

4. Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos usados para a realização do estudo da bioissorção de íons metálicos Pb^{2+} e Mn^{2+} contidos em soluções aquosas, utilizando como material bioissorvente a biomassa *Cocos nucifera*. Também são descritos a caracterização da biomassa e todos os procedimentos experimentais adotados para estudar a influência das variáveis de processo em Batelada, tais como: pH, concentração da biomassa, tamanho da partícula. São também descritos métodos do processo de bioissorção em sistema contínuo e suas variáveis como: altura do leito, efeito da vazão e concentração da solução metálica, além dos modelos matemáticos e os modelos cinéticos utilizados.

4.1. Preparo da biomassa

A escolha desse material bioissorvente é devido a seu elevado teor de lignina e celulose que são responsáveis pela capacidade de bioissorção, também pelo seu baixo custo e por ser de fácil manuseio

O material bioissorvente (pó da casca de coco) utilizado no processo de bioissorção de metais foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE). O processo inicial para obtenção da fibra como do pó do coco, foram obtidos através de dilaceração (em triturador com facas de corte e martelos desintegradores), em seguida, foram prensadas em prensa "PRH" (prensa de rolos horizontais) e classificadas de forma a se obter duas frações: pó e fibra (Rosa et al., 2004).

4.2. Análise granulométrica

Após a biomassa ter passado por todas as etapas de preparo, o material foi submetido a um processo de separação granulométrica para obtenção de diferentes frações. As frações foram separadas em faixas granulométricas (0,84 – 0,062 mm), utilizando-se as peneiras adequadas padrão ABNT (abertura 20 - 230).

Essas frações foram lavadas com água destilada e deionizada por duas horas e em seguida foram levadas para estufa a temperatura de 50°C, até a sua secagem durante 36 horas em média.

4.3. Preparo das soluções

Todos os sais foram pesados na balança analítica Digimed KN500, dissolvidos em água deionizada e destilada

Foram preparados duas de soluções padrão, a primeira utilizando o sal com $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a segunda com PbCl_2 . As concentrações das duas soluções foram preparadas a partir de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para os ensaios em batelada.

Para o ajuste do pH foram preparadas soluções de HCl a 0,1 M e NaOH a 0,1M.

Foi preparado uma solução de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ da solução de HNO_3 e retirado 1mL e acrescentado nas amostras prontas.

4.4. Experimentos de bioissorção em processo de batelada

Com o objetivo de estudar o potencial do pó de casca de coco como material bioissorvente para remoção de metais pesados foram realizados alguns testes preliminares.

Os testes de bioissorção em batelada foram preparados em Erlenmeyers de 500 mL, e colocados 100 mL da solução contendo íons metálicos a serem removidos pela biomassa. No processo de bioissorção as variáveis foram: pH, tamanho da partícula, concentração da biomassa, concentração inicial do metal e o tempo de contato. As soluções foram mantidas sob agitação no Shaker por 2 horas a uma velocidade de 175 rpm, a uma temperatura de 30°C.



Figura 7- Equipamento utilizado para os testes de biosorção em processo de batelada.

Após a filtração, a solução seguiu para as análises de espectroscopia de absorção atômica, e o material carregado com íons metálicos, foi armazenado para sua caracterização.

4.4.1. Efeito do pH

O pH é o efeito individual mais importante na biosorção de cátions e ânions. O pH influencia a magnitude da carga negativa na superfície do material, por qualquer protonação dos sítios e desprotonação do metal vinculados.

Para os experimentos foi utilizado o pHmetro da Digimed modelo DM-22.



Figura 8- pHmetro Digimed DM-22

Durante os experimentos o pH foi ajustado no início do processo de biosorção nos valores pré-determinados, e foram preparados com soluções de HCl a 0,1M e NaOH a 0,1M, sendo após o ajuste do valor não foram feitas correções durante o decorrer do processo. Foram mantidos constantes as seguintes variáveis: Tamanho da partícula; concentração do sorvente, a concentração inicial do metal e o tempo de contato.

4.4.2.

