



Tatiana Gisset Pineda Vásquez

**Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por
Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus***

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.

Orientadores: Prof. Mauricio Leonardo Torem
Prof. Luciana Maria Souza de Mesquita

Rio de Janeiro, agosto de 2005



Tatiana Gisset Pineda Vásquez

**Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por
Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus***

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. Mauricio Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC-Rio

Prof. Luciana Maria Souza de Mesquita

Co-Orientadora

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC-Rio

Prof. Selma Gomes Ferreira Leite

Escola de Química - UFRJ

Prof. Fernando A. Freitas Lins

CETEM

Prof. Roberto José Carvalho

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC-Rio

José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de Agosto de 2005

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

Tatiana Gisset Pineda Vásquez

Graduou-se em Engenharia Química na UPB (Universidade Pontifícia Bolivariana) Medellín-Colômbia em 2003. Fez como tese para obter o título como Engenheira Química o trabalho denominado: Tratamento Biológico de Chorume produzido em Aterros Sanitários. Trabalhou como pesquisadora no Centro de estudos e pesquisa em biotecnología CIBIOT.

Ficha Catalográfica

Pineda Vásquez, Tatiana Gisset

Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus* / Tatiana Gisset Pineda Vásquez ; orientadores: Mauricio Leonardo Torem, Luciana Maria Souza Mesquita. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

108 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. Bioflotação. 4. Cd. 5. Zn. 6. *Rhodococcus opacus* I. Torem, Mauricio Leonardo. II. Mesquita, Luciana Maria Souza de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

A meus irmãos, a minhas primas e tias.

Agradecimentos

A Deus por dar-me fortaleza em todo momento.

Ao professor Mauricio Leonardo Torem e à professora Luciana Maria Souza de Mesquita pela oportunidade de fazer este trabalho, pela orientação, paciência e por seus conselhos.

A minha colega e grande amiga Anita, por estar presente nos bons e maus momentos, por brindar-me suas palavras justo quando as precisava. Sem ela a experiência de estudar em outro país não tivesse sido tão maravilhosa. Ela é um grande presente doado por Deus.

A minhas boas amigas Maribel e Sofia, sempre tão carinhosas, foram como minha família no Brasil.

A Margarita por incentivar me assumir novos retos.

A meus colegas do CIBIOT por estar presentes mesmo na distância.

A Carlão e Bruno por ter me colaborado durante o desenvolvimento experimental da tese.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o curso de mestrado

Resumo

Pineda Vásquez, Tatiana Gisset. Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus*. Rio de Janeiro, 2005. 108p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A pesquisa de novas tecnologias para remover metais tóxicos de efluentes industriais tem focado sua atenção na capacidade de certos materiais biológicos de fixarem e flotarem íons metálicos. O objetivo desta dissertação foi avaliar o potencial do *Rhodococcus opacus* como biossorvente natural destinado à remoção de cádmio e zinco por bioflotação. As características da superfície do microorganismos foram avaliadas através de medições do potencial zeta, coloração de Gram e análise de micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). No processo de biossorção foi avaliado o pH, a concentração inicial do metal e a cinética do processo. Na bioflotação se avaliou o tempo de flotação, a vazão de ar e as características da espuma.

Obtiveram-se porcentagens de remoção de 60% e 83% para cádmio e zinco na etapa de sorção, partindo de concentrações iniciais de 15 e 5 ppm, respectivamente e os valores de pH adequados na sorção e na flotação foram de 7,0 para ambos os metais. Utilizaram-se os modelos de Langmuir e Freundlich para analisar a capacidade de adsorção de cádmio e zinco em *R. opacus* sendo o modelo de Freundlich o que explicou melhor o processo de sorção de cada metal. A cinética de sorção revelou que o processo segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Na bioflotação, encontrou-se que o microorganismo apresenta excelentes características como coletor e espumante, obtendo-se porcentagens de remoção de cádmio de 90% partindo de uma concentração de 15 ppm. Os resultados apresentados mostram que *R. opacus* apresenta características importantes para a bioflotação de metais pesados, embora tenha uma capacidade moderada de captação, a qual poderia ser melhorada mediante um pré-tratamento da biomassa.

