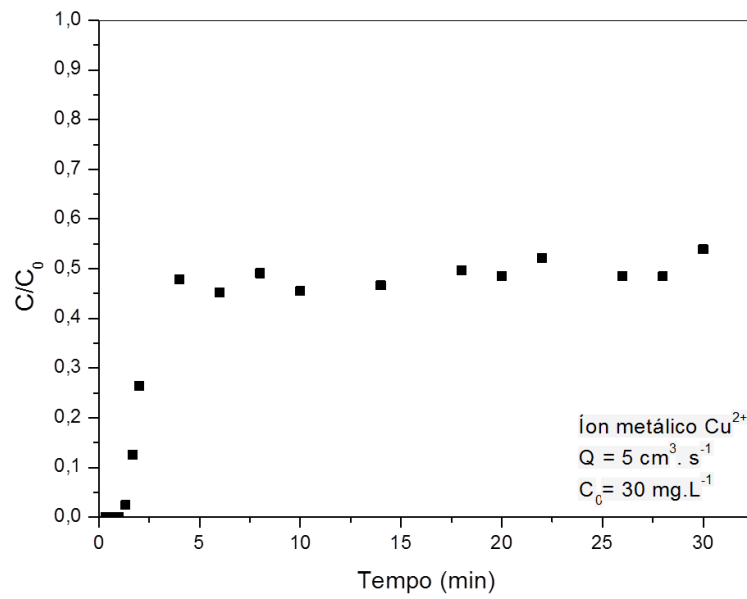
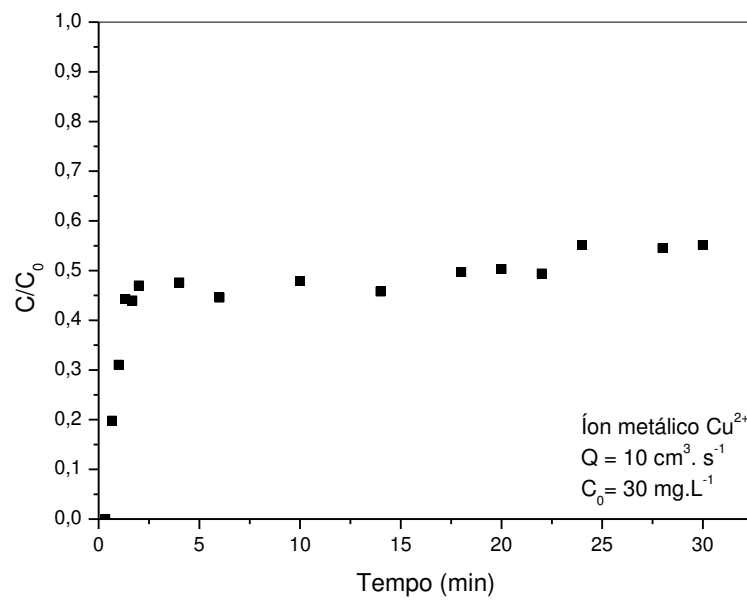
Figura 4.19 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.Figura 4.20 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 4.21 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

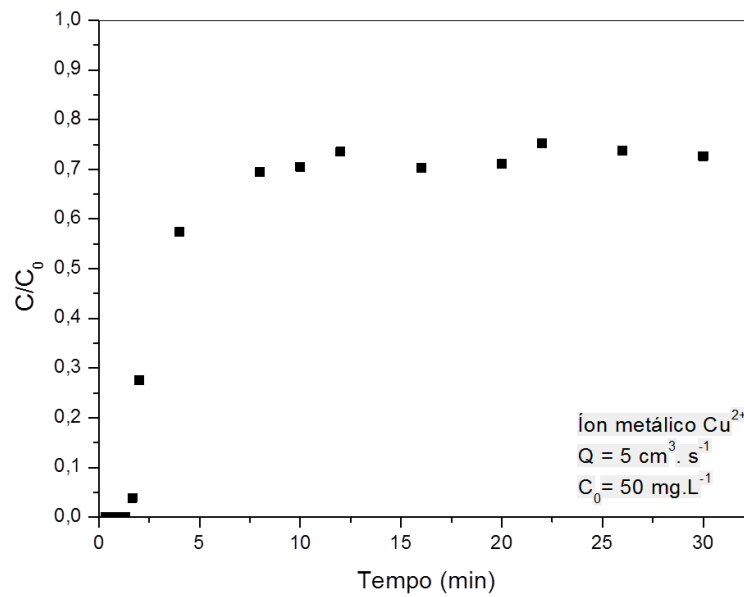
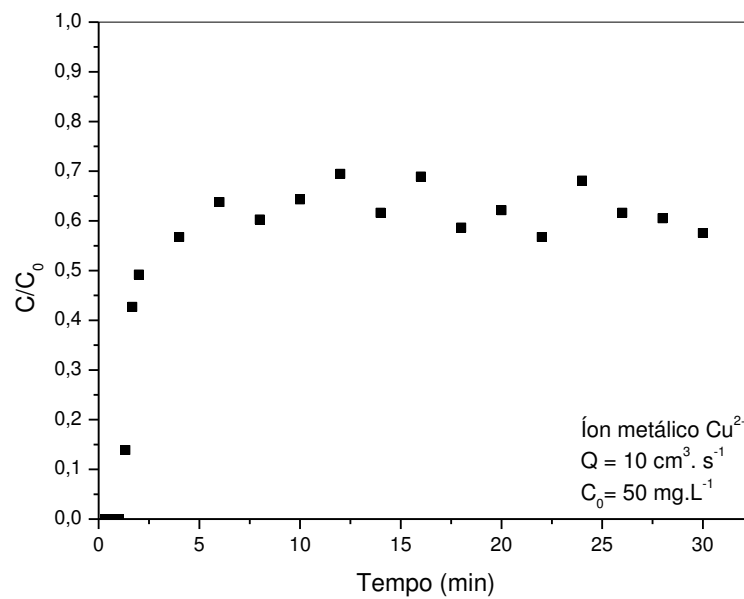
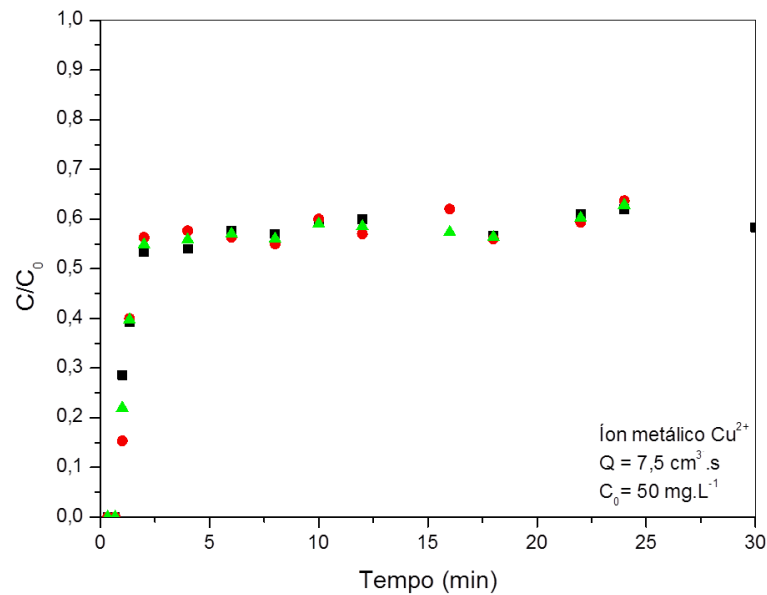


Figura 4.22 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



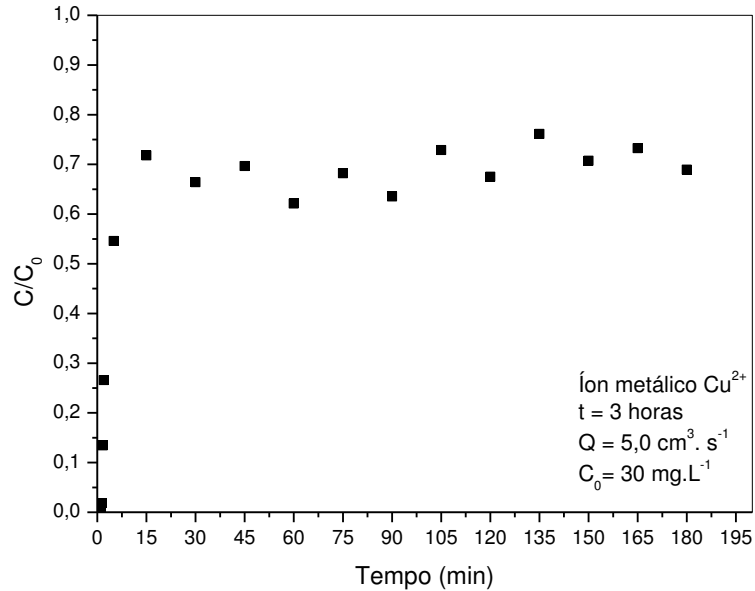
A Figura 4.23 representa as curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} relacionadas ao ponto central do planejamento experimental, ou seja, nas condições de vazão volumétrica $7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e concentração de entrada de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, onde pode ser verificada uma boa reprodutibilidade dos ensaios sem grandes dispersões dos dados experimentais.

