

JAVIER ENRIQUE BASURCO CAYLLAHUA

FLOTAÇÃO BIOSORTIVA DE NÍQUEL E ALUMÍNIO USANDO A CEPA *RHODOCOCCUS OPACUS*

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Professor: Maurício Leonardo Torem

Rio de Janeiro, 20 de fevereiro de 2008.



JAVIER ENRIQUE BASURCO CAYLLAHUA

FLOTAÇÃO BIOSORTIVA DE NÍQUEL E ALUMÍNIO USANDO A CEPA *RHODOCOCCUS OPACUS*

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Maurício Leonardo Torem Orientador Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC - Rio

Prof. Roberto José de Carvalho

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC - Rio

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. José Eugenio Leal Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de fevereiro de 2008.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Javier Enrique Basurco Cayllahua

Graduou-se em Engenharia Química na Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa (Peru) em 2003.

Ficha Catalográfica

Basurco Cayllahua, Javier Enrique

Flotação biossortiva de níquel e alumínio usando a cepa R*hodococcus opacus /* Javier Enrique Basurco Cayllahua; orientador: Maurício Leonardo Torem. – 2008.

159 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2.
Tratamento de efluentes. 3. Flotação. 4. Biossorção. 5.
Metais pesados. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Pontifícia
Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de
Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Dedico esta dissertação a minha querida esposa Lidia e a minha filha Daianna pelo grande amor e apoio. A toda minha família que me incentivou e apoiou nos novos desafios.

Em memória de Manuel Venancio Pinto Torres.

Agradecimentos

A Deus por estar sempre comigo.

Ao Professor Maurício Leonardo Torem pela oportunidade de fazer este trabalho, pela orientação e amizade.

Aos professores do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, DCMM que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A Lídia e Daianna por ser meu apoio no tempo em que foi realizado o Mestrado, sendo elas o sentido para continuar com novas metas e desafios ao longo do meu trabalho.

A meus pais, irmãos, avos, tios e primos por estarem presentes mesmo na distância.

A Dona Lidia Bueno e Dom Angel Pinto pelo amor e apoio no tempo que esteve fora de casa.

Ao Professor Reinaldo Calixto de Campos pelas análises de absorção atômica

À Professora Maria Isabel Pais da Silva pelas análises no espectrofotômetro de Infravermelho.

A Ana Elisa Casas Botero pela ajuda e conselhos que me deu durante a realização da Tese.

A Ondina e Albino pela companhia, amor e momentos felizes que compartilhamos no nosso convívio.

A CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro durante meu curso de Pós-Graduação.

Resumo

Javier Enrique Basurco Cayllahua. Flotação Biossortiva de Níquel e Alumínio usando a cepa Rhodococcus opacus, Rio de Janeiro, 2008. 159p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A contaminação dos efluentes líquidos com metais pesados é uma ameaca ambiental comum, já que estes íons metálicos tóxicos encontram-se dissolvidos, atingindo eventualmente o topo da cadeia alimentar e assim se tornar um fator de risco para a saúde humana e ambiente. Diversos métodos de tratamento de efluentes como precipitação química, coagulação, floculação, flotação, troca iônica, filtração são empregadas para remoção dos metais pesados; estas possuem algumas desvantagens, quando empregados para tratamento de grandes volumes de efluentes líquidos com concentrações mínimas. Neste trabalho foi avaliada a cepa bacteriana Rhodococcus opacus como um potencial sorvente para a remoção de Ni(II) e Al(III) de soluções aquosas por flotação biossortiva, através de ensaios em batelada. O valor de pH adequado para a biossorção e flotação foi entorno de 5 para ambos metais. Os dados correspondentes à capacidade de captação do Rhodococcus opacus em função da concentração do níguel e do alumínio foram bem ajustados ao modelo de Redlich-Peterson e ao modelo de Temkin, respectivamente. As capacidades de captação máxima obtidas foram: 7,63 e 41,59 mg.g⁻¹ para o níquel e alumínio, nesta ordem. A cinética de biossorção para o níquel e alumínio foi modelada pela equação de pseudosegunda ordem. Foram avaliadas também as propriedades superficiais do microorganismo antes e após a interação dos metais para poder determinar os possíveis mecanismos implicados na biossorção mediante medições eletrocinéticas e espectroscopia de infravermelho. Na flotação biossortiva, verificou-se que o microorganismo apresenta propriedades muito promissoras como coletor e espumante, obtendo-se porcentagens de remoção de 90% e 95% para o níguel e alumínio, respectivamente. Os resultados apresentados mostram que o Rhodococcus opacus apresenta características adequadas no que tange a flotação biossortiva para remoção de metais.

