



Gabriela Alejandra Huamán Pino

**Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de
Coco Verde (*Cocos nucifera*)**

Dissertação de Mestrado

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

Orientadora : Luciana Maria Souza de Mesquita
Co-orientador: Mauricio Leonardo Torem

Rio de Janeiro, março de 2005



Gabriela Alejandra Huamán Pino

Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)

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. Luciana Maria Souza de Mesquita

Orientadora

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. Mauricio Leonardo Torem

Co-orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Dr. Gustavo Adolfo Saavedra Pinto

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Prof. Selma Gomes Ferreira Leite

Escola de Química - UFRJ

Prof. Roberto José de Carvalho

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

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

Rio de Janeiro, 30 de março de 2005

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 UNSA (Universidad Nacional de San Agustín) em 2000 Arequipa Perú

Ficha Catalográfica

Huamán Pino, Gabriela Alejandra

Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (cocos nucifera) / Gabriela Alejandra Huamán Pino ; orientadora: Luciana Maria Souza de Mesquita, co-orientador Mauricio Leonardo Torem. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

113 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia .

Inclui referências bibliográficas

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Biossorção. 3. Metais pesados. 4. Cocos nucifera. 5. Biosorvente. 6. Efluentes. I. Mesquita, Luciana Maria Souza de. II. Torem, Mauricio Leonardo III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD 669

Para chegar, onde quer que seja, não é preciso dominar a força, mas sim, é preciso ter paciência, e é preciso, antes de tudo, sonhar.

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

Agradecimentos

A Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui.

A Professora Luciana Maria Souza de Mesquita e ao Professor Mauricio Leonardo Torem, pelo estímulo, paciência, compreensão e por terem se mostrado grandes amigos nos momentos difíceis.

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

Ao CETEM pela delicadeza da cessão de seus laboratórios, a engenheira Marisa Bezerra de Mello Monte e a técnica Antonieta Middea pela disponibilização e treinamento no uso do equipamento de potencial zeta.

Ao departamento da química da PUC-Rio na pessoa do professor Reinaldo Calixto de Campos e ao técnico Rodrigo Gonçalves pela ajuda com as análises de absorção atômica.

A todos os professores pelos ensinamentos, e aos funcionários do departamento de ciência dos Materiais e Metalurgia, DCMM, ao técnico Marcos Bella Cruz Silva pelo apoio nas análises de absorção atômica, ao técnico Marcos Henrique de Pinho Mauricio pelas análises no MEV/EDS, a Lusinete pela paciência.

Aos meus amigos Ysrael, por ser “ele” quando eu precisei, a Mônica, o Omar, a Lesly e a Clety, pela companhia, conselhos e apoio dados ao longo do trabalho.

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

A minha família, por tudo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro dispensado durante o curso de mestrado.

Resumo

Huamán Pino, Gabriela Alejandra. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Rio de Janeiro, 2005. 113p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A poluição por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. O uso de biomassas como material sorvente para a destoxificação de efluentes industriais contendo metais aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. O objetivo desta dissertação foi determinar a capacidade de adsorção da casca de coco (*Cocos nucifera*) para diferentes metais pesados. No processo de biossorção foram avaliados o pH da solução, a concentração inicial dos íons metálicos, o tamanho de partícula e a cinética do processo. As características da superfície da casca de coco foram investigadas utilizando medições de potencial zeta e análises com microscópio eletrônico de varredura. Obtiveram-se altas percentagens de remoção para o Cd, Cr(III) e Cr(VI) dentre as seis espécies metálicas estudadas (As(V), Cd, Cr(III), Cr(VI), Ni e Zn). Os valores ótimos de pH utilizados foram de 7 para o cádmio e cromo (III) e de 2 para o cromo (VI). Em concentrações iniciais inferiores a 100 mg/L foram obtidas percentagens de remoção superiores a 95%, 85% e 80% para o cádmio, cromo (III) e cromo (VI), respectivamente. Em concentrações iniciais menores que 1000 mg/L, a percentagem de remoção para o cádmio e o cromo (III) foi de 80% e 85%, respectivamente. Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para avaliar a capacidade de adsorção de metais pesados pela casca de coco. O modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado para o cádmio e o cromo (VI), enquanto que para o cromo (III) o modelo de Freundlich foi o mais adequado. A cinética do processo de biossorção foi estudada para o cádmio mediante as análises integral e diferencial. Foi observado que o processo de biossorção de cádmio por casca de coco verde obedece a um modelo de pseudo-segunda ordem. Os resultados apresentados mostram que a casca de coco apresenta as características apropriadas para o processo de biossorção de cádmio, cromo (III) e cromo (VI) e que pode ser utilizada como uma alternativa aos processos clássicos de destoxificação de efluentes.