Palavras-chave

Biossorção, Bioflotação, Cd, Zn, *Rhodococcus opacus*

Abstract

Pineda Vásquez, Tatiana Gisset. A study of Cd and Zn Uptake and Removal by Biosorption and Bioflotation using *Rhodococcus opacus*. Rio de Janeiro, 2005.108p. Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgical. Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The search for new technologies for the removal of hazardous metals from wastewater has been focused on several features for the biological materials as such: metal binding and flotation abilities. The aim of this work was to evaluate the biosorption and bioflotation abilities of *Rhodococcus opacus* for cadmium and zinc removal. Pre and post-characterizations for the microorganism features were performed in terms of: type of surface charge according *zeta* potential value; relative membrane composition by Gram's stain and electron microscopy scan (EMS). Parameters for biosorption were studied according to: pH, initial metal concentration and time removal; and for bioflotation: flotation speed, air flow-rate and foam formation, were evaluated. The Cd and Zn uptake capacity by *Rhodococcus opacus* have been also studied using Langmuir and Freundlich models.

Preliminary observations confirmed that *R. opacus*, corresponds to a gram-positive microorganism, with an isoelectric point (IEP) of 2.5, indicating the predominance of acidic groups (polysaccharides and carboxylic molecules) on its membrane composition. Analysis by EMS, showed changes on structure conformation and metal up-take by the microorganism. At pH 7.0 and 26°C, Cd and Zn removals of 60 and 83% were observed from initial concentration of 15 and 5 ppm, respectively. Results showed that metal uptake capacity can be expressed by the Freundlich isotherms for both metals. Kinetics studies demonstrated that biosorption process follows a pseudo-second order model.

Bioflotation process showed that *R. opacus* has excellent features as collector and foaming agent. Around 90% removal of cadmium has been achieved used metal loaded biomass. *R. opacus* showed to have good metal binding and flotation abilities.

Key-Words

Biosorption, Bioflotation, Cd, Zn, *Rhodococcus opacus*

Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivos	17
2.1.	Objetivo Geral	17
2.2.	Objetivos específicos	17
3	Revisão da literatura	18
3.1.	Cádmio	18
3.1.1.	Generalidades	18
3.1.2.	Propriedades físicas	18
3.1.3.	Propriedades químicas	19
3.1.4.	O emprego do Cádmio	19
3.1.5.	Toxicidade	20
3.2.	Zinco	21
3.2.1.	Generalidades	20
3.2.2.	Propriedades físicas	22
3.2.3.	Propriedades químicas	22
3.2.4.	O emprego do zinco	23
3.2.5.	Toxicidade	23
3.2.6.	Comportamento no ambiente	24
3.3.	Tratamentos convencionais empregados na remoção de metais pesados	25
3.3.1.	Precipitação	26
3.3.2.	Troca iônica	27
3.3.3.	Osmose reversa	27
3.3.4.	Adsorção com carvão ativado	27
3.3.5.	Flotação	28
3.3.6.	Coletores	31
3.4.	Biossorção	34
3.4.1.	Isotermas de adsorção	39

3.4.1.1. Isoterma de Langmuir	42
3.4.1.2. Isoterma de Freundlich	43
3.4.2. Cinética de bioissorção	44
3.4.2.1. Modelo de pseudo-primeira ordem:	44
3.4.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem	45
3.5. Bioflotação	45
3.6. Características dos microrganismos empregados nos estudos de bioissorção-bioflotação	46
3.6.1. Rhodococcus opacus	51
4 Materiais e métodos	53
4.1. Condições de cultivo do microrganismo e obtenção do bioissorvente	53
4.1.1. Coloração de Gram	53
4.2. Preparo das soluções de cádmio e zinco	54
4.3. Experimentos de bioissorção em batelada	54
4.3.1. Influência do pH no processo de bioissorção	55
4.3.2. Isotermas de adsorção	55
4.3.3. Determinação do tempo de equilíbrio	56
4.4. Experimentos de Bioflotação	57
4.5. Quantificações	58
4.5.1. Biomassa	58
4.5.2. Avaliação da morfologia das partículas bioissorventes	58
4.5.3. Medidas de potencial Zeta	58
4.5.4. Cádmio e zinco	60
4.5.5. Captação	60
5 . Resultados e discussão	61
5.1. Obtenção e caracterização do bioissorvente.	61
5.1.1. Análise de Gram	63
5.1.2. Análise do potencial Zeta	65
5.2. Efeito do pH na sorção de Cd e Zn	66
5.2.1. Análise do MEV e EDS para a sorção de Cd e Zn	71
5.3. Efeito da concentração inicial dos metais na sorção de cádmio e zinco.	73

