

**Biossorção do íon metálico  $cd^{2+}$  por biomassa bacteriana isolada do efluente da indústria petrolífera imobilizada em alginato**

**Biosorption of  $cd^{2+}$  metal ion by bacterium biomass isolated from the effluent of the petroleum industry immobilized in alginate**

DOI:10.34117/bjdv6n11-596

Recebimento dos originais: 03/10/2020

Aceitação para publicação: 27/11/2020

**Dalila Maria Barbosa Davi**

Mestranda em Química

Instituição: Universidade Federal do Ceará

Endereço: Departamento de Química, Campus do Pici, R. Cinco, 100 - Pres. Kennedy, Fortaleza - CE, 60355-636, Brasil.

E-mail: dalila1davi@gamil.com

**Katiany do Vale Abreu**

Doutora em Biotecnologia pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Departamento de Química, Campus do Itapery, Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Itaperi, Fortaleza - CE, 60714-903, Brasil

E-mail: katianyabreu@yahoo.com.br

**Liange Reck**

Doutora em Biotecnologia pela Universidade Estadual do Ceará.

Analista de Pesquisa e Desenvolvimento na empresa Biotrade Biotecnologia Ambiental. RST 287, KM 100, 1502. Linha Santa Cruz, Santa Cruz do Sul, RS. CEP: 96822-700.

E-mail: liareck@hotmail.com

**Maria Roniele Félix de Oliveira**

Doutora em Biotecnologia pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Departamento de Química, Campus do Itapery, Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Itaperi, Fortaleza - CE, 60714-903, Brasil

E-mail: ronielefelix@hotmail.com

**Stephany Swellem Vasconcelos Maia**

Mestranda em Ciências Naturais

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Departamento de Química, Campus do Itapery, Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Itaperi, Fortaleza - CE, 60714-903, Brasil

E-mail: swellenstephany@hotmail.com

**Ana Luiza Beserra da Silva**

Mestranda em Ciências Naturais

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Departamento de Química, Campus do Itapery, Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Itaperi, Fortaleza - CE, 60714-903, Brasil

E-mail: luibs17@gmail.com

**Carlucio Roberto Alves**

Doutor em Química pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

Intituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Departamento de Química, Campus do Itapery, Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Itaperi, Fortaleza - CE, 60714-903, Brasil

E-mail: alvescr@yahoo.com

**RESUMO**

A ação antrópica é uma das principais responsáveis pela contaminação dos corpos d'água com metais pesados. O tratamento de efluentes contendo íons metálicos é indispensável devido a sua não biodegradabilidade e toxicidade através da bioacumulação, além de problemas ambientais mais graves. Existem vários tipos de tratamentos para efluentes presentes na literatura, mas a grande maioria é de baixa eficiência e alto custo. A utilização de microrganismos vivos ou mortos para a remoção de metais pesados em águas contaminadas torna-se uma alternativa viável, devido agregar o baixo custo com a alta eficiência. Este trabalho tem como objetivo a bioissorção de metais pesados em efluente sintético, utilizando como adsorvente biomassa bacteriana morta e imobilizada em esferas de alginato. A bactéria foi isolada do efluente da indústria petrolífera e identificada bioquimicamente como *Bacillus mycoides*. Foram avaliadas as características de superfície da biomassa através da determinação do ponto de carga zero. A capacidade de adsorção da biomassa foi determinada através de estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. O processo de adsorção dos metais, pela biomassa morta, se ajustou aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e o equilíbrio seguiu modelos de Langmuir e Redlich-Peterson. O Ponto de carga zero da biomassa imobilizada em alginato está a partir do pH 5,6. Os modelos de isotermas para bioissorção de  $Cd^{2+}$  se ajustaram aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson para todas as concentrações. A bactéria GRAM positiva LUB 6B imobilizada em alginato apresenta um potencial moderado para a remoção de  $Cd^{+2}$ .

**Palavras-chave:** Cádmiio, Bioissorção, Biorremediação.**ABSTRACT**

The action of the anthropic is one of the main responsible for the contamination of the bodies of water with heavy metals. Treatment of effluents containing metal ions is indispensable due to their non-biodegradability and toxicity through bioaccumulation, in addition to more serious environmental problems. There are several types of treatment for effluents present in the literature, but the vast majority are of low efficiency and high cost. The use of live or dead microorganisms for the removal of heavy metals in contaminated water becomes a viable alternative, due to the combination of low cost and high efficiency. This work aims at the biosorption of heavy metals in synthetic effluent, using as adsorbent dead bacterial biomass and immobilized in alginate spheres. The bacterium was isolated from the effluent of the petroleum industry and identified biochemically as *Bacillus mycoides*. The biomass surface characteristics were evaluated by determining the zero load point. The adsorption capacity of the biomass was determined through kinetic studies and adsorption equilibrium. The adsorption process of the metals, by the dead biomass, adjusted to the kinetic models of pseudo-second order and the equilibrium followed Langmuir and Redlich-Peterson models. The zero load point of the

biomass immobilized on alginate is from pH 5.6. The isotherms models for  $\text{Cd}^{2+}$  biosorption conform to the Langmuir and Redlich-Peterson models for all concentrations. The LUB 6B positive GRAM bacterium immobilized on alginate has a moderate potential for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Keywords:** Cadmium, Biosorption, Bioremediation.

## 1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial colabora muito para um aumento expressivo da concentração de metais pesados em águas residuais, tornando-se uma das principais fontes de contaminação, especialmente quando se tem em vista que os íons metálicos podem ser dissipados via cadeia alimentar. Além de ser um sério problema ambiental, seus efeitos são prejudiciais aos seres vivos causando assim inúmeras doenças, já que são acumulativos no corpo humano (JIMENEZ et al., 2004; COLLA et al., 2012).

Com a crescente geração e descarte inadequado de efluentes, faz-se necessária a busca de alternativas que sejam tecnicamente eficientes, econômicas e que ao mesmo tempo sejam menos poluentes (QUINTELAS et al., 2008).

Para a remoção de metais em efluentes é constantemente realizado processos físico-químicos. Dentre eles podemos citar os métodos convencionais mais utilizados que são a precipitação, a coagulação, a troca iônica e a separação por membrana (GOYAL et al., 2003 apud VALE, 2010). Mas a grande maioria destes métodos apresentam limitações, muitas vezes são menos eficientes e mais caros, alguns geram outro tipo de resíduo que precisa ser tratado como o lodo (SOUSA, 2007).

Uma saída vantajosa e viável é a biossorção que consiste na adsorção de metais tóxicos por microrganismos (QUINTELAS et al., 2008; COLLA et al., 2012). Com isso a biossorção se torna uma alternativa eficaz para remoção de contaminantes em efluentes. Estes microrganismos (bactéria, fungos e leveduras, dentre outros) retém os metais promovendo uma auto-regeneração do efluente (PIETROBELLI et al., 2009; COLLA et al., 2012).

Em função do contexto da sustentabilidade, o trabalho visa propor uma alternativa para o tratamento de áreas contaminadas com metais pesados. Com isso pretende-se estudar a bactéria que foi isolada do efluente da indústria petrolífera e imobilizada em esferas alginato, para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  em efluente sintético. Tendo em vista que esse método é menos poluente e menos dispendioso consumindo assim menos energia que os métodos convencionais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 METAIS PESADOS

Os metais pesados, ocupam a parte central da tabela periódica e são elementos que apresentam densidade atômica superior  $6 \text{ g/cm}^3$ . É um termo bastante aplicado aos metais Cd, Zn, Cu, Pb, Cr, Hg, cuja presença no meio ambiente está associado a problemas como poluição e toxicidade (MOREIRA, 2008).

