

5. Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos dados experimentais. São apresentadas técnicas de caracterização física do pó de casca de coco, como análise granulométrica, determinação do potencial zeta e análise de espectroscopia de infravermelho. Também foram estudados os experimentos de biossorção em Batelada como capacidade máxima de captação dos metais, envolvendo os parâmetros de tamanho de partícula, efeito de pH, concentração da biomassa. Já para as concentrações metálicas foram realizados as isotermas de equilíbrio e os modelos matemáticos que mais se ajustaram no processo. Para a realização dos estudos cinéticos foram testados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Nos ensaios de biossorção realizado em sistema contínuo, foram estudados as variáveis de concentração inicial do metal, altura do leito e o efeito da vazão.

5.1. Análise granulométrica do pó de coco verde (*Cocos nucifera*)

As frações granulométricas analisadas são apresentadas na Tabela 9. O material biossorvente apresenta diferentes tamanhos de partícula que variam entre 0,84 e 0,062 mm.

Tabela 9- Fração granulométrica do pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)

| ABNT | Abertura (mm) | Malha Tyler # |
|------|---------------|---------------|
| 20 | ➤ 0,840 | 20 |
| 30 | 0,840 a 0,590 | 28 |
| 45 | 0,590 a 0,350 | 42 |
| 50 | 0,350 a 0,297 | 48 |
| 140 | 0,297 a 0,105 | 150 |
| 230 | 0,105 a 0,062 | 250 |

O coco possui morfologia porosa o que facilita a remoção dos metais em solução devido à irregularidade na superfície desse material (Pino, 2005). A morfologia do coco pode ser analisada por microscopia eletrônica de varredura que é uma ferramenta importante na análise das estruturas de superfícies. A Figura 11 apresenta as análises de MEV que verificam a morfologia do pó da casca de coco e da sua composição.

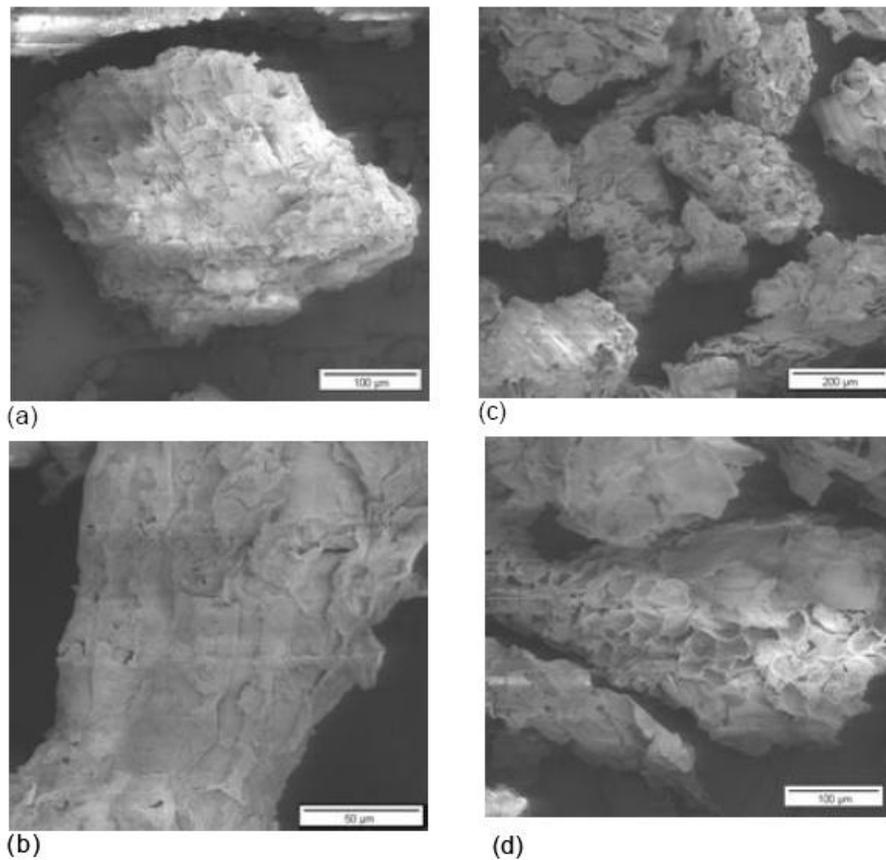


Figura 11- Morfologia de partículas de pó da casca do coco (a) 200x, (b) 500x (c) 100x (d)200x, (Pino, 2005).

5.2. Determinação do potencial zeta

A determinação do potencial zeta das partículas do pó da casca de coco, tem como objetivo fornecer dados sobre a carga das superfícies das partículas do bioissorvente em solução aquosa, em diferentes valores de pH.

A Figura 12 apresenta medições do potencial zeta realizadas na presença de cloreto de potássio como eletrólito indiferente, nas concentrações

de 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, numa faixa de pH de 2 a 10, tendo um tamanho de partícula entre 0,074 e 0,044 mm.

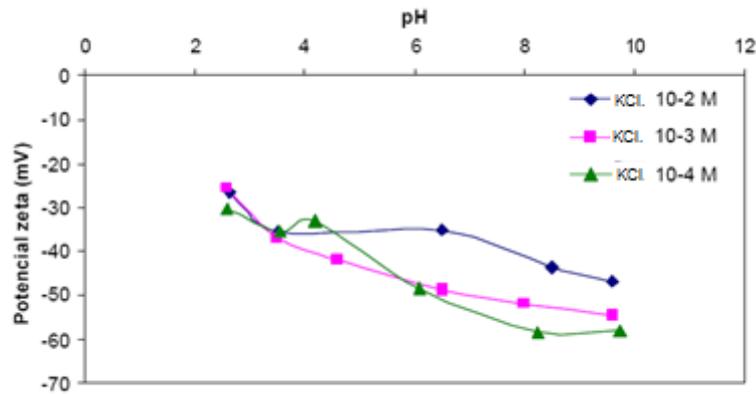


Figura 12- Medição do potencial zeta do pó da casca de coco, na presença de KCl.

Esses resultados mostram que com o aumento da alcalinidade da solução, aumentam também os valores obtidos na carga da superfície do pó de coco. Este efeito é causado pela ionização dos grupos carboxilas a altos valores de pH (Pino, 2005).

Segundo a literatura, o aumento do pH aumenta a carga negativa global na superfície da biomassa até que todos os grupos funcionais relevantes estejam desprotonados, o que favorece a atração eletroquímica e a adsorção de cátions (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

A superfície da biomassa é composta pela sua maioria de carboidratos que confere um caráter de carga negativa à sua superfície, devido à dissociação dos grupos funcionais presentes (Pino, 2005).

Também para a maioria dos íons metálicos, um pH ligeiramente ácido resulta numa melhor biossorção. Além disso, a formação de complexos e hidróxidos reduz significativamente a quantidade de íons metálicos adsorvidos em pH elevado (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

O resultado do potencial zeta em função do pH mostra que pelo caráter da carga negativa do pó da casca de coco, a biossorção dos íons metálicos ocorre melhor em meio ácido.

5.3. Análise por espectroscopia de Infravermelho

A biomassa foi caracterizada usando a técnica de espectroscopia de infravermelho. Esta técnica é utilizada para identificar os grupos funcionais presentes na biomassa. As amostras com a biomassa natural e a biomassa carregada com os metais foram realizadas no espectro de infravermelho que abrange o comprimento de onda entre 400 – 4000 cm^{-1} . A Tabela 10 apresenta as frequências das bandas de alguns grupos funcionais correspondentes a cada banda.

Tabela 10- Números de onda (cm^{-1}) de grupos funcionais relacionados

| Número de Onda (cm^{-1}) | Grupos Funcionais correspondentes |
|-------------------------------------|--|
| Faixa próxima a 3350 | -OH e estiramento do grupo N-H |
| 2922 | -CH estiramento assimétrico do CH_2 |
| 2858 | -CH estiramento simétrico do CH_2 |
| Faixa próxima a 1658 | grupo amida I |
| 1539 | grupo amida II |
| Faixa próxima a 1400 | C=O estiramento simétrico do COO^- |
| 1250-1220 | P=O estiramento simétrico do PO_2^- |
| 1072 | -CN |
| 1200-900 | C-O-C e OH de polissacarídeos |

Fonte: (Bueno, 2007)

O espectro mostra diversas bandas de absorção, indicando a natureza complexa das biomassas examinadas que são apresentados na Figura 13 referente à biomassa natural e biomassa carregada com os íons Pb^{2+} e Mn^{2+} respectivamente.

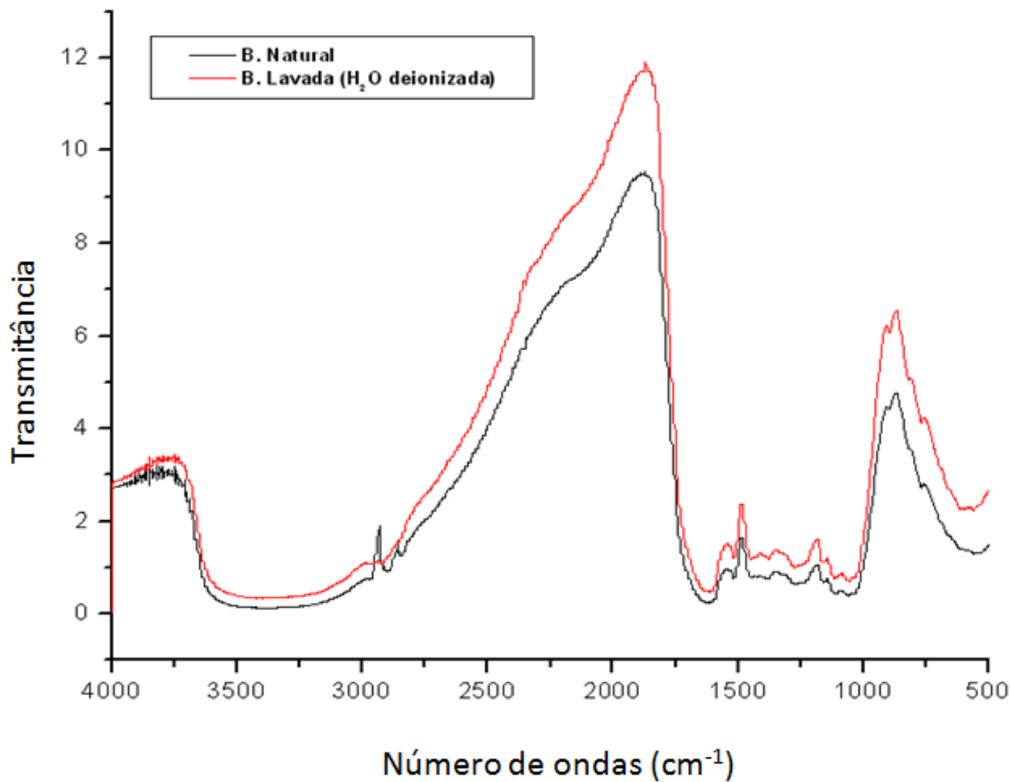


Figura 13- Espectro de infravermelho com a biomassa do pó da casca do coco natural e lavada com água deionizada.

Alguns grupos de características funcionais foram identificados usando o espectro de infravermelho. Como pode ser observado na Figura 13 há um aumento na intensidade dos grupos funcionais quando a biomassa é lavada com água deionizada. Esse aumento pode ser visto uma larga banda entre 3000 e 3750 cm^{-1} que significa a presença do grupo OH no pó da casca de coco. Dentro dessa faixa (entre 3323 e 3212) podem ser identificados a presença de outros grupos como aminas primárias (NH_2). Essa região está associada a um alongamento axial dos grupos OH da celulose e lignina (Nogueira et al, 2008). Também podemos verificar uma banda em 1738 cm^{-1} , apresentando uma característica de formação axial da ligação dupla entre o carbono e oxigênio ($\text{C}=\text{O}$), Azevedo et al, (2008). A banda de 1245 cm^{-1} corresponde aos grupos $\text{P}=\text{O}$, e a banda 1072 cm^{-1} indica que os grupos $-\text{CN}$ estão presentes (Bueno, 2007 *apud* Kapoor & Viraraghavan, 1997).

A Figura 14 mostra uma diminuição na intensidade dos grupos funcionais para a biomassa carregada com íons Mn^{2+} e Pb^{2+} em relação à biomassa lavada com água deionizada.