Palavras – chave

Tratamento de Efluentes; Flotação; Biossorção; Metais Pesados.

Abstract

Javier Enrique Basurco Cayllahua. **Biosorptive flotation of nickel and aluminum using a Rhodococcus opacus strain**, Rio de Janeiro, 2008. 159p. Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgy, Catholic Pontific University of Rio de Janeiro.

Heavy metal pollution of wastewater is a common environmental threat, since the toxic metal ions dissolved can eventually reach the top of the food chain and thus, become a risk factor for people's health. Various methods of effluent treatment such as chemical precipitation, coagulation, flocculation, flotation, ionic exchange and filtration are commonly used for heavy metals removal from liquid streams; these techniques possess some disadvantages, particularly, inadequate metals removal when applied to dilute effluents on a large scale basis. In this work, a Rhodococcus opacus strain was evaluated as a potential biosorbent for Ni(II) and Al(III) removal from aqueous solution for biosorptive flotation process, trough experimental batch experiments. The pH value suitable for biosorption and flotation was around 5 for both metals. The data pertaining to the uptake capacity of the Rhodococcus opacus as a function of the nickel and aluminum ion concentration had been fitted to the Redlich-Peterson and Temkin isotherm model, respectively; where the maximum uptake capacities obtained were: 7,63 and 41,59 mg.g⁻¹ for nickel and aluminum, respectively. The nickel and aluminum kinetics biosorption were modeled using a pseudo second order rate equation. The superficial properties of the microorganism had also been evaluated before and after the interaction with the metals, to be able to find out the possible mechanism implied in the biosorption; by means of the electro kinetic measurements (Zeta Potential) and Infrared spectroscopy (FTIR). In the biossorptive flotation, it was verified that the microorganism presents excellent properties a collector and foaming agent, reaching 90% and 95% removal of nickel and aluminum. The results of this work showed that the Rhodococcus opacus has a strong and feasible engineering potential for heavy metals removal by biossorptive flotation.

Keywords

Wastewaters Treatment; Flotation; Biosorption; Heavy metals.

Sumario

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612051/CA

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. NÍQUEL	19
3.1.1. TOXICIDADE	20
3.2. ALUMÍNIO	20
3.2.1. TOXICIDADE	21
3.3. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	22
3.4. FLOTAÇÃO BIOSSORTIVA	27
3.5. BIOSSORÇÃO	28
3.5.1. CLASSES DE BIOMASSA – BIOSSORVENTES	30
<i>3.5.2.</i> Rhodococcus opacus	31
3.5.3. MECANISMOS DE BIOSSORÇÃO DO METAL	33
3.5.4. VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A BIOSSORÇÃO	36
3.5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	39
3.5.6. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO	46
3.6. CARGA ELÉTRICA DE SUPERFÍCIE	55
3.6.1. DUPLA CAMADA ELÉTRICA	57
3.6.2. CARACTERIZAÇÃO DA CARGA DE SUPERFÍCIE	59
3.7. FLOTAÇÃO	60
3.7.1. FLOTAÇÃO NA ÁREA AMBIENTAL	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1. OBTENÇÃO DO BIOSSORVENTE	64
4.1.1. CULTIVO E CRESCIMENTO DO MICRORGANISMO	64
4.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE NÍQUEL E ALUMÍNIO	65
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO <i>R. opacus</i> ANTES E APÓS INTERAÇÃO	66
4.3.1. POTENCIAL ZETA	66