A toxicidade dos metais está diretamente relacionada à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, da via de administração e da absorção.

Acima de uma determinada faixa de concentração, estes elementos passam a exercer uma ação tóxica contra o organismo, influenciando em seu funcionamento e, em concentrações elevadíssimas torna-se letal para o organismo. Um exemplo é o excesso de chumbo no organismo, que interfere na absorção de cálcio, ferro, cobre e zinco (MELO, 2003).

A contaminação por metais pesados pode ocorrer principalmente pelo descarte de águas residuais ao meio ambiente sem o devido tratamento. Esses efluentes são gerados principalmente por indústrias como, galvanoplastia, metalúrgica, petrolífera e entre outros (JIMENEZ et al., 2004).

### 2.2 CÁDMIO

O cádmio é um metal que pode apresentar-se na cor prata esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso, é relativamente raro e não encontrado em estado puro na natureza, geralmente está associado a outros elementos como oxigênio, cloro e enxofre (LEPREVOST, 1978; CARDOSO e CHASIN, 2001). O respectivo metal é empregado nas indústrias de galvanoplastia, na constituição de diversas ligas metálicas que evitam a corrosão, em baterias, pilhas secas, pigmentos, cerâmicas vítreas, etc. (LEE, 1996).

A principal origem da poluição deste metal é através de efluentes derivados das atividades de fundição, mineração, geração de fertilizantes, o descarte incorreto de pilhas e baterias, etc. (WILLIAMS et al., 2000; PINO, 2005; SOUSA, 2007).

Através do consumo de alimentos contaminados o cádmio acumula-se no corpo e persiste com um período de meia vida de aproximadamente de dez anos, tornando-se uma toxina acumulativa, não existindo tratamentos efetivos comprovados contra a intoxicação crônica (IKEDA et al, 2000; PALLU, 2006). Com isso pode produzir sérios efeitos à saúde humana, devido ao seu armazenamento nos rins, fígado e ossos causando assim um desarranjo no metabolismo. Além dos problemas de reprodução, danos ao sistema imunológico, possível dano ao DNA (WILLIAMS et al., 2000; ZHAI et al., 2004; MEENA et al., 2005; SOUSA, 2007).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução 357 de março de 2005, determina a máxima concentração autorizada para descarte deste metal seja de 0,2 mg/L Cd.

### 2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) existe para assessorar e propor ao governo, a direção que deve ser tomada para a exploração e preservação do meio ambiente e dos recursos naturais (OECD, 2017). A resolução CONAMA Nº 430/2011 “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes”.

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005).

No Ceará, a SEMACE – Superintendência Estadual do Meio Ambiente, compõe os padrões e exigências para o lançamento de efluentes líquidos, por meio da portaria 154 de 2002. A qual cita o artigo 1º que as indústrias localizadas em Distritos Industriais dotados de Sistema Público de Esgoto provido de estação de esgoto devem, utilizar-se do referido sistema (SEMACE, 2002).

### 2.4 MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE METAIS

Por serem substâncias potencialmente nocivas ao meio ambiente os metais pesados representam um grande problema. Por isso é indispensável o tratamento de efluentes contaminados com íons metálicos, devido sua natureza tóxica e não biodegradável, mas muitos destes processos possuem um custo bastante elevado (VALE, 2010).

Há vários tipos de tratamentos empregados para a remoção de metais, dentre eles a precipitação, a troca iônica, a osmose reversa, o tratamento eletroquímico e adsorção em carvão ativado. A escolha ou adequação de um tratamento convencional e específico vai depender da forma como os metais encontram-se em solução (VALE, 2010). Os processos de tratamento convencionais mais utilizados para remoção de metais:

**Precipitação:** Procedimento que está embasado na precipitação de metais através da mudança de pH, pela utilização de um produto químico que favorece a formação de hidróxidos insolúveis e sais básicos. Este método visa à precipitação do metal na forma de sal, para que o mesmo sedimente e seja removido mecanicamente. Esta técnica é a mais utilizada para a remoção metais em efluentes (SOUSA, 2007; VALE, 2010).

**Troca iônica:** Método que utiliza resinas trocadoras de íons. Essas resinas capturam os íons presentes na solução através de uma reação química e os acumulam. Com isso há uma necessidade de regenerar

as resinas com ácidos ou bases, para que as mesmas possam ser reutilizadas por várias vezes. (MASTERTON et al., 1985 apud SOUSA, 2007).

**Osmose reversa:** Procedimento de separação entre a água e os sais dissolvidos por meio da filtração com membranas semipermeáveis com pressões mais altas que a pressão osmótica devido à dissolução dos sais no efluente líquido (HAYASHI, 2001 apud SOUSA, 2007).

**Tratamento eletroquímico:** Neste procedimento o reagente principal é o elétron, evitando assim a utilização de outros reagentes químicos que sejam tóxicos. É um processo eletroquímico no qual é aplicado um potencial com a capacidade de oxidar ou reduzir os íons metálicos. (FREIRE et al., 2000).

**Adsorção em carvão ativado:** Processo que consiste na remoção de íons metálicos presente em águas residuais para a superfície de um sólido empregado como adsorvente. Os íons presentes na solução sofrem uma atração eletrostática fraca ou ligações químicas com a superfície do adsorvente. A regeneração do adsorvente para a sua reutilização pode ocorrer por meio da utilização de ácido ou reagente apropriado (SOUSA 2007).

## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um dos processos mais eficientes para a remoção de poluentes em efluentes (VALE, 2010), tais como os metais pesados. Em geral é um procedimento em que uma força de atração age sobre uma determinada espécie para que esta se acumule na interfase entre a superfície do sólido e a solução. O elemento ou espécie que se acumula é denominado *adsorvato* e o material sólido que acumula na sua interfase o adsorvato é denominado *adsorvente* (SOUSA, 2007).

Dependendo da força de atração envolvida no processo a adsorção pode acontecer de duas formas: adsorção física e adsorção química.

- **Adsorção física:** possui caráter reversível, pois a interação entre a superfície do adsorvente com o adsorvato é fraca. Com isso nenhuma ligação é quebrada ou formada e permanece inalterada a natureza química do adsorvente.
- **Adsorção química:** possui caráter irreversível, devido à força de atração entre adsorvente e adsorvato ser mais forte, esta interação ocorre mediante ligações químicas.

A adsorção dependerá de vários fatores que são influenciados pelas condições operacionais:

- **Temperatura:** um aumento na temperatura pode ocasionar alteração no estado de equilíbrio da adsorção (DOGAN et al., 2006). Além de afetar a capacidade de adsorção.

- **pH:** é um dos parâmetros fundamentais no processo de adsorção, pois determina o grau de distribuição das espécies químicas como  $^-OH$  e  $H_3O^+$  em solução, ocasionado assim competição com o adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014)
- **Concentração de biomassa:** influencia principalmente a capacidade de adsorção (VALE, 2010).

### 2.5.1 isotermas de adsorção

Um dos requisitos importantes para obtenção de informações sobre a análise do processo de separação por adsorção é pelo estado de equilíbrio. Quando o adsorvente entra em contato com um determinado volume de solução contendo o adsorvato. Os íons ou moléculas fluem do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração seja constante ( $C_e$ ) e o equilíbrio seja atingido. Com isso determina-se a capacidade de adsorção ( $q_e$ ). Gráficos que envolvem  $q_e$  versus  $C_e$ , podem ser obtidos através de dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção pode ser avaliada pelas isotermas de adsorção que são curvas, obtidas através dos dados experimentais, onde o adsorvente entra em contato com o material a ser adsorvido à mesma temperatura até atingir o equilíbrio. Com isso informações importantes sobre o mecanismo adsorção são fornecidos (VALE, 2010).