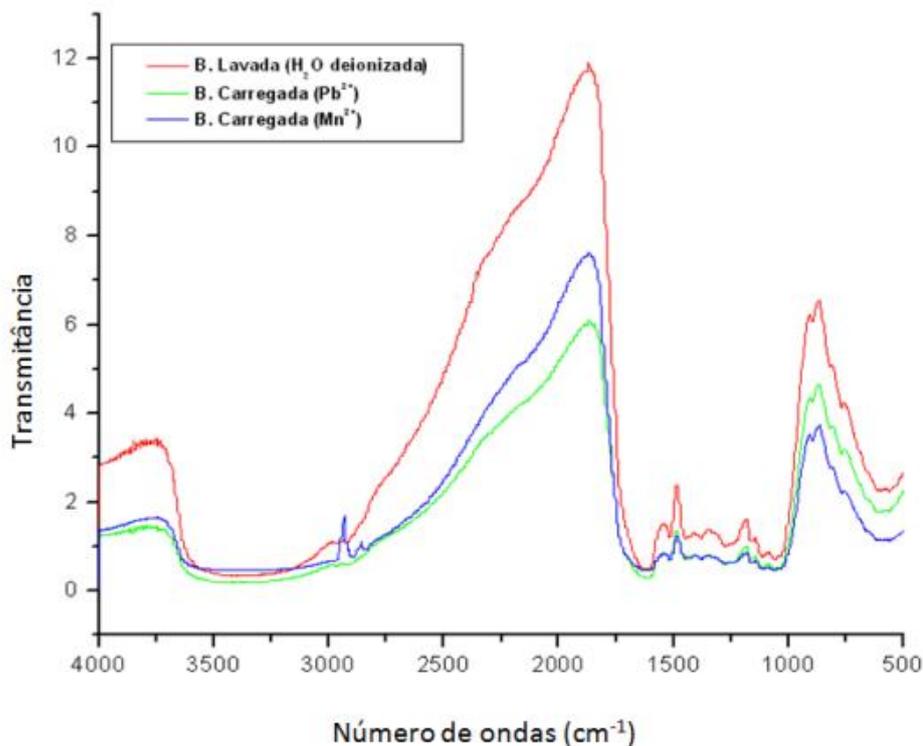


Figura 14- Espectro de infravermelho da casca do pó de coco no processo de biossorção em sistema contínuo e batelada respectivamente para os íons Pb^{2+} e Mn^{2+} .

Os picos em $1511, \text{cm}^{-1}$ podem ser associados com anéis aromáticos e poderiam ser associados aos grupos fenólicos da lignina. A diferença entre as amostras obtidas em $1730 - 1640 \text{cm}^{-1}$ caracterizam grupos carbonila de aldeídos e cetonas. Isso pode ser devido às mudanças no alongamento promovido pela adsorção dos metais ou hidrólise devido a sorção de sítios promovidos pela acidez da solução metálica (Nogueira et. Al, 2008).

As partes dos espectros com o número de onda entre $1000 - 1500 \text{cm}^{-1}$ são completamente similares em todos os materiais sorventes. Esta parte representa várias configurações de ligações de C, de O, de N, e de H nas estruturas da biomassa (Schiewer & Balaria, 2009).

5.4. Experimentos de biossorção em batelada

O processo de biossorção em batelada foi estudado o comportamento do pH, tamanho de partícula e concentração da biomassa. Também foram testados os modelos das isotermas de adsorção, a fim de quantificar os valores máximos

de captação dos metais Pb(II) e Mn(II), e os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

5.4.1. Efeito do pH

A dependência do pH na captação das espécies metálicas pela biomassa pode ser também justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas. É sabido que para baixos valores de pH, os grupos carboxílicos não estão dissociados e não podem ser ligados aos íons metálicos na solução, embora eles possam tomar parte nas reações de complexação (Bueno, 2007).

O efeito do pH no sistema é importante, pois baixos valores de pH correspondem a uma maior concentração de íons H^+ livres em solução, podendo ocorrer assim a protonação dos sítios de ligações. Conforme o aumento do pH, esta concentração de íons H^+ diminui. Entretanto, o pH pode influenciar na bioadsorção dos íons metálicos pela competição entre as espécies metálicas e os íons H^+ presentes nos sítios ativos (Cavalho et al, 2004; Volesky, 2007).

A Figura 15 mostra a capacidade adsorção das espécies Pb(II) e Mn(II) em função do pH. Para avaliar esse parâmetro, os testes foram realizados numa faixa de pH entre 2,0 e 9,0 mantendo constante a concentração da biomassa em $5g.L^{-1}$ e o tamanho de partícula numa faixa entre 0,297 a 0,350 mm, a concentração inicial do metal em 50 ppm para o Pb(II) e Mn(II), com temperatura de 29°C e tempo de agitação de duas horas a 175 rpm.

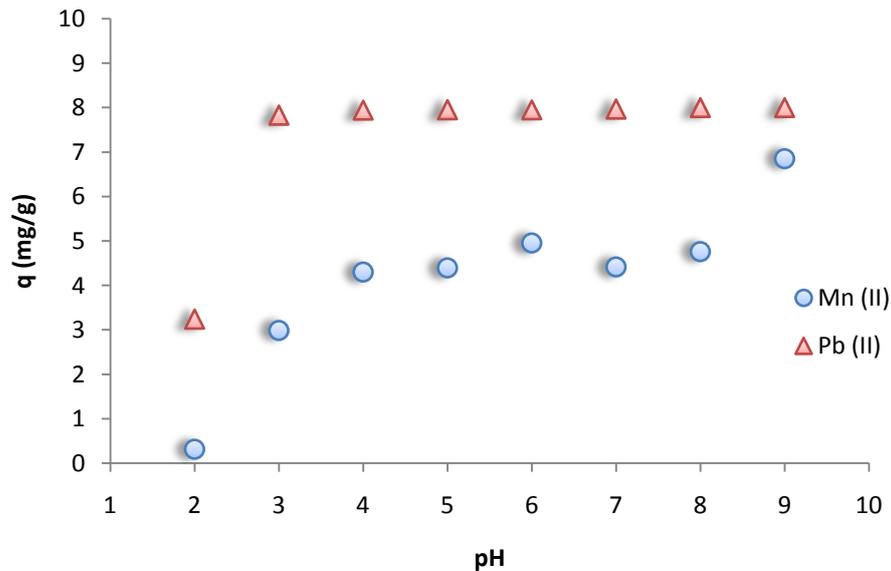


Figura 15- Capacidade de remoção das espécies Pb(II) e Mn(II) em função do pH utilizando a biomassa *Cocos nucifera*.

Os resultados obtidos mostram que a partir do valor de pH 3,0 ocorre uma remoção de chumbo de 96,2%, e na faixa de pH 5,0 até 6,0 o percentual de remoção é de 97,74%; a partir do pH 6 outras espécies são formadas em solução, ocorrendo precipitação dos íons de chumbo na forma de $Pb(OH)_2$. Isso pode ser observado melhor no diagrama de especiação do chumbo apresentado na Figura 16.

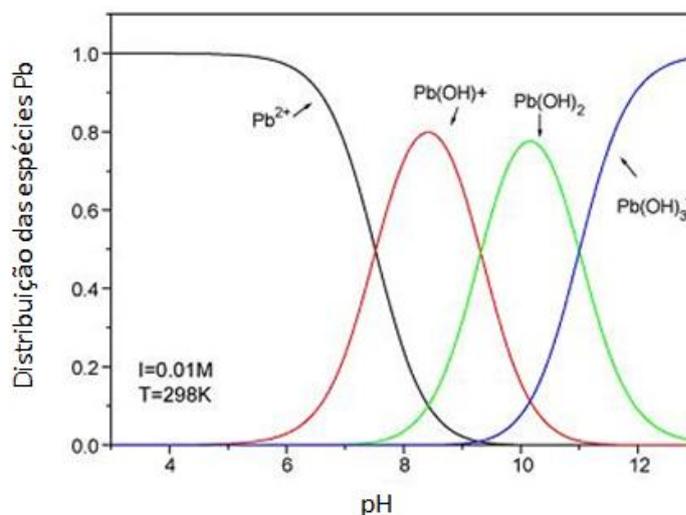


Figura 16- Diagrama de especiação do chumbo, presente a uma força iônica = 0,01M em função do pH (Martins et al, 2009).

Segundo o diagrama de especiação do chumbo, a partir do pH 6,0 a espécie Pb^{2+} começa a diminuir na solução, dando lugar as espécies $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$. Com isso, o valor de pH 5 foi o que obteve maior captação da espécie Pb^{2+} em solução, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11- Percentual de remoção do Pb(II) e Mn(II) com concentração inicial do metal de 50 ppm em função do pH

| pH | Mn (II) | | Pb (II) | |
|----|--------------|------------|--------------|------------|
| | C_F (mg/L) | (%)Remoção | C_F (mg/L) | (%)Remoção |
| 2 | 36.52 | 4.15 | 24.48 | 39.87 |
| 3 | 23.15 | 39.24 | 1.53 | 96.24 |
| 4 | 16.58 | 56.48 | 0.97 | 97.62 |
| 5 | 16.12 | 57.69 | 0.92 | 97.74 |
| 6 | 13.32 | 65.04 | 0.94 | 97.69 |
| 7 | 16 | 58.01 | 0.84 | 97.94 |
| 8 | 14.28 | 62.52 | 0.68 | 98.33 |
| 9 | 3.83 | 89.95 | 0.69 | 98.31 |

Para o Mn(II), observou-se que na faixa de pH entre 3,0 até 6,0 ocorreu uma remoção de 65%, acima desse valor em pH 7,0 ocorre uma pequena queda em torno de 58%, isso pode ser explicado pela formação de outras espécies presentes como $MnOH^+$, $Mn(OH)_3^-$, $Mn(OH)_4^{2-}$, $Mn(OH)_2$, diminuindo assim, a presença de Mn(II) em solução devido a sua precipitação.

Esse efeito pode ser observado pelo diagrama de concentração log Mn(II) em função do pH a 25°C com uma força iônica, $I = 0,01M$ apresentado na Figura 17.

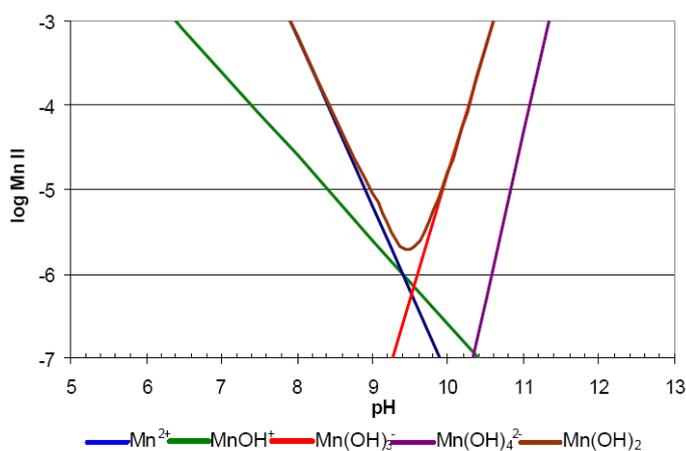


Figura 17- Diagrama de especiação do íon manganês (II) a 25°C força iônica $I = 0,01M$ (Stumm & Morgan, 1996).

Schiewer, & Balaria (2009), estudaram a biossorção de Pb^{2+} utilizando a biomassa da casca da laranja processada, um produto originado da Indústria de suco de fruta (*citrus peels*). As condições experimentais utilizadas foram: Concentração 0.1mM do Pb (20.7 ppm); tamanho (0.6 – 1.0 mm) da casca; concentração da biomassa 0.1 g.L⁻¹; pH 5 e tempo de contato de 2 horas.

Os resultados obtidos por Schiewer, & Balaria (2009), mostram a biossorção ocorreu melhor com valores de pH 4,0 e 5,0 com 90% de remoção. Em geral, os resultados mostram que os grupos funcionais ligeiramente ácidos possuem melhor desempenho na biossorção do Pb^{2+} , pois quando o valor do pH aumenta uma maior quantidade de grupos funcionais (carboxilas) encontra-se com cargas negativas podendo atrair os íons de cargas positivas (Schiewer, S. & Balaria, A. 2009; Pino 2005).

Lima et al, (2009) estudou o processo de biossorção utilizando casca de nozes (Pecan nutshell – PNS) como biomassa para a remoção dos íons Cu(II), Mn(II) e Pb(II). O pH foi avaliado dentro de uma faixa de 2,0 - 8,0 e foi utilizado para a concentração da biomassa valores de 4,0 g.L⁻¹ para a remoção de Pb (II) e 5,0 g.L⁻¹ para a remoção de Cu (II) e Mn (II), com uma concentração da solução metálica de 100 mg.L⁻¹, tempo de contato fixado em 5 horas a uma temperatura de 25°C.