5.4. Estudo de equilíbrio - Isotermas de captação	75
5.5. Cinética de sorção dos metais	81
5.6. Análise do potencial Zeta	86
5.7. Bioflotação de Cd	88
6 . Conclusões	95
7 Sugestões	97
8 Referências bibliográficas	98

Lista de figuras

- Figura 1- Mecanismo de biossorção (a) Classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular. (b) classificação de acordo com o sítio onde o metal é removido. (Veglio e Beolchini, 1997) 36
- Figura 2- Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (Manahan, 1991) 38
- Figura 3- Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico (Manahan, 1991) 39
- Figura 4- Classes de isothermas experimentais para a adsorção (S) Sigmoidal, (L) Langmuir, (H) Curva de alta afinidade 41
- Figura 5- Parede celular bacteriana de uma *Mycobacteria*. (Stannard, 1996) 46
- Figura 6- Medida do potencial zeta para células mortas de *B. laterosporus* e de *B. lincheniformis* (Zouboulis et al., 2004) 49
- Figura 7- *Rhodococcus opacus* submetido a 60 dias de desidratação, correspondente a uma escala de 1µm (Alvarez et al., 2004) 51
- Figura 8 *R. opacus* após processo de centrifugação, suspenso numa solução a 1% contendo NaCl depois de um período de cultivo de 48h. 62
- Figura 9- Micrografia do *Rhodococcus opacus*, obtidas através do microscópio eletrônico de Varredura 62
- Figura 11- Coloração de Gram para o *R. opacus* após um período de 48 horas de cultura, aumento 100x 64
- Figura 12- Curva do potencial Zeta para *R.opacus* antes da interação com Cd e Zn, em função de diferentes valores de pH. Eletrólito: NaCl 0,01 M 65
- Figura 13- Influência do pH na remoção de cádmio em solução com concentração inicial de 20 ppm do metal, mediante uma concentração de 2g/L de *R. opacus*, a 25±2 °C. 66
- Figura 14-Diagrama de especiação das espécies de Cd presente numa concentração de 20 ppm em função do pH a 25 °C (Scorzelli, 1999). 68
- Figura 15- Influência do pH na remoção de zinco de uma solução com concentração inicial de 20 ppm do metal, com uma concentração de 2g/L de *R. opacus*, a 25±2 °C 69

- Figura 16-Diagrama de especiação das espécies de Zn presente numa concentração de 20 ppm em função do pH a 25 °C (Scorzelli, 1999). 69
- Figura 17- Influência de pH na remoção de cádmio usando duas cepas de *Actinomicetos*: JL322 e AK61 (células viáveis e não viáveis), concentração de biomassa 0,5 g/L. (Kefala et al., 1999). 71
- Figura 18- Micrografia do *Rhodococcus opacus* depois da sorção de Cd 71
- Figura 19- EDS para o sistema Cd - *R. opacus* depois do processo sortivo, para uma concentração Cd inicial de 20 ppm. 72
- Figura 20-Micrografia do *Rhodococcus opacus* depois da sorção de Zn 72
- Figura 21- EDS para o sistema Zn -*R. opacus* depois do processo sortivo, para uma concentração de Zn inicial de 20 ppm. 73
- Figura 22- Isoterma de adsorção de cádmio mediante *R.opacus*, pH 7,0; concentração de biomassa 2 g/L, velocidade de agitação 175 rpm, a 26°C 76
- Figura 23 Isoterma de adsorção para o zinco mediante *R.opacus*, pH 7,0; concentração de biomassa 2 g/L, velocidade de agitação 175 rpm, a 26°C. 77
- Figura 24- Linearização do modelo de Langmuir para a sorção de cádmio e zinco mediante *R.opacus*, pH 7,0; concentração de biomassa 2 g/L, velocidade de agitação de 175 rpm, a 26°C 78
- Figura 25- Linearização do modelo de Freundlich para a sorção de cádmio e zinco mediante *R.opacus*, pH 7,0; concentração de biomassa 2 g/L, velocidade de agitação de 175 rpm, a 26°C. 79
- Figura 26-Cinética de biossorção de cádmio mediante *R. opacus*, concentração inicial de 15 ppm, concentração de biomassa 2 g/L, pH 7,0; velocidade de agitação de 175 rpm, a 26°C 82
- Figura 27- Cinética de biossorção de zinco mediante *R. opacus*, concentração inicial de 5ppm, concentração de biomassa 2 g/L, pH 7,0; velocidade de agitação de 175 rpm, a 26°C 83
- Figura 28-Cinética de biossorção de pseudo-primeira ordem de Cd no *R. opacus* para uma concentração inicial de 15. 84
- Figura 29- Cinética de biossorção de pseudo-primeira ordem de Zn no *R. opacus* para uma concentração inicial de 5 ppm. 84
- Figura 30- Comparação dos dados obtidos da captação experimental de Cd com a curva predita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para uma