4.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IVTF)	66
4.4. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO	67
4.4.1. INFLUÊNCIA DO pH	67
4.4.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BIOSSORVENTE	68
4.4.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ÍON METÁLICO	69
4.4.4. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO E TEMPO DE EQUILÍBRIO	69
4.4.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	70
4.4.6. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA	71
4.5. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO BIOSORTIVA	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1. OBTENÇÃO DO BIOSSORVENTE	73
5.2. DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL E DO ALUMÍNIO	74
5.3. POTENCIAL ZETA	75
5.4. ESPECTROSCÓPIA DE INFRAVERMELHO (IVTF)	78
5.5. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO	81
5.5.1. INFLUÊNCIA DO pH	81
5.5.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BIOSSORVENTE	87
5.5.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ÍON METÁLICO	91
5.5.4. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO E TEMPO DE EQUILÍBRIO	113
5.5.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	126
5.5.6. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA	135
5.5.7. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO BIOSSORTIVA	137
6 CONCLUSÕES	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

Lista de figuras

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612051/CA

Figura 17. Diagrama de especiação do níquel em solução aquosa (Doyle et al,

2003).	85
Figura 18. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do níquel.	86
Figura 19. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do níquel co	m o
Bacillus <i>thuringiensis</i> (Öztürk et al, 2007).	86
Figura 20. Diagrama de especiação do alumínio em solução aquosa (Priest e	t al,
2004).	87
Figura 21. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do alumínio.	88
Figura 22. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção do alumínio o	com
o Chryseomonas <i>luteola</i> .	89
Figura 23. Efeito da concentração do biossorvente na captação do níquel.	90
Figura 24. Efeito da concentração do biossorvente (biomassa industrial)	na
captação de diversos íons metálicos (Sekhar et al, 1998).	91
Figura 25. Efeito da concentração do biossorvente na captação do alumínio.	92
Figura 26. Efeito da concentração do biossorvente (Pseudomonas sp.)	na
captação do cromo (Ziagova et al, 2007).	93
Figura 27. Efeito da capacidade de biossorção em função da concentração	de de
equilíbrio (final) do níquel e do alumínio.	95
Figura 28. Isoterma de Langmuir para o níquel não linearizada.	96
Figura 29. Isoterma de Langmuir para o alumínio não linearizada.	96
Figura 30. Isoterma de Langmuir para o níquel na forma linearizada.	97
Figura 31. Isoterma de Langmuir para o alumínio na forma linearizada.	98
Figura 32. Isoterma de Freundlich não linearizada para o níquel.	100
Figura 33. Isoterma de Freundlich não linearizada para o alumínio.	100
Figura 34. Isoterma de Freundlich para o níquel na forma linearizada.	101
Figura 35. Isoterma de Freundlich para o níquel na forma linearizada.	102
Figura 36. Isoterma de Dubinin-Radushkeich não linearizada para o níquel.	103
Figura 37. Isoterma não linearizada de Dubinin-Radushkeich para o alumínio.	103
Figura 38. Isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich para o níquel.	104
Figura 39. Isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich para o alumínio.	105
Figura 40. Isoterma não linearizada de Temkin para o níquel.	106
Figura 41. Isoterma não linearizada de Temkin para o alumínio.	107
Figura 42. Isoterma linearizada de Temkin para o níquel.	107
Figura 43. Isoterma linearizada de Temkin para o alumínio.	108
Figura 44. Isoterma não linearizada de Redlich-Peterson para o níquel.	109
Figura 45. Isoterma não linearizada de Redlich-Peterson para o alumínio.	110
Figura 46. Isoterma linearizada de Redlich-Peterson para o níquel.	111

