

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ADSORÇÃO DE METAIS Pb^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO DE BIOMASSAS.

Elba Gomes dos Santos¹, Odelsia Leonor Sanchez de Alsina², Flávio Luiz Honorato da Silva³

¹ UFCG/PPGEP/ Bolsista PRH-25/ANP - Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande - PB, Tel: (83) 310 1494 e-mail: elbagomes@uol.com.br

² UFPB/CCT/DEQ- e-mail: odelsia@ufcg.br

³ UFPB/CCT/DEQ- e-mail: flhs@ufcg.br

Resumo – O rápido aumento das atividades industriais e, conseqüentemente, a poluição gerada por seus processos têm causado sérios problemas ambientais, entre estes, pode-se citar, o descarte de metais pesados para o meio ambiente. A utilização das biomassas para a bioadsorção dos metais pesados presentes em efluentes, tem ganhado importância nas últimas duas décadas, em função da sua performance e baixo custo apresentados. O processo separação por bioadsorção, para o tratamento de efluentes, possui reconhecidas vantagens sobre os métodos de tratamento convencionais, uma vez que a biomassa poder ser reutilizada e os metais podem ser removidos da solução e assim recuperados. A utilização de resíduos agrícolas para este fim, tem atraído um grande interesse de pesquisadores, uma vez que estes materiais são desperdiçados e representam assim um problema ambiental devido a fatores de descarte. Neste trabalho, a obtenção de curvas de ruptura, representando a dinâmica de adsorção dos metais: chumbo, níquel e cádmio nas biomassas: mesocarpo do coco da praia e o bagaço de cana foram realizados. Os metais contaminantes orgânicos, utilizados neste trabalho, foram obtidos de um efluente de petróleo proveniente do Pólo Industrial de Guamaré, RN. Os resultados obtidos apontam a viabilidade da utilização das biomassas como adsorventes para a adsorção de metais pesados presentes nos efluentes industriais.

Palavras-Chave: bioadsorção, metais pesados, biomassa.

Abstract – The removal of toxic contaminants such as heavy metal ions and pollutant environmental issues to be solved today. The use of bioadsorbents for heavy metals and organics components offers a potential alternative to existing methods for detoxification and recovery of these components from industrial wastewater. Bioadsorption was generally used for the treatment of heavy metal ions in wastewater and could be also used for the treatment of wastewater containing organic pollutants. The great advantage of a biomass fixed bed is the easy operation together with the availability of biomass depending on the region and type of waste. Experiments in fixed bed column were made of adsorption of heavy metals ions, using coconut mesocarp and sugar cane bagasse in their natural form as biomass. A real effluent obtained in the oilfield Guamaré, in the Rio Grande do Norte state of Brazil, was used in this work. The column with 2.94 cm in diameter and depth bed 23.4 cm, was operated at 7.0 ml/s liquid flow-rate. All experiments were accomplished at temperatures around 30°C; no variation with temperature was found, so an isothermal system was considered. Effluent concentration at the top of the fixed bed was analyzed by atomic absorption spectrophotometry. Breakthrough curves obtained from the experimental data. The results obtained show that biomass is viable as adsorbent for heavy metals ions, possible to eliminate almost all contaminants in the wastewater.

Keywords: bioadsorption, heavy metals, biomass

1. Introdução

O rápido aumento das atividades industriais e conseqüentemente a poluição gerada por seus processos têm causado sérios problemas ambientais, entre estes pode-se citar o descarte de metais pesados para o meio ambiente (Chen e Wang, 2004; Kadirvelu e Namasivayam, 2003; Rao et al. 2002).

Os metais pesados são introduzidos nas águas residuárias, através do descarte destes metais pelas indústrias de baterias, de fertilizantes, das indústrias de ligas metálicas, de petróleo entre outras (Mozammel e Bhattacharya, 2002; Kadirvelu e Namasivayam, 2003).

Cada petróleo produzido apresenta características e composição diferentes, que dependem do reservatório onde este é produzido. Além dos hidrocarbonetos encontrados em maior quantidade, os diferentes petróleos apresentam também em sua composição, alguns compostos que são tidos como contaminantes como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

Os principais metais encontrados em petróleos são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, em concentrações que variam de 1 a 1200 ppm.