Os resultados obtidos por Lima et al,(2009) mostram que os valores máximos da captação metálica (q) para o Cu(II), Mn(II) e Pb(II) foram $q = 72$ mg.g⁻¹ (mg de metal/g de biossorvente), $q = 81$ mg.g⁻¹ (mg de metal/g de biossorvente) e $q = 102$ mg.g⁻¹ (mg de metal/g de biossorvente), respectivamente. Nestes resultados o pH foi mantido entre 5,0 e 6,0 concordando com a pesquisa atual. Para a biossorção desses íons metálicos o valor do pH aumentou de 2,0 para 6,0 atingindo um pico de melhor sorção. Para valores de pH acima de 6,0 a quantidade de captação de íons metálicos diminuiu. Uma possível explicação para este fato pode está atribuída à hidrólise de íons metálicos, como já observado para outros biossorventes contendo grupos carboxílicos. Como seguimento dessa pesquisa o autor atribuiu um valor fixo de pH em 5,5 em todos os íons metálicos estudados (Lima et al, 2009).

Para valores baixos de pH, os prótons podem competir pelos sítios ativos de ligação com íons metálicos. E para um aumento do pH a solubilidade dos metais diminui devido à ocorrência da precipitação (Bueno, 2007).

Visto os dados na literatura, foram escolhidos os valores de pH 5,0 para o Pb(II) e 5,5 para o Mn(II). Esses valores foram atribuídos para evitar a precipitação das espécies e obter uma melhor remoção de íons em solução.

5.4.2. Efeito do tamanho de partícula

O tamanho da partícula do biossorvente também desempenha um papel vital na bio sorção. Partículas de menor dimensão têm uma maior área de superfície, que por sua vez favorece a bio sorção e resulta em um menor tempo de equilíbrio. Simultaneamente, uma partícula deve ser suficientemente resistente para suportar as pressões e extrema condições aplicadas durante os ciclos de regeneração.

Portanto, as etapas preliminares de fracionamento são importantes para decidir o tamanho adequado da partícula de um biossorvente. Se um biossorvente está disponível em forma de pó, tais como resíduos industriais, devem ser feitos esforços para melhorar a resistência mecânica, tais como granulometria, para seu efetivo uso em colunas de bio sorção, (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

O efeito do tamanho de partícula foi estudado para determinar a qual faixa granulométrica se obtém uma melhor remoção. Nesse parâmetro utilizou-se uma fração granulométrica variando de 0,840 mm a 0,062 mm, mantendo constante o valor do pH em 5,0 para o Pb(II) e 5,5 para o Mn(II), a concentração da biomassa em $5g.L^{-1}$, concentração inicial do metal em 50ppm para o Pb(II) e Mn(II) e o tempo de contato por 2 horas no shaker a 175 rpm.

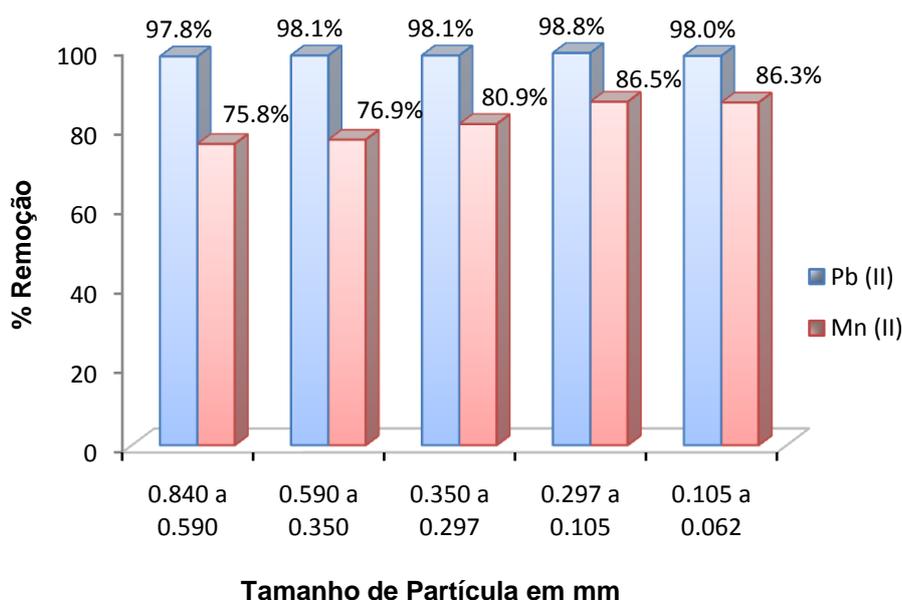


Figura 18- Percentual de remoção de Pb(II) e Mn(II) a uma concentração de 50 ppm em função do tamanho de partícula em mm.

Os resultados apresentados na Figura 18 mostram que o percentual de remoção para ambos os metais aumentaram a medida que foram diminuindo o tamanho das partículas. Os ensaios foram feitos entre a faixa de 0,840 a 0,590 mm até 0,297 a 0,105 mm, onde o Pb(II) obteve uma remoção de 98,8% e o Mn(II) uma remoção de 86,5% utilizando a abertura de malha na faixa de 0,297 a 0,105 mm. É importante acrescentar que para a faixa de 0,105 a 0,062 mm ocorreu um efeito de fluabilidade das partículas do pó de coco em contato com a solução metálica, esse fato pode ser devido à baixa densidade do material, ocorrendo assim uma perda de contato na área total da superfície da biomassa. Entretanto, as partículas do pó da casca de coco que obtiveram uma melhor remoção foram entre 0,297 a 0,105mm.

Nascimento et al (2007), estudaram os efeitos do tamanho de partícula utilizando como bioissorvente a casca de coco verde, para uma faixa de tamanho de partículas de [0,24 - 0,043] mm. O material bioissorvente foi tratado com 50 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 3 h. Em seguida, 30 g. L⁻¹ de cada uma das diferentes frações do material tratado foi mantida em contato à temperatura ambiente com solução metálica multielementar (Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺²e Cu⁺²) de 100 mg.L⁻¹ e pH 5,0 sob agitação durante 24 horas. Nestas condições, a remoção dos íons Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺²e Cu⁺² foram 97%, 84%, 91%, 89% e 96% respectivamente.

Os resultados apresentados por Nascimento et al (2007), mostram um aumento no percentual de remoção da solução metálica para as faixas entre [0,24–0,160] mm, [0,154–0,112] mm, [0,106–0,079] mm; enquanto que para a faixa [0,077–0,043] mm observou-se uma pequena diminuição.

Uma vez que não houve efeito significativo na eficiência de remoção dos íons metálicos entre a faixa granulométrica de [0,24–0,079] mm. A faixa escolhida para o desenvolvimento do trabalho foi de [0,24 – 0,160] mm devido à facilidade de obtenção e operação.

5.4.3. Efeito da quantidade de biomassa

A concentração da biomassa pode influenciar fortemente na extensão da bioissorção. Em muitos casos, concentrações mais baixas de biomassa levam a um melhor rendimento na bioissorção de metais com maior eficiência no percentual de remoção. Em geral um aumento na concentração de biomassa, aumenta a quantidade de soluto adsorvido, devido à maior área de superfície do

biossorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios ativos (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Para determinar quantidade de biomassa a ser utilizada na remoção dos íons metálicos, foi realizado o estudo de dosagem com concentrações variando de 3 a 30 g.L⁻¹ de adsorvente. E foi mantido constante o valor de pH em 5,0 para o Pb(II) e 5,5 para o Mn(II), o tamanho de partícula de 0,297 a 0,105 mm, a concentração inicial de 50 ppm para ambos os metais e o tempo de contato em 2 horas sob agitação a 175 rpm.

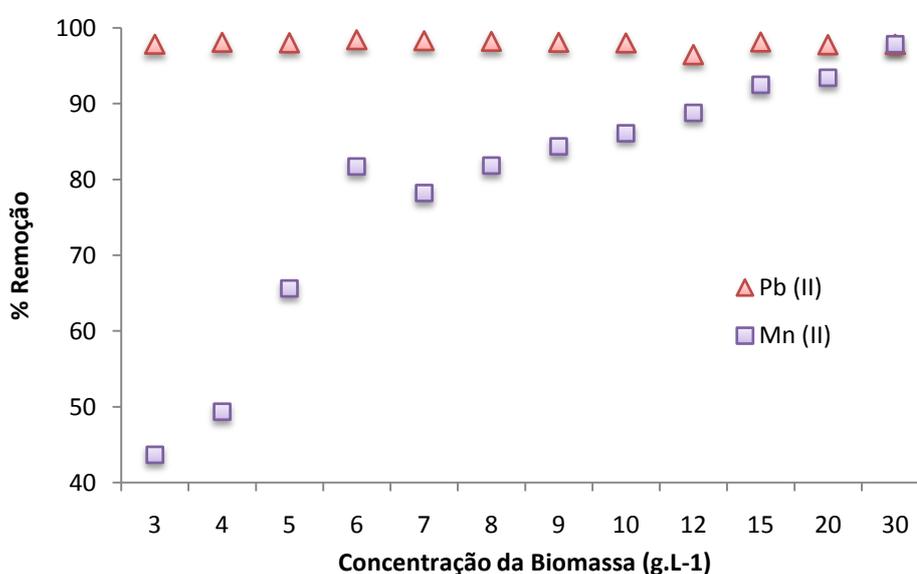


Figura 19- Percentual de remoção para os íons metálicos Pb(II) e Mn(II) em função da variação da quantidade do material biossorvente.

O efeito da quantidade de biomassa na remoção dos íons metálicos foi verificado de acordo com os resultados apresentados na Figura 19, o estudo de dosagem que atingiu melhor biossorção, foi de 6 g.L⁻¹ com 98,4% de remoção para o Pb (II) a uma concentração inicial do metal em 50 ppm. Logo adiante o percentual de captação dos íons metálicos se mantém numa faixa de 98,4% até 97,8% utilizando 12 a 30 g de biomassa.

Para o Mn(II) o resultado escolhido foi de 8 g.L⁻¹, com 81,8% de captação dos íons metálicos, já que a partir desse valor o processo requer uma alta quantidade de biomassa para pouca eficiência na remoção desses íons. Isso pode ser melhor observado na Tabela 12.

Tabela 12- Efeito da quantidade de biomassa (mg/L) no processo de bioissorção para o Pb(II) e para Mn(II) com concentração metálica inicial de 50 ppm.

| EFEITO CONCENTRAÇÃO DA BIOMASSA | | |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| C. da Biomassa g.(L ⁻¹) | (%) Remoção Pb (II) | (%) Remoção Mn (II) |
| 3 | 97.85 | 43.66 |
| 4 | 98.11 | 49.35 |
| 5 | 98.04 | 65.63 |
| 6 | 98.43 | 81.73 |
| 7 | 98.30 | 78.22 |
| 8 | 98.22 | 81.85 |
| 9 | 98.11 | 84.38 |
| 10 | 98.02 | 86.11 |
| 12 | 98.48 | 88.78 |
| 15 | 98.13 | 92.50 |
| 20 | 97.79 | 93.44 |
| 30 | 97.83 | 97.85 |

É notável que para otimização de um processo, deve-se obter uma boa eficiência na remoção dos metais, usando menores quantidades de biomassa. Os resultados apresentam uma relação de 6 g de biomassa para 50 ppm de Pb e uma remoção de 98.43%. Já para o Mn a relação foi de 8 g de biomassa para 50 ppm do metal resultando num total de 81.85% de remoção.

O efeito da concentração de biomassa do pó da casca do coco na remoção de íons metálicos foi estudado por Nascimento et al, (2007), que realizaram um trabalho verificando as concentrações de adsorventes tratado com 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 3 h em 10, 20, 30, 40 e 50 g.L⁻¹, com tamanho de partícula na faixa de 0,240 – 0,160 mm, concentração da solução multielementar de 100 mg/L e pH 5,0 e foi mantido em agitação por 1 hora a temperatura ambiente.

Neste estudo, foi determinado uma quantidade de 40 g/L do material bioissorvente para a remoção de 81% de Zn⁺², 80% de Ni⁺², e 92% de Cd⁺² e para os metais Pb⁺² e Cu⁺² a remoção máxima foi de 97% e 96% respectivamente, com uma concentração de adsorbente de 30 g/L a uma concentração multielementar de 100 ppm.

Outro estudo com dosagem do material bioissorvente testado com o bagaço de caju, foi realizado por Moreira et al (2007), onde as concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100g/L do material foram tratados com 10 mL

de NaOH 0,1mol.L⁻¹ por 3h, em uma faixa granulométrica de 0,91–0,24 mm, com solução multielementar (Pb⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺²) de 100mg/L, e o tempo de contato da biossorção é de 1 hora em pH 5,0.

Os resultados apresentados mostraram que para o íon Pb²⁺, o aumento da concentração do adsorvente pouco influenciou na capacidade de remoção deste íon, permanecendo em média com 98% de remoção. Entretanto, é observado o contrário para os outros íons metálicos (Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺²), onde a remoção destes aumenta com o aumento da concentração do adsorvente. Assim, o autor considerou que uma quantidade de 50g/L do material é suficiente para um máximo de 95% de remoção dos íons metálicos estudados (Moreira et al 2007).