Figura 4.23 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



Foi realizado um ensaio de biossorção do íon Cu^{2+} para um tempo de 3 horas, vazão volumétrica de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e concentração de entrada de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para observar o comportamento da curva de ruptura em um tempo maior. Contudo, conforme pode ser visto na Figura 4.24, mesmo em um tempo de 3 horas não houve a saturação do leito. No entanto, comparando as Figuras 4.19 e 4.24 observou-se que a razão C/C_0 aumentou de 50 para aproximadamente 70%, indicando uma possível saturação do leito em tempo prolongado. Também acredita-se na hipótese de ter ocorrido a precipitação dos íons cobre, devido ter sido utilizado o mesmo biossorvente, onde supõe-se que houvesse gradientes de pH, ou a possibilidade da existência de outros mecanismos de remoção dos íons, conforme também discutido para o íon Cd^{2+} .

Figura 4.24 - Curva de ruptura para o íon Cu^{2+} : $Q = 5,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $t = 3\text{h}$.



A Figura 4.25 mostra a coluna de adsorção contendo as esferas de *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana em regime de fluidização, desde o início ao término de um ensaio de biossorção do íon Cu^{2+} durante 30 minutos. Conforme pode ser visto, as esferas assumiam gradativamente a coloração mais azulada com o tempo, confirmando a adsorção dos íons Cu^{2+} .

Figura 4.25 – Avanço da biossorção dos íons Cu^{2+} .



4.7 Quantidade Adsorvida e Percentual de Remoção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+}

Na Tabela 4.4 encontram-se os valores da quantidade adsorvida (q_0) e do percentual de remoção (%Rem) para os íons metálicos de cádmio e cobre,

calculados pelas equações 3.6 e 3.7, respectivamente. Através desta tabela é possível analisar o efeito das variáveis independentes, vazão volumétrica (Q) e concentração de entrada (C_0), sobre as variáveis dependentes, q_0 e %Rem.

Tabela 4.4 – Valores da quantidade adsorvida e do percentual de remoção para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Q ($cm^3 \cdot s^{-1}$)	C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)	q_0 ($mg \cdot g^{-1}$)		%Rem	
		Íon Cd^{2+}	Íon Cu^{2+}	Íon Cd^{2+}	Íon Cu^{2+}
5	30	4,98	5,70	51,64	59,11
10	30	6,53	10,65	33,88	55,22
5	50	7,93	6,58	49,34	40,94
10	50	14,30	14,18	44,49	44,13
7,5	40	8,49	11,59	43,66	60,0
7,5	40	9,68	11,69	50,19	60,6
7,5	40	8,87	10,55	46,00	54,7

Analisando o efeito da concentração de entrada sobre a quantidade adsorvida observou-se um aumento desta variável com o aumento de C_0 , tanto na bioadsorção dos íons Cd^{2+} como na bioadsorção dos íons Cu^{2+} . O aumento da concentração de entrada da solução metálica proporciona uma maior força impulsora para a transferência de massa, tornando mais rápida a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos do bioadsorvente, em relação às concentrações mais baixas. Desta forma, a massa adsorvida do íon metálico por unidade de massa do bioadsorvente, ou seja, a quantidade adsorvida, tende ser maior quando comparada nas mesmas condições experimentais.

A quantidade adsorvida dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} também aumentou com o aumento da vazão volumétrica de 5 para 10 $cm^3 \cdot s^{-1}$. Sabe-se que o aumento da vazão volumétrica causa uma menor resistência para a difusão dos íons, uma vez que gera uma menor camada de filme externo ao redor das partículas adsorventes, em relação às menores vazões. Desta forma, com uma menor resistência à transferência de massa há uma maior quantidade de íons adsorvidos, nas mesmas condições operacionais.

Em geral, nas condições estudadas, verificou-se uma maior quantidade adsorvida dos íons Cu^{2+} em relação aos íons Cd^{2+} , exceto nos ensaios 3 e 4, ao se trabalhar com a concentração de 50 mg.L^{-1} , o que pode ser atribuído a erros experimentais. Para os dois íons metálicos estudados verificou-se um maior valor de q_0 ao se trabalhar com a vazão de $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e a concentração de entrada de 50 mg.L^{-1} , como consequência de uma maior força impulsora para a transferência de massa e de uma menor resistência difusional, conforme já discutido. Nesta condição operacional, os valores de q_0 para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} foram, respectivamente, $14,30$ e $14,18 \text{ mg.g}^{-1}$, para um tempo de 30 minutos de biossorção. As menores quantidades adsorvidas podem ser vistas para a condição da menor vazão volumétrica, $5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, e da menor concentração de entrada, 30 mg.L^{-1} , sendo de $4,98$ e $5,70 \text{ mg.g}^{-1}$, para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente.

Conforme verificado na Tabela 4.4, os ensaios relacionados ao ponto central, $Q = 7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ e 40 mg.L^{-1} , apresentaram valores de q_0 próximos, indicando boa reprodutibilidade destes resultados.

Canuto (2012) também observou esta relação da quantidade adsorvida com o aumento da vazão volumétrica e da concentração de entrada ao trabalhar com a biossorção do íon Cd^{2+} em coluna de leito fixo, utilizando o mesmo biossorvente. A maior quantidade adsorvida, em 30 minutos, também foi verificada para a maior vazão estudada, $4,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, e para a maior concentração, 90 mg.L^{-1} , sendo q_0 igual a $9,30 \text{ mg.g}^{-1}$.

Em relação aos valores do percentual de remoção obtidos, observou-se, por meio da Tabela 4.4, que para o íon Cd^{2+} houve uma diminuição do %Rem com o aumento da vazão volumétrica, comportamento este inverso aos valores de quantidade adsorvida, que aumentaram com o aumento da vazão volumétrica. De acordo com a Equação (3.8), o percentual de remoção é definido como a quantidade de íons adsorvidos em relação à quantidade de íons que entrou no sistema. Neste caso, se a vazão volumétrica for maior, a remoção destes íons será menor, considerando um mesmo tempo de operação, já que o fluxo da solução pelo leito é mais rápida e não permite uma remoção tão eficiente quando comparado ao uso de vazões volumétricas menores. Para o íon Cu^{2+} observou-se que o %Rem diminuiu apenas ao se trabalhar com a concentração de 30 mg.L^{-1} . Para a concentração de 50 mg.L^{-1} , o %Rem aumentou com a vazão volumétrica de 5 para $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, o pode

ser considerado um erro experimental devido os maiores desvios observados na curva de ruptura (Figura 4.22) nestas condições.

Analisando o efeito da concentração de entrada sobre o percentual de remoção dos íons estudados, percebeu-se, pela Tabela 4.4, que o percentual de remoção diminuiu ao aumentar a concentração de entrada dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , com exceção ao se trabalhar com a vazão volumétrica de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, onde o %Rem aumentou. Em geral, também foi observada maior remoção dos íons Cu^{2+} em relação à remoção dos íons Cd^{2+} .

Segundo Stephen et al. (2005), o efeito da concentração inicial é importante no projeto de um sistema de adsorção desde que uma determinada massa de adsorvente pode somente remover uma quantidade fixa de um determinado soluto contido na alimentação (fase fluida). Portanto, quanto mais concentrada for a alimentação da coluna, menor será o volume de efluente que uma quantidade fixa de adsorvente pode purificar, diminuindo desta forma a remoção do adsorbato.

O efeito da vazão volumétrica e da concentração de entrada sobre a quantidade adsorvida e o percentual de remoção dos íons metálicos cádmio e cobre foi avaliado a seguir por meio de uma análise estatística, que mostrou um comportamento mais confiável em relação às variáveis dependentes, q_0 e %Rem.

4.8 Análise Estatística

A análise estatística foi realizada ao nível de 95% de confiança, utilizando o programa computacional Statistica versão 7.0, para avaliar o efeito das variáveis independentes, vazão volumétrica (Q) e concentração de entrada (C_0), sobre as variáveis dependentes, quantidade adsorvida (q_0) e percentual de remoção (%Rem). A seguir encontram-se os resultados desta avaliação estatística para os íons metálicos de cádmio e cobre separadamente.

4.8.1 Análise Estatística para Biossorção do Íon Cádmio

As Figuras 4.26 e 4.27 representam os diagramas de Pareto, obtidos por meio da análise estatística, que mostram o efeito das variáveis independentes, C_0 e Q , sobre a quantidade adsorvida (q_0) e o percentual de remoção (%Rem) dos íons cádmio, respectivamente.

Figura 4.26 – Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íons cádmio.