- **Isoterma linear:** Esta nos diz que a quantidade de massa adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato.
- **Isoterma favorável:** informa que a quantidade de massa de adsorvato que fica retida por unidade de massa de adsorvente é alta para baixas concentrações em equilíbrio do adsorvato.
- **Isoterma irreversível:** a massa de adsorvato que fica retida por unidade de massa adsorvente não depende da concentração de equilíbrio do adsorvato.
- **Isoterma desfavorável:** que a massa de adsorvato que fica retida por unidade de massa de adsorvente é baixa mesmo para altas concentrações de equilíbrio de adsorvato.

Pela Equação (1) pode-se calcular a variável ( $q$ ) que expressa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente. É baseado no balanço de massa, na qual a quantidade de adsorvato que fica retido adsorvente deve ser igual a quantidade de adsorvato removido da solução (COONEY, 1999).

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

Onde:

Q: capacidade de adsorção (mg/g);

$C_0$ : concentração inicial do adsorvato (mg/L);  
 $C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);  
 $v$ : volume da solução (L);  
 $m$ : massa do adsorvente (g).

**2.5.2 isoterma langmuir**

Este modelo supõe que as moléculas adsorvidas podem ficar aderidas a superfície do adsorvente em sítios bem definidos. Com isso cada sítio só pode acomodar uma única molécula; fenômeno de adsorção em superfície homogênea com a formação de uma monocamada. As moléculas adsorvidas possuem mesma energia em todos os sítios com isso não sofrem interação entre si e nem com o meio (COONEY, 1999; SOUSA, 2007; VALE, 2010). Este modelo considera que há um número limitado de sítios no adsorvente com isso a adsorção aumenta linearmente com a concentração do soluto até que o valor seja constante (VALE, 2010).

Representação da equação da isoterma de Langmuir, forma não linearizada (Equação 2).

$$Q = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

Onde:

$Q$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g);  
 $C_e$ : concentração no equilíbrio (mg/L);  
 $Q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção (mg/g)  
 $K_L$ : constante de Langmuir (L/mg).

A Equação 2 pode ser reformulada para outras formas lineares (Equações 3, 4, 5 e 6), para determinar os valores de  $K_L$  e  $Q_{max}$ , formas linearizadas:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L C_e} \tag{3}$$

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L Q_{max}} \tag{4}$$

$$Q = Q_{max} - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{Q}{C_e} \tag{5}$$

$$\frac{Q}{C_e} = K_L Q_{max} - K_L Q \tag{6}$$

As duas primeiras (Equação 3 e 4) são as formas mais utilizadas. Logo, tomando como base a Equação 4, a representação gráfica  $C_e/Q$  versus  $C_e$  é uma função linear, cuja a inclinação



(coeficiente angular) é igual  $1/Q_{max}$  e a intersecção (coeficiente linear) é igual  $1/Q_{max} K_L$  (NASCIMENTO et al., 2014; SOUSA, 2007).

Com os resultados obtidos dos valores de  $Q_{max}$  e  $K_L$  através da Equação 4 consegue-se o valor de RL, que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, que é um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir. O Valor de RL é obtido através da Equação 7 (SOUSA, 2007; MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

$$RL = \frac{1}{1+K_L C_e} \tag{7}$$

A Tabela 1 indica os limites para valores de RL, este valor está correlacionado ao tipo de isoterma de Langmuir que pode ser favorável, não favorável, linear ou irreversível.

**Tabela 1.** Valores de RL para o comportamento da adsorção

RL	Processo de adsorção
>1	Não favorável
=1	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
=0	Irreversível

Fonte: Sousa (2007)

### 2.5.3 isoterma de freundlich

Modelo empírico frequentemente aplicado para descrever o equilíbrio de adsorção em sistemas não ideais, em superfície heterogênea e sorção em multicamada (COONEY, 1999; MCKAY, 1996; NASCIMENTO et al., 2014). Os sítios de adsorção possuem diferentes energias adsorptivas, ao passo que o modelo aplica uma distribuição exponencial para a caracterização dos vários sítios (NASCIMENTO et al., 2014). A Equação 8 apresenta o isoterma de Freundlich, forma não linear:

$$Q = K_F C_e^{1/n} \tag{8}$$

Onde:

- Q: quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg/L);
- $K_F$ : constante de adsorção de Freundlich (L/mg);
- $C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);
- $1/n$ : constante de Freundlich.

A Equação 8 é frequentemente utilizada na forma linear, aplicando o logaritmo em ambos os lados (Equação 9):

$$\log Q = \log P + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

A representação gráfica de  $\log Q$  versus  $\log C_e$  é uma função linear, cujo o coeficiente angular é igual a  $1/n$  e o linear é igual a  $\log P$ . Portanto, podemos obter o valor de  $n$  e  $P$  (SOUSA, 2007).

#### 2.5.4 isoterma redlich-peterson

Isoterma de Redlich-Peterson é utilizada em uma ampla faixa de concentração e representa um equilíbrio de adsorção. Pode ser aplicado em sistemas homogêneos e heterogêneos (MOURA, 2012), conforme a Equação 10:

$$q_e = \frac{K_{RT}C_e}{1+a_{RT}C_e^\beta} \quad (10)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L),  $K_{RT}$  é a constante de adsorção de Redlich-Peterson (L/mg),  $a_{RT}$  é o coeficiente de afinidade (L/mg) e  $\beta$  é o parâmetro de heterogeneidade. Se o valor de  $\beta$  é igual a 1, a isoterma de Redlich-Peterson é reduzida para a de Langmuir e, quando o termo  $a_{RT}C_e^\beta$  é muito maior que 1, o modelo aproxima-se da Equação de Freundlich (Equação 8).

#### 2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

É de grande importância o conhecimento da velocidade de adsorção, pois serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção e descrever a ordem de reações que podem ser utilizados para interpretar os dados experimentais, dentre eles, modelo cinético de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula (VALE, 2010; PINO, 2005).

A cinética permite ainda determinar a quantidade de adsorvato removido do meio em relação ao tempo, que é de grande valia quando se deseja trabalhar com tratamento de efluentes por adsorção (MCKAY, 1996), pois torna-se possível a utilização deste processo, adsorção, em escala industrial para a despoluição de efluentes contaminados com metais pesados (PINO, 2005).

##### 2.6.1 Modelo cinético pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren desenvolveu a primeira equação para descrever o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para sistemas sólido-líquido, que ainda hoje é, a mais utilizada para a

determinação da taxa de sorção de um soluto (VALE, 2010; SOUSA, 2007). A Equação 11 representa a cinética de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (11)$$

Depois da integração da Equação 10, e aplicando as condições de contorno:  $q_t = 0, t = 0$  quando  $q_t = q_t, t = t$  obtém-se a Equação 12.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g);

$q_t$ : quantidade de adsorvato retido no tempo  $t$  (mg/g);

$k_1$ : constante de velocidade da reação pseudo-primeira ordem (L/min).

Construindo-se o gráfico  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  obtém-se a constante de velocidade através da inclinação da reta gerada (SOUSA, 2007; MCKAY, 1996). A possível aplicação deste modelo se dá com a formação de uma linha reta no gráfico (VALE, 2010).

Além disso, a equação de Lagergren não se ajusta para toda a faixa de tempo no processo de adsorção, aplicável apenas para os primeiros minutos do processo de adsorção (AKSU, 2001; SOUSA, 2007).

