



Amanda Mauro Rodrigues Pimentel

**Remoção de Co(II) e Mn(II) de Soluções Aquosas
Utilizando a Biomassa *R. opacus***

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Maurício Leonardo Torem
Co-Orientadora: Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro
Julho de 2011



Amanda Mauro Rodrigues Pimentel

**Remoção de Co(II) e Mn(II) de Soluções Aquosas
Utilizando a Biomassa *R. opacus***

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

Profº. Maurício Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC – Rio

Profª. Iranildes Daniel dos Santos

Co-Orientadora

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC – Rio

Profº. Paulo Sergio Moreira Soares

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

Profº. Roberto José de Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC – Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC – Rio

Rio de Janeiro, 28 de julho de 2011

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

Amanda Mauro Rodrigues Pimentel

Graduou-se em Ciências Biológicas pela Universidade Severino Sombra em 2006.

Ficha Catalográfica

Pimentel, Amanda Mauro Rodrigues

Remoção de Co(II) e Mn(II) de soluções aquosas utilizando a biomassa *R. opacus* / Amanda Mauro Rodrigues Pimentel ; orientador: Maurício Leonardo Torem ; co-orientadora: Iranildes Daniel dos Santos. – 2011.

135 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2011.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Biossorção. 3. Biomassa. 4. Tratamento de efluentes. 5. Metais pesados. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Santos, Iranildes Daniel dos. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico esta dissertação aos meus pais, Rosana Mauro Rodrigues e José Armando Pimentel, ao meu padrasto José Sacramento Silveira e ao meu irmão Pedro Henrique.

Agradecimentos

Aos meus orientadores: Prof. Maurício Leonardo Torem e Prof. Iranildes Daniel dos Santos pelo apoio e confiança depositados durante a realização deste trabalho.

À CAPES, CNPq, e PUC-Rio pelo auxílio financeiro concedido.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Absorção Atômica do Departamento de Química da PUC-Rio pelas análises de absorção atômica.

Aos amigos, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio, pelos ensinamentos e sugestões durante a realização deste trabalho.

Resumo

Pimentel, Amanda Mauro Rodrigues; Torem, Maurício Leonardo. **Remoção de Co(II) e Mn(II) de Soluções Aquosas Utilizando a Biomassa *R. Opacus***. Rio de Janeiro, 2011. 135p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A busca por tecnologias alternativas e de baixo custo operacional para a remoção de metais em efluentes tem direcionado a atenção para a bioissorção. Recentemente vários materiais de origem biológica, como bactérias e resíduos agro-industriais têm sido utilizados para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais. A bioissorção de metais pesados por espécies biológicas envolve vários mecanismos que, em geral, dependem das espécies biológicas utilizadas e do processamento da biomassa. O cobalto e o manganês são amplamente utilizados em muitas aplicações industriais, e consequentemente, estão presentes nos efluentes provenientes de vários processos industriais, como por exemplo na mineração e produção de ligas. O objetivo deste trabalho foi investigar a eficiência do *Rhodococcus opacus*, que apresenta vários grupamentos fenólicos e carboxílicos (capazes de interagir com íons metálicos em solução), como adsorvente para a remoção de Co(II) e Mn(II) de soluções aquosas, visando futuras aplicações para o tratamento de efluentes. A caracterização física da superfície do *R. opacus* foi realizada com MEV, potencial zeta e análises de FTIR. A biomassa, *R. opacus*, foi previamente tratada com $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$ e usada em todos os experimentos de bioissorção. Todos os testes de bioissorção foram realizados em batelada e os parâmetros avaliados foram: pH, concentração da biomassa e do metal, tempo de contato e temperatura. Os melhores valores de pH para a bioissorção de Co(II) e Mn(II) foram 7,0 e 5,0, respectivamente. Para ambos os metais estudados, a capacidade de bioissorção específica foi maior em soluções contendo baixas concentrações de metais. Para os dois metais, o processo de bioissorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir e pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos como ΔG , ΔS e ΔH foram calculados e os processos de bioissorção para a remoção do Co(II) e do Mn(II) a

partir de soluções aquosas foram consideradas reações endotérmicas e exotérmicas, respectivamente. Este trabalho mostra que o *R. opacus* pode ser aplicado para a remoção de íons de Co(II) e Mn(II) de soluções aquosas. Após 180 minutos de contato da biomassa com as soluções contendo Co(II) e Mn(II), 84% e 97% dos íons metálicos presentes em solução foram removidos.

Palavras-chave

Biossorção; Biomassa; Tratamento de efluentes; Metais Pesados.