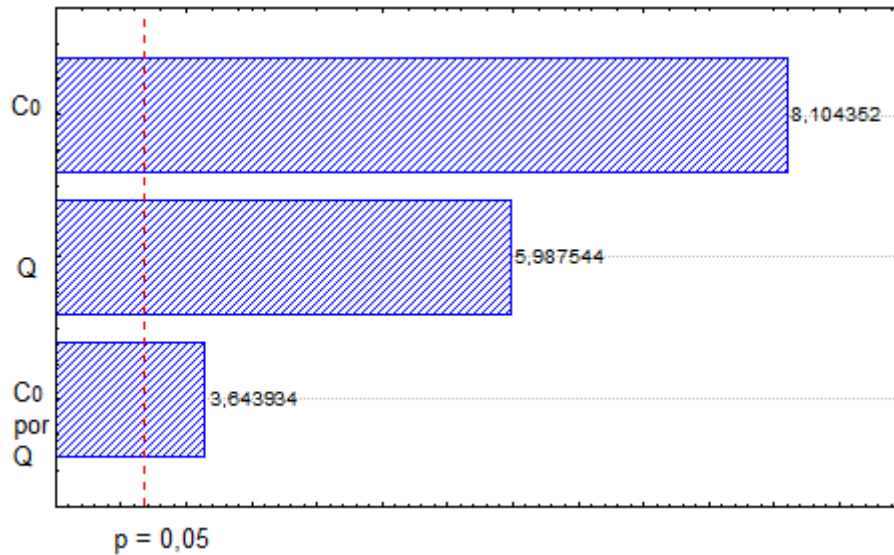
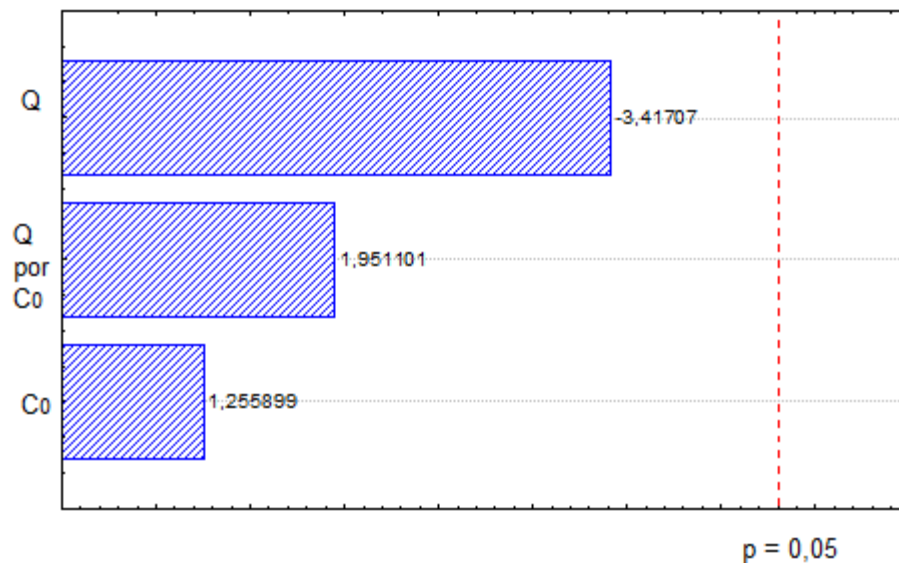


Figura 4.27 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o percentual de remoção de íons cádmio.



Conforme pode ser visto na Figura 4.26, as variáveis independentes, C_0 e Q , bem como a interação entre estas variáveis, apresentaram efeito estatisticamente significativo sobre a quantidade adsorvida do íon Cd^{2+} , ao nível de 95% de confiança. Observou-se, pelos valores positivos, que a quantidade adsorvida aumentou com o aumento da vazão volumétrica e da concentração de entrada, nas condições estudadas, conforme discutido no item 4.7. A variável independente que apresentou maior influência sobre a variável dependente q_0 foi a concentração de

entrada da solução sintética do íon Cd^{2+} , seguida da vazão volumétrica. A interação entre a vazão volumétrica e a concentração inicial apresentou a menor influência.

Na Figura 4.27, verificou-se que nenhuma variável independente foi estatisticamente significativa, ao nível de 95% de confiança, sobre o percentual de remoção. Neste caso, foi possível analisar apenas as tendências ocorridas. A vazão volumétrica apresentou um efeito negativo sobre o percentual de remoção, ou seja, com o aumento desta variável o percentual de remoção tende a diminuir, comportamento este visto na Tabela 4.4. Em relação ao efeito da concentração de entrada, esta apresentou a menor influência, apesar de não ter sido significativa nas condições estudadas.

A Tabela 4.5 representa a análise de variância (ANOVA) obtida para cada variável resposta, q_0 e %Rem. Observou-se que os coeficientes de correlação foram de 0,987 e 0,934 para q_0 e %Rem, respectivamente, indicando um melhor ajuste à variável quantidade adsorvida. Verificou-se que o modelo foi estatisticamente significativo para a quantidade adsorvida, ao nível de 95% de confiança, já que o F_c foi maior que o F_t , enquanto que para o %Rem o modelo não foi estatisticamente significativo.

Tabela 4.5 - Análise da variância (ANOVA) para a biossorção do íon cádmio.

Variável resposta	Qualidade do ajuste	Coefficiente de correlação	Teste F calculado (F_c)	Teste F tabelado (F_t)
q_0 (mg.g^{-1})	0,974	0,987	38,27	9,28
%Rem	0,872	0,934	6,83	9,28

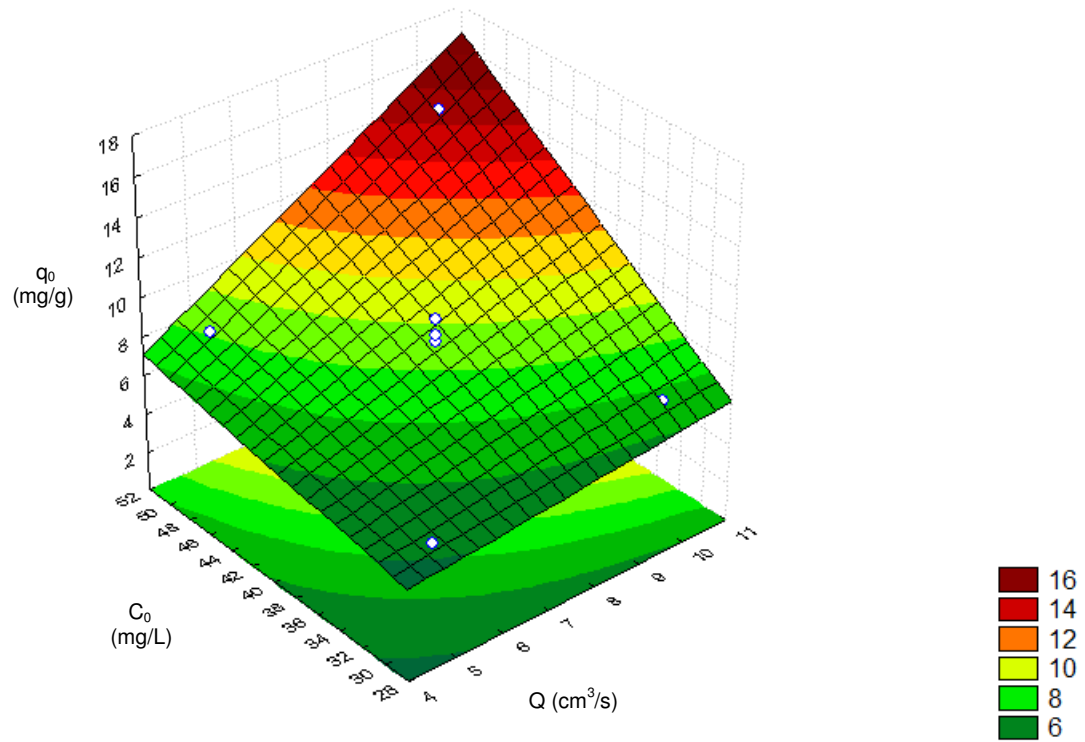
A Equação 4.1 descreve o modelo codificado da regressão dos dados experimentais para a variável quantidade adsorvida em função das variáveis independentes. Todos os parâmetros da Equação 4.1 são valores estatisticamente significativos, com 95% de confiança.

$$q_0 = 8,68 + 3,96C + 5,36Q + 2,47CQ \quad (4.1)$$

Como o modelo para a variável q_0 foi estatisticamente significativo foi possível construir uma superfície de resposta (Figura 4.28). Observou-se, por meio da

superfície de resposta ilustrada na Figura 4.28, que houve um aumento na quantidade adsorvida por unidade de massa do bioissorvente com o aumento da concentração de entrada e da vazão volumétrica, conforme o que também já foi verificado mediante o diagrama de Pareto (Figura 4.26).

Figura 4.28 – Superfície de Resposta



4.8.2 Análise Estatística para Biossorção do íon Cobre

As Figuras 4.29 e 4.30 representam os diagramas de Pareto para a quantidade adsorvida e o percentual de remoção de íons cobre, respectivamente.

Figura 4.29 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íons cobre.