### 2.6.2 Modelo cinético pseudo-segunda ordem

Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo (AKSU, 2001; SOUSA, 2007).

A Equação 13 obedece o modelo de segunda ordem que pode ser expresso pela seguinte expressão:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (13)$$

Integrando a Equação 13 obtém-se a Equação 14:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (14)$$

Linearizando a Equação 14 obtêm-se:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t \quad (15)$$

Onde:

$Q_e$ : quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g);

$Q_t$ : quantidade de adsorvato retido no tempo  $t$  (mg/g);

$K_2$ : constante de velocidade da reação pseudo-segunda ordem (g/mg.min).

Pode-se calcular a constante de velocidade e a capacidade de sorção no equilíbrio a partir do gráfico  $t/Q_t$  versus  $t$ . O modelo é aplicável caso o gráfico forneça uma reta linear (VALE, 2010).

## 2.7 BIOSSORÇÃO

O impasse da utilização dos métodos convencionais para a remoção de metais em efluentes que envolvem processos físico-químicos como a coagulação, precipitação, tratamento eletroquímico e troca iônica, é devido aos mesmos produzirem subprodutos em quantidades significativas com características recalcitrantes, além do alto custo e da baixa eficiência (BARROS et al., 2006; SILVA et al., 2014; PALLU, 2006).

A biossorção vem se mostrando como uma técnica economicamente viável para a remoção desses contaminantes (VOLESKY, 2001). É definido como processos em que o adsorvente empregado é um sólido de origem natural usado para a remoção de metais pesados em meio aquoso (MURALEEDHARAN et al., 1991).

Onde o adsorvente pode ser obtido a partir dos produtos de resíduos industriais, biomassa natural, como bagaço da cana-de-açúcar, casca de ovo e etc (SCHIEWER e VOLESKY, 1995) e pela biomassa produzida através de microrganismos.

A capacidade de interação de certos microrganismos com metais pesados é bem conhecida (MURALEEDHARAN, et al., 1991; MOREIRA, 2008). Então pode-se dividir em duas categorias as interações entre a biomassa, e os íons metálicos (ZOUBOULIS et al., 2004; PINO, 2005).

- **Bioacumulação:** a biomassa deve estar ativa, pois depende da energia da mesma, ou seja, é um processo que envolve o metabolismo.
- **Biossorção:** independe da energia da biomassa, então a mesma pode estar inativa, é um processo que envolve a captura das espécies em solução.

A bioacumulação é um processo que está ligado ao sistema de defesa do microrganismo, que na presença de espécies tóxicas reage. Então as interações com o metal se dá através do metabolismo (PINO, 2005).

A biossorção é um processo que se dá por interações físico-químicas entre os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa e os íons metálicos presentes em solução (KUYUCAK, VOLESKY, 1988 apud PINO, 2005; VOLESKY, 2004).

O processo de biossorção ocorre em diferentes etapas, que se dá pela: adsorção, separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal (BENVINDO et al., 2002).

O processo de biossorção está embasado em mecanismos pelos quais os metais são capturados pelos biossorvente (SILVA, 2014; PINO, 2005). É importante para o entendimento e desenvolvimento de processos como remoção, e recuperação de metais em soluções (PINO, 2005).

Tais mecanismos como:

- **Complexação:** a partir da associação de duas espécies distintas há a formação de um complexo.
- **Coordenação:** formação de ligações covalentes através da união do átomo central de um complexo com outro átomo.
- **Quelação de metais:** composto orgânico unido ao metal pelo menos em dois sítios formando assim um complexo.
- **Troca iônica:** formação de espécies moleculares ou atômicas através do intercâmbio de íons.
- **Adsorção:** ocorre uma atração entre as moléculas e a superfície sólida. Atração que é baseada em cargas eletrostática.
- **Precipitação inorgânica:** é a alteração nas condições do meio, gerando assim variação no pH que leva à precipitação.

Através dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície da partícula, tais como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e amina que são responsáveis pela união dos íons metálicos com a superfície da partícula (VOLESKY, 2004).

A biossorção surge como alternativa viável, pois possui um bom desempenho para a remoção de diferentes espécies metálicas, baixo custo do material biossorvente e a capacidade recuperar grandes volumes de efluentes com baixo custo operacional (PINO e TOREM, 2001; SILVA, 2014).

## 2.8 ALGINATO

Alginato é um polissacarídeo obtido da matriz intercelular de algas marrons e de algumas espécies de bactérias (FIB, 2013). Ele é um copolímero linear constituído pelos resíduos dos ácidos  $\beta$ -D-manurônico e  $\alpha$ -L-gulurônico, unidos por ligação glicosídica (VELLOSO, 2008; FIB, 2013).

Como uma das suas principais características é a capacidade de formar géis que dependem das proporções dos resíduos de manurônico (M) e gulurônico (G) e do número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Os géis são formados pela presença de cátions divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  (FIB, 2013).

O alginato tem uma vasta aplicabilidade nas indústrias. Dentre elas podemos citar a indústria farmacêutica para a imobilização de fármacos, a indústria alimentícia para a elaboração de sucos, sorvetes e produtos lácteos, nas cervejarias estabilização da espuma e na indústria têxtil para melhorar o desempenho das tintas. Isso se deve as suas características de bom espessante, estabilizante de emulsões, agente de geleificação e agente de encapsulação (FIB, 2013).

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 REAGENTES**

Neste trabalho foi utilizada solução estoque de 200 mg/L do íon metálico cádmio que foi preparada a partir do seu respectivo sal:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### **3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES**

A partir da solução estoque de 200 mg/L do íon estudado foi preparada uma solução monoelementar (50, 100, 150 mg/L em pH 5,0) mediante diluição adequada para o estudo de adsorção em batelada.

#### **3.3 PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE**

##### **3.3.1 Isolamento e identificação das bactérias**

As bactérias foram isoladas do efluente da Refinaria Lubrificantes e derivados do Nordeste - Lubnor em meio de cultura TSA (Tryptic Soy Agar) esterilizados em autoclave a 121 °C por 15 minutos, lavadas com solução salina 0,9%, colocadas em tubo eppendorf e levadas para o banho-maria à 70 °C por cinquenta minutos com o objetivo de selecionar bacilos. A manutenção e repique das culturas isoladas, foram feitas em placas petri

contendo meio TSA, esterilizados em autoclave a 121 °C por 15 minutos, as placas TSA repicadas foram incubadas em estufa bacteriológica a 30 °C por 24 horas para obtenção da cultura para realização dos ensaios fermentativos. Para a identificação foi realizado um a análise de coloração de GRAM e identificação bioquímica através dos testes API 20E e API CHB50 (Biomerieux, France). Como controle do teste, foi utilizado uma cepa de *Bacillus cereus* ATCC 14579.

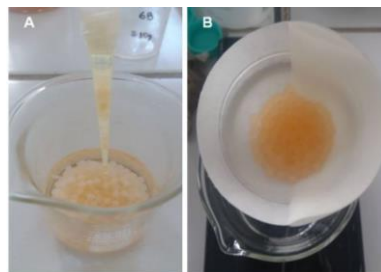
### 3.3.2 Produção de biomassa

O meio de propagação do inóculo segue a composição descrita: tendo como fonte de carbono 10,0 g/L de glicose em meio mineral com reativos padrão analítico, 1,0 g/L de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  como fonte de nitrogênio, 5,0 g/L de extrato de levedura, 6,0 g/L de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 3,0 g/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2,7 g/L de NaCl e 0,6 g/L de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  esterilizados a 110 °C por 10 minutos. Três alçadas da cultura na fase exponencial de crescimento foram transferidas para frascos de erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL meio de propagação do inóculo, incubado 150 rpm, 30 °C por 72 horas em agitador rotatório (Shaker Tecnal TE-480). O inóculo foi ajustado para uma faixa de 0,1 a 0,2 em espectrofotômetro a 600 nm e posteriormente adicionado ao meio de cultivo na proporção de 10% v/v de inóculo.

