



**Abiatar Pícoli Cardoso**

**Remoção de chumbo e manganês por  
biossorção usando a biomassa *Cocos  
nucifera***

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador: Prof. Maurício Leonardo Torem  
Co- orientador: Prof<sup>a</sup>. Gabriela Alejandra Huamán Pino

Rio de Janeiro  
Abril de 2010



**Abiatar Pícoli Cardoso**

**Remoção de chumbo e manganês por  
biossorção usando a biomassa *Cocos  
nucifera***

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

**Prof. Maurício Leonardo Torem**

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Gabriela Alejandra Huamán Pino**

Co-orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Iranildes Daniel dos Santos**

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Júlio Carlos Afonso**

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química / UFRJ

**Prof. José Eugênio Leal**

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de abril de 2010

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

**Abiatar Pícoli Cardoso**

Graduou-se em Química Industrial na Universidade Severino Sombra em 2006.

Ficha Catalográfica

Cardoso, Abiatar Pícoli

Remoção de chumbo e manganês por biossorção usando a biomassa *Cocos nucifera* / Abiatar Pícoli Cardoso; orientador: Maurício Leonardo Torem; co-orientador: Gabriela Alejandra Huamán Pino. – 2010.

v., 129 f.: il.; 30 cm

Dissertação (Mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, Rio de Janeiro, 2010.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Biossorção. 3. Chumbo. 4. Manganês. 5. Efluentes. 6. *Cocos nucifera*. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Huamán Pino, Gabriela Alejandra. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais (Ivanir Pícoli Cardoso e Adalberto Alves Cardoso), aos meus irmãos (Argus, Ariel e Adalberto Pícoli), aos meus grandes amigos, à Norma Alice S. Carvalho pelo apoio nessa importante etapa de minha carreira, à minha co-orientadora Gabriela Alejandra Huamán Pino por toda dedicação e companherismo ao longo do tempo, ao Professor e orientador Maurício Leonardo Torem, por tê-lo grande incentivador.

## Agradecimento

A Deus por ter me dado força e vontade a cada dia.

Ao meu Orientador, Professor Maurício Leonardo Torem por ter me dado esse trabalho e ter me auxiliado em todos os momentos.

A Co-orientadora, Gabriela Alejandra Huamán Pino por sua dedicação, amizade, companheirismo, sempre me ajudando em todas as etapas deste trabalho.

Aos Professores do Departamento de Engenharia de Materiais que contribuíram ao longo desta pesquisa.

Aos amigos Lórgio, Diego e Alexandre Grillo, e todos da Casa XXI pelo companheirismo durante todo o período de estudo. E a todos os amigos de longa data pela amizade e incentivo.

Ao Rodrigo e Fernanda, pela intensa dedicação nas análises do Laboratório de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

A Prof.<sup>a</sup> Maria Isabel por ter me concedido às análises de Espectro de Infravermelho, e ao Henrique por ter contribuído tão gentilmente nas análises de espectroscopia de infravermelho.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa, pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Ao DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio.

## Resumo

Cardoso, Abiatar Pícoli; Torem, Maurício Leonardo; Pino, Gabriela Alejandra Huamán. **Remoção de chumbo e manganês por biossorção usando a biomassa *Cocos nucifera***. Rio de Janeiro, 2010. 129p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A contaminação de águas por metais pesados vem recebendo uma grande atenção no cenário ambiental, principalmente no que diz respeito à toxicidade em relação ao meio aquático e a saúde humana. A busca de novas tecnologias para tratar esses efluentes tem se direcionado para o uso de materiais biológicos empregados nos estudos de remoção de metais. No presente trabalho são apresentados os resultados referentes a estudos de biossorção empregando o pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*) como material biossorvente na remoção dos metais Pb(II) e Mn(II). Os ensaios foram realizados tanto em processo de batelada como em sistema contínuo. São apresentadas técnicas de caracterização física do pó de casca de coco, como análise granulométrica e análise por espectroscopia de infravermelho. A capacidade de remoção avaliada em ensaios de batelada envolveu os seguintes parâmetros: tamanho de partícula, efeito de pH, concentração da biomassa. O percentual de remoção obtido para o Mn no processo em batelada foi de 82% para concentrações de 50 ppm, e para o chumbo o percentual de remoção em concentrações de 300 ppm foi de 95%. Foram testados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduskevich, o modelo de Langmuir mostrou ser o mais adequado aos dados experimentais, tanto para chumbo e manganês, sob as condições experimentais testadas. Os modelos cinéticos estudados na biossorção do Pb e Mn foram o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Este modelo obteve o melhor coeficiente de correlação linear, e apresentou resultados de 'K' e 'q' melhores quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem. Nos ensaios de biossorção realizado em sistema contínuo, foram avaliados a concentração inicial

do metal, altura do leito e o efeito da vazão. Os resultados apresentados mostram que o processo de bioissorção utilizando biomassa do pó da casca de coco (*Cocos nucifera*) apresenta ser eficiente para remoção dos metais Pb(II) e Mn(II).