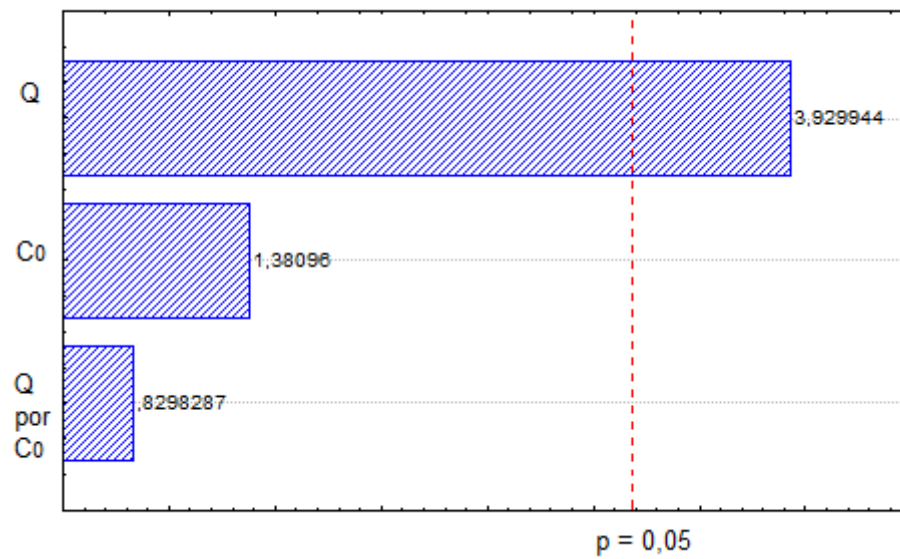
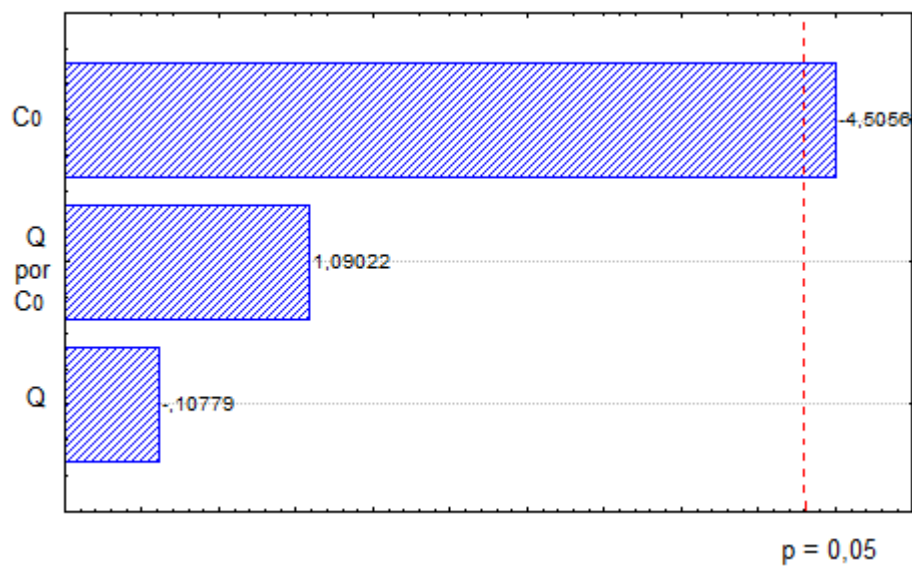


Figura 4.30 - Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o percentual de remoção de íons cobre.



Notou-se, por meio da Figura 4.29, que a vazão volumétrica foi a única variável estatisticamente significativa sobre a quantidade adsorvida, com 95% de confiança. Observou-se que a quantidade adsorvida aumentou com o aumento da vazão volumétrica. Em relação ao efeito da concentração de entrada verificou-se apenas a tendência de aumento de q_0 com o aumento da variável C_0 .

Ao observar a Figura 4.30 percebeu-se que apenas a concentração de entrada foi estatisticamente significativa sobre o percentual de remoção, tendo esta variável uma influência negativa sobre o %Rem. A vazão volumétrica também apresentou uma tendência negativa sobre o %Rem.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da análise de variância para a bioadsorção do íon cobre. O coeficiente de correlação foi 0,926 para q_0 e 0,778 para o %Rem. Verificou-se, pelo coeficiente de correlação, que não houve um bom ajuste em relação ao percentual de remoção. Observou-se, por meio do teste F, que o modelo para as variáveis dependentes q_0 e C_0 não foram estatisticamente significativos, ao nível de 95% de confiança, já que o F_c foi menor que o F_t nos dois casos.

Tabela 4.6 - Análise da variância (ANOVA) para a bioadsorção do íon cobre.

Variável resposta	Qualidade do ajuste	Coeficiente de correlação	Teste F calculado (F_c)	Teste F tabelado (F_t)
q_0 (mg.g^{-1})	0,857	0,926	6,013	9,28
%Rem	0,606	0,778	1,538	9,28

A partir dos resultados obtidos por meio da análise estatística, verificou-se um comportamento diferente no processo de bioadsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , em relação ao efeito da concentração de entrada e da vazão volumétrica sobre as variáveis q_0 e %Rem, em se tratando de significância estatística, conforme apresentado nos diagramas de pareto e nas tabelas de análise de variância. De acordo com a análise de variância, o modelo estatístico só apresentou significância na bioadsorção dos íons Cd^{2+} , enquanto o percentual de remoção não obteve nenhum modelo representativo estatisticamente para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nas condições estudadas. Talvez fosse necessária uma ampliação da matriz experimental,

adicionando pontos axiais, ou até mesmo a utilização de uma faixa mais abrangente de concentração de entrada e de vazão volumétrica para comprovação dos resultados.

4.9 Modelagem Matemática

Os dados experimentais das curvas de ruptura da biossorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fluidizado foram ajustados mediante o modelo da força impulsora linear (LDF). Neste modelo os parâmetros ajustados foram o coeficiente de transferência de massa (k) e a constante de equilíbrio (K).

4.9.1 Modelagem Matemática da Biossorção do íon Cd^{2+}

As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 representam o ajuste matemático às curvas de ruptura da biossorção dos íons Cd^{2+} pelo modelo LDF, para as concentrações de 30, 40 e 50 mg.L^{-1} , respectivamente.

Figura 4.31 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

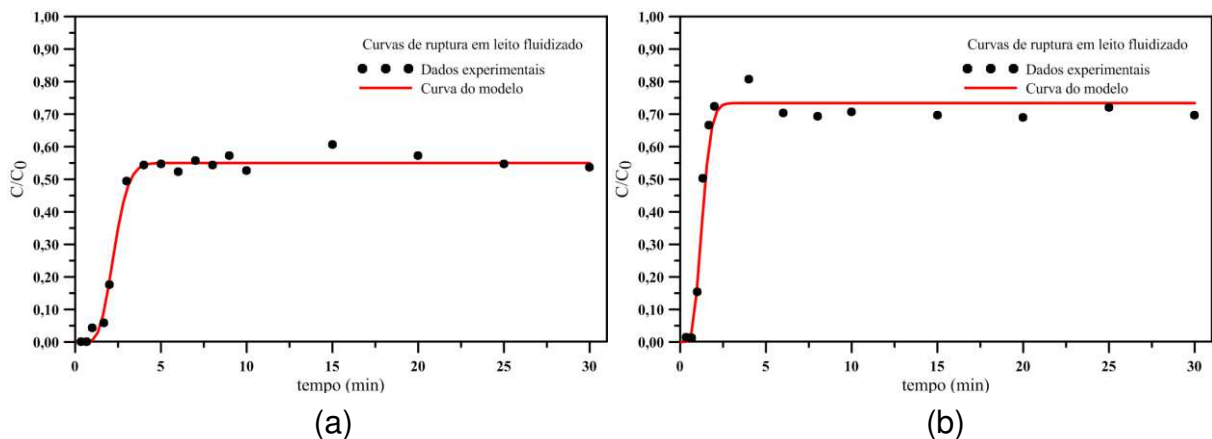


Figura 4.32 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; (b) $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

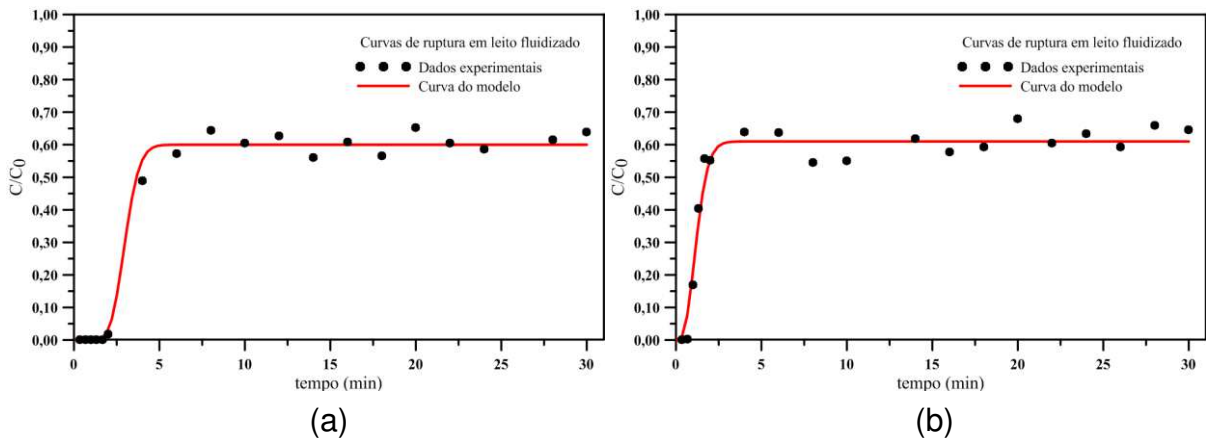
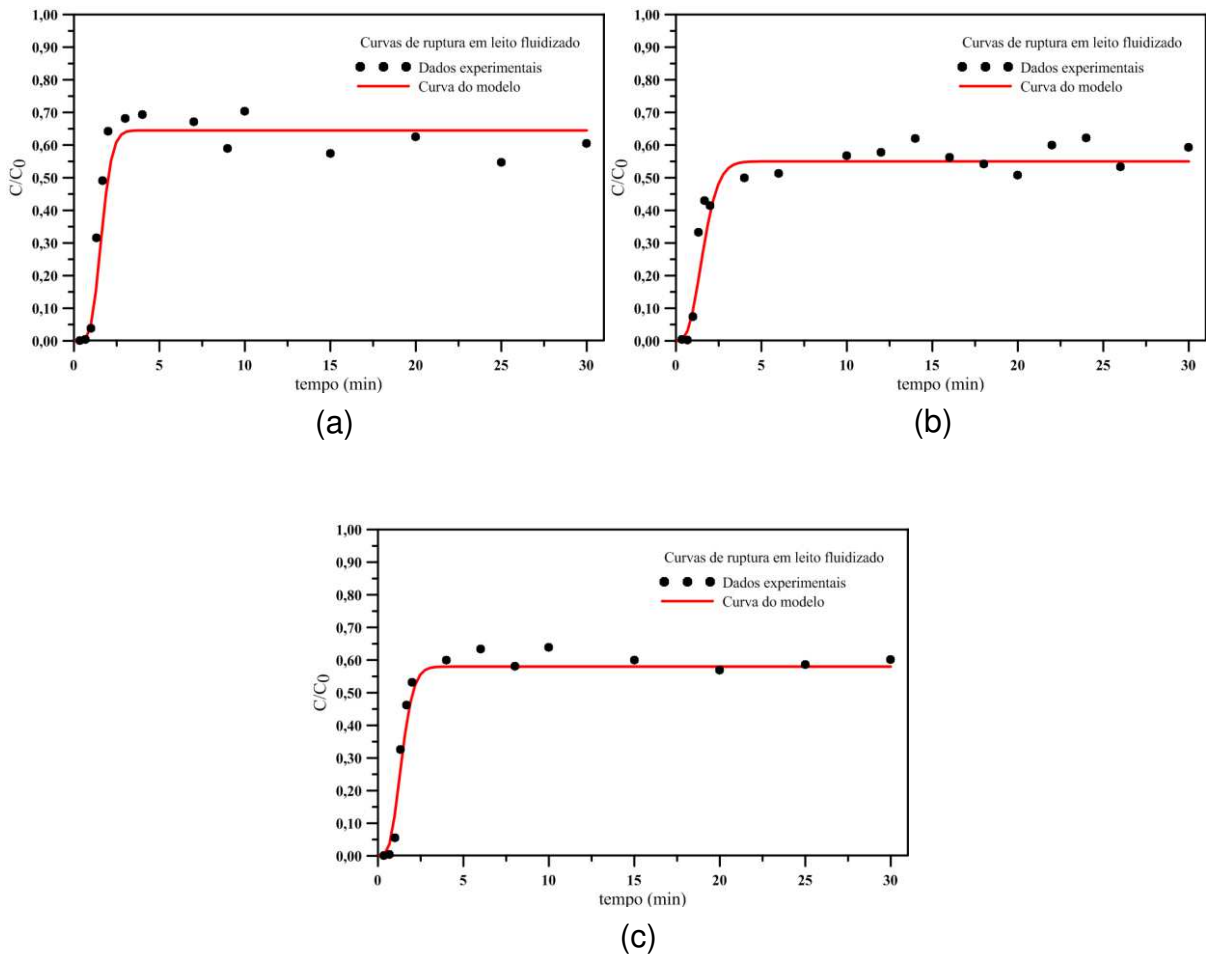