Palavras-chave

biossorção; metais pesados; cocos nucifera; biossorvente; efluentes.

Abstract

Huamán Pino, Gabriela Alejandra. **Biosorption of Heavy metals on green coconut powder.** Rio de Janeiro, 2005. 113p. Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgical, Pontifical University Catholic of Rio de Janeiro.

Heavy metal pollution has become one of the most serious problems today, and the use of organic material biomass for the detoxification of industrial effluents for environmental protection offers a potential alternative to existing treatment technologies. The aim of this work was determined the biosorption capacity of coconut fibers (*Cocos nucifera*) for different heavy metals. The effect of pH, initial concentration, size of particle and kinetics were studied. The characteristics of the surface of coconut fibers had been investigated using measurements of potential zeta and analyses with scanning electron microscope. The removal was found to be higher for cadmium, chromium (III) e chromium (VI) among the 6 metallic species studied (As, Cd, Cr (III), Cr (VI), Ni e Zn). The values of pH used were 7 for cadmium and chromium (III) and of 2 for chromium (VI). For cadmium, chromium (III) and chromium (VI), with an initial metal concentration lower than 100 mg/L, removal rates of 95%, 85% and 80% respectively had been observed. For cadmium and chromium (III), with an initial concentration lower than 1000 mg/L, removal rates of 80% and 85% respectively were found. The adsorption capacity of coconut fibers for heavy metals had been evaluated using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The Langmuir's model gave best results for cadmium and chromium (VI) and Freundlich's model for chromium (III). The kinetics of the process was studied just for cadmium, because it presented the best removal rates. The kinetics study showed that the biosorption process followed a pseudo second order model. This suggests that coconut fibers represent a good option for biosorption process and can be used as an alternative to the classical technologies for effluent decontamination.

Keywords

biosorption; heavy metals; cocos nucifera; biosorbent; wastewaters.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
1.1. Objetivo	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Metais Pesados	19
2.1.1. Arsênio	23
2.1.2. Cádmio	23
2.1.3. Cromo	24
2.1.4. Níquel	25
2.1.5. Zinco	26
2.2. Métodos Convencionais de Remoção de Metais Pesados	26
2.3. Biossorção	28
2.4. Biomassas	33
2.4.1. Exemplos de Biomassas Inativas Como Material Biossorvente	36
2.5. Cocos nucifera	39
2.6. Adsorção	44
2.6.1. Tipos de Adsorção	44
2.6.2. Isotermas de adsorção	45
2.6.3. Isoterma de Langmuir	49
2.6.4. Isoterma de Freundlich	51
2.7. Potencial zeta (ξ)	51
2.8. Cinética de Remoção de Metais	53
2.8.1. Análise pelo Método Integral	54
2.8.1.1. Teste para reação de ordem zero	56
2.8.1.2. Teste para reação de primeira ordem	56
2.8.1.3. Teste para reação de segunda ordem	57
2.8.1.4. Modelo de pseudo primeira ordem	58
2.8.1.5. Modelo de pseudo segunda ordem	59