Figura 47. Isoterma linearizada de Redlich-Peterson para o alumínio.	111
Figura 48. Isoterma não linearizada de Sips para o níquel.	112
Figura 49. Isoterma não linearizada de Sips para o alumínio.	113
Figura 50. Isoterma linearizada de Sips para o níquel.	114
Figura 51. Isoterma linearizada de Sips para o alumínio.	114
Figura 52. Variação da capacidade de biossorção do níquel em função do tem	npo
(dose de biossorvente, 3g.L ⁻¹ ; concentração inicial, 5mg.L ⁻¹ ; pH 5).	115
Figura 53. Variação da capacidade de biossorção do alumínio em função	do
tempo (dose de biossorvente, 2g.L-1; concentração inicial, 50mg.L-1; pH	5).
1	116
Figura 54. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem não linearizado aplicad	o a
biossorção do níquel e do alumínio sobre o Rhodococcus opacus.	117
Figura 55. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado aplicado	o a
biossorção do níquel e do alumínio sobre o Rhodococcus opacus.	118
Figura 56. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizado aplicad	lo a
biossorção do níquel e do alumínio sobre o Rhodococcus opacus.	119
Figura 57. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado aplicado	o a
biossorção do níquel e do alumínio sobre o Rhodococcus opacus.	120
Figura 58. Modelo cinético de difusão intrapartícula não linearizado aplicado	o a
biossorção do níquel e do alumínio sobre o Rhodococcus opacus.	121
Figura 59. Modelo cinético de difusão intrapartícula linearizado aplicado) a
biossorção do níquel sobre o Rhodococcus opacus.	122
Figura 60. Obtenção da taxa de difusão intrapartícula a partir da terceira reg	jião
estabelecida na figura 59.	123
Figura 61. Modelo cinético de difusão intrapartícula linearizado aplicado) a
biossorção do alumínio sobre o R <i>hodococcus opacus</i> .	124
Figura 62. Obtenção da taxa de difusão intrapartícula a partir da terceira reg	jião
estabelecida na figura 61.	125
Figura 63. Modelo de Boyd aplicado para biossorção de níquel sobre R. opac	cus.
1	126
Figura 64. Modelo de Boyd aplicado para biossorção de alumínio sobre	R.
opacus.	127
Figura 65. Variação da porcentagem de remoção do níquel em função do ten	npo
(dose de biossorvente, 3g.L ⁻¹ ; concentração inicial, 5mg.L ⁻¹ ; pH 5)) a
diferentes temperaturas.	128

Figura 66. Variação da porcentagem de remoção do alumínio em função do

tempo (dose de biossorvente, 2g.L⁻¹; concentração inicial, 50mg.L⁻¹; pH 5) a diferentes temperaturas.

- Figura 67. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizado aplicado a biossorção do níquel sobre o R*hodococcus opacus* a diferentes temperaturas. 129
- Figura 68. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizada aplicado a biossorção do níquel sobre o R*hodococcus opacus* a diferentes temperaturas. 130
- Figura 69. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linearizada aplicado a biossorção do alumínio sobre o R*hodococcus opacus* a diferentes temperaturas. 130
- Figura 70. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizada aplicado a biossorção do alumínio sobre o R*hodococcus opacus* a diferentes temperaturas. 131

Figura 71. Curva de Arrhenius (InK₂ em função de 1/T) para o níquel. 133

Figura 72. Curva de Arrhenius (InK₂ em função de 1/T) para o alumínio. 133

- Figura 73. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do níquel em R. *opacus*. 136
- Figura 74. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do alumínio em R. *opacus*. 136
- Figura 75. Isoterma de Freundlich na ausência e presença de diferentes concentrações do eletrólito NaCl a um pH 5 e 25 ℃. 137
- Figura 76. Isoterma de Temkin na ausência e presença de diferentes concentrações do eletrólito NaCl a um pH 5 e 25 ℃. 138
- Figura 77. Esquema de montagem para os experimentos de microflotação em Tubo de Hallimond. 139

Figura 78. Influência do tempo de flotação na porcentagem de separação da biomassa carregada com metais por flotação em tubo de Hallimond Modificado. 140

- Figura 79. Formação de espuma na flotação do Níquel mediante R. *opacus*, no tubo de Hallimond. 141
- Figura 80. . Flotação biossortiva do níquel mediante R. *opacus*, em função do tempo para diferentes vazões de ar. 142
- Figura 81. Flotação biossortiva do alumínio mediante R. *opacus*, em função do tempo para diferentes vazões de ar. 142