Figura 4.33 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.



Conforme verificado nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33, os dados experimentais das curvas de ruptura da biossorção do íon Cd^{2+} em leito fluidizado ajustaram-se

satisfatoriamente ao modelo da força impulsora linear em todas as condições operacionais estudadas. Na Tabela 4.7 podem ser vistos os valores dos parâmetros obtidos por meio deste modelo, ou seja, coeficiente de transferência de massa (k) e constante de equilíbrio (K).

Tabela 4.7 - Parâmetros de ajuste do modelo da Força Impulsora Linear para a bioissorção do íon Cd^{2+} .

C_0 (mg.L ⁻¹)	Q (cm ³ .s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	K (Litro de Cd ²⁺ /g _{biomassa})	R ²
30	5,0	0,16	85,0	98,9
30	10,0	0,24	95,0	97,0
50	5,0	0,22	110,0	98,9
50	10,0	0,13	95,0	95,7
40	7,5	0,22	90,1	90,8
40	7,5	0,10	96,0	91,8
40	7,5	0,15	80,2	97,0

Por meio da Tabela 4.7 pode ser observado que o coeficiente de transferência de massa aumentou de 0,16 para 0,24 s⁻¹ com aumento da vazão volumétrica, mantendo fixa a concentração de entrada de 30 mg.L⁻¹. O parâmetro k não aumentou com a vazão volumétrica ao se trabalhar com a concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, o que pode estar relacionado à menor qualidade do ajuste causado por maiores desvios dos dados experimentais nas condições de 50 mg.L⁻¹ e 10cm³/s, cujo coeficiente de determinação (R²) foi igual a 95,7. Sabe-se que o aumento da vazão volumétrica ocasiona uma diminuição da resistência difusional devido uma redução no filme externo, proporcionando assim uma maior transferência de massa.

Ribas et al. (2012) aplicou o modelo LDF para ajustar as curvas de ruptura do processo de bioissorção do íon Cd^{2+} em leito fixo, utilizando a macrófita *Lemna minor* como bioissorvente. As curvas de ruptura foram obtidas para diferentes vazões volumétricas, cujos valores foram 5; 6; 7; 8 e 9 mL/min. A concentração de entrada foi mantida em 0,63 meq/L em todos os ensaios, e o tempo de operação aproximadamente 33h. Em geral, os autores verificaram um aumento do coeficiente de transferência de massa com o aumento da vazão volumétrica, exceto para vazão de 8 mL/min. Os valores do parâmetro k obtidos encontravam-se na faixa de 0,09 a 0,28s⁻¹.

Através da Tabela 4.7 verificou-se que o parâmetro k aumentou com a concentração de entrada, mantendo-se fixa a vazão volumétrica de $5 \text{ cm}^3/\text{s}^{-1}$, enquanto houve uma diminuição deste parâmetro com a vazão volumétrica de $10 \text{ cm}^3/\text{s}^{-1}$. Espera-se que o coeficiente de transferência de massa seja maior com uma maior concentração de entrada do adsorbato, uma vez que aumenta a força impulsora, e conseqüentemente a difusão do adsorbato até a superfície do adsorvente. A discrepância em relação ao efeito da concentração de entrada sobre o parâmetro k , ao se trabalhar com a vazão volumétrica de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$, pode ter a mesma justificativa descrita anteriormente ao analisar o efeito da vazão volumétrica, podendo ser atribuído maior erro experimental nas condições de 50 mg.L^{-1} e $10 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Não foi observado um efeito considerável da vazão volumétrica e da concentração de entrada do íon Cd^{2+} sobre a constante de equilíbrio (K), nas condições estudadas.

4.9.2 Modelagem Matemática da Bioissorção do íon Cu^{2+}

As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 representam o ajuste matemático às curvas de ruptura da bioissorção dos íons Cu^{2+} pelo modelo LDF, para as concentrações de 30, 40 e 50 mg.L^{-1} , respectivamente, onde pode ser visto que o modelo aplicado (LDF) aos dados experimentais também representou adequadamente os ensaios de bioissorção do íon Cu^{2+} .

Figura 4.34 – Curvas de ruptura da bioissorção do íon Cu^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$: **(a)** $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; **(b)** $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$

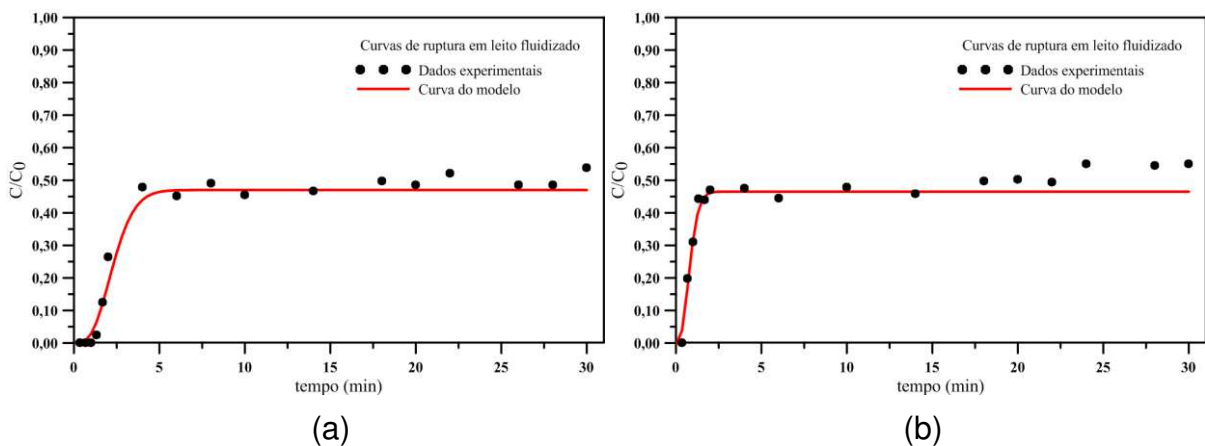


Figura 4.35 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$: **(a)** $Q = 5,0 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$; **(b)** $Q = 10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