- concentração inicial de 15ppm para Cd a 25 ± 2 °C e pH 7,0. 85
- Figura 31- Comparação dos dados obtidos da captação experimental de Zn com a curva predita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para uma concentração inicial de 5 ppm para Zn a 25 ± 2 °C e pH 7,0. 85
- Figura 32- Curvas do potencial Zeta para *R.opacus* antes e depois da interação com Cd e Zn, em função de diferentes valores de pH. Eletrólito: NaCl a 0,1M 87
- Figura 33- Formação da espuma no processo de bioflotação de Cd mediante *R.opacus*, numa coluna de flotação por ar disperso a pH 7, temperatura 25 ± 2 °C. a) Coluna de Bioflotação de diâmetro interno 5,7 cm e comprimento 95 cm. b) Formação de espuma depois dos primeiros 5 minutos de bioflotação. c) Formação de espuma no final do processo. 89
- Figura 34- Bioflotação de Cd mediante *Rhodococcus opacus* a pH 7,0; 25 ± 2 °C, em função do tempo, para diferentes vazões de Ar. 90
- Figura 35- Fórmula estrutural da molécula de ácido micólico presente na parede celular de *R. opacus* onde R1 e R2 são cadeias longas de hidrocarbonetos alifáticos, cujo número de átomos de C varia entre 30 e 90(Madigan et al., 1997). 91
- Figura 36- Percentagem de recuperação por flotação em presença e ausência de surfatante dodecil amina (DA) de (a) *Streptomyces rimosus* carregada, (b) *Streptomyces carlsbergensis* carregado (Matis et al., 2003). 92
- Figura 37- Influência do tempo de flotação na remoção de cádmio carregado em dois tipos de cepa de *Actinomicetos* em estado morto. (Kefala et al., 1999). 94

Lista de tabelas

Tabela 1. Propriedades do Cádmio (Kirk & Othmer, 1962)	19
Tabela 2. Propriedades físicas do zinco (Kirk & Othmer, 1962).	22
Tabela 3. Tipos de sorventes empregados na flotação sorptiva	30
Tabela 4 Principais coletores empregados no processo de flotação e suas principais aplicações. (Kelly e Spottiswood, 1982, Pearse 2005).	33
Tabela 5. Biossorventes empregados na remoção de metais pesados reportados pela literatura em função de alguns parâmetros de operação.	34
Tabela 6. Grupos funcionais presentes na parede celular dos microrganismos.	48
Tabela 7 Valores de PIE para diferentes espécies de bactérias (Rijnaarts et al., 1995).	49
Tabela 8. Valores de ângulos de contato para microrganismos de diferentes espécies . (Van der Mei et al., 1998)	51
Tabela 9. Condições empregadas para a determinação da influencia do pH no processo.	55
Tabela 10. Valores experimentais dos parâmetros	56
Tabela 11. Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio	56
Tabela 12. Condições para avaliar a velocidade de flotação	57
Tabela.13. Condições para avaliar a influência da vazão de ar na remoção.	57
Tabela 14. Efeito da concentração inicial dos íons cádmio e zinco na biossorção mediante <i>R. opacus</i>	74
Tabela 15. Constantes de adsorção do cádmio e zinco no <i>R. opacus</i> , segundo modelo de Langmuir e Freundlich	79
Tabela 16. Afinidade dos metais para diferentes sorventes (Pagnanelli et al., 2003).	81
Tabela 17 Valor dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para o sistema se sorção de Cd e Zn a 25 ± 2 °C e concentração inicial de 15 e 5 ppm, respectivamente.	86