Lista de tabelas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612051/CA

Tabela 1. Principais grupos ionizáveis nos componentes macromoleculares
biológicos susceptíveis de participar na ligação de metais pesados
(Volesky, 2003). 29
Tabela 2. Reações de Dissociação e Protonação dos Grupos funcionais
presentes na parede celular. 57
Tabela 3. Meio de Cultura YMA para o Rhodococcus opacus.64
Tabela 4. Meio de cultivo sólido para o Rhodococcus opacus.64
Tabela 5. Meio de cultivo líquido para o Rhodococcus opacus.65
Tabela 6. Condições de trabalho para determinar a influência do pH no processo.
68
Tabela 7. Condições de trabalho para determinar a influência da concentração
do biossorvente no processo. 68
Tabela 8. Condições de trabalho para determinar a influência da concentração
inicial do íon metálico. 69
Tabela 9. Condições de trabalho para determinar a influência do tempo de
equilíbrio no processo. 70
Tabela 10. Condições de trabalho para determinar a influência da temperatura
no processo 71
Tabela 11. Condições de trabalho para determinar a influência da força iônica no
processo 71
Tabela 12. Condições de trabalho para determinar a influência do tempo e da
vazão de ar no processo 72
Tabela 13. Bandas de absorção IR e possíveis grupos correspondentes78
Tabela 14. Constantes de adsorção de Langmuir para o níquel a 25 ℃.95
Tabela 15. Constantes de adsorção de Langmuir para o alumínio a 25 ℃.95
Tabela 16. Valores do parâmetro de equilíbrio R_L .97
Tabela 17. Valores de R_L para a biossorção de níquel sobre R. opacus.97
Tabela 18. Valores de R_L para a biossorção de alumínio sobre R. <i>opacus</i> . 97
Tabela 19. Constantes de adsorção de Freundlich para o níquel a 25 ℃.99
Tabela 20. Constantes de adsorção de Freundlich para o alumínio a 25 °C.99
Tabela 21. Constantes de adsorção de Dubinin-Radushkevich para o níquel a
25 ℃. 103
Tabela 22. Constantes de adsorção de Dubinin-Radushkevich para o alumínio a

25℃.	103
Tabela 23. Valores da energia de Biossorção do níquel e alumínio.	104
Tabela 24. Constantes de adsorção de Temkin para o níquel a 25 °C.	106
Tabela 25. Constantes de adsorção de Temkin para o alumínio a 25 ℃.	106
Tabela 26. Constantes de adsorção de Redlich-Peterson não linearizada a 25	5℃.
	107
Tabela 27. Constantes de adsorção de Redlich-Peterson linearizada a 25 ℃.	108
Tabela 28. Constantes de adsorção do modelo de Sips não linearizada a 25	5℃.
	110
Tabela 29. Constantes de adsorção do modelo de Sips não linearizada a 25	5℃.
	113
Tabela 30. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem	não
linearizado.	115
Tabela 31. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira oro	dem
linearizado.	116
Tabela 32. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem	não
linearizado.	117
Tabela 33. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda oro	dem
linearizado.	118
Tabela 34. Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula	não
linearizado.	120
Tabela 35. Parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula lineariza	ado.
	122
Tabela 36. Valores dos parâmetros da equação de Boyd para o níquel	e o
alumínio.	125
Tabela 37. Parâmetros cinéticos dos modelos não linearizados para o níquel.	129
Tabela 38. Parâmetros cinéticos dos modelos linearizados para o níquel.	129
Tabela 39. Parâmetros cinéticos dos modelos não linearizados para o alumí	nio.
	130
Tabela 40. Parâmetros cinéticos dos modelos linearizados para o alumínio.	130
Tabela 41. Parâmetros obtidos da equação de Arrhenius.	132
Tabela 42. Parâmetros termodinâmicos na biossorção do níquel e o alumínio.	133
Tabela 43. Valores dos parâmetros termodinâmicos na biossorção com	R.
opacus.	135