5.4.4. Concentração inicial do metal

A concentração inicial de soluto tem impacto sobre a biossorção; uma concentração mais elevada, resulta em uma melhor biossorção de solutos. Isso ocorre porque quando a concentração inicial do soluto é baixa, a relação entre os moles inicial do soluto e a superfície disponível para ligação é baixa. Posteriormente, a fração de sorção torna-se independente da concentração inicial. No entanto, em concentrações mais elevadas, os locais disponíveis para a biossorção se tornam menor comparado com os moles presentes do soluto e, daí, a remoção de soluto é fortemente dependente da concentração inicial de soluto. É sempre necessário identificar o potencial máximo de saturação de um biossorvente para que as experiências devam ser realizadas ao mais alto nível possível de concentração inicial do soluto (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Os testes de biossorção envolvendo a concentração inicial foram realizados em batelada, e foram estudadas em diferentes concentrações 10, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg.L⁻¹, para o Pb(II) e Mn(II). Foram mantidas constantes a concentração da biomassa 6g. L⁻¹ para o Pb(II) e 8 g.L⁻¹ para o Mg; a fração granulométrica de 0,297 a 0,105 mm; o pH de 5.0 para o Pb(II) e 5.5 para o Mn(II) e tempo de contato de 2 horas no shaker a 175 rpm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

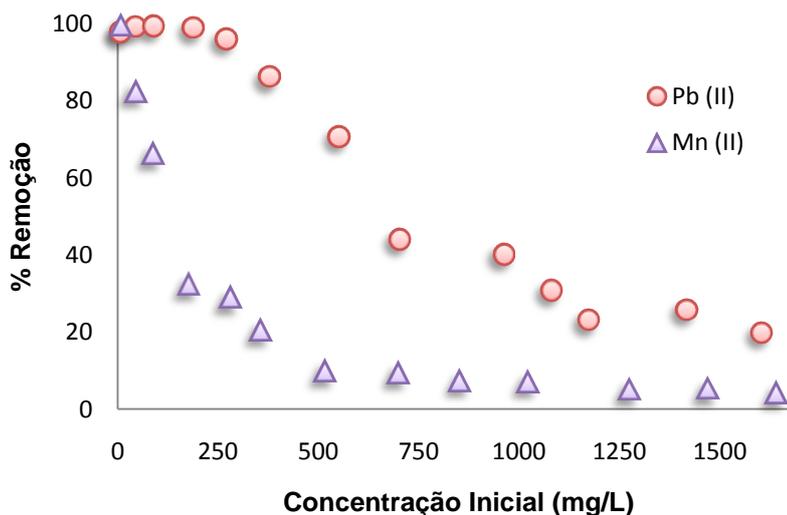


Figura 20- Percentual de remoção dos íons Pb^{2+} e Mn^{2+} em função da concentração inicial.

Como pode ser observado na Figura 20 os dados obtidos mostram uma elevada capacidade de remoção do $Pb(II)$, entre um faixa de concentração de inicial de 50 a 300 ppm, utilizando 6 g.L^{-1} de biomassa em um tempo de reação de 2 horas. Os resultados mostram que o maior percentual de remoção foi de 99,2% com uma concentração inicial de 90,6 ppm. Posteriormente observa-se que com 272,7 ppm o percentual removido foi de 95,9% e com 554 ppm o percentual foi de 70,56%. É observado que conforme aumenta a concentração da solução, a biomassa começa a saturar seus sítios ativos presentes na superfície da partícula, e ocorre uma diminuição na remoção desses íons.

Para o $Mn(II)$ observou-se que a biomassa teve pouco efeito na sua capacidade de remoção quando comparado ao chumbo, pois sua melhor remoção foi de 82% com uma concentração inicial de 45 ppm, utilizando 8 g.L^{-1} de bioissorvente. Em seguida observou-se uma significativa queda na remoção desse metal.

Este resultado mostrou que concentração inicial do íon metálico poderia ser aumentada, para se obter maiores respostas (q) de captação, provavelmente, porque para os níveis testados do íon metálicos (Figura 20) foram suficientes para saturar o bioissorvente.

5.4.5. Isotermas de adsorção

O modelo isotérmico de adsorção é descrito freqüentemente em termos das curvas isotérmicas que mostra a relação entre o volume de atividade da fase aquosa (concentração) de adsorvato e a quantidade de adsorvente a temperatura constante. A suposição mais simples é que os sítios de adsorção na superfície de uma biomassa (adsorvente) são ocupados através de adsorvato da solução.

Mediante a construção das isotermas de adsorção é possível observar a relação existente entre a quantidade de sorvato presente na superfície da biomassa e a quantidade de sorvato em equilíbrio com a solução (Mameri, 1999; Vasques, 2005).

As isotermas foram obtidos através da biomassa do pó da casca de coco verde variando a concentração inicial do íon do metal de 10 a 1000 mg.L⁻¹, sendo o pH ideal considerado 5.0 para o Pb (II) e 5.5 para o Mn(II), a concentração da biomassa foi de 6 g.L⁻¹ para o Pb(II) e 8 g.L⁻¹ para o Mn(II) e com o tempo de contato em 2 horas.

As figuras 21 e 22 apresentam as isotermas de adsorção para o Pb(II) e Mn(II), respectivamente.

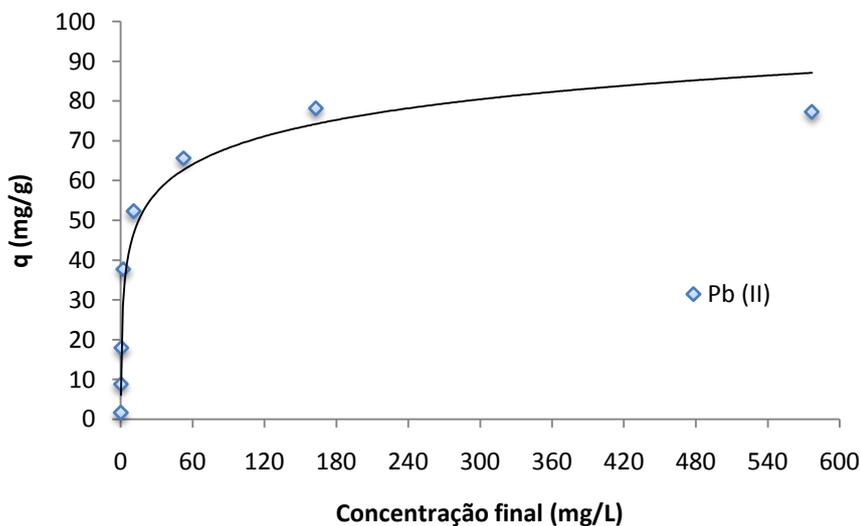


Figura 21- Isoterma de adsorção para o Pb(II), concentração inicial de 10 a 600 mg .L⁻¹, concentração da biomassa 5 g.L⁻¹, pH 5.0, para um tempo de contato de 2 horas.

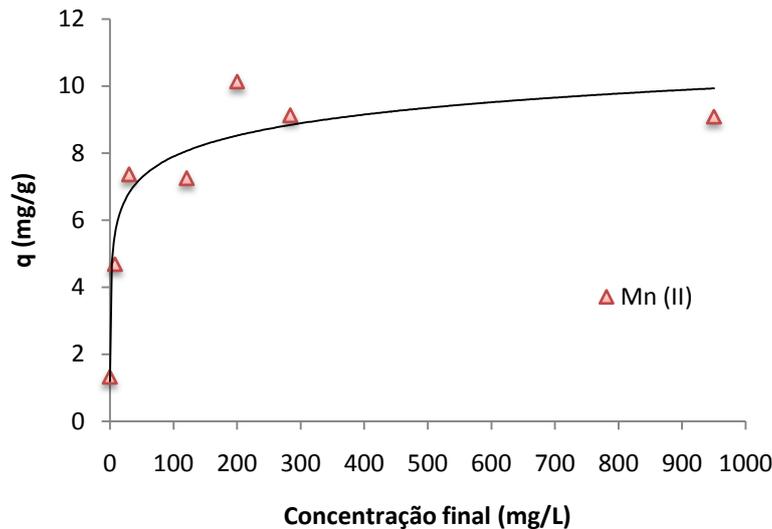


Figura 22- Isoterma de adsorção para o Mn(II), concentração inicial de 10 a 1000 mg .L⁻¹, concentração da biomassa 8 g.L⁻¹, pH 5.5, para um tempo de contato de 2 horas.

Segundo a classificação de Giles (1960), a inclinação que está de acordo comparado as isotermas de adsorção do Pb(II) e Mn(II) nas Figuras 21 e 22 são semelhantes a do Tipo L. O formato das isotermas estabelece informações importantes sobre o mecanismo de sorção. A forma L possui inclinação não linear e é côncava em relação à abscissa. Nesse caso quando ocorre um aumento da concentração, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção.

A capacidade de biossorção é eventualmente limitada pelo número de sítios ativos na biomassa, é uma estabilização que pode ser representar a máxima capacidade de captação pela biomassa para cada espécie metálica.

Os estudos para a sorção do equilíbrio foram modelados usando os isotermas de Langmuir, de Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

- **Isotermas de Langmuir**

O modelo de Langmuir contém uma série de pressupostos que incluem a de que todos os locais de ligação possuem uma afinidade igual para a adsorção; a adsorção limita-se a formação de uma monocamada; e o número de espécies adsorvidas não excede o número total dos sítios de superfície, ou seja, há uma estequiometria 1:1 entre os sítios da superfície de adsorção. O modelo de Langmuir pode ser descrito pela equação (12) da página 55.

Os parâmetros de Langmuir podem ser determinados da inclinação e da interceptação ao plotar $C_F/q_{e(g/L)}$ versus o C_F , baseado em um formulário tornado linear da Equação (13) da página 55.

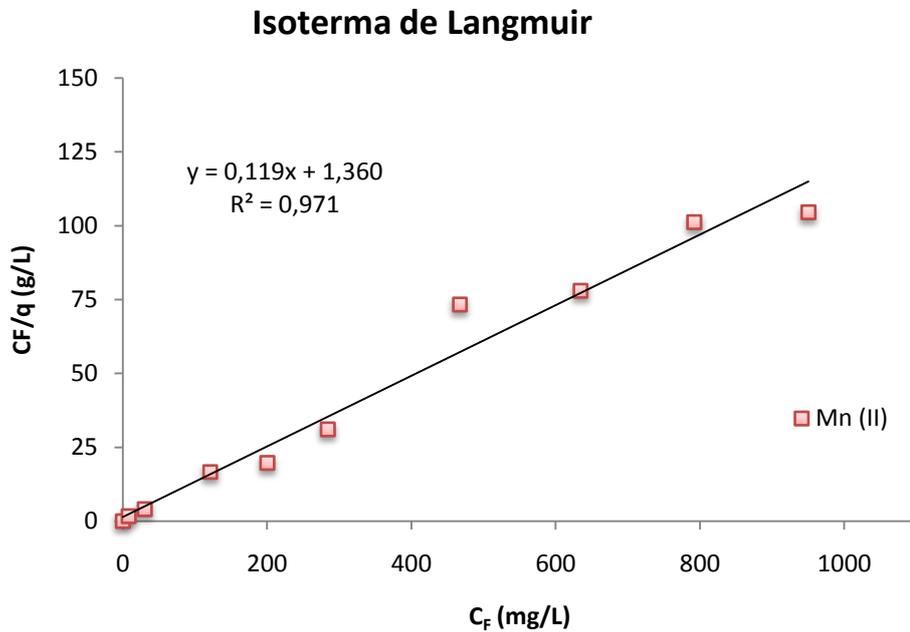


Figura 23- Linearização do modelo de Langmuir para a biossorção do Mn(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5.5, concentração da biomassa = 8 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm.

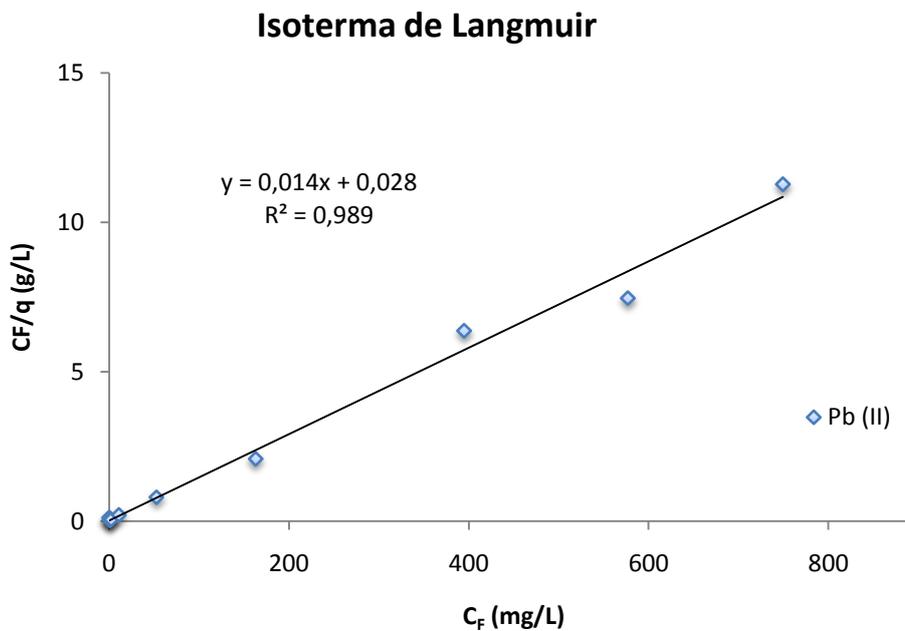


Figura 24- Linearização do modelo de Langmuir para a biossorção do Pb(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5.0, concentração da biomassa = 6 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm.