### 3.3.3 Imobilização da biomassa

Procedeu-se a extrusão-geleificação iônica com uma seringa de 60 mL utilizando para cada 0,5 g de biomassa bacteriana concentrada (72 g/L) o volume de 5,5 mL de alginato de sódio a 1%. Para a geleificação as partículas precipitadas por gravidade foram colhidas em 14 mL de uma solução de  $\text{CaCl}_2$  (Figura 4A). As esferas obtidas no processo foram mantidas á 4 °C por 15 mim para endurecimento e em seguida lavadas e pesadas (Figura 4B). Foi utilizado alginato de sódio de baixa viscosidade da VETEC.

**Figura 1** - Processo de imobilização da Biomassa. A – Geleificação em solução de  $\text{CaCl}_2$ ; B – Lavagem e filtração das esferas.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

### 4.4.1 Potencial de carga zero

A metodologia contemplou a adição de 500 mg do biossorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ , Synth, 99%) a 0,1 mol/L em valores de pH inicial variando de 2,0 a 9,0 os quais foram ajustado com solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , Dinâmica, 36%) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , Dinâmica, 97%) ambos em concentração de 0,1 mol/L. Após 24 horas de agitação em shaker (Shaker Tecnal TE-480), a 25 °C e 200 rpm. Os valores finais de pH foram obtidos, resultando,

desta forma, em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, assim, considerou-se, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH corresponde ao  $pH_{PCZ}$ .

#### 4.5 ADSORÇÃO EM BATELADA

##### 4.5.1 Estudo de cinética de adsorção

O estudo de cinética foi conduzido com apenas 3 reatores de 125 mL contendo 0,5 g do adsorvente (bactéria imobilizada em alginato), colocados em contato com 50 mL de solução iônica monoelementar de  $Cd^{2+}$  com concentração fixa de 50 mg/L em pH 5,0 sob agitação em shaker à 25 °C e 200 rpm. Em intervalos pré-determinados (20 min por 3h) foram retiradas alíquotas e estas foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas por espectrofotometria de absorção atômica

##### 4.5.2 Isoterma de adsorção

Em reator contendo 0,5 g de adsorvente (bactéria imobilizada em alginato), foram adicionados 50 mL de solução sintética monoelementar em pH 5,0 numa faixa de concentrações de 50, 100, 150 e 200 mg/L. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 3h, até atingir o equilíbrio sob temperatura ambiente ( $\pm 28$  °C). A solução foi então filtrada, e a concentração residual determinada por espectrofotometria de absorção atômica. As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas que relaciona a concentração do soluto na fase sólida  $Q$  (mg/g) em função de concentração do soluto na fase líquida  $C_e$  (mg/L) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson de acordo com as equações mostradas nos itens 2.5.2, 2.5.3. e 2.5.4 respectivamente.

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de adsorção foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu AA-7000. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio em que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração de átomos que estão absorvendo e presentes na amostra (SKOOG, 1992). Os padrões utilizados nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, bem como, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada são mostrados na Tabela 1.



Tabela 1 - Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda	Faixa Linear (mg/L)	Tipo de chama
Cd <sup>2+</sup>	228,8 nm	0,05 - 0,5	Ar/Acetileno (oxidante)

Fonte: Sousa (2007)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DAS BACTÉRIAS

Após semeadura em placa com Agar Nutriente, foi realizada uma análise de coloração de GRAM, o resultado está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultado da coloração de GRAM da bactéria 6B

CEPA	FORMATO CELULAR	GRAM
6B	Bacilo	Positivo

Fonte: Elaborado pelo autor

As identificações bioquímicas foram realizadas através dos testes API 20E e API CHB50 (Biomérieux, France). Como controle do teste, foi utilizado uma cepa de *Bacillus cereus* ATCC 14579. O resultado do teste se encontra na Tabela 3.

A partir dos testes API 20E e API CHB50 os resultados foram interpretados utilizando o programa de identificação apiwebTM (V. 4.1) (2017), obtendo a seguinte identificação:

Tabela 3 - Resultado da identificação bioquímica através dos testes API 20E e API CHB50

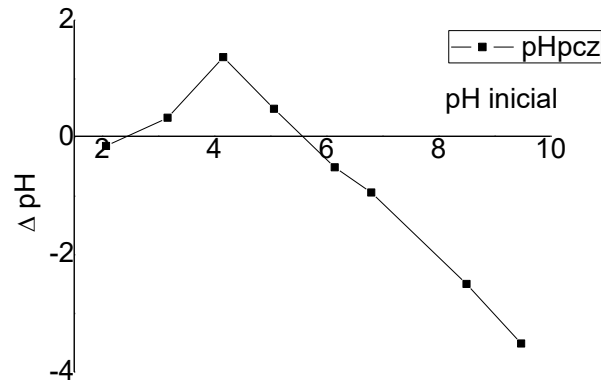
CEPA	IDENTIFICAÇÃO	% ID
6B	<i>Bacillus mycoïdes</i>	97.9%

Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.2 POTENCIAL DE CARGA ZERO

A importância em determinar o potencial de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) está em identificar o valor de pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Considera que em solução com pH abaixo de  $pH_{PCZ}$ , o adsorvente apresenta carga superficial positiva e em pH acima do  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial será negativa (RECH, 2014).

Na Figura 5 pode-se visualizar os resultados obtidos em relação ao  $pH_{PCZ}$  do biossorvente, chegando-se a constatar que o valor de  $pH_{PCZ}$  é de 5,6. Assim a adsorção de cátions deve ser favorecida em valores superiores a este pH.

Figura 2 - Potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) para biomassa imobilizada

Fonte: Elaborado pelo autor

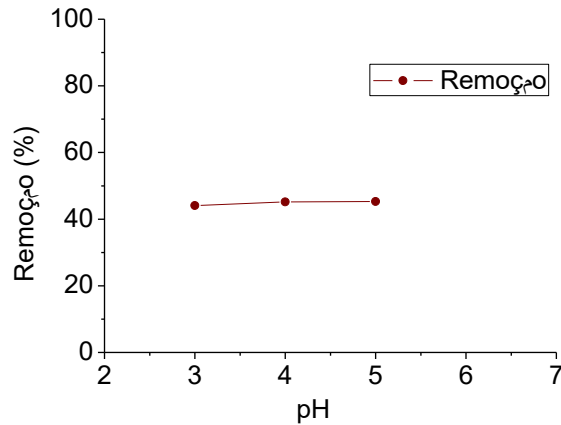
O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o valor em que a superfície do bioissorvente se encontra em equilíbrio entre as cargas positivas e negativas. Conseqüentemente, em condições de pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  vai favorecer a adsorção de ânions e em pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  favorece a adsorção de cátions.

### 5.3 ESTUDOS DO EFEITO DO PH

O pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassas, haja vista que as cargas dos sítios ativos na superfície podem mudar dependendo do valor do pH (SEKHAR, et al., 2003).

Para determinar a influência do pH no processo de bioissorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (3,0 - 5,0), utilizando uma concentração constante de adsorvente (0,5 g/L). A Figura 5 mostra a capacidade de adsorção da biomassa imobilizada em função do pH para os íon  $\text{Cd}^{2+}$ . O resultado obtido mostrou que o processo de adsorção manteve-se constante em função do aumento do valor de pH. Devido a faixa de pH em estudo está a baixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  como mostra a Figura 6.

