UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARI QUÍMICA

ESTUDO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO ÍON Cd²⁺ PELA LEVEDURA Saccharomyces cerevisiae

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

CAMPINA GRANDE – PB 2007



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

ESTUDO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO ÍON Cd²⁺ PELA LEVEDURA

Saccharomyces cerevisiae

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

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

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

ESTUDO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO ÍON Cd²⁺ PELA LEVEDURA

Saccharomyces cerevisiae

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

ESTUDO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO ÍON Cd²⁺ PELA LEVEDURA

Saccharomyces cerevisiae

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

a directory in the later of the second

E van als unite Schra Arministe III. van gale Borging Coll. pola Ervedenis Arministe III. angene Eubliche Chiefen Stillen Category Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Operações e Processos

Orientadores: Prof^a Dr^a Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (UAEQ/UFCG)

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

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

State are an arrest from the second



(i) INTERPEDITIES (INTERPEDITIES (INTERPEDITIES))

C235e	
2007	Canuto, Morgana Fabíola Cunha Silva. Estudo da cinética de biossorção do íon Cd ²⁺ pela levedura
	Saccharomyces cerevisiae / Morgana Fabíola Cunha Silva Canuto
	Campina Grande, 2007.
	70f.: il.
	Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade
	Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
	Referências.
	Orientadores: Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina e Libia de
	Souza Conrado Oliveira.
	1. Adsorção-Biossorção. 2. Cádmio. 3. Saccharomyce cerevisiae.
	I. Título.
	reap of more Part of Addine Leonar Samuela - Compared and
	CDU 66.081.312
	C235e 2007

ESTUDO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO ÍON Cd²⁺ PELA LEVEDURA

Saccharomyces cerevisiae

MORGANA FABÍOLA CUNHA SILVA CANUTO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 31 / 05 / 07

BANCA EXAMINADORA Prof^a Dr^a Odelsia Leonor Sanchez de Alsina - UFCG (Orientadora) Profª Drª Líbia de Sousa Conrado Oliveira - UFCG (Orientadora) Prof^o. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva - UFCG (Examinador externo) B Prustom Miano Prof^a Dr^a Eliane Bezerra Cavalcanti - UNIT (Examinadora externa) CI Prof^a Dr^a Elba Gomes dos Santos - UNIFACS (Examinadora externa)

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Kleber e aos meus filhos Kelly Marcelle e Kleberson Matheus, por serem tão importantes em minha vida.

Amo Vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve presente em minha vida, iluminando o meu caminho, dandome forças para superar os momentos difíceis.

À minha família, especialmente minha mãe Adelma e meus irmãos Marcela e Danilo pelo incentivo e apoio demonstrado.

Ao meu esposo Kleber pelo companheirismo, amor e pela paciência demonstrada.

Aos meus filhos Kelly e Matheus e ao meu sobrinho Gustavo pela serenidade que vocês transmitem.

Às professoras Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e Líbia de Sousa Conrado Oliveira pela orientação, compreensão e ensinamentos prestados para a realização desse trabalho.

Aos professores Flávio Luiz Honorato da Silva, Eliane Bezerra Cavalcanti e Elba Gomes dos Santos pela atenção e leitura precisa desse trabalho.

A Joelma que em tão pouco tempo de convivência mostrou-se amiga e pela ajuda prestada durante as análises.

Aos professores Eudésio e Eliane pela disponibilização do equipamento necessário para realização das análises.

A professora Normanda Lino pela ajuda e disponibilização do equipamento necessário para realização das análises granulométricas.

A Mariana pela ajuda prestada na realização dos experimentos.

A Maricé pela dedicação ao trabalho e sempre disponível em ajudar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química pela ajuda prestada.

RESUMO

O aumento das atividades industriais intensificou os problemas com poluição ambiental por metais pesados e principalmente por cádmio, por ser dentre os metais pesados, muito utilizados em vários processos industriais e por ser extremamente tóxico em baixas concentrações, além de causar sérios problemas de saúde. A biossorção, vem se colocando como uma alternativa potencialmente atrativa para uma grande variedade de efluentes industriais. Este processo vem adquirindo suma importância por utilizar biossorventes de baixo custo operacional, além de que os mesmos podem apresentar alta seletividade e taxa de remoção. Dentre os biossorventes utilizados para retenção dos metais pesados em efluentes industriais destacam-se os fungos, a exemplo da Saccharomyces cerevisiae que pode ser utilizado neste processo por possuir grande capacidade de retirar metais pesados dos efluentes industriais. Uma outra vantagem é que se trata de um resíduo facilmente obtido em grandes quantidades como subproduto de processos industriais, tendo em vista que o Brasil é o maior produtor mundial de álcool etílico via processo fermentativo, utilizando-se deste microrganismo como agente da fermentação. Experimentos da cinética de biossorção do ion cádmio utilizando a Saccharomyces cerevisiae foram realizados, sendo os mesmos conduzidos em tanques agitados. Os modelos empíricos cinéticos utilizados foram o modelo empírico de dois parâmetros e o pseudo-segunda ordem, os mesmos apresentaram boa reprodutibilidade para o parâmetro qe (capacidade adsortiva), como também se obteve bom ajuste nas curvas cinéticas, exceto quando se trabalhou com concentração elevada e na maior temperatura. A técnica de planejamento experimental foi utilizada para avaliar os efeitos das variáveis concentração inicial do íon metálico e temperatura sobre os parâmetros cinéticos. A concentração inicial do íon metálico estudado foi a variável que apresentou influência significativa quando comparado com o efeito da temperatura nas condições estudadas. Os melhores resultados de capacidade de adsorção foram obtidos com o aumento da concentração do metal.

Palavras Chaves: biossorção, cádmio, Saccharomyces cerevisiae

ABSTRACT

The increase in the industrial activities has intensified the problems of environmental pollution by heavy metals and mainly due to cadmium. Cadmium metal is the one which is mostly used in various industrial processes and is extremely toxic in low concentrations, besides causing serious health problems. The biosorption process is becoming a potentially attractive alternative for a great variety of industrial effluents. This process is important as it utilizes biosorbents of low operational cost, higher selectivity and high metal removal rates. Amongst the biosorbents used for heavy metal retention from industrial effluents, the fungi are distinguished. For example, the Saccharomyces cerevisiae can be used for such purpose as it has higher capacity of metal removal from industrial effluents. Another advantage is that, it is a residue which is easily obtained in big amounts as by-product of industrial processes. Brazil is world-wide big producer of ethanol and utilizes this microorganism as fermentation agent. Kinetic experiments for cadmium ion biosorption using Saccharomyces cerevisiae in agitated recipient were carried out. The empirical kinetic models used were the empiric model of two parameters and the pseudo-secondorder. These models presented a good reproduction for the parameter qe (adsorption capacity), as well as showed a good fit for experimental kinetic curves, except when high concentration and temperature were used. To evaluate the effect of initial concentration of the metal ion and temperature variables on the kinetic parameters the experimental design methodology was used. The initial metal ion concentration was the variable that had significant influence when compared with the effect of the temperature, in the conditions studied. The best adsorption capacity results were obtained when the metal ion concentration was increased.

Keywords: biosorption, cadmium, Saccharomyces cerevisiae

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1. Objetivo Geral	3
1.1.2. Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO II	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Metais pesados	4
2.1.1. Cádmio	6
2.2. Adsorção	7
2.3. Cinética de adsorção	10
2.3.1 Modelo para resistência difusional no microporo	11
2.3.2. Modelo pseudo-primeira ordem	13
2.3.3. Modelo pseudo-segunda ordem	14
2.3.4. Modelo empírico de dois parâmetros	15
2.4. Equilíbrio de adsorção	15
2.5. Biossorção	16
2.6. Biossorventes	18
2.6.1. Saccharomyces cerevisiae como biossorvente de íons metálicos	21
2.6.2. Pesquisas realizadas com biomassas	23
2.7. Aplicação do planejamento experimental na adsorção com biomassa	24
2.7.1. Planejamento fatorial e análise de superficie de resposta	26
CAPÍTULO III	27
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
3.1. Biomassa	27
3.2. Estudo cinético	28
3.3. Determinação do teor de cádmio	29
3.4. Determinação da granulometria da levedura Saccharomyces cerevisiae	30
3.5. Planejamento experimental	30
CAPÍTULO IV	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Introdução	32
4.2. Obtenção das curvas cinéticas	32
4.3. Modelagem cinética	34
4.4. Efeito da concentração inicial do metal na solução e temperatura do	
processo de adsorção	40

1

I.

4.5. Comparativo entre o estudo de biossorção da Saccharomyces cerev.	<i>isiae</i> em
tanque agitado e estático	43
4.5.1 Estudo da granulometria da levedura	45
4.5.2. Estudo cinético da biossorção realizado em tanque agitado e es	tático 46
4.5.3. Estudo cinético de biossorção estático	47
CAPÍTULO V	49
5. CONCLUSÕES	49
CAPÍTULO VI	50
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
CAPÍTULO VII	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
ANEXO A – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA LEVEDURA	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação dos aspectos cinéticos do processo de adsorção.	10
Figura 2.	Estrutura celular da levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Processo de duplicação por brotamento).	22
Figura 3.	Levedura Saccharomyces cerevisiae nas formas ativa (a) e inativa (b).	27
Figura 4.	Esquema dos tubos para a obtenção dos dados da cinética de biossorção.	28
Figura 5.	Polarógrafo modelo POL 150.	30
Figura 6.	Cinética de biossorção do ion cádmio pela Saccharomyces cerevisiae	
	(a) $T = 30 \circ C e C = 30 \text{ ppm}$, (b) $T = 50 \circ C e C = 30 \text{ ppm}$ has seguintes	22
	condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.	33
Figura 7.	Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae	
	(a) $T = 30 \degree C \ e \ C = 175 \ ppm$ (b) $T = 50 \degree C \ e \ C = 175 \ ppm$ nas seguintes	
	condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.	33
Figura 8.	Cinética de biossorção do ion cádmio pela Saccharomyces cerevisiae	
	para três repetições no ponto central (T = 40 °C e C = 102 ppm) nas	
	seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70	
	rpm.	34
Figura 9.	Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces	
	cerevisiae (a) T= 30 °C e C = 30 ppm, (b) T = 50 °C e C = 30 ppm nas	
	seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70	
	rpm.	35

1

1

Figura 10. Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomycescerevisiae para T = 30 °C e C = 175 ppm nas seguintes condições: massada levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.36

- Figura 11. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para três repetições no ponto central (T = 40 °C e C = 102 ppm) nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.
- Figura 12. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio através da Saccharomyces cerevisiae pelo modelo pseudo-segunda ordem. (a) T = 30 °C e C = 175 ppm, (b) T = 50 °C e C = 175 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.
- Figura 13. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio através da Saccharomyces cerevisiae pelo modelo pseudo-segunda ordem. (a) T = 30 °C e C = 30 ppm, (b) T = 50 °C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.
- Figura 14. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio através da Saccharomyces cerevisiae pelo modelo pseudo-segunda ordem. (a), (b) e (c) T = 40 °C e C = 102 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.
- Figura 15. Efeito da concentração e da temperatura sobre a quantidade adsorvida do ion cádmio. 43
- Figura 16. Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para T = 30 °C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.
 44
- Figura 17. Cinética de biossorção após 5 horas de agitação do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para T= 30 °C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.
 47

36

38

-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Limites máximos permissíveis de alguns ions metálicos em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente	
	(CONAMA).	5
Tabela 2.	Ocorrência de alguns íons metálicos pesados provenientes de efluentes industriais.	6
Tabela 3.	Propriedades atômicas do íon cádmio.	7
Tabela 4.	Comparação entre adsorção física e química.	9
Tabela 5.	Capacidade de remoção do íon cádmio por diferentes biomassas.	21
Tabela 6.	Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2 ² para o íon cádmio.	31
Tabela 7.	Matriz do planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central para o íon cádmio.	31
Tabela 8.	Valores dos parâmetros da cinética de adsorção obtidos pelo modelo empírico de dois parâmetros.	37
Tabela 9.	Valores dos parâmetros da cinética de adsorção obtidos pelo modelo pseudo segunda-ordem.	40
Tabela 10	Matriz do planejamento experimental com os valores da quantidade adsorvida no equilíbrio para o modelo pseudo segunda-ordem.	41
Tabela 11	 Análise da variância para o ajuste do modelo de 1ª ordem para a quantidade adsorvida do íon cádmio. 	42

:

- Tabela 12. Distribuição granulométrica da levedura Saccharomyces cerevisiae ao
 45
- **Tabela 13.** Valores da capacidade de biossorção do íon Cd2+ pela Saccharomycescerevisiae para o estudo cinético nas condições dinâmico e estático.46

LISTA DE SÍMBOLOS

	o	-1
a	Quantidade adsorvida	(mgg')
۹.	Yuunnuur uubor riuu,	(mg.g.).