- **Isoterma de Freundlich**

A isoterma de adsorção de Freundlich define superfícies heterogêneas, ou seja, superfícies possuindo sítios de adsorção de diferentes afinidades. O modelo empírico de Freundlich não considera nenhuma saturação de superfície e está apresentado na equação (10) da página 53.

Para o Modelo de Freundlich as constantes K_F e n podem ser determinadas da inclinação e interceptação quando o $\log q$ é plotado versus o $\log C_F$ concordando com o formulário tornado linear na Equação (11) da página 54.

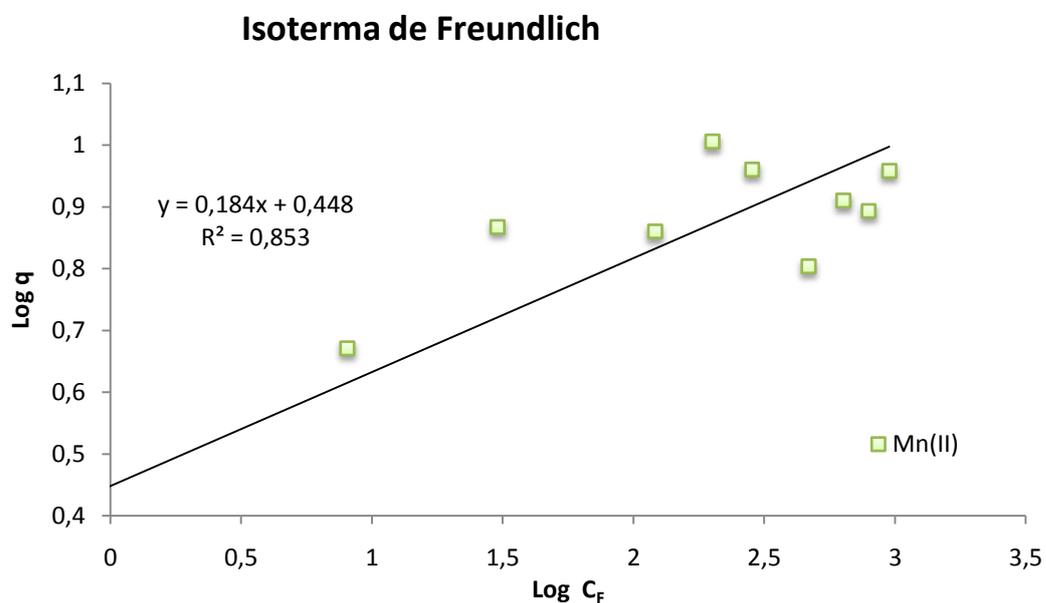


Figura 25- Linearização do modelo de Freundlich para a biossorção de Mn(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5.5, concentração da biomassa = 8 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C.

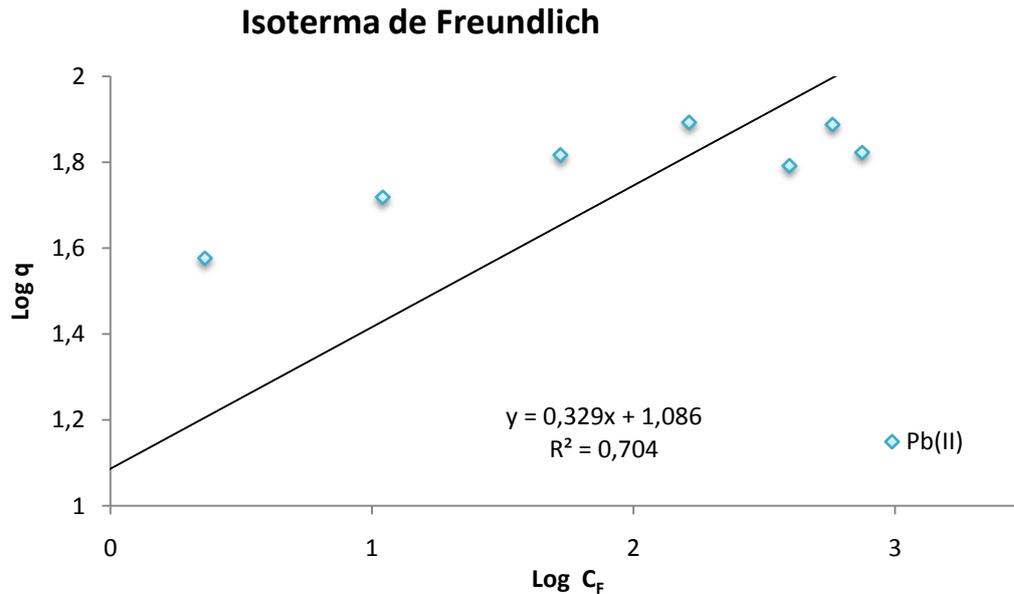


Figura 26- Linearização do modelo de Freundlich para a biossorção do Pb(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5,0, concentração da biomassa = 6 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C.

- **Isoterma de Temkin**

A Isoterma de Temkin assume que a queda de calor de adsorção é linear e não logarítmica e é expressado pela Equação 20 da página 58.

O modelo de Temkin o gráfico pode ser determinado da inclinação e da interceptação ao plotar q (mg/g) versus o $\ln C_F$, baseado em um formulário tornado linear da Equação (20) e escrito como:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_F \quad (33)$$

Onde:

$$B = \frac{RT}{b} \quad (34)$$

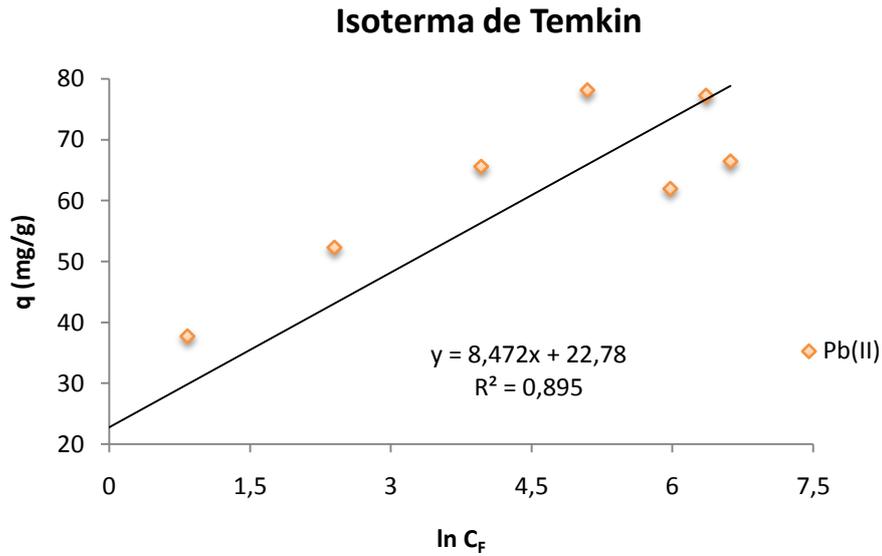


Figura 27- Linearização do modelo de Temkin para a biossorção do Pb(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5,0, concentração da biomassa = 6 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C.

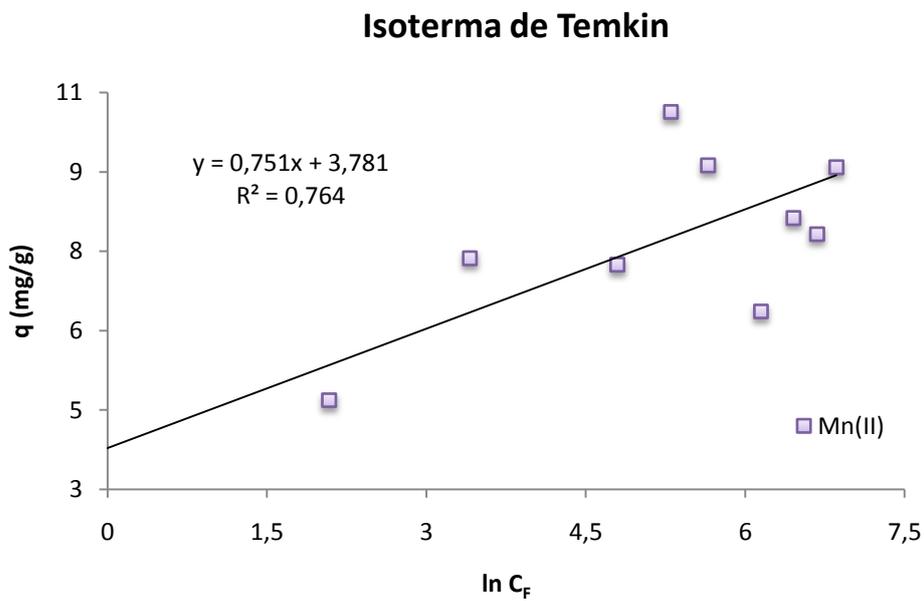


Figura 28- Linearização do modelo de Temkin para a biossorção de Mn(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5,5, concentração da biomassa = 8 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C.

- **Isoterma de Dubinin-Radushkevich**

Dubinin-Radushkevich desenvolveram uma equação (Equação 19 da página 58) para o efeito da estrutura porosa onde o processo da adsorção segue um mecanismo de enchimento do poro na superfície energética não uniforme.

Dubinin-Radushkevich possui um modelo de determinação da interceptação ao plotar $\ln q$ (mg/g) versus o $F^2(\text{kJ/mol})^2$ baseado em um formulário tornado linear de Equação (18) da página 57.

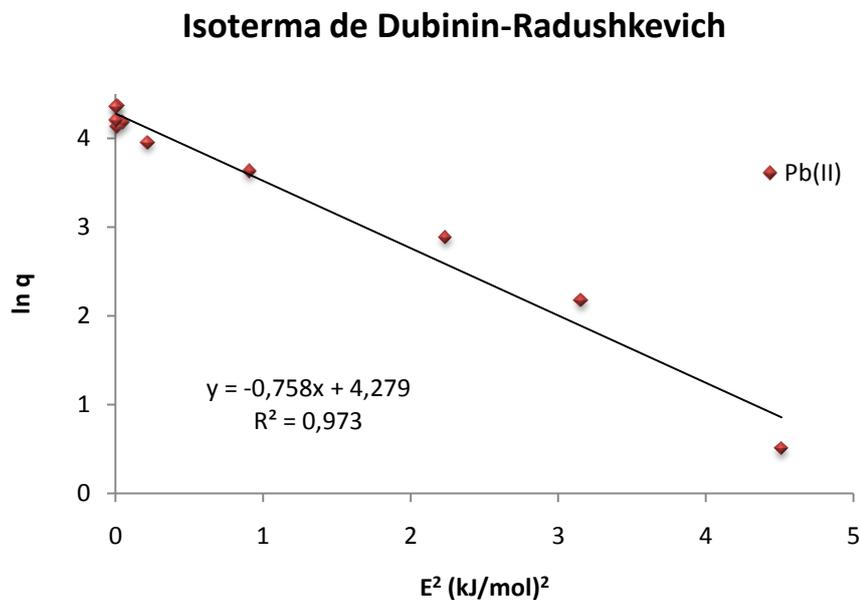


Figura 29– Linearização do modelo de Dubinn-Radushkevich para a biossorção do Pb(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5.0, concentração da biomassa = 6 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C

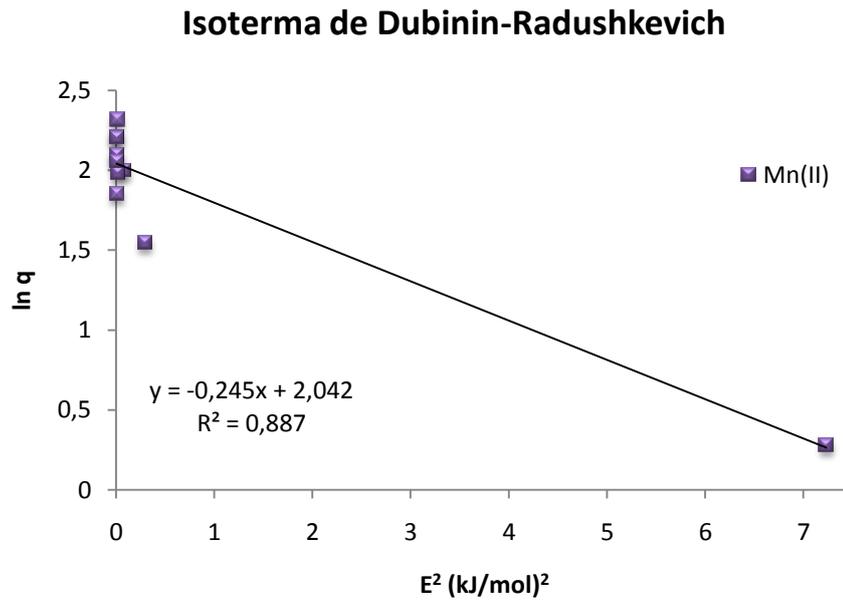


Figura 30- Linearização do modelo de Dubinin-Radushkevich para a biossorção do Mn(II) pela biomassa *Cocos nucifera*, nas seguintes condições: pH 5,5, concentração da biomassa = 8 g/L, tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105 mm, com velocidade de agitação de 175 rpm, a 30°C.