Vários métodos físico-químicos, tais como precipitação, oxidação ou redução química, tratamentos eletroquímicos, separação por membranas, evaporação, troca iônica, têm sido amplamente utilizados para a remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais. Estes processos além de caros, muitas vezes são ineficientes para a remoção de metais, dependendo da concentração do mesmo no efluente, além de apresentar o problema do resíduo final que será descartado, (Suh et al, 2001; Kadirvelu e Namasivayam, 2003). Outro ponto negativo nos processos convencionais é que estes não reduzem suficientemente o contaminante para atingir os padrões legais estabelecidos (Kesenci et al., 2002).

Desta forma a bioadsorção de metais pesados por biomassa tem se tornado, uma alternativa potencial, aos métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes (Sudha e Abraham, 2001), sendo aplicados com sucesso na remoção de metais pesados tais como cobalto, cádmio, mercúrio, zinco e chumbo (Suh et al., 2001).

A utilização de biomassas para a bioadsorção de metais pesados presentes em efluentes tem ganhado importância nas últimas duas décadas, em função da sua performance e baixo custo apresentados. O processo separação por bioadsorção, para o tratamento de efluentes possui reconhecidas vantagens sobre os métodos de tratamento convencionais, uma vez que a biomassa poder ser reutilizada, os metais podem ser removidos da solução e assim recuperados, os tempos de operação são pequenos após o equilíbrio ser alcançado, não existe a produção de compostos secundários tóxicos e a grande seletividade observada (Chojnacka et al., 2004).

A bioadsorção de metais segue mecanismos complexos que, quantitativamente e qualitativamente, diferem de acordo com a espécie de biomassa utilizada, sua origem e processamento.

Reatores em leito fixo são bastante utilizados para a remoção de metais presentes em efluentes como também na remoção de compostos orgânicos (Chen e Wang, 2004).

A adsorção em carvão ativo é altamente eficiente na remoção de metais pesados, que se encontram presentes em efluentes industriais. Este material pode ser obtido da casca do amendoim, caroços de amêndoa, de oliva e de pêssego, como também obtidos do coco (Mozammel e Bhattacharya, 2002).

Carvões ativos feitos de coco (Mozammel e Bhattacharya, 2002.) foram utilizados para a remoção de metais com elevada eficiência (Kadirvelu e Namasivayam, 2003).

O alto custo do carvão inibe o seu uso em grande escala, de modo que, para uma remoção eficiente e econômica, necessita-se de uma pesquisa para a busca de materiais econômicos, que possam ser úteis neste processo de remoção de contaminantes.

As usinas de álcool e açúcar produzem uma grande quantidade de resíduos, como o bagaço de cana, de modo que estudos têm sido realizados, para a utilização deste resíduo na eliminação de cádmio e níquel de efluentes se mostrando como um material adsorvente barato e efetivo para a eliminação destes metais do meio ambiente (Gupta et al., 2003; Rao et al., 2002; Gupta e Ali, 2004).

2. Metodologia

Para os testes em leito fixo foram utilizadas duas amostras de efluentes obtidas da Estação de Tratamento de Efluentes do Pólo Industrial de Guamaré, no Rio Grande do Norte. As amostras possuíam em sua composição 100 ppm de óleo em água (efluente 1) e 50 ppm de óleo em água (efluente 2).

As concentrações dos metais pesados, que foram analisados, e que estão presentes nos dois efluentes estão ilustrados na Tabela 1, a seguir:

Tabela 1. Caracterização do efluente com os metais presentes analisados nos dois efluentes do Pólo Industrial de Guamaré.

Metais	Efluente com 100 ppm de óleos e graxas (mg/L)	Efluente com 50 ppm de óleos e graxas (mg/L)
Chumbo	0,725	0,159
Níquel	1,019	0,701
Cádmio	0,021	0,021

Os valores da vazão de operação e da altura do leito fixo foram obtidos de acordo com as condições de operação do equipamento experimental. Estas condições de operação para cada biomassa foram:

- Vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e altura de leito fixo de fixo de biomassa de 23,6 cm;
- Vazão de operação de $125 \text{ cm}^3/\text{s}$ e altura de leito fixo de fixo de biomassa de 23,6 cm.