Tamanho da partícula

Para a determinação de melhor sorção sob o efeito de tamanho da partícula foram preparados Erlenmeyers contendo diferentes frações da biomassa em uma faixa granulométrica de 0,84 mm – 0,062 mm e foram adicionados 100 mL de solução contendo os íons metálicos, mantendo o melhor resultado do pH, e as outras variáveis foram mantidas constantes.

4.4.3.

Concentração da biomassa

O efeito da concentração da biomassa na remoção dos íons metálicos foi verificado utilizando Erlenmeyers com diferentes concentrações de biomassa (3g/L – 8g/L) e foram adicionados 100 mL de solução com íons metálicos, por um período de 2 horas de agitação no shaker a 175 rpm e temperatura de 30°C. Durante os ensaios anteriores de bio-sorção foram escolhidos os melhores valores para pH e tamanho de partícula, mantendo-se constantes as outras variáveis.

4.4.4.

Isoterma de adsorção

Os experimentos para estimar a capacidade de adsorção do material bio-sorvente foram realizados a uma temperatura de 30°C, sob agitação no Shake a 175 rpm. As faixas de concentrações utilizadas foram de 10 a 1000 ppm de solução inicial do metal, tanto para o PbCl_2 quanto para o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Para medir a capacidade de captação dos metais pela biomassa, foram testados os seguintes modelos matemáticos: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

4.4.5.

Cinética de bio-sorção

O estudo de cinética foi conduzido em sistema de batelada. Uma série de frascos (erlenmeyer de 500 mL) contendo 0,5 g do adsorvente, a uma fração granulométrica entre (0,105 mm – 0,297 mm) foi colocada em contato com 100 mL de solução metálica (Pb^{+2} , Mn^{+2}) em uma concentração de 100 mg/L, em

valor de pH 5,0 para o Pb^{2+} e 50mg/L, em pH 5,4 para o Mn^{2+} sob agitação no shaker.

Em intervalos pré-determinados foram retiradas alíquotas, filtradas e suas concentrações residuais foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica. A faixa do tempo de contato variou entre 1 e 120 minutos. Os modelos cinéticos utilizados para medir o tempo de reação foram o de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

4.5. Experimentos de bioissorção em sistema contínuo

Para a montagem do sistema experimental foram confeccionadas colunas em acrílico, com dimensões de 40 cm de altura e 5,1 cm de diâmetro. Há duas saídas de fluxo para coleta de amostra da solução metálica. A primeira com 22,5 cm de altura e a segunda com 34 cm de altura (Figura 9).

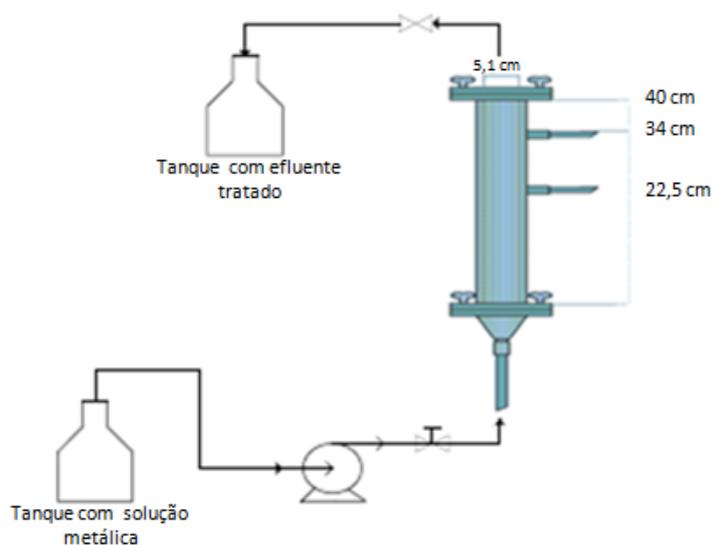


Figura 9- Desenho esquemático do processo de bioissorção.

