Gabriela Alejandra Huamán Pino

**Biossorção de Cádmio por *Cocos nucifera*: Estudos em
Batelada e Contínuo**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Mauricio Leonardo Torem

Rio de Janeiro, março de 2009

Gabriela Alejandra Huamán Pino

Biossorção de Cádmio por *Cocos nucifera*: Estudos em Batelada e Contínuo

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr. Mauricio Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa - PUC-Rio

Dra. Luciana Maria Souza de Mesquita

Agência Nacional de Petróleo - ANP

Dr. Achilles Junqueira Bourdot Dutra

PEMM COPPE/UFRJ

Dr. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa - PUC-Rio

Dr. Paulo Sergio Moreira Soares

CETEM

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de março de 2009

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

Gabriela Alejandra Huamán Pino

Graduou-se em Engenharia Química na Universidad Nacional de San Agustín Arequipa-Perú em 2000, obteve o título de mestre em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica PUC-Rio em 2005, tendo como área de concentração a metalurgia extrativa.

Ficha Catalográfica

Huamán Pino, Gabriela Alejandra

Biossorção de cádmio por *Cocos nucifera* : estudos em regime batelada e contínuo / Gabriela Alejandra Huamán Pino ; orientador: Mauricio Leonardo Torem. – 2009.

111 f. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Biossorção. 3. Cádmio. 4. Colunas de leito fixo. 5. Cocos nucifera. I. Torem, Mauricio Leonardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Este trabalho afastou-me ainda mais de casa, mas o amor e apoio dos meus pais, Juan Antonio e Carmen, e dos meus irmãos Antonio, Fernanda e Joaquin foi incondicional. As cartas, os telefonemas e os e-mails, trouxeram-me alegria, boas recordações e animo para continuar. Dedico este trabalho a vocês.

Agradecimentos

A Deus, pelo que eu sou.

Ao Professor Mauricio Leonardo Torem pela orientação e confiança em mim.

A Embrapa na pessoa do doutor Gustavo Saavedra Pinto, pelo fornecimento da biomassa para a realização desta tese.

Ao departamento de Química da PUC-Rio pela delicadeza de cessão de seus laboratórios, ao professor Reinaldo Calixto de Campos e ao técnico Rodrigo Araújo Gonçalves pela ajuda com as análises de absorção atômica, à professora Maria Isabel Pais da Silva e ao técnico Henrique Meira da Silva pela ajuda com as análises no espectrofotômetro de Infravermelho.

A minha família, pelo apoio, paciência e compreensão, ao Eduardo sem cujos conselhos e apoio não poderia terminar. Aos meus amigos Osiris e Rosany pela ajuda no tratamento estatístico dos dados experimentais.

Aos meus colegas da PUC-Rio, aos professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Às minhas amigas Monica e Belenia pela companhia, conselhos e apoio dado ao longo do trabalho.

Aos meus amigos “da montanha” por momentos inesquecíveis que fizeram desta caminhada mais leve e cuja companhia tornou a distância de casa menos sofrida.

Ao CNPq, CAPES e PUC-Rio pelos recursos e auxílios concedidos.

Resumo

Pino, Gabriela Alejandra Huamán; Torem, Mauricio Leonardo; **Biossorção de Cádmio por *Cocos nucifera*: Estudos em Batelada e Contínuo**. Rio de Janeiro, 2009. 111 p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O cádmio é um dos maiores agentes contaminantes do meio ambiente devido à sua alta toxicidade, ameaçando às plantas, animais e seres humanos. O uso de biomassas como material sorvente para a remoção do cádmio de efluentes líquidos aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. O objetivo desta tese foi determinar a capacidade de adsorção do pó de casca de coco verde (*Cocos nucifera*) para cádmio num sistema contínuo de biossorção, assim como a dessorção do metal da biomassa, para que esta possa ser utilizada num ciclo de biossorção-dessorção. O equipamento escolhido foi uma coluna de leito fixo. Foram avaliadas a influência da vazão, altura de leito, sentido do fluxo e a eficiência do processo com colunas em série. Os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa foram estudados através de análises de espectroscopia no infravermelho. Os experimentos num sistema contínuo com diferentes alturas de leito e concentrações iniciais revelaram que a melhor eficiência do processo foi obtida com maiores alturas de leito (18 cm) e concentrações iniciais baixas (19 mg/l). Obtiveram-se tempos de ruptura de 150 minutos para soluções com vazão de 22 ml/min, obtendo-se uma solução com concentração final de 2,6 mg/l. Uma eficiência de remoção de 46% foi obtida quando se trabalhou com concentrações iniciais de 19 mg/l e o processo torna-se mais eficiente quando é utilizado um sentido de fluxo ascendente. O EDTA mostrou-se como um excelente eluente ao realizar a dessorção dos íons metálicos contidos na biomassa, num processo em batelada. A biomassa foi submetida a quatro ciclos de biossorção-dessorção, apresentando em cada um deles eficiências de dessorção superiores a 70% e uma posterior eficiência de remoção superior a 85% em todos os ciclos. Os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa são principalmente