- q_e Capacidade adsortiva do adsobato no adsorvente no equilíbrio, (mg.g⁻¹).
- V Volume da solução, (mL).
- mt Massa de adsorbato no adsorvente após o tempo t, (g).
- m_{∞} Massa de adsorbato no adsorvente no equilíbrio, (g).
- D Coeficiente de difusão, $(m^2.s^{-1})$.
- a Raio da esfera, (m).
- α Razão entre os volumes da solução e esfera, (adimensional).
- k_1 Constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem, (min⁻¹).
- k_2 Constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem, $(g.mg^{-1}min^{-1})$.
- q_t Quantidade adsorvida no tempo t, (mg.g⁻¹).
- q_e/k Taxa inicial de adsorção, (mg.g⁻¹min⁻¹).

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos pesados nas águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos. Algumas das atividades industriais que produzem efluentes com metais pesados dissolvidos por conseqüência de seus processos são as indústrias de mineração, petróleo, baterias, galvanoplastia, metalurgia e os curtumes. Os metais pesados dissolvidos não podem ser destruídos e são altamente tóxicos mesmo em concentrações baixas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.

Os efluentes gerados nas atividades industriais têm contribuído para o aumento do nível de metais pesados em águas naturais que podem ser incorporados nos ecossistemas aquáticos através do processo de bioacumulação.

A biotecnologia tem surgido como alternativa viável na busca de métodos e materiais adsorventes com menor impacto ambiental e de menor custo, com resultados satisfatórios. Apesar do termo biomassa ter surgido para caracterizar fontes orgânicas usadas para produzir energia a partir da energia capturada do sol pelas plantas, através da fotossíntese, transformando essa energia em energia química, a qual pode ser convertida em eletricidade, combustível ou calor, hoje as biomassas têm sido estudadas para outros fins que não apenas como combustíveis. O processo de adsorção usando biomassas como sorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes (Silva *et al.*, 2006).

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

Em geral, o tratamento de efluentes contaminados com metais envolve processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, cristalização e adsorção com carvão ativado, contudo, estes processos são caros. A busca por soluções mais baratas e

definitivas levou ao desenvolvimento de tecnologias baseadas na utilização de microrganismos, como os agentes de remoção dos metais (Gomes *et al.*, 1998, Valdman & Leite, 2000).

Os fungos (bolores e leveduras) são capazes de retirar íons metálicos pesados do meio aquático contaminado, através de mecanismos de adsorção (processo passivo), ou pela atividade metabólica (processo ativo). Desta forma, a biomassa de microrganismos apresenta boa capacidade de acumular metal, principalmente, pelo processo de adsorção. A célula da Saccharomyces cerevisiae, e do Aspergillus niger com as suas complexas paredes celulares, representam sítios adicionais para aumentar a capacidade de adsorção (acumulação) de substâncias tóxicas (Blumer, 2002).

A biossorção é a capacidade que a célula do microrganismo apresenta em adsorver passivamente o íon metal, sendo sua capacidade influenciada pelos parâmetros físico-químicos como tipo do íon metálico, seletividade da célula microbiana, pH do meio e temperatura (Volesky & Holan, 1995).

Os estudos dos fundamentos da adsorção dividem-se em duas categorias, que são o estudo do equilíbrio, que revela o rendimento ou a capacidade máxima de adsorção de metais sobre a superficie da célula, e o estudo da cinética ou dinâmica do processo que informa o tempo que se leva para adsorver uma determinada quantidade de moléculas na célula. Por intermédio destes estudos básicos, pelas coletas dos dados experimentais, podem-se determinar parâmetros inerentes ao processo, utilizando-se de modelos matemáticos que descrevem o equilíbrio e a cinética de adsorção. As determinações dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio são de vital importância na ampliação de escala do processo (Conrado, 2003).

Dentre vários processos utilizados na remoção do íon cádmio de efluentes industriais, um dos mais promissores é a biossorção que envolve a utilização de microrganismos na remoção e recuperação de íons metálicos de efluentes. *Saccharomyces cerevisiae* é um dos microrganismos que apresenta grande capacidade de biossorção de metais pesados, além de ser um resíduo facilmente obtido em grandes quantidades como subproduto de processos industriais, a exemplo da produção de álcool etílico e cervejas.

Desta forma, pesquisas envolvendo o mecanismo de biossorção têm sido realizadas no Laboratório de Transferência de Massa em Meios Porosos e sistemas particulados da Universidade Federal de Campina Grande, a exemplo de Ferreira (2006), que estudou a remoção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ através da biomassa microbiana

Saccharomyces cerevisiae, sendo este estudo realizado em condições estáticas, em que a autora verificou à influência da concentração dos íons metálicos, quantidade de biomassa, temperatura, pH e estado da biomassa. Algumas biomassas não microbianas foram estudadas por Santos (2005), como sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para verificar o desempenho dessas biomassas no tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção do petróleo, enquanto Silva *et al.* (2006), realizaram o estudo de adsorção de hidrocarbonetos em mesocarpo do coco. Para complementar os estudos realizados por Ferreira (2006), foi realizado neste trabalho um estudo da biossorção em batelada com agitação, verificando à influência da concentração do íon metálico e temperatura neste processo.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Estudar a cinética da remoção do íon metálico pesado cádmio (Cd^{2+}) em efluentes líquidos sintéticos através do processo de biossorção, utilizando o fungo *Saccharomyces cerevisiae* como biomassa.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Estudo cinético em batelada com agitação da biossorção do íon metálico pesado cádmio (Cd²⁺) utilizando a levedura Saccharomyces cerevisiae;
- Verificação dos efeitos de concentração inicial do íon metálico e temperatura sobre a cinética de biossorção;
- Propor um modelo matemático que simule o processo em estudo (cinética em batelada).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados

Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a 5 g.cm⁻³ ou quando seu número atômico for maior que 20. A presença de metais pesados na crosta terrestre é menor que 0,1% (Pino, 2005).

Alguns metais em concentrações baixas são essenciais para o metabolismo do homem, animais, plantas e também de microrganismos, porém, se absorvidos em concentrações maiores, podem ter efeitos deletérios sobre os mesmos, ocorrendo inclusive a bioacumulação dos metais no organismo, representando perigo potencial (Parey,1999).

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta.

A presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e pode ser controlada, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais pesados. Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos (Salgado, 1996).

Embora os metais sejam considerados poluentes, é importante reconhecer que eles são elementos naturais. Portanto, a geração de efluentes por certas atividades industriais, tem contribuído de forma significativa para o aumento da poluição aquática por metais, tornando-se um sério problema ambiental que vem se intensificando nos últimos anos (Walker *et al.*, 1996).

Os metais pesados têm uma alta toxicidade e sua ação direta sobre os seres vivos acontece através 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.



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

A Tabela 1 apresenta os limites máximos permissíveis de alguns metais pesados em efluentes industriais, segundo a Resolução Nº 357 (17 de março de 2005) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Grandes proporções de metais pesados têm sido liberadas no ambiente, juntamente com resíduos industriais e efluentes contaminados pelas atividades industriais e esses metais pesados quando 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). A Tabela 2 apresenta as fontes principais de alguns metais pesados provenientes de atividades decorrentes de processos industriais.

Metal	Valor Máximo Permissível (ppm)
Cromo (Cr)	0,50
Cádmio (Cd)	0,20
Chumbo (Pb)	0,50
Níquel (Ni)	2,00
Cobre (Cu)	1,00
Mercúrio (Hg)	0,01
Zinco (Zn)	5,00

 Tabela 1. Limites máximos permissíveis de alguns íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

Fonte: CONAMA Resolução 357 (17 de março de 2005)

Metal	Fontes Principais	
Chumbo	- indústria de baterias automotivas, chapas de metal semi-acabado, canos de metal, aditivos em gasolina, munição.	
Cádmio	 fundição e refinação de metais como zinco, chumbo e cobre. processos de galvanoplastia, solda, acumuladores, estabilizadores de PVC, reatores nucleares. 	
Mercúrio	 mineração e o uso de derivados na indústria e na agricultura. células de eletrólise do sal para produção de cloro. 	
Cromo	- curtição de couros, galvanoplastia.	
Zinco	- metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo.	

 Tabela 2. Ocorrência de alguns íons metálicos pesados provenientes de efluentes industriais

Fonte: www.soaresoliveira.br/projetomeioambiente

2.1.1. Cádmio

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

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

No meio ambiente parte do cádmio encontrado é liberado de forma natural nos rios pela decomposição das rochas e no ar através de incêndios florestais ou atividades vulcânicas. O restante, proveniente da atividade humana, corresponde a cerca de 25.000 toneladas por ano.

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

Os teores máximos permitidos para o cádmio presente em diferentes tipos de águas foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA resolução 357 (17 de março de 2005), onde para águas classificadas como água doce, utilizadas para abastecimento doméstico, irrigação de hortaliças, de pastagens e agricultura respectivamente, sejam respeitados os valores entre 0,001 a 0,01 mg Cd.L⁻¹. Na Tabela 3 encontram-se as propriedades atômicas do íon cádmio.

Propriedades atômicas	Valores mencionados
Massa atômica	112,411 u
Raio médio	155 pm
Raio atômico calculado	161 pm
Raio de Van der Waals	158 pm
Raio covalente	148 pm
Configuração eletrônica	$4 d^{10} s^2$
Estado de oxidação	2
Estrutura Cristalina	hexagonal

Tabela 3. Propriedades atômicas do íon cádmio

Fonte: www.wikipédia.com.pt

2.2. Adsorção

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

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de materiais adsorventes (zeólita sintética) conduziram ao desenvolvimento da adsorção como processo de separação (Ruthven, 1988). O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (Ruthven, 1996).

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

Os campos de algumas operações unitárias superpõem-se com o da adsorção. Outras vezes a adsorção complementa operações de separação mais comuns. A filtração de colóides, por exemplo, não pode ser realizada pelos meios tradicionais, mas com um leito de carvão ativo, ou com o carvão disperso na solução, o resultado desejado poderá ser obtido. A destilação de líquidos com pontos de ebulição muito próximos é difícil e dispendiosa, necessitando de uma coluna de destilação grande, sendo a adsorção uma operação muito mais favorável (Gomide, 1988).

A adsorção é um importante processo de purificação nas áreas petrolífera, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. Uma opção válida para a remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos, bem como para a recuperação de componentes de alto valor agregado, diluídos em correntes industriais (Scheer *et al.*, 2000).

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas estão sendo adsorvida, a adsorção pode ser caracterizada por física ou química. Pode-se identificar se uma adsorção é física ou química por valores como os do calor de adsorção, intervalo de temperatura da adsorção, velocidade com que adsorve (embora não seja um método muito preciso) entre outros fatores (Ciola, 1981).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do adsorbato do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. Na adsorção química há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de

elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Na Tabela 4 encontram-se as diferenças existentes entre a adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção química
Forças de Van der Waals.	Ligações químicas.
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol.	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol.
A espécie adsorvida conserva sua natureza.	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente.
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.
Especificidade baixa.	Especificidade elevada.
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.
Energia de ativação baixa.	Energia de ativação pode ser elevada.
Adsorção possível em multicamadas.	Adsorção no máximo em monocamadas.

Tabela 4. Comparação entre adsorção física e química

ţ

Fonte: Ruthven (1984)

Segundo Mckay (1996), o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas:

- Transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente.
- 2. Difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção.
- 3. Etapa imensuravelmente rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita.

A etapa 3 não oferece nenhuma resistência ao processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula as etapas determinantes na velocidade de adsorção. Enquanto a transferência de massa no filme ocorre em alguns minutos, a difusão

intrapartícula pode levar algumas horas, constituindo a principal etapa do processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma complexa rede de poros e canais recobrindo inteiramente a partícula (McKay, 1996).

2.3. Cinética de adsorção

Na biossorção, o estudo da cinética é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pela biomassa. Através da cinética de adsorção é possível detalhar as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorvente.

Segundo Ruthven (1984), a cinética de adsorção consiste em acompanhar com o tempo a transferência de massa da fase fluida para o interior do sólido adsorvente. A Figura 1 apresenta os aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção.

A transferência de massa pode ser definida como a soma da resultante de três resistências:

- Resistência difusional no microporo, associada aos cristais individuais.
- Resistência difusional no macroporo, que resulta da passagem através dos poros extracristalinos.
- Resistência do filme fluido externo, formada pelo aparecimento de uma camada limite laminar que circunda a partícula.





Dependendo das condições a que esteja submetido um determinado sistema, a difusão pode ser controlada pela combinação de todas as três resistências, mencionadas anteriormente, ou por apenas uma resistência dominante.

Faz-se necessário conhecer o regime controlador que pode ser determinado através de mudanças nas condições experimentais, como exemplo, o tamanho da partícula para que se possa ter uma interpretação dos dados da taxa de adsorção.