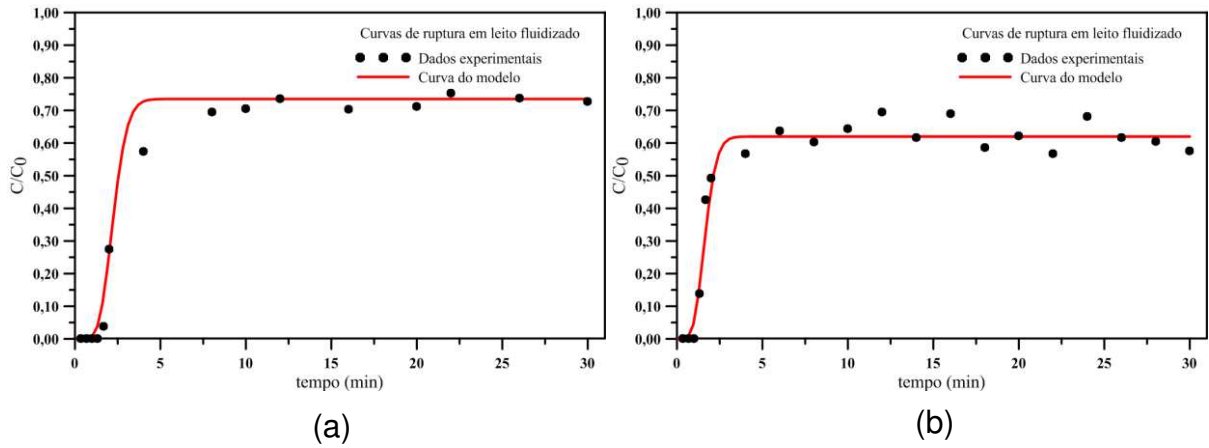
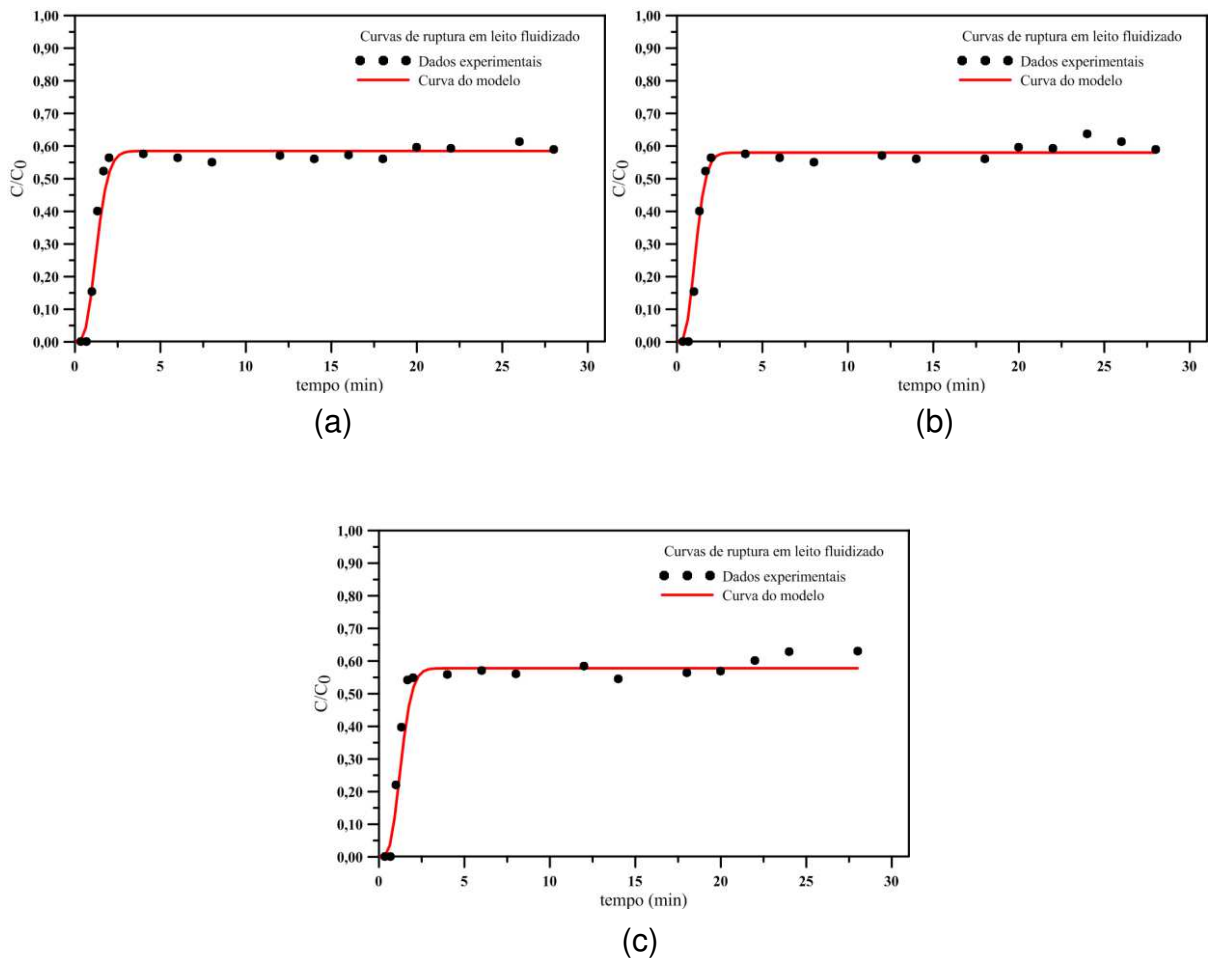


Figura 4.36 – Curvas de ruptura da biossorção do íon Cu^{2+} ajustadas pelo modelo LDF para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 7,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, referentes ao ponto central.



Na Tabela 4.8 encontram-se os valores do coeficiente de transferência de massa e da constante de equilíbrio obtidos por meio do ajuste ao modelo LDF.

Tabela 4.8 - Parâmetros de ajuste do modelo da Força Impulsora Linear para a bioissorção do íon Cu^{2+} .

C_0 (mg.L ⁻¹)	Q (cm ³ .s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	K (Litro de Cd ²⁺ /g _{biomassa})	R ²
30	5,0	0,072	94,0	97,2
30	10,0	0,16	68,0	91,0
50	5,0	0,17	82,0	97,6
50	10,0	0,19	125,0	96,5
40	7,5	0,15	75,0	96,6
40	7,5	0,16	65,0	97,0
40	7,5	0,16	75,0	94,8

Pela Tabela 4.8 foi observado que o coeficiente de transferência de massa aumentou tanto com a vazão volumétrica como com a concentração de entrada, em todas as condições estudadas, confirmando que a maior vazão volumétrica diminui a resistência à transferência de massa, e a maior concentração de entrada aumenta a força impulsora, ambas sendo favoráveis ao processo de bioissorção dos íons metálicos. Pode ser visto que os ajustes referentes aos ensaios do ponto central, 40 mg.L⁻¹ e 7,5 cm³/s, apresentaram boa reprodutibilidade do parâmetro k. Não foi verificada uma relação coerente da constante de equilíbrio com as variáveis independentes, Q e C₀.

Borba (2006) estudou a remoção de cobre em coluna de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum sp* como bioissorvente. O autor utilizou o modelo LDF para representar a dinâmica da coluna e verificou que o coeficiente de transferência de massa aumentou com a concentração de entrada. As concentrações estudadas foram 1; 2; 3 e 6 meq/L, cujos coeficientes de transferência de massa foram 0,0016; 0,0022; 0,0027 e 0,0046 min⁻¹, respectivamente.

CAPÍTULO 5

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos e discutidos pode-se concluir que:

- A partir dos testes fluidodinâmicos verificou-se que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* fresca imobilizada em quitosana foi a biomassa que melhor se adequou ao regime de fluidização em coluna de leito fluidizado, sendo, portanto, escolhida como bioissorvente dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} .
- O estudo cinético de bioissorção em tanque agitado mostrou que a imobilização com quitosana possibilitou o aumento da quantidade adsorvida do íon Cd^{2+} , uma vez que a quitosana também tem propriedade adsortiva.
- A cinética de bioissorção do íon Cd^{2+} em tanque agitado foi bem representada pelo modelo empírico de Michaelis-Menten. A levedura fresca imobilizada em quitosana apresentou maior capacidade adsortiva em relação à levedura granulada livre e à levedura granulada imobilizada.
- As curvas de ruptura da bioissorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em leito fluidizado não atingiram a saturação nas condições operacionais estudadas. As curvas apresentaram certa estabilidade após algum tempo de adsorção, o que levou à hipótese da ocorrência de outros mecanismos de remoção de metais competindo com a adsorção, ou seria necessário um tempo muito longo para a ocorrência da saturação.
- De modo geral, a quantidade adsorvida e o percentual de remoção de íons cobre foram maiores em relação às de íons cádmio, mediante as mesmas condições de vazão volumétrica e concentração de entrada. Os valores mais altos de q_e e de %Rem para os dois íons metálicos estudados foram obtidos nas condições de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

- De acordo com a análise de variância da bioadsorção do íon Cd^{2+} , apenas a quantidade adsorvida obteve um modelo estatisticamente significativo. Já na análise de variância para bioadsorção do íon Cu^{2+} , nenhuma das variáveis dependentes, q_0 e %Rem, apresentaram modelos estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.
- O modelo da força impulsora linear representou satisfatoriamente a dinâmica da bioadsorção dos íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fluidizado, mesmo sem o leito ter atingido a saturação nos ensaios realizados.

CAPÍTULO 6

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir encontram-se algumas sugestões para projetos futuros que podem dar continuidade à pesquisa desenvolvida neste trabalho.

- Pesquisa avançada sobre curvas de ruptura atípicas.
- Realizar a caracterização da levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana por meio da microscopia eletrônica de transmissão e outras técnicas de caracterização, antes e depois do processo de bioissorção.
- Estudar a influência da altura do leito sobre a bioissorção de íons metálicos em coluna de leito fluidizado, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.
- Fazer o estudo da dessorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em leito fluidizado, verificando a quantidade de ciclos de bioissorção/dessorção com o bioissorvente utilizado neste trabalho.
- Testar efluentes industriais contendo íons Cd^{2+} e Cu^{2+} para verificar o desempenho da bioissorção em leito fluidizado, utilizando a *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana.
- Estudar a bioissorção dos íons cádmio e cobre simultaneamente utilizando leito fluidizado.
- Ampliação deste projeto de pesquisa para uma escala piloto.
- Estudar o desempenho do leito fluidizado na remoção de íons metálicos com outros bioissorventes.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. **Utilização de Serragem e Bagaço de Cana-de-açúcar para Adsorção de Cádmio**. Ciências e Tecnologia de Alimentos. Campinas-SP, v.27, n.1, p. 113 -118, 2007.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. **Isotermas de Adsorção de Cádmio por *Saccharomyces Cerevisiae***. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 21, n. 2, 2001.