Abstract

Pimentel, Amanda Mauro Rodrigues; Torem, Maurício Leonardo (Advisor). **Removal of Co(II) and Mn(II) from Aqueous Solutions Using *R. Opacus* Biomass.** Rio de Janeiro, 2011. 135p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The search for alternative technologies and low operating cost for removal of heavy metals from effluent has directing attention to biosorption. Recently, various biological materials, such as bacteria and agro-waste, have been used for removal of metallic ions from industrial effluents. Biosorption of heavy metals by biological species involves several mechanisms that, in general, depending on the type of specie used and biomass processing procedure. Cobalt and manganese are widely used in many industrial applications, consequently they are present in effluent derived from various industrial processes, for example: mining, alloy production. The objective of this work is to investigate the efficiency of *Rhodococcus opacus*, which presents various phenolic and carboxylic groups (able to interact with metal ions in solution), as an adsorbent for the removal of Co(II) and Mn(II) from aqueous solutions, aiming future applications for the treatment of effluents. Surface physical characterization of *R. opacus* was carried by MEV, zeta potential and FTIR analysis. The biomass, *R. opacus*, was previously treated with 0.1 mol.L⁻¹ NaOH solution and used in all biosorption experiments. All the biosorption tests were carried out in batch and the parameters evaluated were: pH, concentration of biomass and metal, contact time and temperature. The best pH value for biosorption of Co(II) and Mn(II) were 7.0 and 5.0 respectively. For both metal studied, the specific biosorption capacity was higher in solutions containing low metals concentrations. For both metals, the biosorption process was better described by the Langmuir and pseudo-second-order kinetic models. The thermodynamics parameters, such as ΔG , ΔS and ΔH were calculated and the biosorption process for Co(II) and Mn(II) removal from the aqueous solutions were considered endothermic and exothermic reactions, respectively. This work shown the *R. opacus* can be applied for

removal Co(II) and Mn(II) ions from aqueous solutions. After 180 min contact of biomass with solutions containing Co(II) and Mn(II), 84% and 97% of the metallic ion present in the solutions were removed.

Keywords

Biosorption; Biomass; Wastwaters treatment; Heavy metals.

Sumário

1 Introdução	18
2 Objetivos	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3 Revisão Bibliográfica	23
3.1. Metais pesados	23
3.2. Contaminação por metais pesados - Um problema ambiental	25
3.3. Águas residuais	26
3.4. Padrões de qualidade da água e de lançamento de efluentes	28
3.5. Cobalto	30
3.5.1. Aplicabilidade do Cobalto	31
3.5.2. Toxicidade	33
3.5.3. Toxicodinâmica	33
3.6. Manganês	34
3.6.1. Aplicabilidade do Manganês	35
3.6.2. Toxicidade	37
3.6.3. Toxicodinâmica	38
3.7. Tecnologias de tratamento de efluentes: Métodos convencionais	38
3.7.1. Precipitação química	39
3.7.2. Troca iônica	39
3.7.3. Filtração por membranas	40
3.7.4. Flotação	40
3.7.5. Floculação/Coagulação	41
3.7.6. Adsorção	41
3.8. Biossorção	42
3.8.1. Mecanismos da biossorção	44
3.8.2. Tipos de mecanismos	44

3.8.3. Variáveis que afetam a biossorção	46
3.9. <i>Rhodococcus opacus</i>	50
3.10. Isotermas de adsorção	53
3.10.1. Isoterma de Langmuir	56
3.10.2. Isoterma de Freundlich	57
3.11. Cinética da biossorção	58
3.11.1. Modelos da cinética de adsorção	59
3.11.2. Influência da temperatura na velocidade de reação	59
3.12. Parâmetros Termodinâmicos	60
 4 Materiais e Métodos	 62
4.1. Obtenção e preparo da biomassa	62
4.1.1. Tratamento da biomassa com NaOH	63
4.1.2. Determinação da concentração da biomassa	63
4.2. Preparo da solução estoque dos íons Co(II) e Mn(II)	64
4.3. Caracterização da superfície da <i>R. opacus</i>	64
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho	65
4.3.3. Potencial Zeta	66
4.4. Ensaio de biossorção	66
4.4.1. Análise quantitativa da concentração dos metais	69
 5 Resultados e discussão	 70
5.1. Caracterização da biomassa antes e após a interação com íons Co(II) e Mn(II)	70
5.1.1. Potencial Zeta	70
5.1.2. Análises de MEV e EDS	72
5.1.3. Caracterização por Infravermelho	76
5.2. Estudos de biossorção em batelada	80
5.2.1. Influência da variação do pH	80
5.2.2. Efeito da concentração da biomassa	84
5.2.3. Efeito da concentração inicial do metal e isotermas	88
5.2.4. Avaliação do tempo de equilíbrio da biossorção do Co(II) e Mn(II) pelo <i>R.opacus</i>	97