Figura 3 - Efeito do pH na adsorção do íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$ , concentração de adsorvente 0,4 g/L e temperatura ambiente



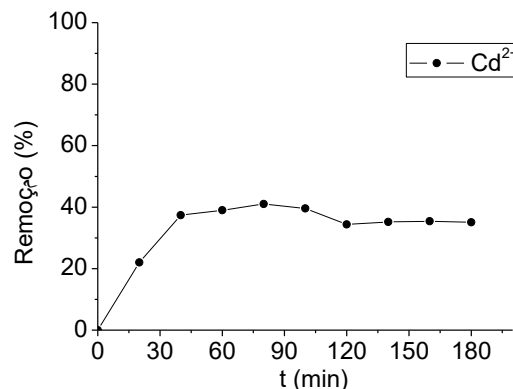
Fonte: Elaborado pelo autor

Em pH baixo, a superfície do adsorvente está fortemente associada com os íons hidrônios ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) que limitam a aproximação dos cátions resultando em forças repulsivas, uma vez que estes íons competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do adsorvente (AKSU, 2001; FIOL et al., 2006; KALYANI et al., 2004). Em valores alto de pH, há a formação de complexos de hidróxidos solúveis, os quais precipitam (MEENA et al., 2005). Conduzindo assim a um erro de interpretação, podendo associar a eficiência da remoção do íon metálico em solução ao processo de adsorção.

#### 5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O ensaio cinético dos íons metálicos foi analisado para determinar o tempo de equilíbrio (Figura 7). Os dados experimentais da cinética de adsorção foram analisados para obtenção do processo de adsorção em função do tempo e o estudo dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem que melhor caracterizam o processo.

Figura 4 - Percentual de remoção do íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$  em solução 50 mg/L, pH 5, massa de adsorvente 0,5 g e temperatura ambiente

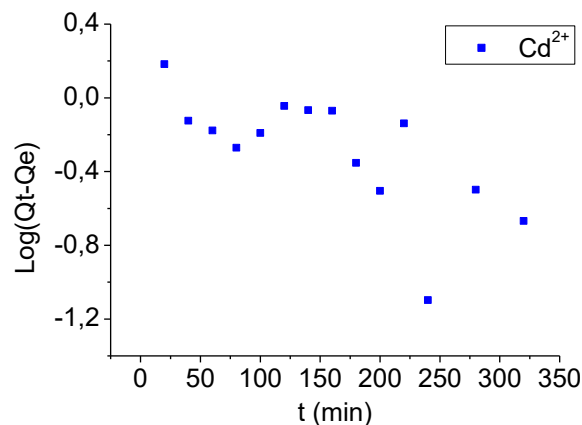


Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos resultados obtidos foi observado que o tempo de equilíbrio de adsorção é bastante rápido, ocorrendo dentro dos primeiros 60 minutos com o percentual de remoção de 40%. Após este período de tempo há um pequeno aumento no percentual de remoção e pequenas variações ao longo do tempo máximo de estudo (180 minutos). A rápida cinética observada tem uma valiosa importância prática, assegurando uma boa eficiência e economia no processo (PINO, 2005).

Pseudo-primeira ordem: Aplicável apenas para os primeiros minutos do processo de adsorção (Figura 8) (AKSU, 2001; SOUSA, 2007). Expressa pela Equação 11.

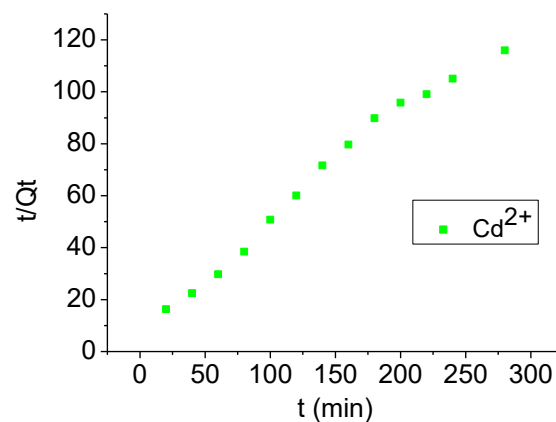
**Figura 5** - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção do íon metálico ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Concentração de 50 mg/L; Massa de adsorvente 0,5 g; pH 5,0; temperatura ambiente ( $\pm 28^\circ\text{C}$ )



Fonte: Elaborado pelo autor

Pseudo-segunda ordem: Modelo que prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo (Figura 9) (Equação 13) (AKSU, 2001; SOUSA, 2007).

**Figura 6** - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção do íon metálico ( $\text{Cd}^{2+}$ ), concentração de 50 mg/L, Massa de adsorvente 0,5 g, pH 5,0, temperatura ambiente ( $\pm 28^\circ\text{C}$ )



Fonte: Elaborado pelo autor

A validação dos modelos foi verificada pelo gráfico linear de  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$  para a equação de pseudo-primeira ordem,  $t / Q_t$  versus  $t$  e para pseudo-segunda ordem (Figuras 8 e 9). As constantes  $K_1$ ,  $K_2$  mostradas na Tabela 4 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das retas obtidas.

A correlação linear de ambos os modelos ( $R$ ), indica que o resultado de pseudo-segunda ordem está melhor correlacionado. Assim, estes resultados indicam que a cinética de adsorção da biomassa imobilizada para uma solução sintética monoelementar  $50 \mu\text{g/mL}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o soluto (MOHAN et al., 2006; VIJAYARAGHAVAN, et al., 2006).

**Tabela 4** - Parâmetros de cinética de adsorção em biomassa imobilizada

Íon	Primeira Ordem			Segunda Ordem		
	$C_0$	$Q_e$	$K_1$	$R$	$K_2$	$R$
$\text{Cd}^{2+}$	50	2,616	0,001	0,10	0,8537	0,98

Fonte: Elaborado pelo autor

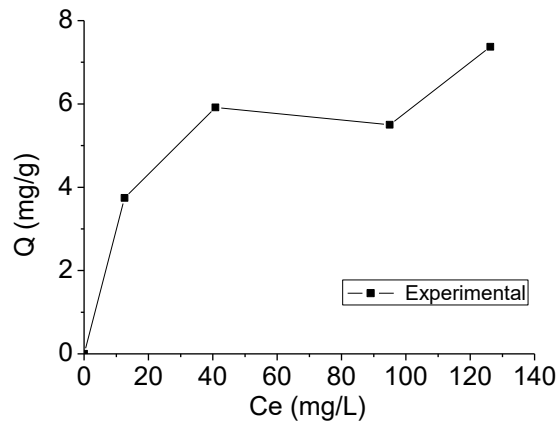
### 5.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é uma das etapas fundamentais para investigação do equilíbrio de adsorção, pois fornece dados físico-químicos fundamentais para a avaliação e aplicabilidade dos modelos matemáticos que melhor descrevem o processo de sorção (SOUSA, 2007; VALE, 2010; COONEY, 1999). Dentre eles podemos citar os modelos de isotermas utilizados Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (PINO, 2005).

O Modelo de Langmuir sorção em superfície homogênea, número limitados de sítios, obedecendo a Equação 2. O Modelo de Freundlich adsorção em superfície heterogênea é baseada na Equação 8, enquanto que o Modelo de Redlich-Peterson aplicado em sistemas homogêneos e heterogêneos, representado pela Equação 10, onde,  $K_r$  e  $a_r$  são as constantes de Redlich-Peterson ( $\text{L/mg}$ ) e ( $\text{L/mg}$ ) e  $\beta$  é o expoente que varia de 0 a 1.