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

2.3.1. Modelo para resistência difusional no microporo

Para modelar a cinética de um sistema em batelada, com volume finito de solução, tendo como etapa controladora à resistência difusional no microporo, pode-se aplicar ao modelo as seguintes hipóteses:

- As formas das partículas elementares do adsorvente se assemelham à das esferas;
- Sistema isotérmico;
- A solução é bem agitada, eliminando a etapa de difusão no filme líquido externo;
- O adsorvente é inicialmente livre de adsorbato;
- A concentração do adsorbato na solução é sempre uniforme e inicialmente C_{iA};
- O fenômeno é regido pela difusão em regime transiente;
- O coeficiente de difusão é independente da concentração.

O transporte pode ser descrito pela equação da 2ª Lei de Fick em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{1}{\mathbf{r}^2} \frac{\partial \mathbf{r}^2}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{r}} \tag{1}$$

Tendo como condições de contorno:

$$\begin{array}{ll} t=0 & q=0 & r\leq a \\ t>0 & q=q_e\left(t\right) & r=a \\ q=q_t\left(< q_e\right) & r\leq a & m=m_t \\ t\to\infty & q=q_e & r\leq a & m=m_\infty \end{array}$$

A relação da quantidade $\frac{m_t}{m_{\infty}}$ é dada pela equação:

$$\frac{m_{t}}{m_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_{n}^{2}\alpha^{2}} \exp\left(-\frac{D\lambda_{n}^{2}t}{a^{2}}\right)$$
(2)

As raízes diferentes de zero (λ_n) são calculadas pela equação:

$$tg\lambda_n = \frac{3\lambda_n}{3 + \alpha \lambda_n^2}$$
(3)

A razão entre os volumes da solução e esfera (α), é expressa pela equação:

$$\frac{m_{\infty}}{VC_{ia}} = \frac{1}{1+\alpha}$$
(4)

Sendo:

V é o volume da solução (mL);

mt é a massa de adsorbato no adsorvente após o tempo t (g);

 m_{∞} é a massa de adsorbato no adsorvente no equilíbrio (g);

 q_e é a concentração mássica de adsorbato no adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

D é o coeficiente de difusão $(m^2.s^{-1})$;

a é o raio da esfera (m).

2.3.2. Modelo pseudo-primeira ordem

Pino et al. (2006), descrevem que o modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema solido -líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela seguinte equação:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{q}_{t}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}_{1} (\mathbf{q}_{e} - \mathbf{q}_{t})$$
⁽⁵⁾

Sendo:

 k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g⁻¹);

 q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹).

Integrando a Equação (5) e aplicando a condição inicial $q_t = 0$ no t = 0, a Equação (5) torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303}t$$
 (6)

A aplicabilidade da Equação (6) é verificada pela linearidade do gráfico log (q_e - q_t) em função do tempo, sugerindo uma possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação (6) com os dados obtidos experimentalmente o termo q_e deve ser conhecido, porém em muitos casos não é, pois o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida no final do experimento é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção q_e , extrapolando os dados experimentais para t tendendo ao infinito ou utilizar o método de tentativa e erro.

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

2.3.3. Modelo pseudo-segunda ordem

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

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

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{k}_{2} (\mathrm{q}_{\mathrm{e}} - \mathrm{q}_{\mathrm{t}})^{2} \tag{7}$$

Sendo:

 k_2 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹min⁻¹); q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g⁻¹);

 q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹).

Integrando a Equação (7) e aplicando a condição inicial $q_t = 0$ no t = 0, a Equação (7) torna-se:

$$\frac{1}{q_{e} - q_{t}} = \frac{1}{q} + k_{2}t \tag{8}$$

A Equação (8) pode ser reorganizada da seguinte forma:

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{1}{q_{e}}t$$
(9)

Pode-se observar que ao comparar as Equações (8) e (9) que a última apresenta uma vantagem, k_2 e q_e podem ser obtidos a partir do intercepto e da inclinação do gráfico de (t/qt) em função de *t*, não necessitando de se conhecer nenhum parâmetro previamente (Ho e Mckay, 1999; Wu *et al*, 2001).

2.3.4. Modelo empírico de dois parâmetros

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

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

Sendo:

 q_e é o valor de concentração de equilíbrio do adsorvato por unidade de massa de adsorvente nas condições utilizadas (mg.g⁻¹);

 q_{e}/k corresponde à taxa inicial de adsorção (mg.g⁻¹min⁻¹).

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

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_e} + \frac{k}{q_e} \frac{1}{t}$$
(11)

2.4. Equilíbrio de adsorção

O equílibrio de adsorção é a relação entre a concentração de soluto na fase sólida adsorvida e a concentração deste remanescente na solução. Esta relação pode ser descrita matematicamente por uma isoterma, que indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

De acordo com Ciola (1981), isotermas de adsorção são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura.

Apesar da identificação da troca iônica como sendo o principal mecanismo de remoção de ions pelos biossorventes, o tratamento geralmente utilizado para representar os dados de equilíbrio é na forma de isotermas de adsorção que tem representado apropriadamente o equilíbrio destes sistemas. Nas isotermas de adsorção a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas originalmente presentes na fase fluida, portanto as espécies químicas que não são adsorvidas pelo biossorvente não

influenciam a concentração dos compostos adsorvidos (Silva *et al.*, 2002). Fatores tais como força iônica e pH do meio podem influenciar e até mesmo modificar a capacidade adsortiva e ou seletividade de um processo de adsorção.

Para avaliar a relação entre as quantidades adsorvida (q_e) e em solução (C_e) , no equilíbrio, diversas isotermas têm sido usadas para a modelagem dos dados de equilíbrio. No caso dos processos de biossorção, as isotermas de Langmuir e de Freundlich destacam-se como as mais amplamente usadas (Volesky, 2003). Tendo em vista que a troca iônica pode ser classificada como um processo de sorção, a distribuição de equilíbrio entre as fases podem também ser descritas pelas isotermas de adsorção (Rupp, 1996).

Um método para se obter isotermas da adsorção consiste em alcançar o equilíbrio de soluções com concentrações diferentes de um soluto com quantidades conhecidas de um adsorvente. As medidas são realizadas a uma temperatura constante e as concentrações do soluto, em equilíbrio com a fase líquida são colocadas em um gráfico versus as concentrações resultantes do soluto na fase adsorvente.

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

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

2.5. Biossorção

Métodos alternativos de remoção de metal e recuperação têm sido desenvolvidos utilizando materiais biológicos. Certos tipos de biomassas microbianas podem reter quantidades relativamente altas de metais por meio de um processo passivo conhecido como biossorção (Manriquez *et al.*, 1997).

De acordo com Silva & Taranto (2000), a biossorção é um processo de purificação em que os materiais tóxicos são removidos das soluções aquosas através da adsorsão por biomassa.

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 nucléicos, 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 & Holan, 1995).

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo é relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos.

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

A biossorção resulta de interações eletrostáticas e também da formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície celular, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal. A identificação dos grupos funcionais é importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação dos metais na estrutura destes materiais (Rodrigues *et al.*, 2006).

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

Pino (2005), descreve que o processo de biossorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa,



temperatura, tamanho de partícula, presença de outros ions na solução. De acordo com Garnham *et al.* (1993), o pH influencia a remoção de ions metálicos, talvez, pela competição dos prótons e ions por ligantes da parede celular.

A biossorção de íons metálicos por microrganismos vivos não é fácil por causa da toxicidade do metal, que geralmente inibe o crescimento microbiano. A separação dos estágios de propagação da biomassa e biossorção do metal é uma solução para este problema, e tem levado ao desenvolvimento de materiais biossorventes inativos. A concentração de metais pode também ser feita utilizando resíduos de biomassa, bem como células imobilizadas (Ferreira, 2006).

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

2.6. Biossorventes

Biossorvente é todo material biológico que tem habilidade biossortiva, ou seja, são biomassas que apresentam o mecanismo de biossorção. De acordo com Liu *et al.* (2003), recentemente a atenção maior às pesquisas no campo da adsorção está sendo direcionada à busca de biossorventes de metal mais eficientes e de baixo custo. Para este propósito, muitos biomateriais como: palha de milho, serragem, polpa de beterraba, bagaço de cana-de-açúcar, quitinas de camarão, células bacterianas, fungos e algas, tem sido testados como biossorventes para a biossorção de metais pesados.

Fourest & Volesky (1996), afirmam que a efetividade global de um biossorvente 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 biossorventes eficientes seria útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes através de processos químicos ou biológicos.

Segundo Volesky (1990), as principais características físicas a serem analisadas para descrever um biossorvente adequado, visando sua utilização em um processo de

biossorção são: dureza; área superficial; porosidade; tamanho de partículas; densidade e resistência a uma ampla faixa de parâmetros variáveis da solução, como temperatura, pH, teor de solvente, entre outros. Para Fourest & Volesky (1996), as características mais procuradas num biossorvente são capacidade de biossorção, seletividade aos diferentes íons metálicos, fácil recuperação, compatibilidade com processo a ser realizado e principalmente baixo custo.

A utilização de biomassa inativa apresenta algumas vantagens quando comparadas com a utilização de biomassa ativa, como também possuem suas desvantagens. Segue-se a seguir as vantagens e desvantagens de trabalhar com biomassa inativa.

Vantagens:

- Independente do crescimento, não sujeita a limitações de toxicidade, não precisa de nutrientes na alimentação.
- Os processos não estão governados por limitações biológicas.
- São rápidas e eficientes na remoção de metais pesados.
- Os metais podem ser liberados facilmente e logo recuperados.
- Resíduos de processos industriais para serem utilizados como biossorventes Desvantagens:
- Rápida saturação dos sítios ativos.
- A adsorção é sensível ao pH.
- O estado de valência do metal não pode ser alterado biologicamente.
- As espécies organometálicas não são biodegradáveis.

O uso de biossorventes como efetivos meios para o acúmulo de espécies metálicas é favorecido pelo amplo espectro de potenciais vias de sorção e o baixo custo na produção. Entre suas principais vantagens encontram-se a diversidade de sítios ativos, a uniformidade e tamanho das partículas das biomassas, assim como não estarem sujeitos à interferência de metais alcalinos e alcalino-terrosos, o que geralmente ocorre em resinas convencionais de troca iônica (Ferreira, 2006).

De acordo com Kaçar *et al.* (2002), é evidente que determinados tipos de biomassas são mais apropriados do que outros para determinadas aplicações no campo da biossorção. A afinidade dos materiais biossorventes para um determinado íon metálico só poderá ser comprovada com a prática e testes.
Vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de metais pesados por diversos materiais biológicos. Dentre os materiais analisados podem-se citar as algas marinhas e seus derivados, turfas e musgos, quitosana, lignina, alguns tipos de bactéria e fungos, resíduos agrícolas, entre outros (Hayashi, 2001).

As paredes de bactérias, algas e fungos são eficientes biossorventes metálicos, e em muitos casos, a ligação inicial pode ser seguida pela deposição inorgânica de quantidades crescentes de metal. Ligações covalentes e iônicas podem estar envolvidas na biossorção, com constituintes tais como proteínas e polissacarídeos. Em várias espécies, a biossorção pode ser a maior proporção da retenção total. Isto é especialmente verdadeiro para metais pesados como chumbo e alumínio, e radioativos como urânio e tório. 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).

A aplicação da biomassa microbiana como adsorvente, para a remoção de metais pesados de águas contaminadas, se apresenta como uma nova área no campo da biotecnologia. No entanto, determinados tipos de biomassas são mais apropriados do que outros para determinadas aplicações no campo da biossorção. Diversos microrganismos têm sido testados no sentido de se aprofundar os conhecimentos dos mecanismos que contribuem ou estão na origem do processo de biossorção (Ferreira, 2006), conforme apresentados na Tabela 5, para a remoção do íon cádmio.

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

20

Pesquisadores	Bioadsorvente	Remoção de Cd²⁺ 285,70 mg.g ⁻¹ 120,00 mg.g ⁻¹		
Pino et al., (2006)	Pó de coco verde			
Britto et al., (2006)	Sargassum sp.			
Ferreira, (2006)	Saccharomyces cerevisiae	210,85 mg.g ⁻¹		
Yan et al., (2003)	Mucor rouxii	20,31 mg.g ⁻¹		
Barros Jr., (2001)	Aspergillus niger	20,00 mg.g ⁻¹		

Tabela 5. Capacidade de remoção do íon cádmio por diferentes biomassas

2.6.1. Saccharomyces cerevisiae como biossorvente de íons metálicos

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

A levedura Saccharomyces cerevisiae tem sido amplamente utilizada na produção de etanol, combustível, bebidas e pães. Esta levedura é constituída de uma única célula, a qual, geralmente, apresenta-se sob a forma oval ou esférica. A multiplicação destas células dá origem a uma colônia de aspecto semelhante ao de uma bactéria.