ARAÚJO, S. W. C. **Tratamento de Efluentes por Processo de Biossorção em Leito Fluidizado**. Exame de Qualificação. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2012.

ARAÚJO, S. W. C.; CANUTO, M. F. C. S.; DUARTE, R. C. O.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S. O. **Estudo Fluidodinâmico em Coluna de Leito Fluidizado Utilizando a Levedura *Saccharomyces cerevisiae* Imobilizada**. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios - RJ, 2012.

AZEVEDO, B. S. M.; RIZZO, A. C. L.; FERREIRA L. S. G.; SOBRAL, L. G. S. REICHWALD, D.; WALCHAN, G. M. **Utilização da Fibra da Casca de Coco Verde como Suporte para a Formação de Biofilme Visando o Tratamento De Efluentes**. Série Tecnologia Ambiental. 140 p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008.

BARROS, A. M.; MUNHOZ, L. F.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C. **Remoção de Cobre de Soluções Sintéticas pela Mistura de Argilas**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, MG, 2009.

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G.; **Estudo Termogravimétrico do Processo de Sorção de Metais Pesados por Resíduos Sólidos Orgânicos**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, 2006.

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

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção em Leito Fixo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

BRAGA, A. H.; CARVALHO, W. A. **Retenção de Cádmio de Efluentes Aquosos em Casca de Arroz**. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande-PB, 2008.

BRASIL, J. L.; VAGUETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS, A. A. J.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A. P.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. **Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu(II) em Batelada Utilizando-se Casca de Nozes Pecã Como Biossorvente.** Química Nova, v.30, n.3, São Paulo, 2007.

BUENO, B. M.; MOLINA, F. F.; TOREM, M. L.; MESQUITA, L. M. S.; PINO, G. A. H. **Remoção de Pb(II) de Soluções Aquosas por Biossorção em *R. opacus*.** Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 62, n. 4, 2009.

BURATTO, A. P.; COSTA, R. D.; FERREIRA, E. S. **Aplicação de Biomassa Fúngica de *Pleurotus ostreatus* em Processo de Biossorção de Íons Cobre (II).** Eng. Sanit. Ambient., v.17, n.4, p. 413-420, 2012.

CABRAL, L.; SIQUEIRA, J. O.; SOARES, C. R. F. S.; PINTO, J. E. B. P. **Retenção de Metais Pesados em Micélio de Fungos *Micorrízicos Arbusculares*.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 1, 2010.

CAMACHO, A. P. M.; ROCHA, M. O. C.; BRAUER, J. M. E.; VERDUGO, A. Z. G.; FÉLIX, F. R.; ORTEGA, M. M. C.; GÓMEZ, M. S. Y. & JATOMEA, M. P. **Chitosan Composite Films: Thermal, Structural, Mechanical and Antifungal Properties, *Carbohydrate Polymers*,** v. 82, p. 305–315, 2010.

CANILHA, L; CARVALHO, W; SILVA, J. B. A. **Biocatalizadores Imobilizados. Uso de Células e Enzimas Imobilizadas em Processos Biotecnológicos.** Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, ano IX, nº 36, 2006.

CANUTO, M. F. C. S; ARAÚJO, S. W. C.; VALENTIM, D. S.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S. O. **Modelagem da Cinética de Biossorção do Íon Cádmio pela *Saccharomyces Cerevisiae* Livre e Imobilizada.** XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados/ ENEMP, Vassouras, RJ, 2011.

CANUTO, M. F. C. S. **Remoção do Íon Cd²⁺ por Processo de Biossorção em Leito Fixo Usando Levedura Imobilizada em Quitosana.** Tese de Doutorado. UFCG. Campina Grande-PB, 2012.

CANUTO, M. F. C. S.; ARAÚJO, S. W. C.; DUARTE, R. C. O.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S. O. **Estudo da Biossorção do Íon Cádmio em Coluna de Leito Fixo Utilizando *Saccharomyces Cerevisiae* Imobilizada em Quitosana.** Encontro Brasileiro sobre Adsorção e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (EBA9/IBA1), 2012.

CANUTO, M. F. C. S.; FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C.; MEDEIROS, M. R. **Remoção do Íon Metálico Cádmio (Cd²⁺) Utilizando Resíduo da Indústria Alcooleira.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP. v. 2, p. 29 - 33, 2007.

CANUTO, M. F. C. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H.; FERREIRA, J. M. **Influência da Concentração e Temperatura na Biossorção do**

Íon Cádmio pela Levedura *Saccharomyces cerevisiae*. 7^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Campina Grande - PB, 2008.

CARPINÉ, D. **Recuperação do Aroma Álcool Fenilético por Adsorção em Batelada e em Coluna**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

CASTILLA, M. C, **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las Aguas Mediante Adsorción em Materiales de Carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CHAGAS, O. A.; CASTRO, L. L.; CARNEIRO, P. M.; BUARQUE, H. L. B.; PAULA, H. C. B. **Cinética de Adsorção de Íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em Hidrogel Composto por Goma de Cajueiro e Quitosana**. IV Congresso de Pesquisa e Inovação da rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém, PA, 2009.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de Corantes Têxteis Sobre Quitosana: Condições, Modelagem e Otimização**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

CHEN, C.; WANG, J. **Influence of Metal Ionic Characteristics on Their Biosorption Capacity by *Saccharomyces cerevisiae***. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 74 (4), p. 911-917, 2007b.

CHENG, X.; XIAOTAO, T. B. **Modeling and simulation of nitrogen oxides adsorption in fluidized bed reactors**. Chemical Engineering Science, 96, p.42–54, 2013.

COVIZZI, L. G.; GIESE, E. C; GOMES, E.; DEKKER, R. F. H.; SILVA, R. **Imobilização de Células Microbianas e Suas Aplicações Biotecnológicas**. Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 28, n. 2, p. 143-160, 2007.

DEL RIO, D. T. **Biossorção de Cádmio por Leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. USP, São Paulo, 2004.

DUARTE, J. C. **Estudo da Imobilização de Células de *Saccharomyces cerevisiae* em Suportes no Processo de Fermentação Alcoólica**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2011.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B.; MONTEIRO, L. P. C. **Remoção de Íons Cádmio de Efluentes Líquidos Através de Técnicas Eletroquímicas Utilizando Telas de Aço-Carbono como Catodo**. ENGEVISTA, v. 14, n. 1. p. 34-41, 2012.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

FERRAZ, A., TAVARES, M., TEIXEIRA, J. **Utilização de Sub-Produtos da Indústria Cervejeira na Remoção de Crômio Trivalente de Soluções Aquosas**, Tese de Doutorado. Escola de Engenharia Universidade do Minho, Portugal, 2007.

FERREIRA, J. M. **Biossorção de Metais Presentes nas Águas de Efluentes de Indústrias Químicas**. Tese de Doutorado. UFCG, Campina Grande, PB, 2006.

FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. **Estudo do Equilíbrio e Cinética da Biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae***. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, 2007.

FOUREST, E., VOLESKY, B. **Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by Dry Biomass of *Sargassum fluitans***. Environ. Sci. Technol., v. 30, n. 1, p. 277-282, 1996.

GADD, G. M. **Accumulation of Metals by Microorganism and Algae**. In: Eehm, H. J. (ed.): *Biotechnology – A comprehensive treatise*. Weinheim: VHC Verlagsgesellschaft 6B. p. 401-433, 1988.

GADD, G. M. **Biosorption**. Chemistry & industry, v. 2, p. 421-426, 1990.

GADD, G. M.; **Biosorption**. J. Chem. Technol. Biotech., v. 55, n. 3, p. 302-304, 1992a.

GOMES, L. H.; DEL RIO, D. T.; DUARTE, K. M. R.; ANDRINO, F. G.; TAVARES, F. C. A. **Biossorção de Cádmio por Leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. In: III Congresso Brasileiro ICTR, 2006, São Pedro. III Congresso Brasileiro ICTR, v. 1, 2006.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. **Avaliação da Contaminação por Metais Pesados em Peixes do Rio São Francisco à Jusante da Represa de Três Marias**. Saúde & Amb. v. 6, n.1, p. 24-30, 2011.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. Editora do autor, v, 1, São Paulo, SP, 1980

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. Editora do autor, v. 1, São Paulo, SP, 1983.

GONÇALVEZ, V. C.; CARVALHO, S. A.; TATSCH, F. R. P.; NETO, O. A. S.; MEURER, E. J. **Adsorção de Cádmio em Solos Cauliníticos**. Revista da FZVA. Uruguaiana, v.15, n.2, p. 01-10. 2008.

GUIBAL, E., **Heterogeneous Catalysis on Chitosan-based Materials: a review**. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 71–109, 2005.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Adsorção de Íons Cobre(II) pela Quitosana Usando Coluna em Sistema sob Fluxo Hidrodinâmico**. Química Nova, v. 30, n. 4, São Paulo, SP, Julho/ Agosto, 2007.