A análise dos dados experimentais obtidos na coluna de leito fixo foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica, da marca Varian, modelo Spectr AA – 2000. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal da Paraíba, UFPB - Campus III, na cidade de Areia PB.

As biomassas selecionadas para o desenvolvimento desta etapa do projeto de pesquisa foram: mesocarpo do coco e bagaço de cana. Estas foram escolhidas devido à grande facilidade de adquiri-las, uma vez que são bastante abundantes na Região Nordeste.

Antes de utilizados, os adsorventes foram triturados e peneirados, em peneira de malha 170 mesh, para se obter uma granulometria entre 1,50 – 2,00 mm. Essa granulometria foi utilizada por Tsai et al., (2000).

Para a realização dos testes com a biomassa “in natura” efetuou-se inicialmente a lavagem do material com bastante água destilada em um funil de separação, sob agitação manual por 10 minutos, segundo a metodologia de Petroni et al., (1999). Esse procedimento permitiu a remoção de materiais indesejáveis, tais como açúcares, taninos, lignina, etc, que de alguma forma, podem prejudicar os resultados experimentais. Em seguida, os adsorventes foram submetidos à secagem, em temperatura ambiente.

Após este tratamento os bioadsorventes secos foram então armazenados em sacos plásticos, devidamente lacrados, até a sua utilização.

2.1. Equipamento experimental

O equipamento experimental utilizado nesta etapa do trabalho, foi a coluna de adsorção em leito fixo, apresentada na Figura 1.

O equipamento experimental, ilustrado na Figura 1, é composto basicamente por um tanque de armazenamento de PVC com capacidade para 2 litros e por uma coluna de vidro (leito fixo), com altura de 30cm e diâmetro interno de 2,94cm. Ambos, tanque de armazenamento e coluna de leito fixo, estão conectados entre si através de tubos PVC.

A saída da emulsão do tanque de armazenamento se dá pelo fundo do recipiente, que se encontra acoplado a uma bomba, cuja vazão é controlada manualmente. A emulsão entra pela parte inferior da coluna de leito fixo e no topo desta são retiradas alíquotas a serem analisadas.

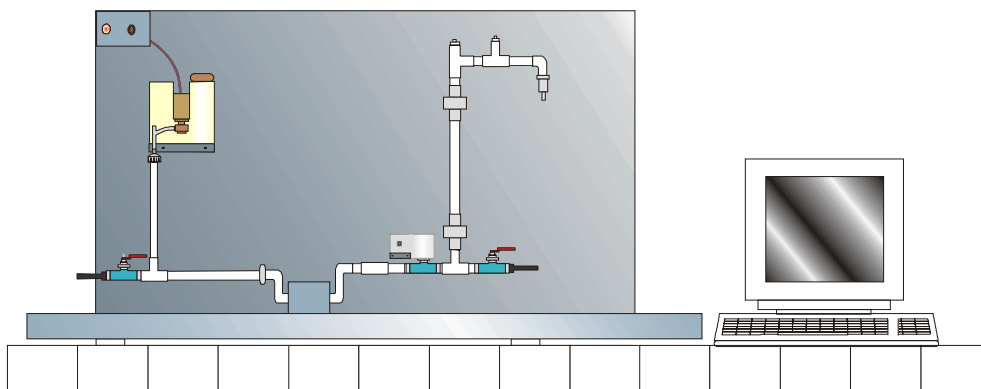


Figura 1. Coluna de Leito Fixo.

3. Resultados

As Figuras 2 (a) e (b), a seguir, ilustram os resultados obtidos para os valores de concentração final dos metais pesados Pb, Ni e Cd, presentes no efluente de campo e obtidos no topo do leito fixo, para os diversos tempos de funcionamento, utilizando o mesocarpo do coco “in natura”, como recheio da coluna de leito fixo.