A maior parte da levedura empregada na indústria é a *Hemiascomycetes* do gênero *Saccharomyces* (*Saccharo* vem de doce e *myces* de fungo). Tecnicamente é chamada de levedura sendo cientificamente denominada *Saccharomyces cerevisiae*. Espécies deste tipo são organismos microscópicos de célula única, viva e tem as mesmas funções de qualquer ser vivo: respira, se alimenta, excreta, dentre outras funções vitais.

A estrutura interna da célula desta levedura apresenta as organelas características de uma célula eucariótica, como núcleo, mitocôndria, retículo endoplasmático e outras. De forma semelhante às plantas, a levedura *Saccharomyces* tem parede celular rígida e também um vacúolo gigante no citoplasma, o qual pode acumular água e, assim, alterar o

i

volume da célula. Por esta razão, estas células podem aumentar, diminuir de volume e até mesmo perder toda água sem perda de viabilidade. A Figura 2 mostra como é constituída a estrutura da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.



Figura 2. Estrutura celular da levedura *Saccharomyces cerevisiae* (Processo de duplicação por brotamento).

A utilização da biomassa de levedura pode ser desde o aproveitamento integral, ou de apenas alguns componentes e para isso, diferentes técnicas podem ser empregadas. Antigamente, recuperava-se o máximo de leveduras do gênero *Saccharomyces* da produção de bebidas fermentadas, principalmente cervejas, utilizando-se então, em panificação. Em 1968, Fleischmann iniciou a produção industrial da levedura prensada e contribuiu para a melhoria da bioquímica da fermentação e de técnicas de engenharia, auxiliando muito o desenvolvimento da moderna utilização de leveduras (Halasz & Lasztity, 1991).

Segundo Oura (1995), o que torna as leveduras microrganismo interessante para processos industriais são: capacidade de desenvolvimento em substrato barato e facilmente disponível, facilidade de obtenção e de multiplicação, utilização de nutrientes nas suas formas mais simples, possibilidade de cultivo independente do ambiente, pequena exigência de água e de área e formação de produtos de valor nutritivo.

A levedura Saccharomyces cerevisiae possui capacidade de retirar metais da água, podendo ser usada como bioacumulador desses metais, sendo uma ótima alternativa para a descontaminação ambiental (Bayan et al., 2001).

Estudos já realizados demonstraram que a biomassa viva ou morta de Saccharomyces cerevisiae diferem em relação à capacidade de acumular íons e existe uma maior eficiência no uso da biomassa Saccharomyces cerevisiae inativa (morta) na remoção de ions metálicos pesados (Ferreira et al., 2005).

2.6.2. Pesquisas realizadas com biomassas

Ziagova *et al.* (2007) fizeram um estudo de comparação entre dois diferentes tipos de microrganismo (*Staphylococcus xylosus* e *Psedomonas* sp.) na biossorção dos íons metálico Cd^{2+} e Cr^{6+} e verificaram que os dois microrganismos apresentam uma boa capacidade de biossorção para as espécies metálicas estudadas. Melhores resultados foram obtidos na biossorção do cádmio para as duas biomassas estudadas, obtendo-se resultados de 250 e 278 mg.g⁻¹ para os microrganismos *Psedomonas* sp. e *Staphylococcus xylosus* respectivamente.

Ofomaja & Ho (2007) estudaram o efeito do pH na biossorção do cádmio utilizando a parte comestível do coco verde (endosperma), como bioadsorvente sendo realizado antes um pré-tratamento tais como secagem e extração do óleo, os mesmos observaram que melhores resultados da capacidade de adsorção foram para o pH 5,53, cuja quantidade adsorvida foi de 1,7 mg.g⁻¹. O efeito da concentração inicial do íon metálico em estudo foi também estudada para a faixa de 30 à 140 mg.dm⁻³, mantendo o pH constante (5,53) e foi verificado que a capacidade de biossorção no equilíbrio teve um aumento de 1,21 para 1,84 mg.g⁻¹.

Estudos da adsorção do íon Cd²⁺ foram realizados por Araújo *et al.* (2006), que ao trabalharem com o bagaço de cana *in natura* e tratado com NaOH, verificaram que a temperatura e o tratamento do material adsorvente afetam a capacidade adsortiva do bagaço de cana, pois a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura enquanto o tratamento alcalino elevou a capacidade adsortiva do material. Valores de capacidade máxima de adsorção de 14,65 mg.g⁻¹e de 9,27 mg.g⁻¹, respectivamente, foram obtidos para as biomassas modificada e *in natura*, a 40°C.

Vasquez (2005) estudou a acumulação dos íons cádmio e zinco através do microrganismo *Rhodococcus opacus* e obteve porcentagens de remoção de 60 e 83 % para cádmio e zinco, partindo de concentrações de 15 e 5 ppm respectivamente e os valores de pH foram de 7 para ambos os metais. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados, sendo que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou para o processo de sorção de cada metal.

1 1 1

;

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

Del Rio (2004) ao estudar a biossorção do cádmio pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* verificou que leveduras mortas apresentam melhor capacidade na remoção de cádmio do que leveduras vivas e o pH ótimo situa-se entre 5,5 e 6,0. A autora partindo de uma concentração inicial de 4 mg Cd.50 mL⁻¹ obteve com 2 horas de contato do ion metálico com a biomassa uma capacidade de adsorção de 3,8 mg.g⁻¹ de biomassa.

Silva *et al.* (2003) realizaram estudos de biossorção de cádmio *pelo Aspergillus niger* e constataram que com o aumento da concentração inicial do metal, ocorreu um aumento na capacidade de biossorção. Nesta pesquisa foi verificada que o pH desempenhou um papel importante na sorção, pois melhores resultados de capacidade de biossorção foram alcançados numa faixa de pH entre 4,0 e 5,0.

Yan & Viraraghavan (2003) compararam a capacidade de adsorção do fungo *Mucor rouxii* no seu estado vivo e morto e verificaram um aumento da adsorção dos íons metálicos quando utilizaram a biomassa morta. Com o pH 6 e com a biomassa inativa a capacidade de adsorção foi 53,75; 20,31; 53,85 e 20,49 mg.g⁻¹ para os íons metálicos Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ respectivamente.

A biossorção dos ions metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+} pelos microrganismos *Rhizopus* arrhizus e Aspergillus niger foram estudadas por Dursun *et al.* (2003), os mesmos verificaram que o *Rhizopus arrhizus* tem maior capacidade de adsorção dos ions metálicos estudados, principalmente os do cádmio, em todas as concentrações.

2.7. Aplicação do planejamento experimental na adsorção com biomassa

Segundo Rodrigues & Iemma (2005), a necessidade crescente da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos. Nos últimos anos a busca desta técnica vem crescendo de forma acentuada em trabalhos de adsorção com biomassa. Santos *et al.* (2003), estudando a adsorção de contaminantes orgânicos em sabugo de milho, utilizaram um planejamento fatorial completo 2^3 com 3 experimentos no ponto central para verificar a influência das

variáveis de entrada, quantidade inicial de gasolina, quantidade de biomassa e rotação do sistema, sobre a variável resposta capacidade de adsorção do sabugo de milho.

Ferreira *et al.* (2005), estudando a biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*, utilizaram também um planejamento fatorial 2³ com 3 experimentos no ponto central, podendo assim, verificar a influência das variáveis estudadas, quantidade de biomassa, concentração de metal e temperatura, sobre a variável resposta capacidade adsortiva da biomassa.

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

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

• Realização de um número mínimo de experimentos, sem prejuízo para o pesquisador.

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

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

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

• Réplicas que são repetições do experimento feitas sob as mesmas condições experimentais. Em um experimento, a realização de réplicas é importante, pois permitem avaliar a variabilidade devida ao erro experimental presente nos dados

25

1

i

coletados e também detectar efeitos produzidos pelas diferentes condições experimentais.

• Aleatorização que se refere à ordem segundo a qual os ensaios individuais do experimento serão realizados. São determinados ao acaso. A aleatorização permite que os efeitos de fatores não-controlados, sejam balanceados entre todas as medidas.

Os métodos de planejamento experimental mais conhecidos para a otimização de experimentos são o Simplex Seqüencial, o Planejamento Fatorial e a Análise de Superfície de Resposta (Barros Neto *et al.*, 1995).

2.7.1. Planejamento fatorial e análise de Superfície de Resposta

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

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

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

A metodologia das superficies de respostas é uma técnica de otimização constituída por duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada as etapas de modelagem e deslocamento são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias. A modelagem é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadrático a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais e o deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Biomassa

A biomassa utilizada nesse trabalho foi o microrganismo Saccharomyces cerevisiae proveniente do fermento comercial da Fleischmann Royal ® cuja umidade é de 72% (base úmida) e proteína bruta 45% (base seca).

A biomassa foi inativada, ou seja, morta, sendo utilizado 0,01g em base seca, pois mediante estudos realizados por Ferreira *et al.* (2005), estas condições apresentaram melhores resultados na capacidade adsortiva.

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

Os resultados de capacidade de adsorção foram expressos em base seca. Com este objetivo a cada experimento foi determinada à umidade da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* através de perda de massa em estufa a 105°C por 24 horas. Mediante este tratamento a levedura apresentou uma umidade de 3,84 % (base seca).

A Equação 12 define o cálculo da umidade em base seca:

$$U_{(BS)} = \frac{m_i - m_f}{m_f}$$
(12)

Sendo:

Ubs é umidade em base seca (após 24h);

m_i é a massa inicial (g);

 m_f é a massa final da levedura (g).

A Figura 3 apresenta uma foto na qual mostra o estado da levedura nas formas ativa e inativa.



Figura 3. Levedura Saccharomyces cerevisiae nas formas ativa (a) e inativa (b).

3.2. Estudo Cinético

O estudo cinético do processo de remoção de metal pesado pela biomassa (*Saccharomyces cerevisiae*) foi realizado com o objetivo de se verificar a evolução do processo cinético adsortivo até o sistema atingir o equilíbrio. A avaliação da cinética de biossorção foi realizada em tanque agitado. Os recipientes que simulavam tanques agitados, possuíam no seu interior 10 mL de solução do íon metálico cádmio que foram preparadas com solução padrão titrisol (Merck) de cloreto de cádmio diluídos com água deionizada a diferentes concentrações iniciais acrescido de 0,01g de biomassa inativa.

Nos estudos cinéticos realizados neste trabalho, foi controlado o pH da solução contendo o íon metálico Cd^{2+} em contato com a biomassa. Para o ajuste do pH foi utilizado solução de NaOH (hidróxido de sódio) à 0,1 M, sendo medido em um pHmetro da marca Tecnal. Com o objetivo de trabalhar na melhor faixa de pH para o processo de biossorção da biomassa em estudo, foi utilizado pH 6, de acordo com dados otimizados por Ferreira *et al.* (2005).

Os tanques foram agitados com o auxílio de um agitador rotativo da marca Fisitom, modelo 713-D, que mantinha velocidade constante de 70 rpm. Para o controle de temperatura, os mesmos foram acondicionados em uma câmara termostatizada. A Figura 4 apresenta o esquema dos tubos para a obtenção dos dados da cinética de biossorção do ion cádmio pela *Saccharomyces cerevisiae*.





Figura 4. Esquema dos tubos para a obtenção dos dados da cinética de biossorção.

Os tubos contendo a solução de íon metálico mais a biomassa foram retirados em diferentes intervalos de tempo (2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos), à medida que cada tubo era retirado da câmara termostatizada, o mesmo era substituído por um tubo similar contendo água para manter o equilíbrio mecânico do sistema. Após essa retirada dos tubos as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga da marca FANEM, modelo 204-NR, a uma rotação de 1000 rpm por 2 minutos, tempo este suficiente para ocorrer à separação entre a biomassa e o meio líquido.

A quantidade de metal biossorvida, pela biomassa, em cada intervalo de tempo foi calculada pela Equação (13):

$$q = \frac{V(C_i - C_t)}{M}$$
(13)

Sendo:

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

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

M é a massa do biossorvente (g);

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

3.3. Determinação do teor de cádmio

A concentração do íon Cd²⁺ presente nas amostras foi quantificada por técnica de polarografia ASV (Anodic Stripping Voltammetry) utilizando um polarógrafo modelo POL 150, apresentada na Figura 5. O mesmo está acoplado a uma célula de mercúrio modelo MDE 150, ambos da marca Radiometer – Analytical. O polarógrafo foi conectado a um microcomputador PC com sistema operacional Windows 95[®], onde utilizou-se o programa Trace Master X9737-2.03, da Radiometer, para a realização das medições experimentais. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande.

A polarografia é uma técnica voltamétrica que utiliza o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho e o eletrodo de calomelano como eletrodo de referência. As informações da espécie química analisada (solução contendo o íon Cd²⁺) foram obtidas através de curvas corrente-potencial produzidas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica (eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência).