A Tabela 13 estão apresentados os dados obtidos mediante a linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich. Os resultados foram calculados tanto para o chumbo como para o manganês, onde cada parâmetro destes depende da natureza do sorvente e do sorvato.

Tabela 13- Aplicação de dados mediante a linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin.

| | | Metal | |
|------------|--|--------|--------|
| | | Mn(II) | Pb(II) |
| Langmuir | q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 8,403 | 71.43 |
| | K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | 0.086 | 0.499 |
| | R^2 | 0.971 | 0.989 |
| Freundlich | K_F ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | 2,810 | 12.19 |
| | n | 5,435 | 3.04 |
| | R^2 | 0.853 | 0.704 |
| Temkin | b ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 3,354 | 0.297 |
| | A ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | 153.55 | 14,715 |
| | R^2 | 0.764 | 0.895 |
| Dubinin R. | q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 7,706 | 72.17 |
| | β (mg/kJ^2) | -0.245 | -0.758 |
| | R^2 | 0.887 | 0.973 |

Pelos dados da Tabela 13 os resultados apresentados pela Isoterma de Langmuir definem um melhor ajuste do coeficiente de correlação linear, tanto para o chumbo como para o manganês.

Outro fator importante é a capacidade de adsorção das espécies metálicas pelo pó da casca de coco, a isoterma de Langmuir apresenta resultados satisfatório na capacidade de adsorção do chumbo com $71,43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ quando comparando ao manganês que foi de $8,403 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

O modelo de Freundlich os elevados valores das constantes K_F e n mostram uma melhora na afinidade de adsorção dos metais pela biomassa. O valor de “ n ” é relativo à distribuição de íons ligados a sítios ativos na biomassa. Para o Mn o valor de “ n ” foi de 5,435 e para o Pb o valor foi de 3,04, sendo que estes valores tendem a ser maiores que a unidade. Em média, uma adsorção favorável tende a ter a constante “ n ” de Freundlich ser entre o valor 1 a 10, indicando assim uma favorável interação entre o biossorvente e o metal. Porém podemos observar um baixo valor do ajuste de correlação linear (R^2) para ambos os metais.

Para o modelo de Temkin é observado que ‘ A ’ (constante isotérmica) possui um valor elevado comparado aos outros modelos. O resultado para o Mn

foi de 153,55 (L/mg) e para o Pb de 14,51(L/mg). Esse valor reflete na melhor afinidade da biomassa pela solução metálica. Já para a constante de correlação linear, são notados baixos valores de R^2 sendo de 0,76 para o Mn e 0,89 para o Pb.

É notável que a equação de Temkin é superior na predição de equilíbrios de fase gasosa. Inversamente, na adsorção da fase líquida especialmente na adsorção dos metais pesados usando biosorvente. Adsorção na fase líquida é um fenômeno mais complexo do que a adsorção em fase gasosa (Febrianto et al, 2009).

No modelo de Dubinin-Radushkevich é notado uma elevado valor de q_{max} para o Pb representado 72,17 comparado a do Mn que é de 7,70. O seu coeficiente de correlação linear é 0.97 para o chumbo e 0.89 para o manganês. Segundo Febrianto et al, (2009), a equação de Dubinin-Radushkevich é usada melhor para interpretação de equilíbrios em sorção de compostos orgânicos em sólidos porosos, na condição de fase gasosa. Raramente esta equação é aplicada na adsorção da fase líquida, devido às complexidades associadas com outros fatores tais como o pH e os equilíbrios iônicos inerentes nestes sistemas.

Contudo, a capacidade de biossorção de metais pode ainda ser otimizada por alterações em fatores tais como as condições experimentais, a constituição de biomassa, tratamentos químicos e físicos, dentre outros (Gadd 1993; Brady et al. 1994).

Tobin et al, (1984) afirmaram que a máxima capacidade de biossorção de manganês calculada para a biomassa de *Rhizopus arrhizus* foi de 0,22 mM (12 mg.g⁻¹). Em artigo de revisão, Volesky & Holan,(1995) informaram que *Bacillus subtilis* e *B. licheniformis* removeram respectivamente, 44 e 38 (mg g⁻¹) de manganês.

Os resultados mostram que o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais utilizando as soluções de Pb e Mn foi a Isoterma de Langmuir. Justifica-se pelo elevado valor de R^2 e q_{max} . A equação de Langmuir é relacionada a uma adsorção limitada a cobertura de monocamada, sendo todos os locais da superfície são iguais podendo acomodar somente um átomo adsorvido e a habilidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado sítio ativo independentemente da ocupação dos sítios vizinhos.

5.4.6. Cinética de biossorção

Os estudos dos equilíbrios da adsorção são importantes para determinar a eficácia da biossorção. A cinética da adsorção é expressada como a taxa da remoção do soluto que controla o tempo de residência de sorbato na interface sólido-solução.

As experiências cinéticas foram conduzidas a fim determinar o tempo de equilíbrio e a taxa captação do Pb^{2+} ligadas ao pó da casca de coco. O efeito tamanho da partícula na sorção como descrito no estudo anterior, segue de 0,105 a 0,297 mm, com pH 5.0 para o Pb(II) e 5.5 para Mn(II). Os tempos variaram de 1 minuto a 2 horas, com concentração da biomassa de 6 g/L para o Pb(II) e 8 g/L para o Mn(II). As concentrações metálicas foram de 100 ppm e 80 ppm para o Pb(II) e Mn(II) respectivamente.

A Figura 31 mostra que para o Pb (II) ocorre uma ótima remoção, com uma concentração no primeiro instante de 88.35 ppm, após 4 minutos de contato a remoção é 98% atingindo um valor de 1.79 ppm na concentração final da solução. Logo a seguir após 5 minutos o Pb(II) sofre uma pequena perda em sua remoção para 97% equivalente a 2.3 ppm na concentração final, e depois manteve reduzindo sua biossorção até o final de 2 horas com 99% referente a 0.88 ppm.

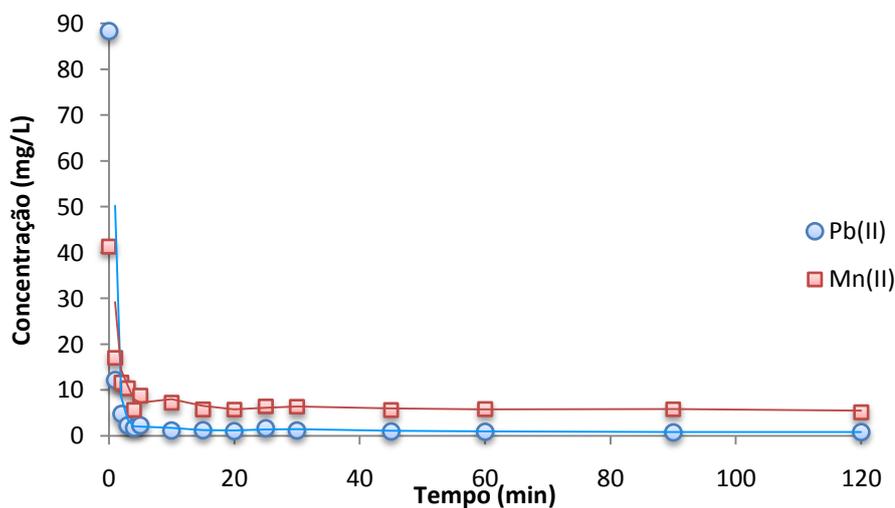


Figura 31- Cinética de biossorção do Pb(II) e Mn(II) utilizando o pó de coco.

Para o manganês os resultados não foram muitos satisfatórios quando comparados ao do Pb(II), com uma concentração no primeiro instante de 41

ppm, com um tempo de 4 minutos sua remoção foi de 86% em 5.7 ppm na concentração final da solução. Em seguida no próximo minuto a remoção é menor 78% referente a 8.78 ppm de metal concentrado na solução, seguindo até uma remoção de 87% no tempo final de duas horas.

Os modelos cinéticos são necessários para determinar o momento de equilíbrio no processo de bioadsorção e também importância para projetar sistemas de tratamento baseados na taxa da reação. Os modelos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem são os mais preferidos para estudar a cinética da bioadsorção dos metais pesados e para quantificar a extensão de ligantes na cinética de bioadsorção.

- **Modelo de Pseudo Primeira Ordem**

O modelo da pseudo-primeira ordem supõe que a taxa de mudança da concentração de superfície do local é proporcional à quantidade de locais de superfície desocupados restantes. Onde está apresentado pela Equação (21) na página 60.

Este modelo pode ser tornado linear através da Equação (21) como apresentado na Equação (22) da página 60.

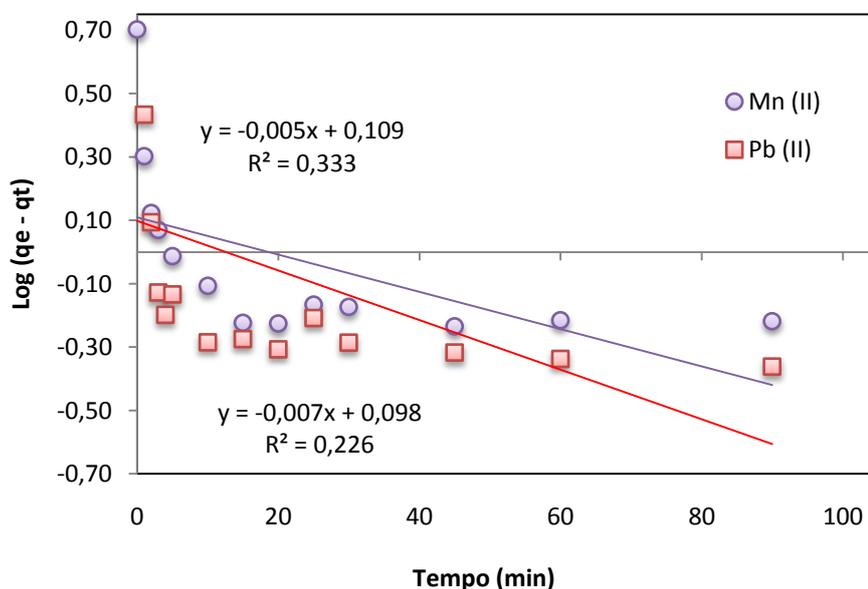


Figura 32- Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem com utilização do *Cocos nucifera* como biomassa, com concentração de 50 ppm para o Mn e 100 ppm para o Pb.

A figura 32 é notado que o modelo de pseudo-primeira ordem não mostra resultados satisfatórios com o coeficiente de correlação linear apresentando baixo valor (R^2).

- **Modelo de Pseudo segunda ordem**

O modelo de pseudo-segunda ordem supõe que o a taxa é proporcional ao quadrado do número dos locais de superfície livres restantes como apresentado pela Equação (24) da página 61.

Como a 2ª ordem a taxa de adsorção é constante (k_2) ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Este modelo pode ser tornado linear como apresentado pela Equação (26) da página 61.