Pode-se observar, como mostrado nas Figuras 2 (a) e (b), que o metal chumbo foi adsorvido completamente pela biomassa mesocarpo do coco, tanto para o efluente de campo, com uma concentração inicial de metal de 0,725 mg/L como para o efluente com uma concentração inicial do metal de 0,159 mg/L.

O metal níquel possuía uma concentração inicial de 1,019 mg/L e pode-se observar, na Figura 2 (a), que durante todo o tempo de funcionamento do leito fixo com o mesocarpo do coco, não ocorreu a saturação do mesmo. Este mesmo comportamento foi verificado na Figura 2 (b).

As corridas experimentais realizadas para o metal cádmio, cuja concentração de entrada foi de 0,021 mg/L, mostraram que, como ilustrado na Figura 2 (a), ocorreu a saturação do leito fixo de mesocarpo do coco em aproximadamente 250 segundos de operação.

As Figuras 3 (a) e (b) a seguir, ilustram as curvas de ruptura obtidas para o efluente, quando se utilizou o bagaço de cana como recheio.

Pode-se observar nas Figuras 3 (a) e (b) que o metal chumbo, como anteriormente ilustrado nas Figuras 2 (a) e (b), para o mesocarpo do coco, foi completamente adsorvido pelo bagaço de cana, nos dois efluentes utilizados.

Para o metal, Níquel, pode-se verificar, como ilustrado nas Figuras 3 (a) e (b), que a saturação do leito fixo ocorre em aproximadamente 250 segundos de corrida experimental, para efluentes com concentração do metal de 1,019 mg/L e de 0,701 mg/L, respectivamente.

Para o metal Cádmio, verifica-se nas Figuras 3 (a) e (b), que nos dois efluentes, com concentrações iguais de Cádmio, 0,021 mg/L, ocorreu a saturação do leito de biomassa, em aproximadamente 250 segundos de corrida experimental, como anteriormente ilustrado, para o mesocarpo do coco, Figuras 2 (a) e (b).

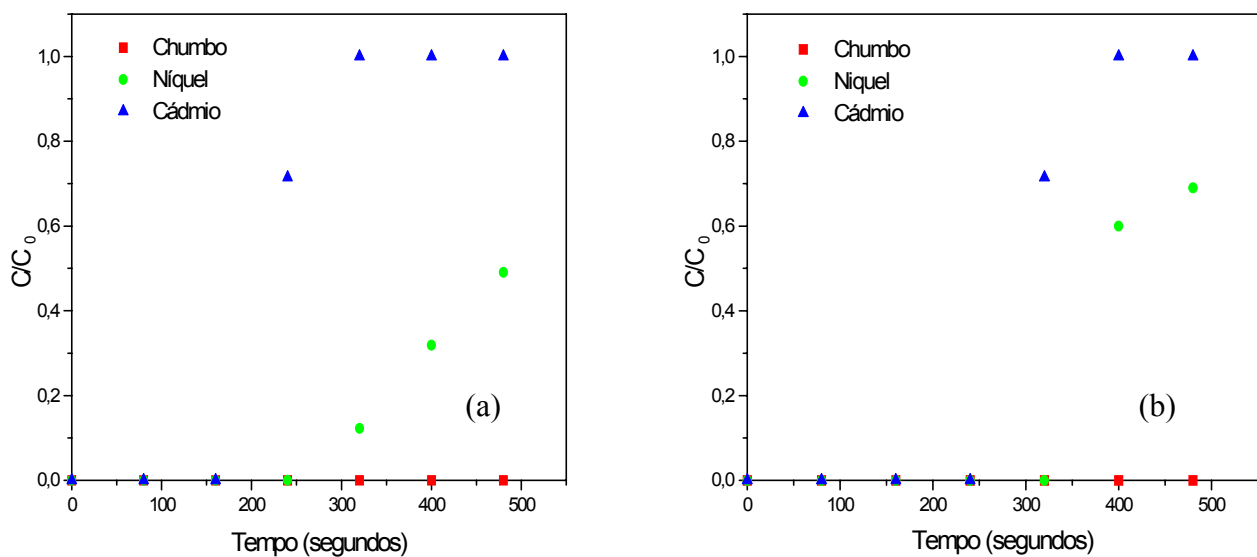


Figura 2. Curva de ruptura para o mesocarpo do coco com uma concentração de entrada de (a) 100 e (b) 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