Figura 5. Polarógrafo modelo POL 150.

3.4. Determinação da granulometria da levedura Saccharomyces cerevisiae

A distribuição granulométrica da levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi realizada com o auxílio de um granulômetro da marca CILAS 1064L, localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, cujas análises foram realizadas em fase líquida associada com o processo de medida a laser. Os ensaios cinéticos em tanque agitado foram realizados com a levedura em água deionizada a uma temperatura de 30°C e foi monitorada a distribuição granulométrica nos tempos 0, 10, 30, 60, 120 e 180 minutos.

3.5. Planejamento Experimental

A técnica de planejamento experimental fatorial (Barros Neto *et al.*, 1995) foi utilizada para avaliar a eficiência do processo de remoção do metal, podendo-se verificar as variáveis que apresentam efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para uma melhor eficiência do método.

Para verificar o efeito da concentração inicial e da temperatura no processo cinético de biossorção foram realizados experimentos seguindo um planejamento experimental fatorial cujos níveis destas variáveis estão descrito na Tabela 6.

A matriz de planejamento foi elaborada com as seguintes variáveis de entrada: concentração de metal (C) e temperatura (T). Os níveis para cada variável estão apresentados na Tabela 6. O planejamento fatorial realizado neste trabalho foi do tipo 2^2 com a realização de mais 3 experimentos no ponto central, conforme se encontra mencionado na Tabela 7.

Os níveis para cada variável foram escolhidos, conforme os seguintes critérios: os valores de concentração inicial de metal foram superiores aos estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (Resolução Nº 357), com o intuito de abranger uma faixa suficientemente larga de modo a contemplar diversos efluentes encontrados na indústria, enquanto os níveis escolhidos para a temperatura recaem numa faixa situada entre 10 e 70°C, pois segundo Aksu & Kutsal (1991), a biossorção é relativamente estreita, compreendendo esta faixa de temperatura.

Variáveis	Nível	Ponto central	Nível
	(-1)	(0)	(+1)
C (ppm)	30	102	175
T (°C)	30	40	50

Tabela 6. Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para o íon cádmio

Tabela 7. Matriz do planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central para o íon cádmio

Ensaios	Concentração de metal	Temperatura		
1	+1	+1		
2	+1	-1		
3	-1	+1		
4	-1	-1		
5	0	0		
6	0	0		
7	0	0		

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o estudo da cinética de biossorção do íon Cd^{2+} pela *Saccharomyces cerevisiae*, em tanque agitado. Com a utilização do planejamento experimental fatorial foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis de entrada (concentração inicial do íon cádmio e temperatura) sobre a capacidade de biossorção da biomassa, sendo utilizado um planejamento fatorial do tipo 2^2 com 3 experimentos no ponto central, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, totalizando 7 corridas experimentais, conforme matriz experimental apresentada no capítulo anterior.

4.2. Obtenção das curvas cinéticas

Nos experimentos realizados no presente trabalho foi possível verificar o comportamento da cinética de biossorção do íon metálico cádmio pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Esse estudo foi realizado em tanque agitado, conforme descrito na metodologia experimental em diferentes concentrações (30, 102 e 175 ppm) e temperaturas de 30, 40 e 50°C.

O contato entre o ion metálico Cd^{2+} e a biomassa no tanque agitado possibilitou a coleta de dados experimentais necessários para o estudo cinético. As Figuras 6 (a), 6 (b), 7(a), 7(b) e 8 apresentam as curvas cinética de biossorção do ion cádmio pela *Saccharomyces cerevisiae* nas concentrações e temperaturas estudadas. Ao analisar estas curvas percebeu-se que as maiores variações da quantidade adsorvida com o tempo ocorreram aproximadamente nos primeiros 10 minutos. Após esse tempo houve uma mudança de comportamento não convencional, em se tratando de cinética de adsorção, apresentando uma variação com o tempo na quantidade adsorvida, onde, em determinados instantes havia um aumento e em outros, uma diminuição desta capacidade, podendo estar ocorrendo uma adsorção seguida de dessorção. Devido este comportamento, torna-se difícil observar se o sistema atingiu o equilíbrio nos tempos estudados.

Este comportamento se acentuou com o aumento da temperatura e da concentração inicial, conforme se verifica na Figura 7 (b), onde as flutuações da quantidade adsorvida ao longo do tempo são mais significativas que nos casos anteriores.



Figura 6. Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae (a) T = 30°C e C = 30 ppm, (b) T = 50°C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.



Figura 7. Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae (a) T = 30°C e C = 175 ppm (b) T = 50°C e C = 175 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.

De acordo com a Figura 8, correspondente ao ponto central da matriz experimental, referente aos dados obtidos na cinética de biossorção, para uma concentração inicial do íon cádmio de 102 ppm e temperatura de 40°C, foi verificada uma reprodutibilidade satisfatória principalmente para os experimentos 2 e 3 das curvas cinéticas, no entanto, para os instantes iniciais ocorreram variações nos valores obtidos da quantidade adsorvida, fato este que pode ser explicado pela coleta das amostras em pequenos intervalos de tempo.



Figura 8. Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para três repetições no ponto central (T = 40°C e C = 102 ppm) nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.

4.3. Modelagem cinética

Apesar da dispersão observada nas curvas cinéticas para tempos longos, nas condições de concentração e temperatura elevada (Figura 7), independente do comportamento observado foi realizado um ajuste da cinética de adsorção pelos modelos empíricos de dois parâmetros, modelo pseudo-primeira ordem de Lagergren e o modelo pseudo-segunda ordem. No entanto, o ajuste realizado pelo modelo pseudo-primeira, apresentou em todas as curvas cinéticas uma falta de ajuste, com erros consideráveis nos parâmetros cinéticos obtidos. Portanto, a modelagem cinética por este modelo não foi apresentada neste trabalho.

O modelo empírico de dois parâmetros (Equação 10), não foi possível ser aplicado para o experimento que foi realizado a uma temperatura de 50°C e concentração inicial de 175 ppm, devido ter sido verificada uma grande variação na capacidade adsortiva, conforme apresentado na Figura 7 (b).

As Figuras 9 (a), 9 (b), 10 e 11 apresentam a modelagem cinética de biossorção do íon cádmio pela *Saccharomyces cerevisiae* através do modelo empírico de dois parâmetros para as concentrações e temperaturas estudadas. Como se observa nas figuras o modelo representa a tendência geral da cinética de adsorção.



Figura 9. Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae
(a) T= 30°C e C = 30 ppm, (b) T = 50°C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.



Figura 10. Modelagem cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para T = 30°C e C = 175 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.



Figura 11. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para três repetições no ponto central (T = 40°C e C = 102 ppm) nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros da cinética de adsorção obtidos pelo modelo empírico apresentado pela Equação 10. De acordo com os dados mostrados nessa tabela pôde-se verificar que a concentração inicial influencia na capacidade adsortiva, pois para a concentração de 175 ppm a capacidade adsortiva de equilíbrio foi de 77,45 mg.g⁻¹, enquanto

para a concentração de 30 ppm foi obtida capacidade adsortiva de equilíbrio de 17,36 e 15,36 mg.g⁻¹ para as temperaturas de 30 e 50°C respectivamente e para a concentração de 102 ppm, a capacidade adsortiva de equilíbrio foi aproximadamente 40 mg.g⁻¹. Os resultados obtidos são indicativos de que, para as concentrações finais obtidas na fase líquida ainda não se atingiu a saturação do adsorvente. Estes resultados estão de acordo com Ferreira (2006), que nas isotermas de equilíbrio encontrou valores de saturação para concentrações na fase líquida maiores que 300 ppm a 30°C.

Os valores do parâmetro q_{e} predito pelo modelo empírico de dois parâmetros para todos os ensaios apresentaram valores baixos nos erros, o que não aconteceu para o parâmetro k, possivelmente esse parâmetro, apresentou altos valores no erro pela falta de dados de concentração do íon Cd²⁺ nos tempos curtos, ou seja, região inicial da cinética.

A dispersão dos dados conduz a desvios consideráveis, o que explica os baixos valores da qualidade do ajuste. É bom ressaltar que esse modelo não prevê comportamento de adsorção seguida de dessorção, observado no presente trabalho.

C (ppm)	T (°C)	$q_e(mg.g^{-1})$	k (min)	R
30	30	17,36	0,85	0,860
30	50	15,37	0,53	0,871
102	40	36,48	1,24	0,864
102	40	42,50	3,57	0,910
102	40	40,19	2,09	0,927
175	30	77,45	1,80	0,812

 Tabela 8. Valores dos parâmetros da cinética de adsorção obtidos pelo modelo empírico de dois parâmetros

O modelo pseudo-segunda ordem (Equação 9) que prediz o comportamento cinético de adsorção foi utilizado para que fosse possível obter a quantidade adsorvida no equilíbrio e a constante de velocidade da adsorção. As Figuras 12(a), 12(b), 13(a), 13(b), 14(a), 14(b) e 14(c) apresentam o ajuste linear realizado com os dados experimentais nas condições estudadas, sendo possível verificar que houve um bom ajuste dos dados experimentais, exceto, quando se trabalhou com maior temperatura e maior concentração, tendo em vista

que a curva cinética descrita para estas condições apresentou flutuações da quantidade adsorvida ao longo do tempo, conforme apresentada na Figura 7(b).



Figura 12. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio através da Saccharomyces cerevisiae pelo modelo pseudo-segunda ordem. (a) T = 30°C e C = 175 ppm, (b) T = 50°C e C = 175 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.



Figura 13. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio através da Saccharomyces cerevisiae pelo modelo pseudo-segunda ordem. (a) T = 30°C e C = 30 ppm, (b) T = 50°C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.



Figura 14. Modelagem Cinética de biossorção do íon cádmio através da Saccharomyces cerevisiae pelo modelo pseudo-segunda ordem. (a), (b) e (c) T = 40°C e C = 102 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste linear do modelo empírico pseudo-segunda ordem estão expostos na Tabela 9. Observa-se pelos dados dessa tabela que, com o aumento da concentração inicial do íon cádmio aumenta-se à quantidade de metais adsorvidos, comportamento este análogo ao obtido com o modelo empírico de dois parâmetros.

Os dados obtidos para o parâmetro qe através do modelo pseudo-segunda ordem apresentaram baixos valores nos erros, comportamento este similar ao obtido pelo ajuste com o modelo empírico de dois parâmetros. Ao comparar as Tabelas 8 e 9, pode-se observar que o parâmetro q_e obtido pelos modelos empírico de dois parâmetros e pseudo-segunda

ordem apresentaram boa concordância em seus resultados. O modelo pseudo-segunda ordem falhou na estimativa do parâmetro para a concentração inicial de 30 ppm, tendo sido encontrados valores negativos, portanto sem significado físico.

C (ppm)	T (°C)	$q_e(mg.g^{-1})$	k (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R
30	30	15,18	- (*)	0,988
30	50	12,85	- (*)	0,955
102	40	34,49	0,0443	0,987
102	40	40,98	0,0077	0,985
102	40	40,42	0,0109	0,989
175	30	75,53	0,0044	0,894
175	50	59,77	0,0014	0,752

Tabela 9. Valores do parâmetro da cinética de adsorção obtidos pelo modelo pseudosegunda ordem

(*) Os valores obtidos pelo modelo não tem significado físico.

4.4. Efeito da concentração inicial do metal na solução e temperatura do processo de adsorção

Os resultados obtidos do planejamento com a resposta (quantidade adsorvida no equilíbrio) em cada combinação de níveis para as variáveis: concentração de metal e temperatura estão apresentados na Tabela 10. Os resultados expostos nessa tabela foram os obtidos pelo modelo pseudo-segunda ordem, não sendo possível construir a superfície de resposta e a análise de variância para os dados obtidos pelo modelo empírico de dois parâmetros, tendo em vista que não foi possível modelar o ensaio que foi realizado a uma temperatura de 50°C e concentração inicial de 175 ppm, pela dispersão dos dados obtidos.



Concentração	Temperatura	q _e (mg.g ⁻¹ de levedura)
+1	+1	59,77
+]	-1	75,53
-1	+1	12,85
-1	-1	15,18
0	0	34,49
0	0	40,98
0	0	40,42

 Tabela 10. Matriz do planejamento experimental com os valores da quantidade adsorvida no equilíbrio para o modelo pseudo segunda-ordem

A partir dos resultados obtidos no planejamento foi realizada uma regressão linear, dos dados experimentais. Na Tabela 11 encontram-se a análise da variância para o ajuste do modelo linear para a quantidade adsorvida do metal cádmio. Os valores obtidos para a análise de variância, foram calculados mediante o auxílio de um programa estatístico.

Pelos resultados observados na Tabela 11, observa-se que o coeficiente de correlação foi 0,995 e o mesmo indica a comparação da variância dos pontos experimentais em relação ao modelo ajustado. Com relação ao teste F, verificou-se que o modelo linear encontrado é preditivo e estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança, pois o $F_{ealculado}$ foi maior que o $F_{tabelado}$ (Barros Neto et al., 1995).