grupos carboxila, hidroxila, amina e amida. Os resultados apresentados mostram que o pó de casca de coco verde apresenta as características adequadas para o processo de biossorção de cádmio num processo contínuo utilizando colunas de leito fixo, e que pode ser utilizado como uma alternativa aos processos clássicos de tratamento de efluentes.

Palavras-chave

Biossorção, Cádmio, Colunas de Leito Fixo, *Cocos nucifera*

Abstract

Pino, Gabriela Alejandra Huamán; Torem, Mauricio Leonardo (Advisor). **Biosorption of Cadmium by *Cocos nucifera*: batch and continuous studies**. Rio de Janeiro, 2009. 111 p. D.Sc. Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Janeiro.

Cadmium is one of the greatest actors of environmental pollution due to its high toxicity, threatening plants, animals and humans beings. The use of biomass as a sorbent material for cadmium removal seems to be a promising alternative to existing technologies. The objective of this work was to determine the adsorption capacity of coconut shell powder (*Cocos nucifera*) for cadmium in a continuous system of biosorption, and also the desorption of the metal from the biomass, so that this material could be used in a new cycle of biosorption-desorption. A fixed bed column was chosen, as it does not present clogging problems and is easy to operate. The influence of flow rate and its direction, bed height and the efficiency of the process with series columns were evaluated. The functional groups present on the surface of the biomass were studied by infrared spectroscopy analysis. The column experiments with different bed heights and initial concentration revealed that the best efficiency was obtained with higher bed heights (18 cm) and lower initial concentrations (19 mg/l). Breakthrough time of 150 minutes was obtained for solutions with a flow rate of 22 ml/min, generating a solution with final concentration of 2.6 mg/l. A removal efficiency of 46% was obtained when working with initial concentrations of 19 mg/l. The process becomes more efficient when the solution is pumped upward through the column. EDTA was an excellent elutant for desorption of metal ions in the biomass in a batch system. The biomass was subjected to four biosorption-desorption cycles, presenting higher than 70% desorption efficiencies and removal efficiencies of more than 85% in all cases. The functional groups presents on the particle surface of the biomass are mainly carboxyl, hydroxyl, amine and amide groups. The results show that the powder of coconut shell has the appropriate

characteristics for biosorption of cadmium in a continuous process using columns of fixed bed, which can be used as an alternative to conventional processes for effluent decontamination.

Keywords

Biosorption, Cadmium, Fixed Bed Columns, *Cocos nucifera*

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos e Relevância do Trabalho	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Cádmio	18
2.2. Métodos Convencionais de Remoção de Metais Pesados	23
2.3. Biossorção	25
2.3.1. Sistemas Contínuos no Processo de Biossorção	29
2.3.1.1. Colunas de Leito Fluidizado	30
2.3.1.2. Colunas de Leito Fixo	31
2.3.1.3. Colunas de Leito Expandido	32
2.3.1.4. Bioflotação	33
2.3.2. Variáveis Envolvidas no Processo de Biossorção	33
2.4. Biomassa	36
2.5. Biomassas Utilizadas na Biossorção de Cádmio	40
2.6. <i>Cocos nucifera</i>	41
2.7. Adsorção	46
2.7.1. Tipos de Adsorção	46
2.7.2. Curvas de Ruptura	47
2.8. Dessorção	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Material Biossorvente	53
3.2. Soluções	54
3.2.1. Solução de Cádmio	54
3.2.2. Soluções para o Ajuste do pH	55
3.2.3. Soluções para o Processo de Dessorção	55
3.3. Experimentos de Biossorção em Sistema Contínuo	55
3.3.1. Experimentos com Variação de Vazão	57
3.3.2. Experimentos com Variação de Altura do Leito	58
3.3.3. Experimentos com Variação do Sentido do Fluxo	58
3.3.4. Experimentos com Colunas em Série	58