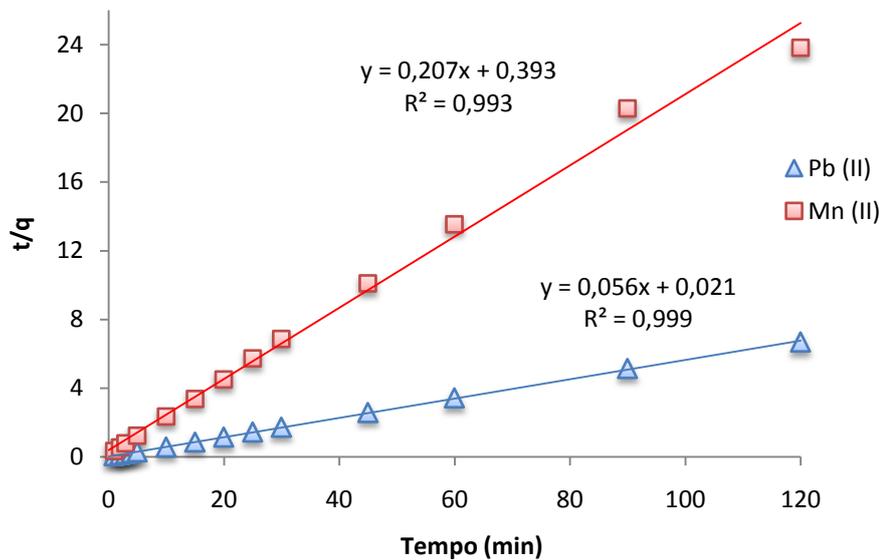


Figura 33– Cinética de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem com utilização de *Cocos nucifera* como biomassa, com concentração de 50 ppm para o Mn e 100 ppm para o Pb.

Como se pode observar a Figura 33 o modelo de pseudo-segunda ordem testado fornece uma descrição mais apropriada dos dados experimentais através do tempo, já que se ajusta melhor, apresentando um coeficiente de correlação de $R^2 = 0.999$ para o Pb(II) e $R^2 = 0,993$ para o Mn(II).

A tabela 14 são mostrados os valores dos parâmetros cinéticos obtidos dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, sendo k_1 e K_2 as constantes de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem respectivamente; ' q_e ' refere-se a captação das espécies no

equilíbrio (mg de metal/g de bioissorvente) e 'q' Captação das espécies no tempo t (mg de metal/g de bioissorvente).

Tabela 14- Parâmetros cinéticos do processo de bioissorção

| METAL | PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM | | | PSEUDO-SEGUNDA ORDEM | | | q _e experimental (mg.g ⁻¹) |
|---------|--|----------------------------|----------------|---|----------------------------|----------------|---|
| | K ₁ (min ⁻¹) | q (mg.g ⁻¹) | R ² | K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹) | q (mg.g ⁻¹) | R ² | |
| Mn (II) | 0,005 | 1,120 | 0,333 | 0,109 | 4,831 | 0,993 | 5,04 |
| Pb (II) | 0,007 | 1,103 | 0,226 | 2,670 | 17,85 | 0,999 | 17,94 |

Quanto aos parâmetros determinados pela linearização dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, os valores R² para o modelo pseudo primeira ordem foram muito baixos (0,333 para o Pb e 0,226 para o Mn), tendo como resultado um mau ajuste. Já para os modelo de pseudo segunda ordem os resultados de R² apresentados foram satisfatórios, sendo de 0,999 e 0,993 para o Pb e Mn respectivamente. O modelo pseudo segunda ordem, também foram obtidos valores significativamente mais altos de k₂ e 'q' comparados ao modelo de pseudo primeira ordem. Para o chumbo o valor obtido de k² foi de 2,67 g.mg⁻¹min⁻¹ e para o Mn foi de 0,109 g.mg⁻¹min⁻¹. E os valores de "q" que representam a captação das espécies no tempo (t), foram de 4,831 e 17,85 (mg de metal/g de bioissorvente) para o Pb e Mn respectivamente, um valor muito próximo ao 'q_e experimental' de equilíbrio, mostrando que o modelo de pseudo segunda ordem teve um melhor ajuste para os dados.

A comparação nos dados dos diferentes modelos na bioissorção dos metais Pb e Mn mostrou uma inferioridade do modelo pseudo primeira ordem para todos os dados calculados. Já o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu boas predições nos parâmetros calculados.

Bueno,(2007) utilizou o microorganismo *R. opacus* como bioissorvente no mecanismo de sorção para os íons Pb(II), Cu(II) e Cr(III), nas seguintes condições: 1g.L⁻¹ de biomassa em contato com uma solução de 50mL com concentração metálica de 20mg.L⁻¹, com pH 5,0 para o Pb(II) e 6,0 para o Cu(II) e Cr(III). O tempo de contato da biomassa foi de 5 a 240 minutos. Os resultados apresentados mostram que para o Pb(II), Cu(II) e Cr(III) a máxima captação dos íons foi atingida em 1 hora, onde 95%, 52% e 70%, respectivamente, dos íons foram removidos no processo de bioissorção.

Para os modelos cinéticos, observou-se que os coeficientes de correlação dos três metais Pb(II), Cu(II) e Cr(III) foram $R^2 = 0,999$, e os valores calculados de q_e foram $[34,0 \text{ mg.g}^{-1} ; 19,1 \text{ mg.g}^{-1} ; 21,5 \text{ mg.g}^{-1}]$ respectivamente, esses valores foram obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, onde foram maiores quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Outros autores estudaram a sorção de espécies metálicas divalentes em sorventes heterogêneos e reportaram que a maioria dos metais captados seguem um mecanismo cinético de pseudo-segunda ordem (Reddad et al., 2002; Ho, 2004).

5.5. Processo de biossorção em sistema contínuo

Os ensaios de sistema contínuo podem ser compreendidos basicamente por uma coluna cilíndrica recheado firmemente com biomassa, através do qual o efluente é bombeado para essa coluna em uma determinada vazão e concentração metálica, seguindo posteriormente para um tanque de recepção. Os ensaios foram realizados com a finalidade de estudar os seguintes parâmetros: Vazão, altura do leito, concentração metálica.

Inicialmente, a maioria dos solutos que começam a ser sorvidos na coluna, a concentração final na saída da coluna no primeiro instante tende a ser baixa. Teoricamente, este é o momento onde ocorre a maior transferência de massa. No entanto, como o tempo é obrigatório (e comprimento da coluna) para o desempenho estabilizado, o comportamento inicial da coluna não pode ser considerado como tal só representar um regime de estado transitório e instável (Naja & Volesky, 2006). Com o tempo cada vez maior, o recheio do biossorvente se tornará saturado com o soluto, e a concentração aumentará gradualmente na saída da coluna.

5.5.1. Efeito da vazão

A taxa de fluxo é uma característica fundamental na avaliação de biossorventes para o tratamento contínuo de efluentes em uma escala industrial. Em geral, uma baixa taxa de fluxo favorece a biossorção, que pode ser explicado da seguinte forma:

(1) quando o fluxo aumenta a taxa, o tempo de permanência do soluto diminui na coluna, fazendo com que o efluente deixe a coluna antes da realização de equilíbrio;

(2) quando o processo é controlado por transferência de massa intrapartícula, uma taxa de fluxo lenta favorece a absorção, mas se for controlado por uma transferência de massa externa, uma maior taxa de fluxo irá diminuir a resistência no processo (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Para o estudo do efeito da vazão em sistema contínuo, foi adicionado 40g de biomassa na coluna e foram realizados vários testes com medições de diferentes vazões 20, 40 e 60 mL/min. Esses testes foram verificados com o propósito de estudar a captação ao longo do tempo. Os testes foram analisados com concentrações iniciais de 400 e 80 ppm para o Pb(II) e Mn(II) respectivamente. Com o valor do pH 5.0 para o Pb(II) e pH 5.5 para o Mn e para a fração granulométrica foram mantidos os resultados dos experimentos anteriores.

A Figura 34 mostra o efeito da vazão do Pb (II) no processo de biossorção em sistema contínuo com valor de pH 5.0, tamanho de partícula de 0,297 a 0,105m.

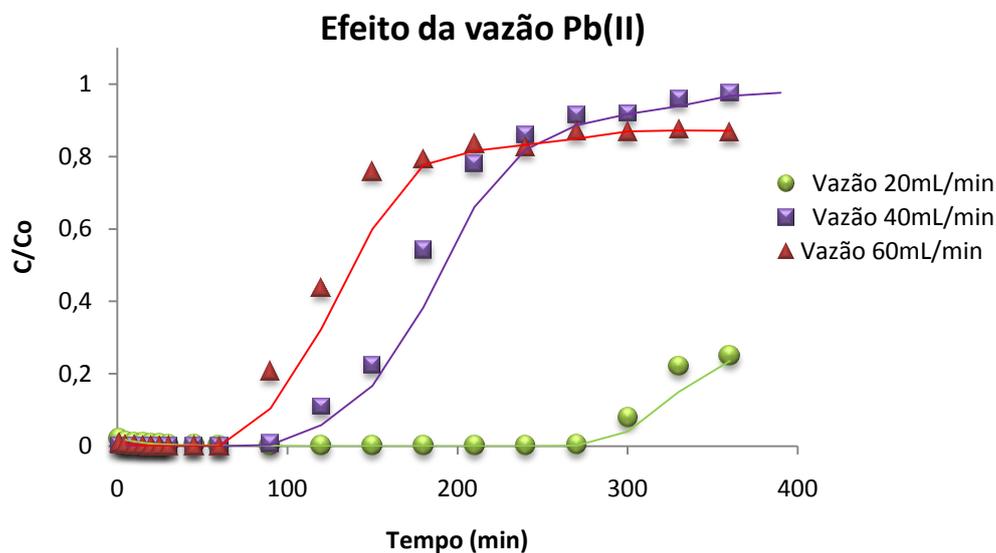


Figura 34 - Efeito da vazão do Pb(II) em sistema contínuo com concentração inicial de 400 ppm e com tempo de contato de 8 horas.

A Figura 35 apresenta o estudo do efeito da vazão no processo contínuo para o manganês com o valor de pH 5.5 e tamanho de partícula entre 0,297 a 0,105mm.

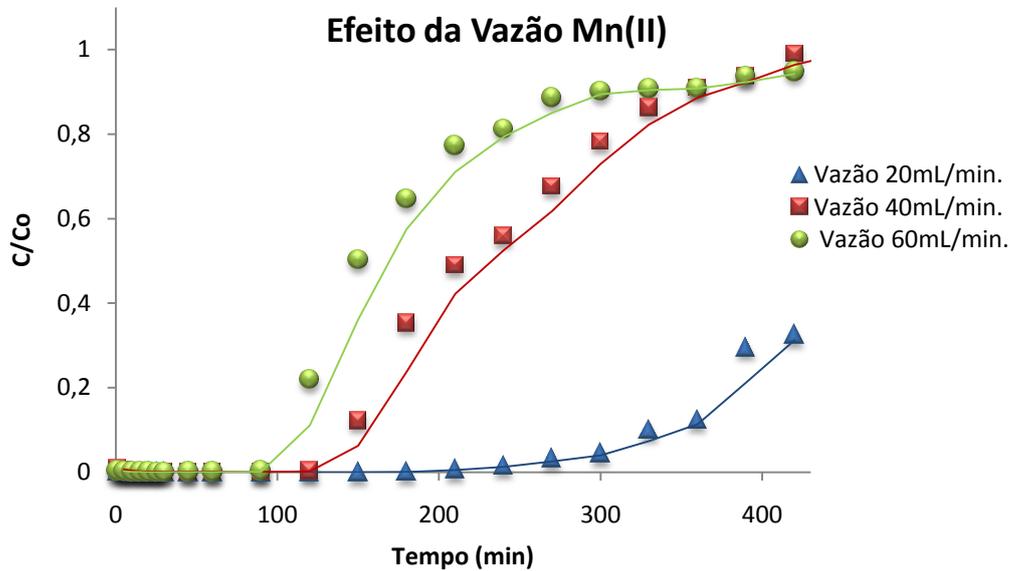


Figura 35 – Efeito da vazão do Mn(II) em sistema contínuo com concentração inicial de 80 ppm e com tempo de contato de 8 horas.

Os experimentos realizados no processo de biossorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo para avaliar a vazão a partir das variações de 20, 40, 60 mL.min⁻¹ são observados na Tabela 15.

Tabela 15- Resultados obtidos do processo de biossorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo com variação da vazão

| Vazão | Pb(II) | | | Mn(II) | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | 20 (mL. min ⁻¹) | 40 (mL. min ⁻¹) | 60 (mL.min ⁻¹) | 20 (mL min ⁻¹) | 40 (mL min ⁻¹) | 60 (Ml.min ⁻¹) |
| V_{EF}(mL) | 9600 | 19200 | 28800 | 9600 | 19200 | 28800 |
| q_{Total}(mg.g⁻¹) | 1483,44 | 1123,63 | 1148,89 | 1511,28 | 1193,73 | 1149,8 |
| q_e (mg.g⁻¹) | 87,26 | 66,09 | 67,58 | 88,9 | 70,22 | 67,63 |

O efeito da vazão em coluna foi testado para o Pb(II) com a vazão de 20 mL.min⁻¹ e apresentou um maior valor na captação metálica no equilíbrio (q_e = 87,26 mg.g⁻¹), quando comparando as outras vazões avaliadas sob as mesmas condições experimentais testadas, onde as vazões de 40 e 60 mL.min⁻¹

apresentam uma captação no equilíbrio de $q_e = 66,09 \text{ mg.g}^{-1}$ e $q_e = 67,58 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. Isso também pode ser observado para o Mn(II) onde o valor de $q_e = 88,9 \text{ mg.g}^{-1}$ com a vazão de 20 mL.min^{-1} é superior ao valor do $q_e = 70,22 \text{ mg.g}^{-1}$ para vazão de 40 mL.min^{-1} e também maior que o valor de $q_e = 67,63 \text{ mg.g}^{-1}$ com vazão de 60 mL.min^{-1} . Esses resultados indicam que quanto menor o fluxo, maior o tempo de contato entre o soluto e o biossorvente, podendo ocorrer maiores porcentagens de remoção dos metais.