Através da regressão dos dados experimentais obtidos, foi possível obter um modelo matemático codificado em função das variáveis independentes, conforme descrita na Equação (14).

$$q = 39,89 + 26,82 \text{ C} - 4,52 \text{ T} - 3,36 \text{ CT}$$
(14)

Sendo:

C a concentração do metal (mg. L^{-1})

T a temperatura (°C)

Fonte de variação	Soma quadrática	N° de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	3003,617	3	1001,21	87,87
Resíduo	34,182	3	11,394	
Total	3037,799	-	÷	÷
% de variação explicada	0,99	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-	-
Coeficiente de correlação	0,995	-	-	-
F _{tabelado} para 95% de confiança	-	-	•	F _{0,95:3,3=} 9,28
Fcalc./Ftab.				9,5

Tabela	11.	Análise	da	variância	para	0	ajuste	do	modelo	de	1 ^a	ordem	para	а	quantidade
		adsorvid	la d	o íon cádr	nio										

A Figura 15 apresenta a superficie de resposta do efeito da concentração de metal e temperatura sobre a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente. O que se observa é que houve um aumento na quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente com o aumento da concentração e a variável temperatura não teve influência significativa. Estes resultados eram esperados, pois conforme a literatura na faixa de 5 a 35°C a temperatura exerce pouco efeito sobre a biossorção (Aksu & Kutsal, 1991), e que para baixas concentrações, como as utilizadas no presente trabalho não se atingiu a saturação do adsorvente, sendo, portanto crescente a quantidade adsorvida no equilíbrio função da concentração (Ferreira, 2006).

42



Figura 15. Efeito da concentração e da temperatura sobre a quantidade adsorvida do íon cádmio.

4.5. Comparativo entre o estudo de biossorção da *Sacharomyces cerevisiae* em tanque agitado e estático

Ferreira (2006), ao estudar o equilíbrio de adsorção do íon Cd²⁺ com a biomassa inativa e pH 6 em banho finito a uma temperatura de 30°C obteve pelo modelo de Langmuir os parâmetros de equilíbrio (q_s e k), cuja quantidade adsortiva foi 210,85 mg.g⁻¹ e constante de equilíbrio 0,019 L.mg⁻¹. Partindo-se de um balanço de massa, utilizando os dados do presente trabalho (0,01 g de adsorvente, concentração inicial do íon Cd²⁺ igual a 30 ppm) para as mesmas condições de Ferreira (2006) e aplicando a equação de Langmuir utilizando os dados da mesma, conforme mencionado acima, foi possível verificar que para uma concentração inicial de 30 ppm a capacidade adsortiva no equilíbrio deveria ser 77,44 mg.g⁻¹. No entanto, para o ensaio realizado em tanque agitado a uma temperatura de 30°C e concentração inicial de 30 ppm, foi obtido capacidade adsortiva de 17,36 mg.g⁻¹. Com isto,

capacidade adsortiva, o que poderia ter sido provocado pelo efeito da agitação durante o processo, ocasionando uma ruptura na estrutura celular da levedura, danificando grande parte dos sítios ativos e com isto havendo uma diminuição na capacidade adsortiva desta biomassa. Isto explicaria o comportamento observado de adsorção rápida, seguida de dessorção.

Para verificar e confirmar essa hipótese, foi realizado um experimento com um maior tempo de contato entre a biomassa e a solução contendo o íon metálico. Este experimento foi realizado partindo-se de uma concentração inicial de 30 ppm e temperatura de 30°C, sendo verificado que a partir de 180 minutos, conforme demonstrado na Figura 16, ocorreu de forma bem definida perda da capacidade adsortiva da biomassa estudada. Desta maneira foi confirmado que a agitação poderia estar provocando ruptura de estruturas celulares da biomassa, diminuindo os sítios ativos disponíveis. As maiores capacidades de adsorção obtidas por Ferreira (2006), em condições análogas poderiam ser atribuídas a que no estudo dessa autora, o sistema era estático, sem agitação, preservando a estrutura celular da biomassa.



Figura 16. Cinética de biossorção do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para T= 30°C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.

Para confirmar a hipótese que a capacidade adsortiva pela levedura poderia ter sido provocado por ruptura da sua estrutura foram realizados estudos complementares, tais como:

- Estudo da distribuição granulométrica da levedura após o processo de agitação para verificar se ocorreu diminuição no diâmetro médio da partícula e como conseqüência diminuição dos sítios ativos e perda da capacidade adsortiva;
- Estudo cinético de biossorção em tanque agitado por 5 horas e após esse tempo continuar o estudo cinético com a mesma amostra, porém, em condições estáticas para observar se a capacidade adsortiva da biomassa se modificaria com o tempo;
- Estudo cinético estático de biossorção por 48 horas.

4.5.1. Estudo da granulometria da levedura

Os resultados da distribuição granulométrica da Saccharomyces cerevisiae encontram-se no apêndice A.

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos pela distribuição granulométrica da levedura em diferentes tempos de agitação. Percebe-se pelo resultado exposto nessa tabela que não houve grandes variações no diâmetro médio desta levedura ao longo do tempo, portanto, não se pode afirmar através desse estudo que o efeito da agitação estivesse provocando mudanças na estrutura celular da biomassa.

Tempo de Agitação (minutos)	Diâmetro Médio (µm)
0	9,13
10	7,86
30	7,95
60	6,86
120	9,34
180	8,54

 Tabela 12. Distribuição granulométrica da levedura Saccharomyces cerevisiae ao longo do tempo

4.5.2. Estudo cinético da biossorção realizado em tanque agitado e estático

As condições experimentais para a realização deste estudo comparativo entre a biossorção realizada em condições dinâmicas e estáticas foram: concentração inicial do íon cádmio de 30 ppm, temperatura de 30°C e pH 6.

O experimento foi realizado a princípio sob agitação em torno de 70 rpm por 5 horas e após esse tempo os tubos contendo a biomassa e a solução do metal em estudo foram mantidos estáticos. Em intervalos de tempo de 12, 24 e 48 horas foram retirados os tubos da câmara termostatizada, a amostra foi centrifugada e a concentração do íon Cd⁺² foi analisada, os resultados de capacidade de adsorção obtidos neste estudo estão mencionados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores da capacidade de biossorção do íon Cd²⁺ pela *Saccharomyces cerevisiae* para o estudo cinético nas condições dinâmico e estático

Tempo (horas)	q (mg.g ⁻¹)		
12	18,98		
24	19,86		
48	16,90		

A Figura 17 apresenta o comportamento da curva cinética de biossorção, conforme condições mencionadas. De acordo com essa figura, pôde-se observar que com 48 horas de contato desta biomassa com o íon metálico em estudo, foi obtida uma quantidade adsorvida em torno de 17 mg.g⁻¹.



Figura 17. Cinética de biossorção após 5 horas de agitação do íon cádmio pela Saccharomyces cerevisiae para T= 30°C e C = 30 ppm nas seguintes condições: massa da levedura = 0,01g, pH 6 e rotação de 70 rpm.

4.5.3. Estudo cinético de biossorção estático

O estudo cinético estático, sem que previamente tivesse sido realizada agitação alguma na amostra, foi também realizado nas mesmas condições de temperatura e concentração inicial mencionadas anteriormente, obtendo uma quantidade de íon metálico adsorvida por grama de levedura, após 48 horas, de 14,79 mg.g⁻¹.

Percebe-se que independente da agitação a capacidade de adsorção pode ser considerada a mesma, pois através do ensaio realizado totalmente sob agitação por 1 hora, em condições análogas, ou seja, para uma concentração inicial de íon cádmio de 30 ppm e temperatura de 30°C, foi obtido uma quantidade adsorvida de equilíbrio de 15,18 mg.g⁻¹.

De acordo com os estudos complementares realizados, percebe-se que o efeito da agitação não danificou os sítios ativos da biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. O fato de Ferreira (2006) ter obtido melhores resultados da capacidade adsortiva, quando comparado com o presente trabalho, pode estar associado à faixa de concentração do metal (altas concentrações), na qual a autora trabalhou, pois conforme verificado neste trabalho, o efeito da concentração do metal exerce influência na biossorção de metais.

Apesar dos valores obtidos da quantidade adsortiva no presente trabalho ter sido inferior aos resultados obtidos por Ferreira (2006), os mesmos estão próximos aos obtidos por outros estudos envolvendo diferentes biomassas, a exemplo, de Barros Junior (2001) que ao utilizar a biomassa microbiana em processo de biossorção do íon cádmio em tanque agitado, verificou que ao trabalhar com o fungo *Aspergillus niger* com quantidade de biomassa variando de 0,03 a 0,05g, obteve um valor médio de q_m de 20 mg.g⁻¹. Um outro tipo de fungo foi estudado por Yan *et al.* (2003), estes pesquisadores ao trabalhar com o *Mucor rouxii* tratado com NaOH em duas condições (ativa e inativa) e ao estudarem a biossorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ em tanque agitado observaram que com pH 6 e a biomassa em seu estado inativa (morta), a capacidade máxima de adsorção foi equivalente a 53,75 mg.g⁻¹ para os íons de chumbo e 20,31 mg.g⁻¹ de íons metálicos de cádmio.

Britto *et al.* (2006), ao estudarem os processos de troca iônica e de biossorção para remoção de cádmio e zinco de efluentes aquosos pela biomassa *Sargassum* sp. e por uma zeólita NaY, verificaram que utilizando o processo de biossorção em batelada, a taxa de remoção foi rápida no início do processo, alcançando-se o equilíbrio após 30 minutos para ambos os metais. Os pesquisadores obtiveram capacidades máximas de adsorção dos sorventes estudados iguais a 120 mg.g⁻¹ (biomassa) e 108 mg.g⁻¹ (NaY) para o cádmio e 45,5 mg.g⁻¹ (biomassa) e 70 mg.g⁻¹ (NaY) para o zinco. Enquanto, Pino *et al.* (2006), ao estudarem a biossorção de cádmio pelo pó do coco verde em tanque agitado, obtiveram um bom potencial para remoção do íon cádmio em uma larga faixa de concentração (20-1000 ppm), verificando que o melhor pH para a biossorção do Cd²⁺ foi 7 e que a quantidade máxima adsorvida deste metal pela biomassa foi de 285,7 mg.g⁻¹, valor próximo ao obtido por Ferreira (2006).

5. CONCLUSÕES

Diante do estudo cinético realizado nesse trabalho, pôde-se concluir que:

- As curvas cinéticas apresentaram flutuações na quantidade adsorvida em função do tempo, tornando-se difícil observar se o sistema atingiu o equilíbrio nos tempos estudados. Essas flutuações da quantidade adsorvida ao longo do tempo foram mais intensas com o aumento da temperatura e da concentração.
- A modelagem cinética realizada para os modelos empíricos de dois parâmetros e pseudo-segunda ordem apresentou baixos valores nos erros para o parâmetro q_e, enquanto o parâmetro k não foi predito com precisão para ambos os modelos.
- Mediante a análise estatística realizada para os resultados de capacidade de adsorção pelo modelo pseudo segunda-ordem, verificou-se que o modelo de 1^a ordem encontrado é preditivo e estatisticamente significativo, sendo a variável concentração do metal que obteve influência significativa sobre a quantidade adsorvida.
- De acordo com os resultados obtidos pela distribuição granulométrica da levedura após o processo de agitação, como também pelo estudo cinético estático de biossorção por 48 horas, pôde-se concluir que trabalhando com a biomassa Saccharomyces cerevisiae para adsorver o íon Cd²⁺ em tanque agitado, a mesma não perdeu capacidade adsortiva.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante os estudos realizados neste trabalho propomos algumas sugestões para pesquisas futuras. São elas:

- Aplicar um modelo difusional para obter o coeficiente de difusão e verificar qual resistência rege o transporte de massa.
- Fazer estudos de regenerabilidade do biossorvente.
- Estudar o processo de dessorção, para recuperação do metal adsorvido.
- Verificar a capacidade adsortiva da Saccharomyces cerevisiae, para outros íons metálicos.

INFCGIBIBLIOTECA

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, A. L. P. Remoção de Cádmio e chumbo por Quitosana, Carvão Mineral e Carvão Ativo. Dissertação de Mestrado. UEM, Maringá, PR, 2004.

ARAÚJO, H. L. D.; SANTOS, E. G.; SILVA, F. L. H.; ARAÚJO, G. T.; CONRADO, L. S. O.; ALSINA, O. L. S.; CARVALHO, L. H. Estudo da adsorção do íon Cd²⁺ no bagaço de cana *in natura* e tratado com NaOH. Anais do 6° Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Maringá, PR, 2006. CD Rom.