5.2.5. Influência da temperatura no processo de bioissorção	105
5.2.6. Influência da temperatura aplicada a cinética de pseudo-segunda ordem	108
5.2.7. Estudos termodinâmicos para o processo de bioissorção do Co(II) e Mn(II)	112

Lista de figuras

Figura 1. Destino dos metais pesados descartados no meio ambiente e a sua acumulação ao longo da cadeia alimentar (Ferraz, 2007).	25
Figura 2. A distribuição do consumo de água no mundo segundo a ONU (Consumo Sustentável: Manual de educação, 2005).	28
Figura 3. O mercado mundial do cobalto em 2009 (Cobalt Development Institute, 2010).	31
Figura 4. Quantidade, em toneladas, de minério de manganês exportadas pelo Brasil Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM).	37
Figura 5. Solutos retidos pelas diferentes membranas (Gomes, 2009).	40
Figura 6. Esquema resumido da bioadsorção de metais pesados em solução aquosa por biomassas (Benvido da Luz <i>et al.</i> , 2002).	43
Figura 7. a) Micrografia em MEV do <i>R. opacus</i> . b) Micrografia mostrando uma célula de <i>Rhodococcus opacus</i> contendo vários grânulos de lipídios (TAG) como única fonte de carbono e energia (Alvarez, 2010). Imagem: F. Mayer da Universidade Georg-August de Gottingen, Alemanha.	50
Figura 8. Modelo de organização da parede celular do gênero <i>Rhodococcus</i> . (Adaptado de Minnikin, 1991).	51
Figura 9. À esquerda, a composição química do peptideoglicano e à direita a composição química do ácido teiônico.	52
Figura 10. Esquema simplificado de um sistema de adsorção em equilíbrio.	54
Figura 11. Isotermas de adsorção (McCabe <i>et al.</i> , 2001).	54
Figura 12. Classificação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção segundo Brunauer <i>et al.</i> (1940).	55
Figura 13. Obtenção da biomassa. a) Colônia bacteriana <i>Rhodococcus opacus</i> em meio sólido; b) Cultivo em meio líquido em incubadora com plataforma de rotação horizontal; c) Inativação da bactéria em autoclave; d) Concentrado de biomassa obtido após a centrifugação; e) Determinação da concentração da biomassa através do peso seco.	64
Figura 14. Representação simplificada dos ensaios de bioadsorção.	68
Figura 15. Curva de calibração obtida por espectrofotometria de absorção	

atômica para o Co(II) e Mn(II).	68
Figura 16. Potencial zeta da bactéria <i>R. opacus</i> em função do pH para diferentes condições: biomassa, biomassa carregada com Co e a biomassa carregada com Mn. NaCl a 0,001 mol.L ⁻¹ e 0,2 g.L ⁻¹ de biomassa.	71
Figura 17. A) Biomassa sem pré-tratamento. B) Biomassa pré-tratada com 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH	73
Figura 18. A) Biomassa carregada com Co. B) Biomassa carregada com Mn.	74
Figura 19. Espectros de EDS. 1: Biomassa carregada com Co apresentada na Figura 18A. 2: Biomassa carregada com Mn apresentada na Figura 18B.	75
Figura 20. Espectros de IV-TF da biomassa <i>R. opacus</i> .	76
Figura 21. Principais bandas presentes na biomassa <i>R. opacus</i> .	78
Figura 22. Efeito do pH na bioissorção de Co(II) pela biomassa <i>R. opacus</i> . Concentração inicial do metal: 50 mg.L ⁻¹ ; concentração da biomassa: 1,0 g.L ⁻¹ ; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.	81
Figura 23. Efeito do pH na bioissorção de Mn(II) pela biomassa <i>R. opacus</i> . Concentração inicial do metal: 50 mg.L ⁻¹ ; concentração da biomassa: 1,0 g.L ⁻¹ ; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.	83
Figura 24. Efeito da concentração da biomassa na bioissorção de Co(II) por <i>R. opacus</i> . Concentração inicial do metal: 50 mg.L ⁻¹ ; pH 7 ; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.	85
Figura 25. Efeito da concentração da biomassa na bioissorção de Mn(II) por <i>R. opacus</i> . Concentração inicial do metal: 50 mg.L ⁻¹ ; pH 5; temperatura: 25°C; tempo de contato: 180 min.	87
Figura 26. A) isoterma de adsorção do Co (pH 7; 4 g.L ⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato); B) isoterma de adsorção do Mn (pH 5; 3 g.L ⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato).	91
Figura 27. Isotermas de Langmuir e Freundlich para a bioissorção do Co (pH 7; 4 g.L ⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato). Isotermas de Langmuir e Freundlich para a bioissorção do Mn (pH 5; 3 g.L ⁻¹ de biomassa; 25 °C; 180 minutos de contato).	93
Figura 28. Efeito da bioissorção de Co(II) (pH 7; 4g.L ⁻¹ de biomassa; 42 mg.L ⁻¹) e do Mn(II) (pH 5; 3g.L ⁻¹ de biomassa; 5 mg.L ⁻¹) em função do tempo de contato entre a solução metálica e a biomassa <i>R. opacus</i> .	98