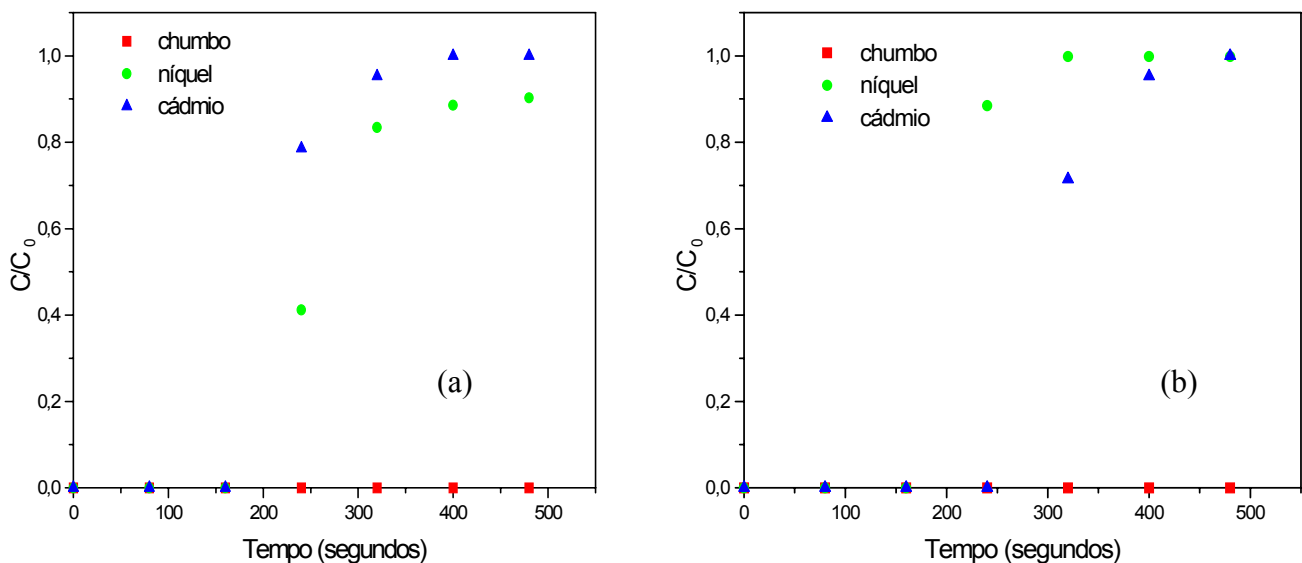


Figura 3. Curva de ruptura para o bagaço de cana com uma concentração de entrada de 100 e 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

Os resultados obtidos anteriormente para a adsorção de metais pesados, podem ser melhor visualizados através das Figuras 4 (a) e (b), que ilustram os valores das concentrações médias na saída do leito fixo de cada metal, analisado em função do tempo de funcionamento do leito fixo.

Estes gráficos foram construídos a partir das curvas de ruptura obtidas para cada biomassa. Pode-se observar, na Figura 4 (a) e (b) que, tanto para os experimentos realizados com o mesocarpio do coco como para os experimentos realizados com o bagaço de cana, nos dois efluentes estudados, o metal chumbo foi completamente adsorvido por estas duas biomassas, nas condições de operação com uma vazão de $2,5\text{cm}^3/\text{s}$ e uma altura do leito fixo de 23,6 cm.