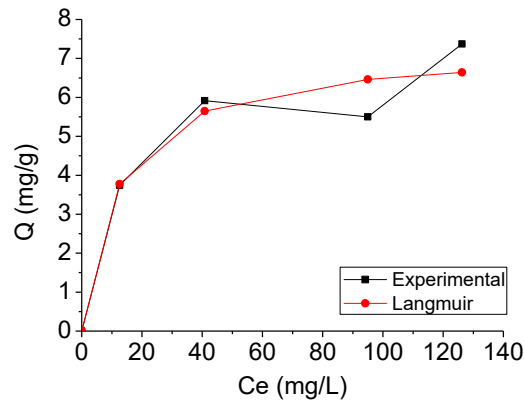
As figuras abaixo (Figuras 10 - 14) mostram as isotermas de adsorção experimentais do metal  $\text{Cd}^{2+}$  frente à biomassa imobilizada bem como a correlação com os diferentes modelos de isoterma estudados. Os parâmetros calculados de todos os modelos são apresentados na Tabela 5.

**Figura 7** - Isoterma experimental de adsorção para o íon metálico de  $Cd^{2+}$  em biomassa imobilizada, pH 5, [biomassa] = 72 g/L, temperatura ambiente ( $\pm 28^\circ C$ )



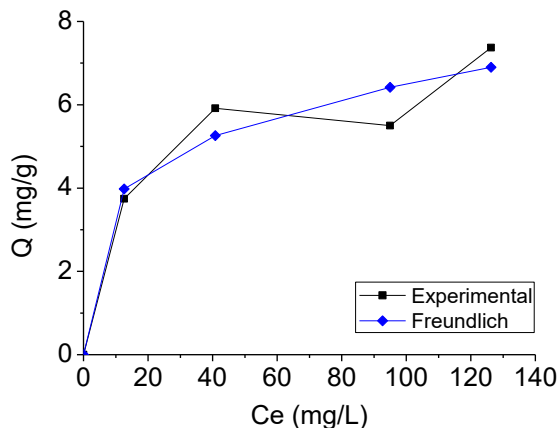
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 8** - Comparação do modelo de Langmuir com a isoterma experimental de adsorção para o íon metálico de  $Cd^{2+}$  em biomassa imobilizada; pH 5, [biomassa] = 72 g/L, temperatura ambiente ( $\pm 28^\circ C$ )



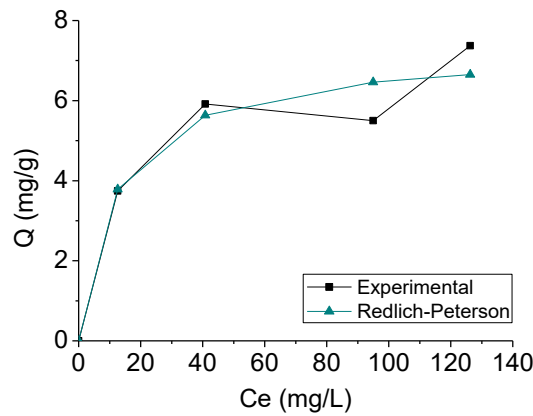
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 9** - Comparação com o modelo de Freundlich com a isoterma experimental de adsorção para o íon metálico de  $Cd^{2+}$  em biomassa imobilizada, pH 5, [biomassa] = 72 g/L, temperatura ambiente ( $\pm 28^\circ C$ ).



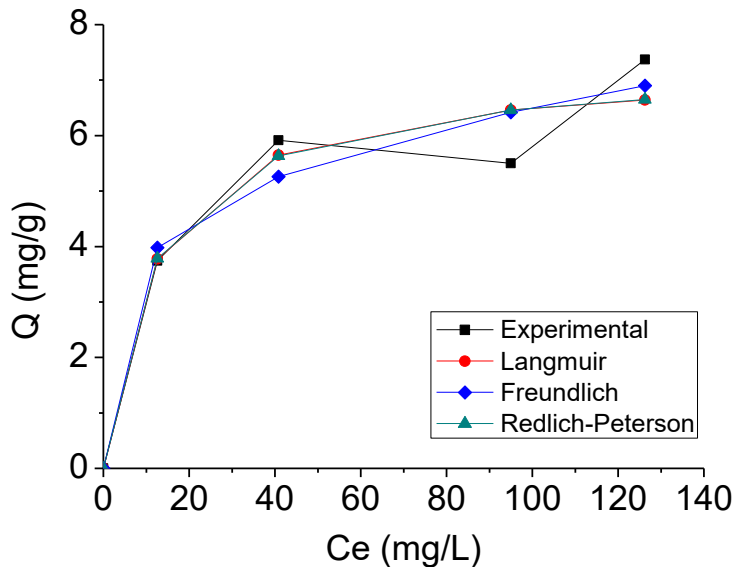
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 10 - Comparação do modelo de Redlich-Peterson com a isoterma experimental de adsorção para o íon metálico de Cd<sup>2+</sup> em biomassa imobilizada, pH 5, [biomassa] = 72 g/L, temperatura ambiente (± 28 °C).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 11 - Comparação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson com a isoterma experimental de adsorção para o íon metálico de Cd<sup>2+</sup> em biomassa imobilizada, pH 5, [biomassa] = 72 g/L, temperatura ambiente (± 28 °C).



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 - Parâmetros de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) e função de erro (ERRSQ) em sistema simples para o íon metálico Cd<sup>2+</sup>

Íon Cd <sup>2+</sup>				
Modelos	Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )	Função de erro (ERRSQ)	Parâmetros	
Langmuir	0,990	1,5306	Q <sub>max</sub>	7,2489
			K <sub>L</sub>	0,0864
Freundlich	0,901	1,5886	1/n	0,2366
			K <sub>F</sub>	2,1867
Redlich-Peterson	0,990	1,5228	A	0,0936
			B	0,99
			K <sub>RT</sub>	0,6462

Fonte: Elaborado pelo autor

Para estimar os parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foi empregado o método de regressão não linear. Estes modelos foram usados para descrever o mecanismo de interação entre o material adsorvente e o adsorvato.

Utilização da função soma do quadrado dos erros (ERRSQ) examinada para os dados experimentais e os parâmetros dos modelos de isotermas foram determinados considerando o menor valor do erro (ERRSQ). Em cada caso, os ajustes das funções matemáticas foram realizados através da ferramenta “solver” do software Microsoft Excel.

De modo geral, os dados experimentais da adsorção do metal  $Cd^{2+}$  em biomassa imobilizada, considerando os menores valores para a função de erro (ERRSQ) e os maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) podem ser melhor correlacionado ao modelo que definem as isotermas Redlich-Peterson e Langmuir.

Percebe-se que as isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson melhor representam os dados experimentais, pois ajustam-se bem à curva experimental.

O modelo de equilíbrio de adsorção pode ser expressa em termos de um parâmetro denominado fator de separação, que prediz a natureza favorável do sistema de equilíbrio, definido conforme a Equação 7. O parâmetro RL pode ser usado para prever a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato de acordo com os critérios mostrados na Tabela 1.

Segundo, Ngah et al. (2002) valores de RL entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. O valor de RL obtido para o íon metálico estudado, encontra-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção do metal cádmio ( $Cd^{2+}$ ) na biomassa imobilizada é favorável (Tabela 6). Pode-se verificar também que a adsorção do metal se torna mais favorável à medida que sua concentração aumenta.