3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1. Material Biossorvente	61
3.2. Soluções	62
3.2.1. Solução de Arsênio	62
3.2.2. Solução de Cádmio	62
3.2.3. Solução de Cromo	63
3.2.4. Solução de Níquel	63
3.2.5. Solução de Zinco	63
3.2.6. Soluções para o ajuste do pH	63
3.3. Experimentos de Biossorção	63
3.3.1. Experimentos com Variação do pH	64
3.3.2. Experimentos com Variação do Tamanho de Partícula	64
3.3.3. Isotermas de Adsorção	64
3.4. Determinações Analíticas	64
3.4.1. Determinação das Concentrações dos Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica	64
3.4.2. Determinação do Potencial Zeta	65
3.5. Caracterização por MEV e EDS	66
3.6. Experimentos para Determinar a Cinética do Processo	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. Caracterização da Biomassa	68
4.1.1. Análise Granulométrica do Pó de Casca de Coco	68
4.1.2. Determinação do Potencial Zeta	68
4.1.3. Análises de MEV e EDS	70
4.2. Ensaio de Biossorção	72
4.2.1. Efeito do pH	72
4.2.2. Efeito do Tamanho de Partícula	78
4.2.3. MEV e EDS	80
4.2.4. Variação da Concentração Inicial dos Metais	84
4.2.5. Isotermas de adsorção	86
4.3. Cinética de Biossorção de Cd	94
4.3.1. Análise pelo Método Integral	95
4.3.1.1. Teste para Ordem Zero	96
4.3.1.2. Teste para Primeira Ordem	96
4.3.1.3. Teste para Segunda Ordem	97

4.3.1.4. Modelo de Pseudo Primeira Ordem	98
4.3.1.5. Modelo de Pseudo Segunda Ordem	99
5 CONCLUSÕES	102
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

Lista de figuras

Figura 1 – Resíduos produzidos nos países desenvolvidos.	20
Figura 2 – Diagrama esquemático de um processo de biossorção .	30
Figura 3 – Partes do coco verde.	41
Figura 4 – Espectro infravermelho do pó de casca de coco .	43
Figura 5 – Formas comuns de uma isoterma de adsorção.	47
Figura 6 – Classificação das isotermas.	48
Figura 7 – Modelo da dupla camada elétrica.	52
Figura 8 - Fluxograma das etapas de obtenção do pó de casca de coco verde	61
Figura 9 – Pó de casca de coco verde.	62
Figura 10 - Medição do potencial zeta do pó da casca de coco.	69
Figura 11 – Microfotografias de partículas de pó de casca de coco.	70
Figura 12 - EDS da partícula de casca de coco apresentada na Figura 11(a)	71
Figura 13 – EDS da partícula de casca de coco apresentada na Figura 11(d)	71
Figura 14 – Capacidade de adsorção do pó de casca de coco em função do pH para o cádmio, cromo (III) e cromo (VI).	72
Figura 15 – Diagrama de especiação do cromo (III).	73
Figura 16 – Diagrama de especiação do cádmio.	74
Figura 17 – Capacidade de adsorção do pó de casca de coco verde em função do pH para o arsênio, níquel e zinco .	75
Figura 18 – Diagrama de especiação do zinco.	76
Figura 19 – Diagrama de especiação do arsênio (V).	77
Figura 20 – Percentagem de remoção dos íons Cd, Cr (III), e Cr (VI).	79
Figura 21 – Microfotografias de partículas de casca de coco carregadas com íons Cr (III).	81
Figura 22 – EDS da partícula de casca de coco carregada com íons de Cr (III).	81
Figura 23 - Microfotografias de partículas de casca de coco carregadas com íons Cd.	82
Figura 24 - EDS da partícula de casca de coco carregada com íons de Cd.	82
Figura 25 - Microfotografias de partículas de casca de coco carregadas com íons Cr (VI).	83
Figura 26 - EDS da partícula de casca de coco carregada com íons de Cr (VI).	83
Figura 27 - Percentagem de remoção de Cd em função da conc. inicial.	84