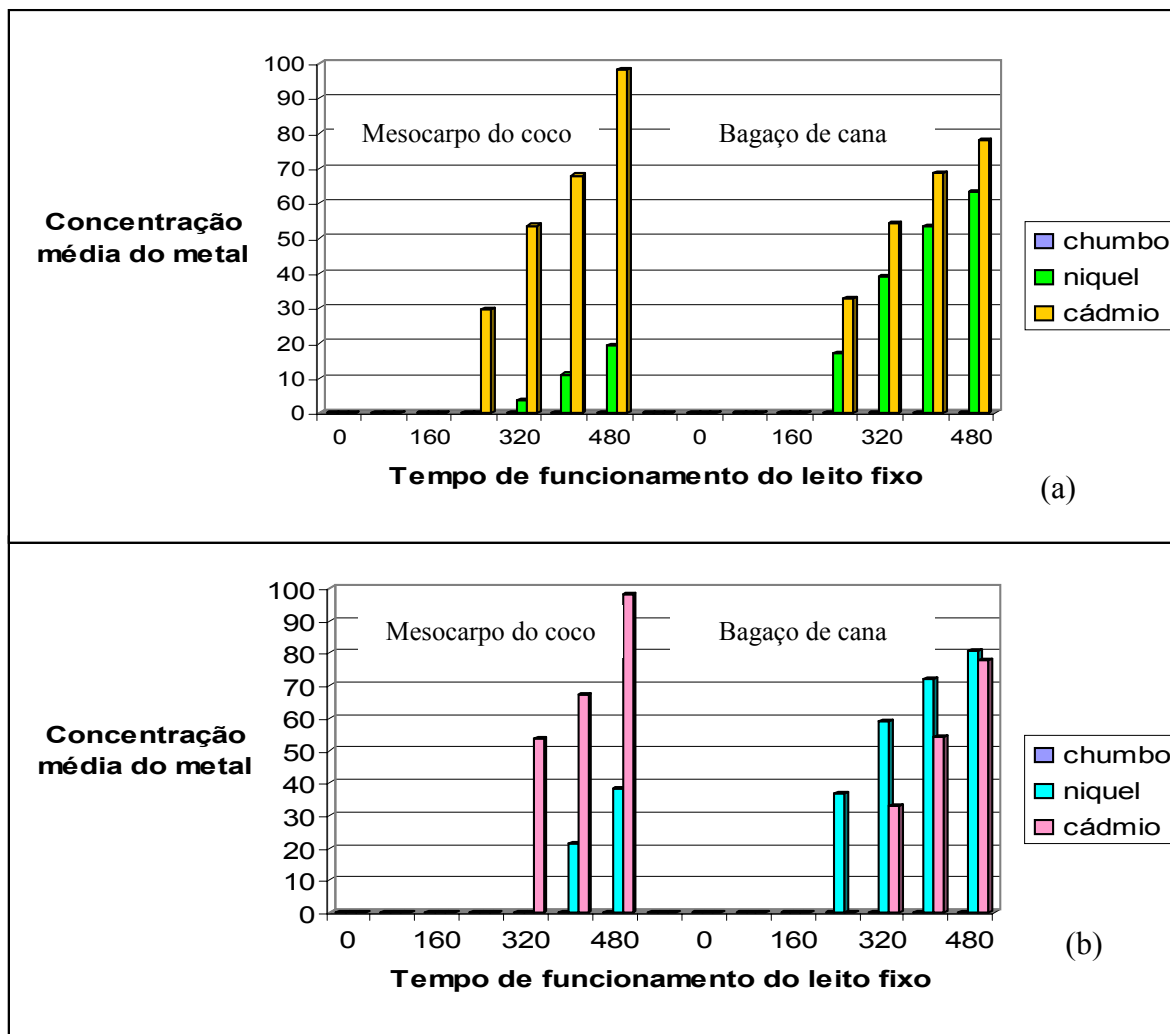


Figura 4. Concentração média dos metais analisados em função do tempo de funcionamento do leito fixo, com as biomassas mesocarpio do coco e bagaço de cana utilizando (a) efluente 1 e (b) efluente 2.

Para o metal Níquel, como ilustrados nas Figuras 4 (a) e (b), verifica-se que, para o mesocarpio do coco, o metal níquel foi completamente adsorvido, nos 240 segundos iniciais de tempo de funcionamento do leito fixo, com concentração inicial de metal de $1,019\text{mg/L}$ e de $0,701\text{mg/L}$, respectivamente.

Já com o bagaço de cana, também nas Figuras 4 (a) e (b), pode-se verificar que a saturação do leito fixo ocorreu apenas, nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo, 160 segundos, nas duas concentrações de entrada do metal.