**Tabela 6** - Faixa de valor do fator de separação (RL) calculado para o íon metálico  $Cd^{2+}$  em estudo para uma concentração entre 50 e 200 mg/L

Íon metálico	Faixa de RL
$Cd^{2+}$	0,1879 – 0,0547

Fonte: Elaborado pelo autor

## 6 CONCLUSÃO

- O Ponto de carga zero da biomassa da bactéria 6B imobilizada em alginato está a partir do pH 5,6.
- Os Parâmetros ótimos para biossorção para  $Cd^{2+}$  pela biomassa imobilizada em alginato são: pH igual 5, variação da concentração de adsorvato não interfere na capacidade de biossorção da bactéria imobilizada, e o tempo de equilíbrio foi atingido após 60 min (1h) de ensaio.



- A cinética do processo de biossorção se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção deste íon metálico se dá por forças de natureza física.
- Os valores de capacidade de  $Q_{máx}$ , da biomassa imobilizada obtida pelo modelo de Langmuir 7,25 mg/g de  $Cd^{2+}$ .
- Os modelos de isotermas para biossorção de  $Cd^{2+}$  se ajustaram aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson para todas as concentrações.
- A bactéria GRAM positiva LUB 6B imobilizada em alginato apresenta um potencial moderado para a remoção de  $Cd^{2+}$ .

### REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, [S. l.] v. 21, p. 285–294, 2001.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2007.
- ApiwebTM 2017. disponível em : <<https://apiweb.biomerieux.com/jsp/ident/index.jsp>>. acesso em: 15 jan. 2017.
- 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. **Engenharia Sanitária Ambiental**, [S. l.], v.11, n.2, p.189-190, 2006.
- BENVINDO, A. L.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**, 3. ed. revisada e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 639-652.
- CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. **Caderno de referencia ambiental**. [S. l.], v.6, p.122, 2001.
- COLLA, L. M.; HEMKEMEIER, M.; GIL, A.S.L. Biossorção de cádmio e produção de biossurfactantes por fungos filamentosos em fermentação submersa. **Revista CIATEC**. [S. l.], v. 4, p. 1 – 10, 2012.
- CONAMA. **Resolução 357/2005** n° **128/2006**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=legislacao.index&tipo=0>>. Acesso em: 14 jun. 2017.
- CONAMA. **Resolução N° 430/2011** disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 ago. 2017.
- COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Boca Raton, Florida: Editora CRC Press, 1999.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**. [S. l.], v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

FIB. Os alginatos e suas múltiplas aplicações. **Food ingredientes Brasil**. [S. l.], n.26, p.34-38, 2013.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification technology**. [S. l.], v. 50, p. 132-140, 2006.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**. [S. l.], v. 23, n.4, p.504-511. 2000.

GOYAL, N.; JAIN, S. C.; BANERJEE, U. C. Comparative Studies on the Microbial Adsorption of Heavy Metals. **Advances in Environmental Research**. [S. l.], v.7, p.311-319. 2003.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

IKEDA, M.; ZHANG, Z.W.; MOON, C.S.; SHIMBO, S. WATANABLE, N.H.; MATSUDA, N.I. Possible effects of environmental cádmium exposure on cádmium function in the Japanese general. **Population. International Archives of Occupational and Environmetal Health**, Berlin, v.73, n.1, p.15-25, 2000

JIMENEZ, R.S.; BOSCO; S.M.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**. [S. l.], v.27, n.5, p.734-738, 2004.

KALYANI, S.; RAO, P. S.; KRISHNAIAH, A. Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marie macroalgae as the sorbing biomass. **Chemosphere**, [S. l.], v. 57, p.1225- 1229, 2004.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Left**. [S. l.], v.10, n. 2, p.137 -142, 1988.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4.ed., São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1996.

LEPREVOST, A. **Minerais para a indústria**. Rio de janeiro: Livros técnicos e científicos, 1978.

MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. **Principios de química**. 6. ed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1985.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton, Florida: Editora CRC Press, 1996.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal íons from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of hazardous materials** [S. l.], v. 122, p. 161-170, 2005.

MELO, G. J. Poluição química das águas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, 2003, Belém – PA, **Anais...** Belém – PA: CBG, 2003.

LMOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of hazardous materials**. [S. l.], v. 135, p.280-295, 2006.

MOURA, C. P. **Estudo de remoção do benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno desenvolvido em água por adsorção em organosílica periódica mesoporosa (PMO)**. 2012. 123f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MOREIRA, S.A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando o bagaço do pedúnculo do caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 151f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MURALEEDHARAN, T.R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**. [S. l.], v. 61, n. 6, p. 379-385, 1991.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspecto teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 256.

NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**. [S. l.], v. 50, p. 81-190, 2002.

OECO. **O que é o CONAMA**. Disponível em: <<http://www.oeco.org.br/dicionario-ambiental/27961-o-que-e-o-conama/>>. Acesso em: 05 maio 2017.

PALLU, A.P.S. **Biossorção de Cádmio por linhagens *Aspergillus sp.*** 2006. 70f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PIETROBELLI, J. M. T. A.; MÓDENES, A. N.; KLEN, M. R. S. F.; QUIÑONES, F. R. E. Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living *Egeria densa* biomass. **Water Air Soil Pollution**. [S.l.], v. 202, p. 385 – 392, 2009.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PINO, G.H; TOREM, M.L. Aspectos Fundamentais da biossorção de metais não ferrosos - estudo de caso. **Tecnol. Metal. Master. Miner.** [S.l.], v. 8, n.1, p.57 - 63, 2001.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon - A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.], v. 153, p. 799-809, 2008.

RECH, A.L. **Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como adsorvente alternativo**. 2014. 129f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

SCHIEWER, S; VOLESKY, B. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. **Environmental science & technology**. [S.l.], v.29, n.12, p.3049-3058, 1995.

SEKHAR, K.C.; KAMALA, C.T.; CHARY, N.S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to envirometal control. **Internacional Journal of mineral processing**. [S.l.], v.68, n.1-4,p.37-45, 2003.

SEMACE. **Superintendência Estadual do Meio ambiente- Ceará- SEMACE - Portaria nº154 de 22 de julho 2002**

SILVA, J.L.B.C.; PEQUENO, O.T.B.L.; ROCHA, L.K. S.; ARAÚJO, E.C.O.; MARCIEL, T.A.R.; BARROS, A.J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista saúde e ciência**. [S.l.], v.3, n.3, p.137-149, 2014.

SKOOG D. A., HOLLER F. J., NIEMAN T. A. **Principios de análisis instrumental**, 5.ed., Madrid, España: Editora Concepción Fernández, 1992.

SOUSA, F.W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando o pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 125f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

VALE, M.S. **Remoção de cromo e zinco por *Aspergillus niger***. 2010. 138f. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption a review. **Hydrometallurgy**. [S.l.], v 44, p. 301, 1997.

VELLOSO, F.T. **Desenvolvimento e caracterização de microcápsula de alginato/quitosana contendo ácido retinóico e óleo de babaçu**. 2008. 107f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, [S. l.], v. 97, p. 1411- 1419, 2006.

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

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

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R.C.; ROBERTS, S. M. **Principles of toxicology: enviromental and industrial application**, 2.ed., New York: Editora John Wiley & Sons, 2000.

Wikipédia. **Estrutura química do alginato** (2017). Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Alginato\\_de\\_s%C3%B3dio](https://pt.wikipedia.org/wiki/Alginato_de_s%C3%B3dio)>. acesso em: 9 ago 2017.

ZHAI, Y.; WEI, X.; ZENG, G.; ZHANG, D.; CHU, K. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in aqueous solutions. **Separation and purification technology**. [S. l.], v. 38, p. 191-196, 2004.

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