### **Palavras-chave**

Bioissorção; Chumbo; Manganês; Efluentes; *Cocos nucifera*.

## Abstract

Cardoso, Abiatar Pícoli. Torem, Maurício Leonardo; Pino, Gabriela Alejandra Huamán (Advisor). **Removal of Lead and Manganese by Biosorption using *Cocos nucifera* Biomass**, Rio de Janeiro, 2010. 129p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The pollution of water by heavy metals has received great attention in the environmental scenario, especially with regard to toxicity for the aquatic environment and human health. The search for new technologies to treat effluents has been focused into the use of biological materials for heavy metal removal. In this work we present the results of biosorption process using coconut shell powder (*Cocos nucifera*) as biosorbent, for removal Pb (II) and Mn (II) ions. The tests were conducted both in batch and continuous process. Physical characterization of coconut shell powder was carried out by particle size and infrared spectrum analyses. The uptake capacity was evaluated in batch tests analyzing the following parameters: particle size, pH, concentration of both biomass and effluent solution. The Mn removal in batch process was 82% for concentrations of 50 ppm, and the percentage of lead removal at concentrations of 300 ppm was 95%. The mathematical models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Raduskevich were evaluated; the Langmuir model fit the experimental data for both metals, under the experimental conditions tested. the kinetics of biosorption process of Pb(II) and Mn(II) was evaluated using the models of de pseudo first and pseudo second order. The latter shows best correlation coefficient, and presented better results of 'K' and 'q', compared with results of pseudo-first order model. The biosorption process conducted in a continuous system, were evaluated the initial metal concentration, bed height and the flow rate. Those results show that the biosorption process using coconut shell powder (*Cocos nucifera*) as biomass has suitable characteristics for removal of Pb (II) and Mn (II) ions from aqueous solutions.

## Keywords

Biosorption; Lead; Manganese; Effluent; *Cocos nucifera*.



## Sumário

1 . Introdução	18
2 . Objetivo e relevância do trabalho	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3 . Revisão da literatura	21
3.1. Chumbo	21
3.1.1. Emprego do chumbo	21
3.1.2. Obtenção do chumbo	22
3.1.3. Reservas e produção mundial do chumbo	22
3.1.4. Consumo setorial do chumbo	23
3.1.5. Toxicidade	24
3.2. Manganês	24
3.2.1. Emprego do manganês	25
3.2.2. Obtenção do manganês	25
3.2.3. Reservas e produção mundial de Mn	26
3.2.4. Consumo setorial do manganês	26
3.2.5. Toxicidade	27
3.3. Normas e padrões de qualidade de água	27
3.4. Métodos convencionais utilizado para tratamento de efluentes	28
3.4.1. Precipitação química	29
3.4.2. Coagulação e floculação	30
3.4.3. Troca iônica	31
3.4.4. Processo de separação com membranas	32
3.4.4.1. Ultrafiltração (UF)	32
3.4.4.2. Nanofiltração (NF)	32
3.4.4.3. Osmose reversa (RO)	33
3.4.5. Tratamento eletroquímico	33
3.4.5.1. Eletrodiálise (ED)	33