Durante o processo foi adicionado na coluna perolas de cristal, até atingir uma altura de 5 cm, em seguida recheado com biomassa variando a altura do leito (8 cm – 14 cm), seguido novamente por mais 5 cm de perolas, com o propósito de que as partículas da biomassa não se movimentem durante todo o processo de bioissorção (Figura 10).



Figura 10- Coluna de biossorção contendo biomassa (*Cocos nucifera*)

Os testes de biossorção em coluna foram realizados em duas etapas: A primeira para o processo de biossorção do Pb^{2+} e a segunda etapa para o Mn^{2+} . Foi preparado um tanque contendo íons metálicos em solução a uma determinada concentração. A esse tanque foi acoplado uma bomba dosadora peristáltica MODELO BP – 601. E esta alimenta em fluxo ascendente uma coluna de biossorção recheada com biomassa. O tempo de alimentação durava em torno de 8 horas, levando toda solução tratada a outro tanque de captação.

Durante os experimentos foram analisada as seguintes variáveis: vazão, altura do leito e concentração da biomassa. Para a avaliação da vazão foram feitos testes de variação (20 mL/min. – 60 mL/min.). Enquanto que para os testes de altura do leito foi relacionada uma faixa (30 g – 50 g) de biomassa, que equivale a (8 cm – 14 cm) respectivamente da altura no leito. E, para o tempo de saturação da biomassa foram utilizadas soluções concentradas de íons metálicos a uma determinada faixa (50 - 100 mg/L) para o $MnSO_4 \cdot H_2O$, e (50 – 400 mg/L) para o $PbCl_2$.

Foram utilizados parâmetros para o estudo cinético e relações de equilíbrio de biossorção do *Cocos nucifera*: cinética, isoterms de adsorção e capacidade de remoção dos metais obtidos através de experimentos.

4.6.

Análise quantitativa da concentração dos íons metálicos

O método de espectrofotometria de absorção atômica consiste na aspiração da amostra para uma chama e sua posterior atomização. A solução do

elemento em estudo é vaporizada na chama e dispõe-se uniformemente em pequeninas gotas, formando o aerossol (Gonçalves, 1990; Eaton, et al, 1995).

As análises foram realizadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica modelo CONTRAA 700 (Analytkjena), no laboratório de análises espectrométricas, do Departamento de Química da PUC-Rio.

4.7.

Caracterização física do pó de coco

Após a seleção do pó de coco como material a ser utilizado nos estudos de bioadsorção, foi realizada a caracterização desse material através do aparelho de espectroscopia de infravermelho, modelo NICOET NEXUS 470 FT-IR (Thermo), no Laboratório de espectroscopia de infravermelho da PUC-Rio.

4.7.1.

Espectroscopia de infravermelho

A caracterização do pó de casca de coco pelo espectro de infravermelho foi realizada para determinar os principais grupos funcionais presentes na superfície da biomassa.

Nesse processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos. Na reflexão difusa a energia é atenuada depois de entrar em contato diversas vezes com as partículas da amostra, fornecendo muitas informações analíticas sobre a mesma. A luz difusa dá um espectro similar ao espectro de transmissão comum. A intensidade espectral não é completamente proporcional à concentração dos compostos em estudo. As informações qualitativas estão relacionadas às energias absorvidas pelas moléculas em determinados comprimentos de onda específicos. A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia ou vibração molecular (Ferrari, 2004).

A biomassa foi analisada antes e após o processo de bioadsorção em seu estado natural. As análises foram feitas pelo espectroscópio de infravermelho Modelo FT-IR Nicolet 2000, no Departamento de Química da PUC-Rio.

Para as análises de espectroscopia de infravermelho, foram preparadas três amostras com 2,5 mg de biomassa: a primeira amostra a biomassa estava em seu estado Natural; a segunda amostra a biomassa foi lavada com água

deionizada; a terceira amostra foi após o processo de bio sorção em batelada e estava carregada com íons Pb^{2+} e Mn^{2+} .

Logo após, cada amostra é homogeneizada com 250 mg de KBr, em seguida levado ao espectroscópio para obter uma amostra translúcida.