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

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

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

BAYAN, Y. K.; KESKINLER, B.; CAKICE, A.; LEVENT, M.; AKAY, G. Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using crossflow micofiltration. Water Resource, v.35, n.9, p. 2191- 2200, 2001.

BLUMER, S. A. G. Enriquecimento com ferro em levedura Saccharomyces cerevisiae. Dissertação de Mestrado. ESALQ, Piracicaba, SP 2002.

BRITTO, J. S.; COSTA, A. C. A.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C. A. Comparação entre os processos de troca iônica e de biossorção para remoção de Cd e de Zn de efluentes aquosos. Anais do 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Maringá, PR, 2006. CD Rom.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Ed 1, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CONRADO, L. S. O. Influência da temperatura, grau de expansão e altura do leito sobre a recuperação e purificação da alfa-lactalbumina a partir do soro de leite bovino em leito expandido de resina hidrofóbica. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, SP, 2003.

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.

DURSUN, A. Y.; USLU, G.; TEPE, O.; CUCI, Y.; ELKIZ, H. I. A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus* arrhizus and Aspergillus niger. Biochemical Engineering Journal, v.15, p.87–92, 2003.

Enciclopédia livre.http://pt.wikipedia.org/wiki/Cadmio. (20 de Setembro de 2006).

FERREIRA, J. M.; CONRADO, L. S; VILAR, E. O; CAVALCANTI, E. B; ALSINA; O. L. S; SILVA, F. L. H. Estudo da Biossorção do Cádmio em Efluentes de Indústrias Petroquímicas por *Saccharomyces cerevisiae*. Petro & Química, v. 278, p. 66, 2005.

FERREIRA, J. M. Biossorção de Metais presentes nas águas de efluentes de Indústrias Químicas. Tese de doutorado. UFCG, Campina Grande, PB, 2006.

FRANCISCHETTI, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsortiva. Dissertação de mestrado. UFCS, Florianópolis, SC, 2004.

FOUREST, E., VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. Environmental Science and Technology., v.30, n.1, p.277-282, 1996.

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

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

GARTH, R. P. Optimum Isotherm Equation and Thermodynamic Interpretation for Aqueos 1, 1, 2 - Trichloroethene Adsorption Isotherms on Three Adsorbents. Jornal of International Adsorption Society, v. 1, p. 113 – 132, 1995.

GOMES, N. C. M.; MENDONÇA-HAGLER, L. C. S.; SAVVAIDIS, I. Metal Bioremedition by microorganisms. Rev. Microbiol., São Paulo, v. 29, n. 2, p. 85-92, 1998.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. Editora do autor, vol 4, são Paulo, 1988.

HALASZ, A.; LASZTITY, R. Use of yeast biomass in food production. Boca Raton:CRC Press., 1991.

HAYASHI, A. M., Remoção de Cromo Hexavalente através de Processo de Biossorção em Algas Marinhas. Tese de Doutorado. Unicamp, Campinas, SP, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. M. Pseudo-second order model for sorption process. Process Biochemistry. v. 34, p. 451 – 465, 1999.

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

LIU, Y.; XU, H.; YANG, S.; TAY; J. A general model for biosorption of Cd⁺², Cu⁺² and Zn⁺² by aerobic granules. Journal of Biotechnology, n. 102, p.233–239, 2003.

MANRIQUEZ, R. A.; MAGANA, P. I.; LOPEZ, V.; GUZMAN, R. Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*. Bioprocess Eng, v.18. p. 113-118, 1997. MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. Florida: CRC Press, 1996.

MURALEEDHARAN, T. R.; LYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. Current Science, v.61, p.379-385, 1991.

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

OURA, E. Biomass from Carbohydrates. In: Rehm, H.J.; Reed, G. Biotechnology: a multi-volume comprensive treatise. Wheimeim: Verlang Chemie. cap.1, v.3, p.3-41, 1995.

PAREY, V. P., Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados à Águas Correntes. Fundação Nacional do Meio Ambiente - FATMA, Florianópolis, p.13-62. 1999.

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

PINO, G. A. H.; MESQUITA, L. M. S. de; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. **Biosorption of cadmium by green coconut shell powder**. Minerals Engineering, v.19 p.380 – 87, 2006.

Projeto Meio Ambiente. Obtido pelo endereço eletrônico – http://www.soaresoliveira.br (15 de Agosto de 2006).

Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005 – http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf (10 de Dezembro de 2006).

ł

RODRIGUES, M. I. & IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1º ed. Casa do Pão Editora, Campinas, SP, 2005.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico In: VIII Simpósio Ítalo-Brasileiro de engenharia Sanitária e Ambiental. Fortaleza, CE. p. 21-26, 2006.

RUPP, M. T. C. Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos. Tese de doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

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

RUTHVEN, D. M. Zeolites as Selective Adsorbentes – Synthetic Zeolites are Used Widely as Selective adsorbents in a Range of Large Scale Separation Processes. Chemical Engineering Progress, p. 42-50, 1988.

RUTHVEN, D. M. Adsorption - Theory & Practice. Fortaleza, 1996.

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, cap. 3.2, p. 154-172, 1996.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Extração do Petróleo, Utilizando Biomassas como Adsorvente. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção, Rio de Janeiro, RJ, p. 198-205, 2003.

SANTOS, E. G. Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente. Tese de doutorado. UFCG, Campina Grande, PB, 2005.
SCHEER, A. P.; MEIEN, O. F. V.; VASCO DE TOLEDO, E. C.; MACIEL, F. O.; WOLF MACIEL, M. R. A adsorção de Misturas Líquidas e seu Tratamento por Métodos Numéricos. Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, PE, p. 332, 2000.

SILVA, J. F.; TARANTO, P. Estudo da Modelagem para a Retenção de Metais Pesados através de Biossorção. Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, PE, p. 35, 2000.

SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; FILHO, L. C.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. Process Biochemistry, 38, p. 791-799, 2002.

SILVA, E. P.; BARROS JUNIOR.; L. M.; DUARTE, M.M. L.; MACEDO, G. R. Biosorção de cádmio pelo Aspergillus niger. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C., ALSINA, O. L. S., ABREU, C. A. M. Estudo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos em Mesocarpo de Coco. Anais do 6° Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Maringá, PR, 2006. CD Rom.

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

VALDMAN, E.; LEITE, S. G. F. Biosorption of Cd, Zn and Cu by Sargassum sp. waste biomass. Bioprocess. Eng., Nova York, v. 22, p. 171-173, 2000.

VASQUEZ, T. G. P.; Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus*. Dissertação de mestrado. PUC, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

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

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

VOLESKY, B. Biossorption of Heavy Metals. Boston: CRC Press, Inc., p. 396, 1990.

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

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

WALKER, C. H.; HOPKIN, S. P.; SIBLY, R. M.; PEAKALL, D. B. Principles of Ecotoxicology. London: Taylor & Francis, p. 321, 1996.

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

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. Water Research. v. 35, p.13 – 18, 2001.

APÊNDICE A Distribuição Granulométrica da Levedura





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra Type produit Client Comentários Líquido Agente dispersante Operador	: Levedura-0s : Alumina : Morgana : Normanda : e: Nenhum : Normanda	Ultrasom Concentração Diâmetro a 10% Diâmetro a 50% Diâmetro a 90% Diâmetro médio Fraunhofer	: 60 s : 163 : 2.52 mu : 4.65 mu : 22.68 mu : 9.13 mu
Empresa	: UFCG	Densidade/Fator	
Localização	: Campina Grande - PB	Superfície específica	
Data: 01/03/2007	Hora : 15:04:51	Diluição automática	: Não / Não
Indice med.	: 650	Medida./Limp. SOP : Standard L	: 60/60/4



Núm. de série : 392

Ref: 1,r111.m10845A0000/5.00/650/m17.12.5.10.1Fh20.5.10.Bh/Q-.0.0.0//300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0V 5.12/635





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref di Type Client Come Líquic Agent Opera Empro Locali Data Índice	a amostra produit entários do ce dispers ador esa zação : 01/03/2 e med.	a : Lo : A : M : N : sante : N : N : U : C 2007 H : 6	evedura- lumina lorgana ormanda enhum ormanda FCG ampina ora : 15 50	-0s a Grande :04:51	- PB	Ull Cc Di Di Di Di Fri Di Me SC	trasom oncentra âmetro a âmetro a âmetro a âmetro n aunhofe ensidade uperfície luição au edida./Lin OP : Star	ção a 10% a 50% a 90% nédio r specífi utomática mp. ndard L	: 60 : 163 : 2.5 : 4.6 : 22.1 : 9.1 : 9.1 ca a : Não : 60/	s 52 mu 55 mu 68 mu 3 mu 0 / Não 60/4	
x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	
Q3 q3	0.16 0.04	0.72 0.07	1.23 0.10	3.09 0.19	4.99 0.32	5.91 0.22	5.91 0.00	5.91 0.00	5.91 0.00	5.91 0.00	
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	
X Q3	2.40 8.58	2.60 10.97	2.80 14.03	3.00 17.62	3.20 21.96	3.40 26.48	3.60 30.99	3.80 35.33	4.00 39.40	4.30 44.77	
q3	1.34	2.07	2.86	3.61	4.66	5.17	5.47	5.56	5.50	5.15	
X Q3	4.60 49.37	5.00 54.35	5.30 57.27	5.60 59.59	6.00 61.90	6.50 63.54	7.00 64.53	7.50 65.18	8.00 65.71	8.50 66.28	
q3	4.73	4.14	3.47	2.92	2.32	1.42	0.93	0.65	0.57	0.65	
X Q3	9.00 66.89	10.00 68.29	11.00 69.94	12.00 71.76	13.00 73.71	14.00 75.72	15.00 77.75	16.00 79.76	17.00 81.67	18.00 83.47	
q3	0.74	0.92	1.20	1.45	1.69	1.88	2.04	2.16	2.18	2.18	
x Q3 q3	19.00 85.11 2.10	20.00 86.61 2.03	21.00 87.98 1.95	22.00 89.22 1.85	23.00 90.36 1.78	25.00 92.32 1.63	28.00 94.63 1.41	30.00 95.83 1.21	32.00 96.79 1.03	34.00 97.57 0.89	
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	
q3	0.75	98.67 0.62	99.05 0.51	99.46 0.39	99.65 0.29	99.90 0.16	99.97 0.08	0.04	0.00	0.00	
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x Q: q3	240.0 100.00 0.00	250.0 100.00 0.00	280.0 100.00 0.00	300.0 100.00 0.00	315.0 100.00 0.00	355.0 100.00 0.00	400.0 100.00 0.00	425.0 100.00 0.00	450.0 100.00 0.00	500.0 100.00 0.00	





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Type produit : Argila Client : UFCG Comentários : Morgana Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 07/02/2007 Hora : 15:28:07 Índice med. : 643						Ultrasom Concentr Diâmetro Diâmetro Diâmetro Diâmetro Fraunhof Densidad Superfície Diluição a Medida./L SOP : Arg	ação a 10% a 50% a 90% médio er e/Fator e específic automática .imp. gila	: 60 : 169 : 2.46 : 4.39 : 19.27 : 7.86 	s mu mu mu - - Não /3	
	Valores cu	imulativos	particular	es	(in volume	/ passante	9	
x0.040.070.100.250.5Q30.170.751.284.296.1						0.75	1.00	2.00	3.00	4.00
						6.15	6.15	6.15	19.15	42.72
X	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	65.00	85.00	100.0	150.0
Q3	58.50	72.71	90.88	97.94	99.84	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	25.00	40.00	75.00	85.00	100.0
Q3	3.24	3.87	11.16	15.97	45.00





Ref: 1,r111.m108.45A0000/5.00/643/m25.12.5.10.1Fh.20.5.10.Bh/Q-.0.0.0.//300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.NOV 5.12/635