3.3.5. Experimentos com Variação da Concentração Inicial	58
3.4. Experimentos de Dessorção	59
3.5. Determinações Analíticas	60
3.5.1. Determinação da Concentração do Cádmio por Espectrofotometria de Absorção Atômica	60
3.5.2. Determinação dos Grupos Funcionais por Espectroscopia no Infravermelho	60
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 62
4.1. Caracterização da Biomassa	62
4.2. Ensaio de Biossorção	66
4.2.1. Efeito da Variação da Vazão	68
4.2.2. Efeito da Variação da Altura do Leito	70
4.2.3. Efeito do Sentido do Fluxo	72
4.2.4. Colunas de Leito Fixo em Série	74
4.2.5. Efeito da Variação da Concentração Inicial	77
4.2.6. Curvas de Ruptura	80
4.3. Ensaio de Dessorção	85
 5 CONCLUSÕES	 93
 6 RECOMENDAÇÕES	 95
 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 96
 8 ANEXOS	 106
8.1. Resolução CONAMA 397	106
8.2. Determinação do Potencial Zeta	109
8.3. Efeito do pH	110

Lista de figuras

Figura 1 Fontes de poluição de cádmio	19
Figura 2 - Mecanismo de Biossorção	26
Figura 3 - Partes do coco verde.	45
Figura 4 - Curva de ruptura típica para processo em coluna de leito fixo	49
Figura 5 - Curvas de ruptura para (a) ZTM estreita e (b) ZTM mais ampla	50
Figura 6 - Fluxograma das etapas de obtenção do pó de casca de coco	53
Figura 7 - Pó de casca de coco verde	54
Figura 8 - Desenho e fotografia da coluna de biossorção	56
Figura 9 - Desenho da linha experimental do sistema contínuo de biossorção	57
Figura 10 - Microfotografias da partícula de pó de casca de coco	63
Figura 11 - EDS da partícula de casca de coco	64
Figura 12 - Espectro de Infravermelho do pó de casca de coco natural.	64
Figura 13 - Microfotografias de partículas carregadas com íons Cd (II)	66
Figura 14 - EDS da partícula carregada com íons de cádmio	67
Figura 15 - Espectro de infravermelho da biomassa carregada	68
Figura 16 - Efeito da variação da vazão	69
Figura 17 - Efeito da variação d altura do leito	71
Figura 18 - Efeito da variação do sentido do fluxo	73
Figura 19 - Sistema de colunas em série	75
Figura 20 - Curvas de ruptura num sistema em série	76
Figura 21 - Efeito da concentração inicial	78
Figura 22 - Dessorção de cádmio com diferentes eluentes.	86
Figura 23 - Dessorção de cádmio	88
Figura 24 - Percentagem de remoção de cádmio pela biomassa regenerada	89
Figura 25 - Espectro de infravermelho do pó de casca de coco antes e após o processo de dessorção utilizando EDTA	90
Figura 26 - Espectro de infravermelho do pó de casca de coco antes e após o processo de dessorção utilizando HCl 0,1 M.	91
Figura 27 - Medição do potencial zeta do pó da casca de coco	109
Figura 28 - Efeito do pH	111
Figura 29 – Diagrama especiação do cádmio	111

Lista de tabelas

Tabela 1 - Limites máximos permissíveis para efluentes contendo metais pesados	22
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais para a remoção de metais pesados	25
Tabela 3 - Comparação entre colunas de leito fixo e de leito fluidizado.	32
Tabela 4 - Classificação de resíduos que podem ser utilizados como biossorventes	37
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas ativas ou inativas.	38
Tabela 6 - Principais grupos funcionais presentes nas biomassas susceptíveis de participar na união a metais pesados	39
Tabela 7 - Caracterização química típica da casca de coco verde	44
Tabela 8 - Composição química da casca de coco e da fibra de coco.	45
Tabela 9 - Comparação entre adsorção física e química.	47
Tabela 10 - Distribuição granulométrica do pó de casca de coco verde.	62
Tabela 11 - Faixas de absorção no infravermelho e grupos funcionais	65
Tabela 12 - Biossorção de cádmio em coluna de leito fixo a diferentes vazões	69
Tabela 13 - Biossorção de cádmio em coluna de leito fixo a diferentes alturas de leito	71
Tabela 14 - Biossorção de cádmio em coluna de leito fixo com sentidos de fluxo diferentes	73
Tabela 15 - Biossorção de cádmio em sistema de colunas em série	76
Tabela 16 - Efeito da concentração inicial no processo de biossorção	78
Tabela 17 - Parâmetros do processo de biossorção de cádmio em processo contínuo	83
Tabela 18 - Dessorção de cádmio utilizando diferentes eluentes	87