Figura 28– Percentagem de remoção de Cr (III) em função da conc. inicial	85
Figura 29 - Percentagem de remoção de Cr (VI) em função da conc. inicial.	85
Figura 30– Isoterma de adsorção para o Cd.	88
Figura 31– Isoterma de adsorção para o Cr (III) .	88
Figura 32– Isoterma de adsorção para o Cr (VI).	89
Figura 33 - Linearização da isoterma de Langmuir.	90
Figura 34– Linearização da isoterma de Freundlich.	90
Figura 35– Cinética da bioadsorção do cádmio pelo pó de casca de coco.	94
Figura 36– Representação gráfica para teste de ordem zero .	96
Figura 37 - Representação gráfica para teste de primeira ordem.	97
Figura 38 - Representação gráfica para teste de segunda ordem.	98
Figura 39 - Representação gráfica do modelo de pseudo primeira ordem.	99
Figura 40 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem.	100

Lista de tabelas

Tabela 1 – Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA.	21
Tabela 2 – Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.	22
Tabela 3 – Classificação de periculosidade dos metais.	22
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados.	28
Tabela 5 – Classificação de resíduos que podem ser utilizadas como biossorventes.	34
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens da utilização de biomassas.	35
Tabela 7 – Capacidade de remoção do cádmio por diferentes biomassas.	39
Tabela 8 – Caracterização química típica da casca de coco verde.	40
Tabela 9 – Composição química da casca de coco e da fibra de coco.	41
Tabela 10 – Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó de casca de coco verde.	42
Tabela 11 – Comparação entre adsorção física e química.	45
Tabela 12 – Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.	46
Tabela 13 – Condições operacionais do espectrofotômetro.	65
Tabela 14 – Distribuição granulométrica do pó de casca de coco verde.	68
Tabela 15 – Efeito do tamanho de partícula na biossorção.	79
Tabela 16 – Efeito da concentração inicial dos íons na biossorção.	86
Tabela 17 – Constantes de adsorção do Cd, Cr (III) e Cr (VI).	90
Tabela 18 – Comparação da capacidade de remoção entre diferentes biossorventes para o Cr(VI)	92
Tabela 19 – Comparação da capacidade de remoção entre diferentes biossorventes para o Cd.	93
Tabela 20 – Comparação da capacidade de remoção entre diferentes biossorventes para o Cr (III).	93
Tabela 21 – Dados utilizados na determinação da ordem do processo de biossorção,	95
Tabela 22 – Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem.	100

Lista de símbolos

q :	Quantidade de adsorvato retido no sólido, no equilíbrio (mg/g).
q_{\max} :	Parâmetro de Langmuir, relativo à capacidade de adsorção (mg/g)
K_{ads} :	Constante de Langmuir, relativo a energia de adsorção (L/mg).
C :	Concentração na solução quando está em equilíbrio (mg/g).
K_f :	Constante de Freundlich, relativo a capacidade de adsorção (L/g).
n :	Constante de Freundlich, relativa à intensidade de adsorção.
ξ :	Potencial zeta (mV).
M :	Mobilidade eletroforética ($\mu\text{cm}/\text{Vs}$).
η :	Viscosidade do fluido (Poise).
ε :	Permisividade da suspensão (F/cm).
t	Tempo (minutos).
r_A :	Velocidade de reação ou taxa de conversão do reagente A.
k :	Constante de velocidade de reação.
C_A :	Concentração do reagente A.
C_{A0} :	Concentração inicial do reagente A.
X_A :	Fração convertida do reagente A.
q_t :	Quantidade de adsorvato retido no sólido no tempo t .
k_1 :	Constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem (1/min).
k_2 :	Constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem (g/mg.min).
C_o :	Concentração inicial dos íons na solução (ppm).
ω :	Velocidade de agitação (rpm).
C_{biomassa} :	Concentração da biomassa (g/L).
PS :	Tamanho de partícula (mm).
T :	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).