61 INFCGIBIBLIOTECA





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Levedura-10m Type produit : Argila Client : UFCG Comentários : Morgana Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 07/02/2007 Hora : 15:28:07 Índice med. : 643 Valores cumulados característic							Ull Co Dia Dia Dia Dia Dia Dia Dia Dia Dia Dia	Ultrasom: 60 sConcentração: 169Diâmetro a 10%: 2.46 muDiâmetro a 50%: 4.39 muDiâmetro a 90%: 19.27 muDiâmetro médio: 7.86 muFraunhoferDensidade/FatorSuperfície específicaDiluição automática: Não / NãoMedida./Limp.: 60/60/3SOP : Argila				
	x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	
	Q3 q3	0.17 0.04	0.75 0.07	1.28 0.10	3.22 0.20	5.19 0.34	6.15 0.23	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	
	x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
	Q3 q3	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	6.15 0.00	7.27 0.82	
	x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	
	Q3	9.15	11.82	15.20	19.15	23.89	28.80	33.68 5.97	38.36	42.72	48.43	
	y V	4.60	5.00	5 30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	
	Q3	53.29	58.50	61.53	63.91	66.23	67.80	68.71	69.31	69.80	70.41	
	q3	5.04	4.37	3.64	3.02	2.35	1.37	0.86	0.61	0.53	0.70	
	X Q3	9.00 71.09	10.00 72.71	11.00 74.65	12.00 76.76	13.00 78.96	14.00 81.12	15.00 83.17	16.00 85.06	17.00 86.77	18.00 88.31	
	q3	0.83	1.07	1.42	1.70	1.92	2.04	2.08	2.05	1.97	1.88	
	x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00	
	q3	1.76	1.65	1.55	92.92	1.38	1.27	1.09	0.88	0.73	0.58	
	x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	
	Q3 a3	99.47 0.44	99.69 0.28	99.84 0.20	99.96 0.12	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 0.00	
	x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0	
	Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
	q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	X Q3	130.0 100.00	140.0	150.0 100.00	160.0 100.00	170.0	180.0 100.00	190.0	200.0	212.0	224.0 100.00	
	q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0	
	q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Levedura-30m Type produit : Argila Client : UFCG Comentários : Morgana Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 14/02/2007 Hora : 09:02:36 Índice med. : 645						Ultrasom Concentra Diâmetro Diâmetro Diâmetro Fraunhofe Densidad Superfície Diluição a Medida./L SOP : Arg	ação a 10% a 50% a 90% médio er e/Fator e específic tutomática imp. gila	: 60 : 149 : 2.47 : 4.41 : 19.68 : 7.95 	s mu mu mu - Não '3	
	Valores cu	imulativos	particular	es			in volume	/ passante	Э	
x 0.04 0.07 0.10 0.25 0.5 Q3 0.16 0.72 1.24 4.16 5.9						0.75	1.00	2.00	3.00	4.00
						5.96	5.96	5.96	19.06	42.51
x	x 5.00 10.00 20.00 30.00 40.0				40.00	50.00	65.00	85.00	100.0	150.0
Q3	Q3 58.10 72.73 90.40 97.88 99.8				99.83	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	25.00	40.00	75.00	85.00	100.0
Q3	3.25	3.88	11.21	16.36	45.00





Ref: 1r111m10845A0000/5.00/645/m25.12.5.10.1Fh.20.5.10.Bh/Q-0.0.0.0//300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.NOV 5.12/635





CILAS 1064 Líquido

Faixa :	0.04 mu -	500.00 mu /	100 Classes

Ref da Type (Client Come Líquid Agent Opera Empre Locali Data : Índice	a amostra produit ntários lo e dispers ador esa zação 14/02/2 med.	a : L : A : U : M : A : M : A : M : M : C 2007 H : 6 Valore	evedura rgila FCG lorgana gua enhum ormanda FCG ampina ora : 09 45	-30m Grande :02:36	- PB	UI Co Di Di Di Fr Di Su Di Me SC	trasom oncentra âmetro a âmetro a âmetro r aunhofe ensidade uperfície luição au edida./Li DP : Argi	ção a 10% a 50% a 90% nédio r e/Fator específi utomática mp. la 10 volum	: 60 : 149 : 2.4 : 4.4 : 19.0 : 7.9 ca a : Não : 60/0	s 7 mu 1 mu 68 mu 95 mu 0 / Não 60/3	
x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	
Q3 q3	0.16 0.04	0.72 0.07	1.24 0.10	3.12 0.19	5.03 0.33	5.96 0.23	5.96 0.00	5.96 0.00	5.96 0.00	5.96 0.00	
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83	
X	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	
q3	9.01 1.53	2.33	3.21	4.00	5.11	5.62	5.92	5.98	42.51 5.88	48.16 5.44	
×	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	
Q3 q3	52.95 4.95	4.30	3.56	63.45 3.00	2.35	67.42 1.43	0.95	0.70	0.63	0.37	
×	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	
Q3 q3	0.89	1.08	74.58 1.35	1.56	78.55 1.76	80.55 1.88	82.50 1.97	2.01	1.99	1.94	
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00	
Q3 q3	89.11 1.84	90.40	91.55 1.64	92.59 1.56	93.53 1.47	95.13 1.34	1.13	97.88 0.92	98.56 0.73	0.60	
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	
q3	99.44 0.44	99.68 0.31	99.83 0.20	0.13	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Type produit: ArgilaClient: UFCGComentários: MorganaLíquido: ÁguaAgente dispersante : NenhumOperador: NormandaEmpresa: UFCGLocalização: Campina Grande - PBData : 07/02/2007Hora : 15:47:27Índice med.: 644Valores cumulativos particulares						Ultrasom Concentra Diâmetro Diâmetro Diâmetro Fraunhofe Densidad Superfície Diluição a Medida./L SOP : Arg	ação a 10% a 50% a 90% médio er e/Fator e específic automática imp. jila	: 60 : 152 : 2.39 : 4.18 : 16.81 : 6.86 	s mu mu mu - - Não '3	
	Valores cu	mulativos	particular	es			in volume	/ passante	Э	
x 0.04 0.07 0.10 0.25 0.5 Q3 0.17 0.77 1.32 4.42 6.3						0.75	1.00	2.00	3.00	4.00
						6.33	6.33	6.33	21.62	46.36
X	x 5.00 10.00 20.00 30.00 40.0 Q3 62.35 77.22 93.98 99.48 100.0					50.00	65.00	85.00	100.0	150.0
Q3						100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	25.00	40.00	75.00	85.00	100.0
Q3	3.13	3.72	8.67	13.87	36.00





Ref: 1r111.m108.45A0000/5.00/644/m25.12.5.10.1Fh.20.5.10.Bh/Q-0.0.0.0//300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0// 5.12/635





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Levedura-60m Type produit : Argila Client : UFCG Comentários : Morgana Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 07/02/2007 Hora : 15:47:27 Índice med. : 644							Ultrasom : 60 s Concentração : 152 Diâmetro a 10% : 2.39 mu Diâmetro a 50% : 4.18 mu Diâmetro a 90% : 16.81 mu Diâmetro médio : 6.86 mu Fraunhofer Densidade/Fator Superfície específica Diluição automática : Não / Não Medida./Limp. : 60/60/3 SOP : Argila				
x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	
Q3	0.17	0.77	1.32	3.32	5.34	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	
q3	0.04	0.08	0.11	0.20	0.35	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
Q3	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	7.78	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07	
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	
Q3	10.11	13.28	17.18	21.62	26.70	31.90	37.01	41.86	46.36	52.19	
q3	1.88	2.78	3.70	4.52	5.53	6.03	6.28	6.30	6.16	5.66	
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	
Q3	57.11	62.35	65.38	67.76	70.11	71.75	72.74	73.43	74.03	74.73	
q3	5.13	4.42	3.65	3.04	2.39	1.44	0.94	0.70	0.65	0.81	
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	
Q3	75.49	77.22	79.16	81.19	83.26	85.26	87.11	88.77	90.28	91.64	
q3	0.93	1.15	1.43	1.64	1.82	1.90	1.88	1.81	1.75	1.67	
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00	
Q3	92.87	93.98	94.97	95.84	96.60	97.81	99.00	99.48	99.76	99.92	
q3	1.60	1.52	1.43	1.31	1.20	1.02	0.74	0.49	0.30	0.19	
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes





Ref : 1,r111,m108,454,0000/5,00/651/m17,12,5,10,1Fh,20,5,10,Bh/Q-0,0,0,0//300,0,15,660,2,9,10,1,10,P6500,1,10,N,0V 5,12/635





CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Class	ses
---	-----

Ref da amostra : Levedura-120s Type produit : Alumina Client : Morgana Comentários : Normanda Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 01/03/2007 Hora : 15:17:23 Índice med. : 651							trasom oncentra âmetro a âmetro a âmetro n aunhofe ensidade perfície luição au edida./Lii DP : Star	ção a 10% a 50% a 90% nédio r e/Fator específio utomática mp. ndard L 1n volum	: 60 : 295 : 2.2 : 4.3 : 25.0 : 9.3 a : Não : 60/0	s 1 mu 2 mu 32 mu 34 mu 34 mu 50 / Não 60/4	
x Q3 03	0.04 0.19 0.05	0.07 0.83 0.08	0.10 1.42 0.12	0.20 3.63 0.23	0.30 5.95 0.41	0.40 7.06 0.27	0.50 7.06 0.00	0.60 7.06 0.00	0.70 7.06	0.80 7.06 0.00	
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
Q3	7.06	7.06	7.06	7.06	7.06	7.06	7.06	7.30	8.07	9.81	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.52	1.29	
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	
Q3	12.30	15.45	19.16	23.24	27.75	32.29	36.72	40.89	44.75	49.76	
q3	2.03	2.79	3.55	4.19	4.95	5.31	5.49	5.47	5.33	4.91	
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	
Q3	53.98	58.50	61.12	63.19	65.25	66.75	67.69	68.34	68.88	69.48	
q3	4.43	3.84	3.19	2.66	2.12	1.33	0.90	0.67	0.59	0.70	
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	
Q3	70.11	71.47	72.95	74.50	76.08	77.65	79.17	80.63	82.02	83.31	
q3	0.78	0.91	1.10	1.26	1.40	1.50	1.56	1.60	1.62	1.60	
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00	
Q3	84.51	85.62	86.64	87.58	88.45	89.98	91.91	93.00	93.98	94.86	
q3	1.57	1.53	1.48	1.43	1.39	1.30	1.21	1.12	1.08	1.03	
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	
Q3	95.65	96.36	96.99	97.79	98.24	99.05	99.38	99.62	99.82	99.90	
q3	0.98	0.93	0.87	0.78	0.70	0.54	0.40	0.31	0.21	0.12	
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0	
Q3	99.96	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Levedura-180min Type produit : Argila Client : UFCG Comentários : Morgana Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 14/02/2007 Hora : 09:18:48 Índice med. : 646					3	Ultrasom Concentro Diâmetro Diâmetro Diâmetro Fraunhof Densidad Superfície Diluição a Medida./L SOP : Arg	ação a 10% a 50% a 90% médio er e/Fator e específic automática .imp. gila	: 60 : 159 : 2.45 : 4.45 : 21.42 : 8.54 	s mu mu mu - - Não 3	
'	Valores cu	imulativos	particular	es			in volume	/ passante	e	
X	0.04	0.07	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	2.00	3.00	4.00
Q3	0.16	0.71	1.23	4.12	5.91	5.91	5.91	5.91	19.70	42.36
X	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	65.00	85.00	100.0	150.0
Q3	57.18	72.10	88.56	95.70	98.83	99.86	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	25.00	40.00	75.00	85.00	100.0
Q3	3.23	3.88	11.53	17.20	56.00





Ref: 1r111m1084540000/5.00/646/m25.12.5.10.1Fh20.5.10.Bh/Q-0.0.0.0//300.0.15.c60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.NQV 5.12635





CILAS 1064 Líquido

Faixa: 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Levedura-180min Type produit : Argila Client : UFCG Comentários : Morgana Líquido : Água Agente dispersante : Nenhum Operador : Normanda Empresa : UFCG Localização : Campina Grande - PB Data : 14/02/2007 Hora : 09:18:48 Índice med. : 646						UI Co Di Di Di Fr Di Su Di Su Si Si	trasom oncentra âmetro a âmetro a âmetro n aunhofe ensidade uperfície luição au edida./Lii DP : Argi	ção 10% 50% 190% nédio r /Fator específi itomática mp. la 1n volun	: 60 : 159 : 2.4 : 4.4 : 21. : 8.5 ca a : Não : 60/0	s 15 mu 15 mu 15 mu 12 mu 14 mu 14 mu 10 / Não 60/3 sante	
X	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	
q3	0.16	0.71	0.10	0.19	4.99 0.33	0.22	0.00	0.00	0.00	5.91 0.00	
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
Q3	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	7.20	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95	
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	
Q3	9.29	12.15	15.68	19.70	24.34	29.09	33.77	38.22	42.36	47.73	
q3	1.68	2.50	3.33	4.07	5.02	5.47	5.72	5.75	5.64	5.19	
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	
Q3	52.29	57.18	60.03	62.30	64.57	66.27	67.36	68.14	68.83	69.58	
q3	4.72	4.10	3.42	2.88	2.30	1.48	1.03	0.79	0.75	0.86	
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	
Q3	70.38	72.10	73.96	75.87	77.79	79.67	81.46	83.15	84.71	86.13	
q3	0.98	1.14	1.36	1.53	1.68	1.77	1.81	1.83	1.80	1.74	
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00	
Q3	87.41	88.56	89.60	90.54	91.39	92.89	94.71	95.70	96.55	97.28	
q3	1.65	1.57	1.49	1.41	1.34	1.26	1.12	1.00	0.92	0.84	
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	
Q3	97.90	98.41	98.83	99.31	99.54	99.86	99.95	100.00	100.00	100.00	
q3	0.76	0.66	0.57	0.46	0.35	0.21	0.11	0.06	0.00	0.00	
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0	
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	