3.4.5.2. Eletrólise de membrana (ME)	34
3.4.5.3. Precipitação eletroquímica (EP)	35
3.5. Sorção por biomassas	36
3.5.1. Bioacumulação	36
3.5.2. Biossorção	37
3.5.3. Materiais biossorventes	39
3.5.3.1. Algas	40
3.5.3.2. Fungos	40
3.5.3.3. Bactérias	40
3.5.3.4. <i>Cocos nucífera</i>	41
3.5.4. Mecanismos de ligação	44
3.5.5. Mecanismo de biossorção	47
3.5.6. Dessorção	50
3.5.7. Aplicações tecnológicas e comerciais	50
3.6. Isotermas de adsorção	51
3.6.1. Isoterma de Freundlich	53
3.6.2. Isoterma de Langmuir	55
3.6.3. Equação de Dubinin–Radushkevich	57
3.6.4. Isoterma de Temkin	58
3.7. Cinética de biossorção	59
3.7.1. A cinética pseudo-primeira-ordem	60
3.7.2. A cinética pseudo-segunda-ordem	61
3.8. Estudos de sistema contínuos	62
3.9. A importância da interface	63
3.9.1. Tensão superficial e interfacial	63
3.9.2. Interfaces com cargas elétricas	64
3.9.3. Origem das cargas na superfície	64
4 . Materiais e métodos	68
4.1. Preparo da biomassa	68
4.2. Análise granulométrica	69
4.3. Preparo das soluções	69
4.4. Experimentos de biossorção em processo de batelada	69

4.4.1. Efeito do pH	70
4.4.2. Tamanho da partícula	71
4.4.3. Concentração da biomassa	71
4.4.4. Isoterma de adsorção	71
4.4.5. Cinética de bioadsorção	71
4.5. Experimentos de bioadsorção em sistema contínuo	72
4.6. Análise quantitativa da concentração dos íons metálicos	73
4.7. Caracterização física do pó de coco	74
4.7.1. Espectroscopia de infravermelho	74
5 . Resultados e discussão	76
5.1. Análise granulométrica do pó de coco verde ( <i>Cocos nucifera</i> )	76
5.2. Determinação do potencial zeta	77
5.3. Análise por espectroscopia de Infravermelho	79
5.4. Experimentos de bioadsorção em batelada	81
5.4.1. Efeito do pH	82
5.4.2. Efeito do tamanho de partícula	86
5.4.3. Efeito da quantidade de biomassa	87
5.4.4. Concentração inicial do metal	90
5.4.5. Isotermas de adsorção	92
5.4.6. Cinética de bioadsorção	102
5.5. Processo de bioadsorção em sistema contínuo	106
5.5.1. Efeito da vazão	106
5.5.2. Altura do leito	109
5.5.3. Variação da concentração da solução metálica	111
6. Conclusão	114
7. Sugestões para trabalhos futuros	116
8. Referências bibliográficas	117

## Lista de figuras

Figura 1- Consumo do minério de chumbo	24
Figura 2- Consumo do minério de manganês	27
Figura 3- Diagrama esquemático de biossorção	38
Figura 4- Foto de diferentes partes do coco	43
Figura 5- Classificação das isotermas de adsorção	52
Figura 6- Esquema de distribuição das cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido	67
Figura 7- Equipamento utilizado para os testes de biossorção em processo de batelada	70
Figura 8- pHmetro Digimed DM-22	70
Figura 9- Desenho esquemático do processo de biossorção	72
Figura 10- Coluna de biossorção contendo biomassa ( <i>Cocos nucifera</i> )	73
Figura 11- Morfologia de partículas de pó da casca do coco (a) 200x, (b) 500x (c) 100x (d)200x	77
Figura 12- Medição do potencial zeta do pó da casca de coco, na presença de KCl	78
Figura 13- Espectro de infravermelho com a biomassa do pó da casca do coco natural e lavada com água deionizada	80
Figura 14- Espectro de infravermelho da casca do pó de coco no processo de biossorção em sistema contínuo e batelada respectivamente para os íons $Pb^{2+}$ e $Mn^{2+}$	81
Figura 15- Capacidade de remoção das espécies $Pb(II)$ e $Mn(II)$ em função do pH utilizando a biomassa <i>Cocos nucifera</i>	83
Figura 16- Diagrama de especiação do chumbo, presente a uma força iônica = 0,01M em função do pH	83
Figura 17- Diagrama de especiação do íon manganês (II) a 25°C força iônica I = 0,01M	84
Figura 18- Percentual de remoção de $Pb(II)$ e $Mn(II)$ a uma	