Figura 29. Modelo linear de pseudo-primeira ordem para remoção de Co(II) e Mn(II) pela biomassa de <i>R. opacus</i> .	102
Figura 30. Modelo linear de pseudo-segunda ordem para remoção de Co(II) e Mn(II) pela biomassa de <i>R. opacus</i> .	103
Figura 31. Influência da temperatura na remoção do Co(II) por <i>R. opacus</i> .	105
Figura 32. Influência da temperatura na remoção do Mn(II) por <i>R. opacus</i> .	107
Figura 33. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem aplicado a biossorção de Co(II).	108
Figura 34. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem aplicado a biossorção de Mn(II).	109
Figura 35. Cálculo da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius. A) Reação de adsorção do Co(II); B) Reação de adsorção do Mn(II).	111
Figura 36. Comparação percentual da remoção do Co(II) a diferentes temperaturas.	113
Figura 37. Comparação percentual de remoção do Mn(II) a diferentes temperaturas.	114
Figura 38. Isotermas de Langmuir para biossorção do Co(II) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	115
Figura 39. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do Co(II) por <i>R. opacus</i> .	116
Figura 40. Isotermas de Langmuir para biossorção do Mn(II) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	117
Figura 41. Correlação entre a constante de equilíbrio e a temperatura na biossorção do Mn(II) por <i>R. opacus</i> .	118

Lista de tabelas

Tabela 1. Função biológica e toxicidade para plantas e animais de alguns elementos-traço.	24
Tabela 2. Limites máximos para concentração de substâncias inorgânicas em água doce Classe 3. Resolução CONAMA 357/2005.	29
Tabela 3. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes de substâncias inorgânicas estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011.	29
Tabela 4. Fontes de exposição ambiental ao cobalto mencionado na literatura (Alves e Della Rosa, 2003).	30
Tabela 5. Produção mundial de cobalto refinado e as reservas estimadas em 2009 para vários países (Cobalt Development Institute, 2010).	32
Tabela 6. Maiores produtores mundiais de minério de manganês (U.S. Geological Survey, 2010).	36
Tabela 7. Principais características dos tipos de isotermas apresentadas na Figura 9 (Lavarda, 2010)	55
Tabela 8. Condições experimentais utilizadas no processo de bioissorção	67
Tabela 9. Porcentagem de concentração mássica e atômica dos elementos encontrados na biomassa <i>R. opacus</i> .	75
Tabela 10. Possíveis grupos funcionais e os números de onda das principais bandas de absorção identificadas nas amostras analisadas (Sharma, 2001; Silverstein <i>et al.</i> 2007).	79
Tabela 11. Efeito da concentração inicial de Co(II) e Mn(II) nos experimentos de bioissorção com <i>R. opacus</i> .	89
Tabela 12. Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas a partir da adsorção dos íons Co(II) e Mn(II) pela biomassa <i>R. opacus</i> .	94
Tabela 13. Valores de R_L para a bioissorção dos íons Co(II) e Mn(II) em diferentes concentrações iniciais, pela biomassa bacteriana <i>R. opacus</i> .	95
Tabela 14. Porcentagem e captação dos íons em função do tempo. Co: pH 7; 4 g.L ⁻¹ de biomassa; 42 mg.L ⁻¹ de Co(II). Mn: pH 5; 3g.L ⁻¹ de biomassa; 5 mg.L ⁻¹ de Mn(II).	100
Tabela 15. Parâmetros da cinética de adsorção do Co(II) e Mn(II) na	

biomassa <i>R. opacus</i> .	104
Tabela 16. Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem relacionados às temperaturas.	109
Tabela 17. Valores de K_{ads} , ΔG , ΔH , ΔS na biossorção do cobalto por <i>R. opacus</i> .	116
Tabela 18. Valores de K_{ads} , ΔG , ΔH , ΔS na biossorção do Mn(II) por <i>R. opacus</i> .	118