HAN, R., ZHANG, J., ZOU, W., XIAO, H., SHI, J., LIU, H., **Biosorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solution by Chaff in a Fixed Bed Column**, J. of Hazardous Materials, 2005.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. New Jersey: Prentice-Hall PTR, p. 542, 1985.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. **Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Moss Peat**. Environm. Technol., v. 17, p. 71-77, 1996.

HOMEM, E. M. **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, 2001.

IMAMOGLU, M., TEKIR, O., **Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from a New Precursor Hazelnut Husks**. Desalination, v. 228, p. 108–113, 2008.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETT, K. U.; FATIBELLO, O. F.; **Desenvolvimento de um Método Empregando Quitosana para Remoção de Íons Metálicos de Águas Residuárias**. Química Nova, v. 30, n. 4, p. 79-884, 2007.

JESUS, K. A. **Estudo Cinético e do Equilíbrio da Biossorção dos íons Chumbo e Cobre pela Macroalga *Sargassum sp.* em Sistemas Monocomponente e Binário**. Tese de Doutorado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**, 2ª Ed, Stoneham, Butterworth-heinemann, 1991.

LAGERGREN, S. Z. **Theorie Dersogenannten Adsorption Geloster Stoffe**. Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl., v. 24, p. 1-39, 1898.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Quitosana: Biopolímero Funcional Com Potencial Industrial Biomédico**. Química Nova. v. 32, n. 3, São Paulo, SP, 2009.

LI, J.; HOWARD, A. C. **Use of Expanded Bed Adsorption to Purify Flavonoids From *Ginkgo Biloba L.*** Journal of Chromatography A, 1216, p. 8759-8770, 2009.

LI, Q.; SU, H.; LI, J.; TAN, T. **Application of Surface Molecular Imprinting Adsorbent In Expanded Bed For The Adsorption Of Ni²⁺ And Adsorption Model**. Journal of Environmental Management. V. 85. p. 900–907, 2007.

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, 2010.

LIMA, E. C. N. L.; AIROLDI, C. **O Uso da Quitosana para Remoção de Metais Pesados em Solução Aquosa**. Jornal do Conselho Regional de Química - IV Região - SP, Informativo CRQ IV, n. 105, p. 6-7, 2010.

LIN, Z.; WU, J.; XUE, R.; YANG, Y. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 61, n. 4, p. 761–765, 2005.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MELLIS, E. V. **Adsorção e Dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em Solo Tratado com Lodo de Esgoto**. Tese de Doutorado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2006.

MENDES, A. A.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANO, R. L. C. **Aplicação de Quitosana como Suporte para Imobilização de Enzimas de Interesse Industrial**. *Química Nova*, v. 34, n. 5, p. 831-840, 2011.

MIGUEL, A. Cádmiio-Intoxicação. Disponível em: <[HTTP://medicinageriatrica.com.br/2008/01/14/saude-geriatria/cadmio-intoxicao/](http://medicinageriatrica.com.br/2008/01/14/saude-geriatria/cadmio-intoxicao/)>. Acessado em 16 de maio de 2009.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. **Aplicação da Casca de Arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}** . *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELL, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. **Potencial de Biossorção do Zinco pela Macrófita *egeria densa***. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.14, n. 4, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

MOREIRA, A. S. **Biossorção Utilizando Alga Marinha (*Sargassum sp*) Aplicada em Meio Orgânico**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química, RN, 2007.

NGAH, W.S.W. & FATINATHAN, S., **Adsorption of Cu(II) Ions in Aqueous Solution Using Chitosan Beads, Chitosan–GLA Beads and Chitosan–alginate Beads**, *Chemical Engineering Journal*, v. 143, p. 62–72, 2008.

NÓBREGA, N. A.; RIBEIRO, S. M.; PEREIRA, E. C.; MARCELLI, M.; MARTINS, M. C. B.; FALCÃO, E. P. A.; GUSMÃO, N. B.; SILVA, N. H. **Produção de Compostos Fenólicos a Partir de Células Imobilizadas do Líquen *Parmotrema andinum* (Müll. Arg.) Hale e Avaliação de Atividade Antimicrobiana**. *Acta Botanica Brasílica*. v. 26, p. 101-107, 2012.

NOGUEIRA, A. R. S. **Fermentação Contínua de Mosto com Leveduras Imobilizadas em Alginato**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro Departamento de Química, 2009.

PADILHA, G. S.; SANTANA, J. C. C.; ALEGRE, R. M.; TAMBOURGI, E. B. **Expanded Bed Adsorption Of An Alkaline Lipase From *Pseudomona Cepacia***. *Journal of chromatography b*, v. 877, p. 521- 526, 2009.

PASCALICCHIO, A. E. **Contaminação por Metais Pesados: Saúde Pública e Medicina Ortomolecular**. Editora Annablume. 1^o edição, 2002.

PARK, J.K.; CHANG, H.N., **Microencapsulation of Microbial Cells**. Biotechnology Advances, v.18, p. 303-319, 2000.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

RENKEN, C. A.; MENOUD, P. **Modeling of Heavy Metals Adsorption To a Chelating Resin In a Fluidized Bed Reactor**. Chemical Engineering and processing, n. 37, p. 89-101, January 1998.

RIBAS, M. C.; CANEVESI, R; SILVA, E. A. **Estudo da Remoção do Íon Cádmio em Colunas de Leito Fixo Empregando Como Biossorvente a Macrófita *Lemna Minor***. Encontro Brasileiro sobre Adsorção e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (EBA9/ IBA1), 2012.

RIBAS, M. C.; CANEVESI, R; SILVA, E. A. **Estudo do Equilíbrio e da Dinâmica da Biossorção do Íon Cádmio pela Macrófita *Lemna Minor* em Coluna de Leito Fixo**. Engevista, V. 14, n. 2. p. 143-154, 2012.

ROCHA, O. R. S.; SILVA, D. M. S.; AMARAL, R. L.; BARROS, E. A.; DUARTE, M. M. B.; SILVA, V. L. **Biossorção de Cádmio por Macro Algas: Otimização do Processo Utilizando Planejamento Fatorial 2³**. In: 7^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, PB, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma Estratégia Sequencial de Planejamentos**. Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

ROOSTAEI, N; TEZE, F.H. **Removal of Phenol From Aqueous Solutions By Adsorption**. Journal of Environmental Management 70, 157-164, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SEVERO JR., J. B.; SOUZA, R. R.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOURGI, E. B. **A Study of Ion-Exchange Chromatography In An Expanded Bed For Bovine Albumin Recovery**. Brazilian Archives of Biology and Technology. v. 52, n. 2 : p. 427-436, 2009.

SILVA, A. P. O; MELO, J. V.; MELO, J. L. S.; PEDROZA, M. M. **Remoção de Íons Chumbo (Pb²⁺) de Efluentes Sintéticos Através de Adsorção em Vermiculita Revestida com Quitosana**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

SILVAS, F. P. C.; BUZZI, D. C.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **Biossorção de Metais Presentes na DAM Utilizando *Rhodococcus Opacus***. Rev. Esc. Minas, v. 64, n. 4, Ouro Preto, MG, 2011.

SILVEIRA, E.; SOUZA- JR., M. E.; SANTANA, J. C. C.; CHAVES, A. C.; PORTO, A. L. F.; TAMBOURGI, E. B. **Expanded Bed Adsorption of Bromelain From Ananas Cromosus Crude Extract**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 26, p. 149 - 157, 2009.

SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Remoção de Chumbo (Pb^{2+}) Utilizando Argila Nacional como Adsorvente**. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, PB, 2008.

STEPHEN, J. A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. **Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls**. Industrial Engineering Chemical Research, v.44, p. 1942-1949, 2005.

TAVARES, A. D. **Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e Bebidas Industrializados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. Departamento de Química. João Pessoa, PB, 2010.

TSIBRANSKAA, I; HRISTOVA, E. **Modelling of Heavy Metal Adsorption Into Activated Carbon From Apricot Stones In Fluidized Bed**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 49, p. 1122-1127, 2010.

VIEIRA, P. M. C. **Utilização de Materiais de Baixo Custo (cascas de camarão) para a Remoção de Crômio**. Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, 2009.

VIEIRA, L. A. S.; QUEIROZ, C. E. S.; OSTROSKI, I. C.; BARROS, M. A. S. D. **Estudo da Remoção do Íon Ferro (II) em Colunas de Leito Fixo utilizando a Zeólita NaY**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

VIEIRA, R. S. **Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada**. FEQ, UNICAMP, Tese de Doutorado. Campinas, SP, 2008.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

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

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution**. J. Sanit. Eng. Div. AM. Soc. Civ. Eng. 89: 31-60, 1963.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. **Activated Carbon: The State of the Art.** Environmental Science, v. 29, p. 455-492, 1986.

WANG, D.; MCLAUGHLIN, E.; PFEFFER, R.; LIN, Y.S. **Aqueous Phase Adsorption of Toluene in a Packed and Fluidized Bed of Hydrophobic Aerogels.** Chemical Engineering Journal, V. 168, p.1201–1208, 2011.

WANG, D.; SILBAUGH, T.; PFEFFER, R.; LIN, Y.S. **Removal of Emulsified Oil From Water by Inverse Fluidization of Hydrophobic Aerogels.** Powder Technology, V. 203, P. 298–309, 2010.

WU, C. H. **Studies of the Equilibrium and Thermodynamics of the Adsorption of Cu^{2+} onto As-Produced and Modified Carbon Nanotubes.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 311, p. 338–346, 2007.