Para a Figura 4 (a), onde se tem uma concentração de entrada mais elevada do metal Níquel, $1,019\text{mg/L}$, observa-se que ao final do experimento, a concentração média deste metal, no topo da coluna de leito fixo de mesocarpio do coco foi inferior a 20% do valor da concentração inicial, enquanto que, utilizando o bagaço de cana, verifica-se que o valor da concentração média do metal foi de aproximadamente 60% do valor inicial.

Este mesmo comportamento pode ser visualizado na Figura 4 (b), onde com uma concentração de entrada de metal Níquel de 0,701 mg/L, tem-se, ao final do experimento apenas aproximadamente 35% do valor inicial, para o mesocarpo do coco e aproximadamente 80 % para o bagaço de cana.

Comparando o comportamento do metal nas duas biomassas, mesocarpo do coco e bagaço de cana, ilustrados nas Figuras 4 (a) e (b), pode-se observar que os valores de concentração média do metal níquel na saída do topo do leito fixo foram menores, quando se utilizou o mesocarpo do coco, como recheio da coluna. Desta forma, pode-se verificar que o mesocarpo do coco fornece um maior tempo de funcionamento do leito fixo, uma vez que para 240 segundos de tempo de corrida experimental, a concentração média de saída do níquel foi de 0,0% do valor de entrada, enquanto que para o bagaço de cana, este valor chegou a quase 40% do valor inicial.

4. Conclusão

Para a adsorção de metais, pode-se verificar, pelos resultados obtidos que o metal Chumbo foi completamente eliminado, uma vez que não foi detectada a sua presença no efluente final, quando utilizaram-se as biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana.

O metal Níquel também foi adsorvido pelas biomassas utilizadas, embora este metal tenha sido preferencialmente adsorvido pelo mesocarpo do coco.

O metal Cádmio foi adsorvido apenas nos primeiros instantes de funcionamento do leito fixo pelas duas biomassas utilizadas. Após este intervalo, a concentração média do metal aumenta rapidamente, chegando quase a 100% do valor inicial.

Os motivos que levaram a adsorção de metais ocorrer preferencialmente para o mesocarpo do coco ou para o bagaço de cana, ainda estão sendo investigados, mas os resultados obtidos apontam para viabilidade da utilização das biomassas estudadas no tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo para a adsorção de alguns metais contidos nestes efluentes.

5. Agradecimentos

A ANP pelo apoio financeiro.

6. Bibliografia

- CHEN, J. P.; WANG, L.; Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors., *Chemosphere*, Vol 54, pp 397 - 404 2004.
- CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A., GÓRECKA, H.; Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. Article i press, *Chemosphere*, 2004.
- GUPTA, V. K., ALI, I.; Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 271, pp. 321 – 328, 2004.
- GUPTA, V. K., JAIN, C. K., ALI, I., SHARMA, M., SAINI, V. K.; Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. *Water Research*, Vol. 37, pp. 4038 – 4044, 2003.
- KADIRVELU, K., NAMASIVAYAM, C.; Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, pp 471 –478, 2003.
- KESENCI, K., SAY, R., DENIZLI, A.; Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads. *European Polymer Journal*, Vol. 38, pp. 1443 – 1448, 2002.
- MOZAMMEL, H. M., MASAHIRO, O., BHATTACHARYA SC; Activated charcoal from coconut shell using ZnCl_2 activation. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 22, pp. 397 – 400, 2002.
- PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F.; Adsorção de Zinco e Cádmio em Colunas de Turfas. *Química Nova*, Vol 23, pp 477-481, 1999.
- RAO, M., PARWATE, A. V., BHOLE, A. G.; Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and .y ash. *Waste Management*, Vol. 22, pp. 821 – 830, 2002.
- SUDHA, B. R., ABRAHAM, T. E.; Biosorption of Cr (IV) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, Vol. 79, pp. 73 – 81, 2001.
- SUH, J. H., KIM, D. S., SONG, S. K.; Inhibition effect of initial Pb^{2+} concentration on Pb^{2+} accumulation on *Saccharomyces cerevisiae* and *AureoBasidium pollulans*. *Bioresource Technology*, Vol 79, pp 99 – 102, 2001.