concentração de 50 ppm em função do tamanho da partícula em mm	86
Figura 19- Percentual de remoção para os íons metálicos Pb(II) e Mn(II) em função da variação da quantidade do material bioissorvente	88
Figura 20- Percentual de remoção dos íons $Pb^{2+}$ e $Mn^{2+}$ em função da concentração inicial	91
Figura 21- Isoterma de adsorção para o Pb(II), concentração inicial de 10 a 600 $mg \cdot L^{-1}$ , concentração da biomassa 5 $g \cdot L^{-1}$ , pH 5.0, para um tempo de contato de 2 horas	92
Figura 22- Isoterma de adsorção para o Mn(II), concentração inicial de 10 a 1000 $mg \cdot L^{-1}$ , concentração da biomassa 8 $g \cdot L^{-1}$ , pH 5.5, para um tempo de contato de 2 horas	93
Figura 23- Linearização do modelo de Langmuir para a bioissorção do Mn(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.5; concentração da biomassa = 8 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm	94
Figura 24- Linearização do modelo de Langmuir para a bioissorção do Pb(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.0; concentração da biomassa = 6 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm	94
Figura 25- Linearização do modelo de Freundlich para a bioissorção de Mn(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.5; concentração da biomassa = 8 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C	95
Figura 26- Linearização do modelo de Freundlich para a bioissorção do Pb(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.0; concentração da biomassa = 6 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C	96
Figura 27- Linearização do modelo de Temkin para a bioissorção do Pb(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas	

seguintes condições: pH 5.0; concentração da biomassa = 6 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C	97
Figura 28- Linearização do modelo de Temkin para a bioissorção de Mn(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.5; concentração da biomassa = 8 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C	97
Figura 29- Linearização do modelo de Dubinn-Radushkevich para a bioissorção do Pb(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.0; concentração da biomassa = 6 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C	98
Figura 30- Linearização do modelo de Dubinin-Radushkevich para a bioissorção do Mn(II) pela biomassa <i>Cocos nucifera</i> , nas seguintes condições: pH 5.5; concentração da biomassa = 8 g/L; tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C	99
Figura 31- Cinética de bioissorção do Pb(II) e Mn(II) utilizando o pó de coco	102
Figura 32- Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem com utilização do <i>Cocos nucifera</i> como biomassa, com concentração de 50 ppm para o Mn e 100 ppm para o Pb	103
Figura 33- Cinética de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem com utilização de <i>Cocos nucifera</i> como biomassa, com concentração de 50 ppm para o Mn e 100 ppm para o Pb	104
Figura 34 - Efeito da vazão do Pb(II) em sistema contínuo com concentração inicial de 400 ppm e com tempo de contato de 8 horas	107
Figura 35 - Efeito da vazão do Mn(II) em sistema contínuo com concentração inicial de 80 ppm e com tempo de contato de 8 horas	108
Figura 36 - Efeito da altura do leito no processo em sistema	

contínuo para o Mn(II)	109
Figura 37 – Efeito da altura do leito no processo em sistema contínuo para o Pb(II)	110
Figura 38 – Efeito da concentração metálica do Pb(II) com variações de 50, 100 e 400 ppm, em sistema contínuo com tempo de contato de 8 horas	111
Figura 39 – Efeito da concentração metálica do Mn(II) com variações de 50, 80 e 100 ppm, em sistema contínuo com tempo de contato de 8 horas	112

## Lista de tabelas

Tabela 1- Reservas e produção mundial de chumbo	23
Tabela 2- Reservas e produção mundial de manganês	26
Tabela 3- Valores máximos permitidos de metais em corpos hídricos	28
Tabela 4- Tratamentos físico-químicos para efluentes inorgânicos	36
Tabela 5- Caracterização química típica da casca de coco verde	42
Tabela 6- Composição química da fibra de coco	44
Tabela 7- Principais grupos ionizáveis nos componentes macromoleculares biológicos susceptíveis de participar na ligação de metais pesados	47
Tabela 8- Energia de ativação obtida para parâmetros de Langmuir ( $K_L$ )	57
Tabela 9- Fração granulométrica do pó da casca de coco verde ( <i>Cocos nucifera</i> )	76
Tabela 10- Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de grupos funcionais relacionados	79
Tabela 11- Percentual de remoção do Pb(II) e Mn(II) com concentração inicial do metal de 50 ppm em função do pH	84
Tabela 12- Efeito da quantidade de biomassa (mg/L) no processo de bio sorção para o Pb(II) e para Mn(II) com concentração metálica inicial de 50 ppm	89
Tabela 13- Aplicação de dados mediante a linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin	100
Tabela 14- Parâmetros cinéticos do processo de bio sorção	105
Tabela 15- Resultados obtidos do processo de bio sorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo com variação de vazão	108
Tabela 16- Resultados obtidos do processo de bio sorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo com variação da altura do leito	110
Tabela 17- Resultados obtidos do processo de bio sorção dos	



metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo com variação da  
concentração do metal

112