5.5.2. Altura do leito

No estudo sobre a altura do leito, foi preparado um efluente sintético de Pb e de Mn com concentrações iniciais de 400 ppm para o Pb e 80 ppm para o Mn. Nas colunas foram adicionadas o pó da casca do coco verde, variando entre 30g, 40g e 50g dessa biomassa, atingindo valores de 8,25 cm; 11 cm e 13,7 cm de altura respectivamente, a uma faixa granulométrica de 0, 297 a 0,105 mm.

A coluna é alimentada em fluxo ascendente, o que favorece um maior contato entre a biomassa do pó da casca de coco e a solução metálica. A vazão utilizada no processo foi 40 mL.min^{-1} .

A Figura 36 mostra o efeito da altura do leito para o Mn com pH 5.5 e concentração inicial de 80 ppm, com tempo de contato de 8 horas.

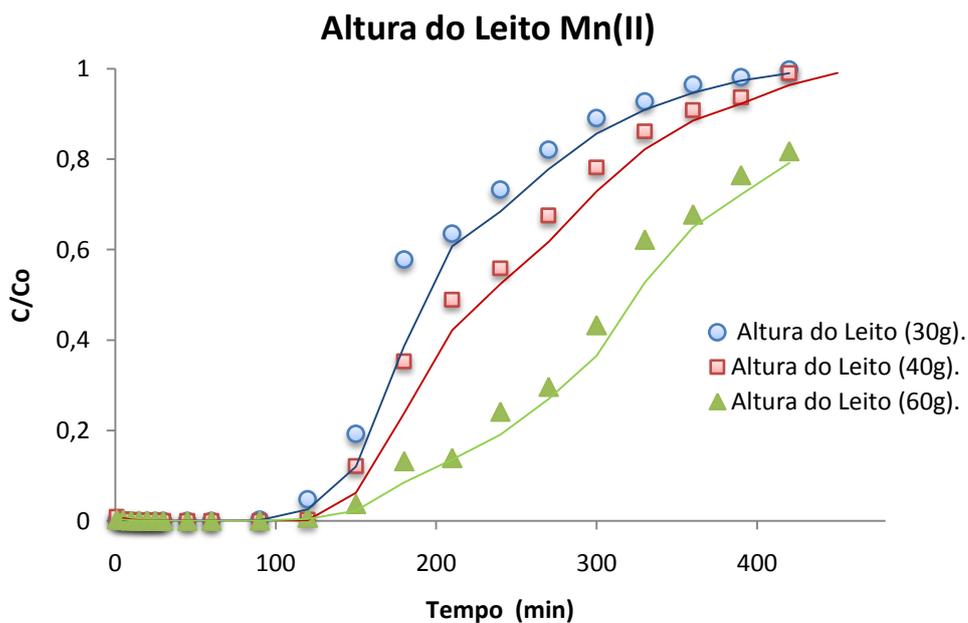


Figura 36 – Efeito da altura do leito no processo em sistema contínuo para o Mn(II).

A Figura 37 apresenta o comportamento do Pb(II) no estudo do efeito da altura do leito em processo de sistema contínuo, onde o valor do pH foi mantido em 5.0 e concentração da solução metálica em 400 ppm, com vazão empregada de 40 mL.min⁻¹.

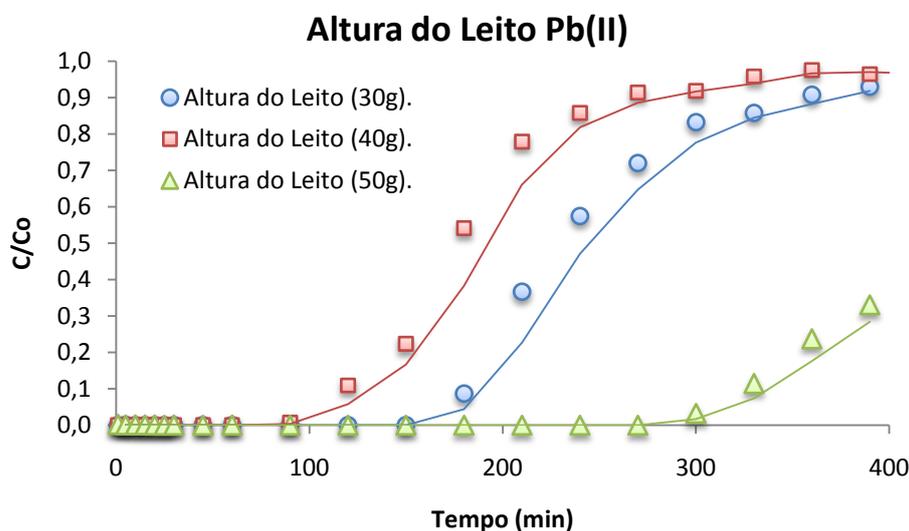


Figura 37 – Efeito da altura do leito no processo em sistema contínuo para o Pb(II).

Os resultados dos testes realizados no processo de biossorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo para estudo a variação da altura do leito são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16- Resultados obtidos do processo de biossorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo com variação da altura do leito

| Variação da Altura do leito | Pb(II) | | | Mn(II) | | |
|---|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| | 8,25cm (30g) | 11cm (40g) | 13,7cm (50g) | 8,25cm (30g) | 11cm (40g) | 13,7cm (50g) |
| V_{EF}(mL) | 19200 | 19200 | 19200 | 19200 | 19200 | 19200 |
| q_{Total}(mg.g⁻¹) | 1176,22 | 1123,63 | 1591,30 | 1138 | 1193,73 | 1377,43 |
| q_e (mg.g⁻¹) | 69,19 | 66,09 | 93,60 | 66,94 | 70,22 | 80,79 |

No estudo do efeito da altura do leito é observado que para o Pb(II), a altura de 13,7 cm (50g) mostrou ter melhor valor na captação metálica no equilíbrio ($q_e = 93,60 \text{ mg.g}^{-1}$), quando comparado as outras variações de altura do leito sob mesmas condições experimentais testadas, onde para uma altura de 8,25 cm e 11 cm de biomassa na coluna corresponderam a uma captação de $q_e = 69,19 \text{ mg.g}^{-1}$ e $66,09 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente.

É possível também observar que para o Mn(II) seu valor de captação no equilíbrio ($q_e = 80,79 \text{ mg.g}^{-1}$) obtido com altura igual a 13,7 cm é superior quando comparado as outras variáveis testadas sob as mesmas condições experimentais, onde a altura do leito de 8,25 cm e 11cm representam um captação no equilíbrio de $q_e = 66,94 \text{ mg.g}^{-1}$ e $q_e = 70,22 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente.

Em geral um aumento na altura do leito, aumenta a quantidade de soluto adsorvido, devido à maior área de superfície do biossorvente, que por sua vez aumenta o número de sítios de ativos.

5.5.3. Variação da concentração da solução metálica

Para o estudo em sistema contínuo sobre o efeito da concentração da solução metálica foi preparado efluentes sintéticos para o Pb(II) e Mn(II) com as concentrações variando entre 50, 80 e 100 ppm para o manganês e 50, 100 e 400 ppm para o chumbo. Nas colunas foram adicionadas 40 gramas de biomassa, a uma faixa granulométrica de 0,297 a 0,105 mm para ambos os metais, com o ajuste da vazão de 40 mL.min^{-1} .

O efeito da concentração da solução metálica do Pb sobre a biossorção do pó da casca de coco, foi obtido com o valor de pH 5,0, e com tempo de contato de 8 horas como mostra a Figura 38.

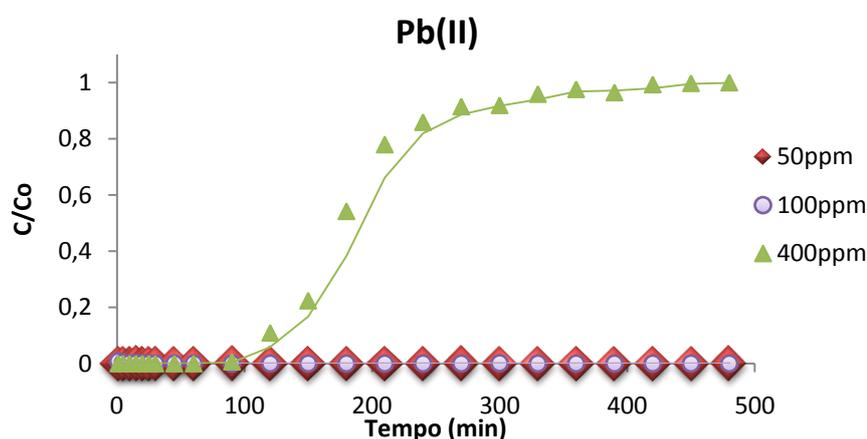


Figura 38 - Efeito da concentração metálica do Pb(II) com variações de 50, 100 e 400 ppm, em sistema contínuo com tempo de contato de 8 horas

A figura 39 apresenta os testes do efeito da concentração metálica estudados para o Mn(II) em sistema contínuo tiveram variações entre 50, 80 e

100 ppm e outros parâmetros como pH em 5,0, vazão de 40 mL/min, e tempo de contato de 8 horas.

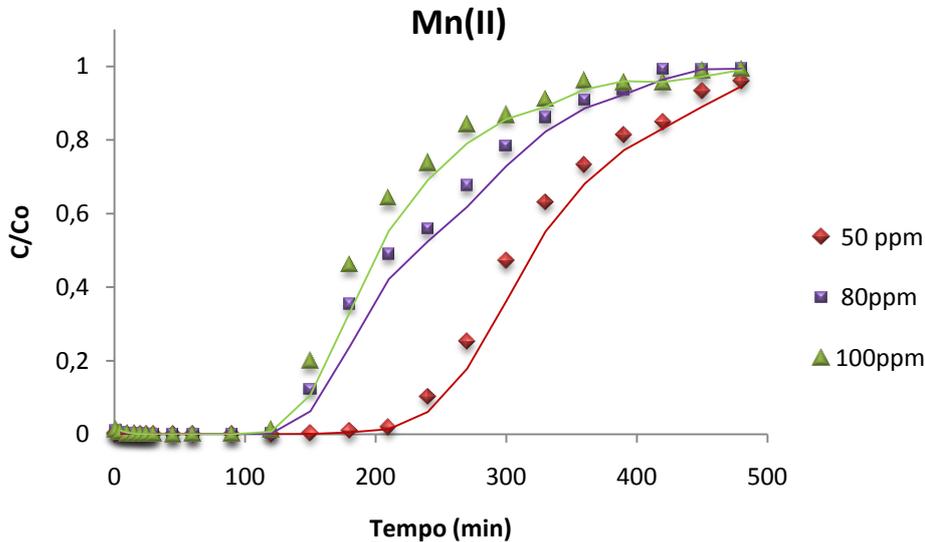


Figura 39 – Efeito da concentração metálica do Mn(II) com variações de 50, 80 e 100 ppm, em sistema contínuo com tempo de contato de 8 horas.

Os resultados do estudo da variação da concentração inicial do metal no processo de biossorção em sistema contínuo, realizados para o Pb(II) e Mn(II) são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Resultados obtidos do processo de biossorção dos metais Pb(II) e Mn(II) em sistema contínuo com variação da concentração do metal

| Variação da Solução metálica | Pb(II) | | | Mn(II) | | |
|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | 50 (mg.g ⁻¹) | 100 (mg.g ⁻¹) | 400 (mg.g ⁻¹) | 50 (mg.g ⁻¹) | 80 (mg.g ⁻¹) | 100 (mg.g ⁻¹) |
| V _{EF} (mL) | 19200 | 19200 | 19200 | 19200 | 19200 | 19200 |
| q _{Total} (mg.g ⁻¹) | 2061,64 | 2061,46 | 1123,63 | 1376,51 | 1193,73 | 1152,58 |
| q _e (mg.g ⁻¹) | 121,27 | 121,26 | 66,09 | 80,97 | 70,22 | 66,8 |

O efeito da concentração metálica para o Pb(II) com concentrações de 50 e 100 ppm é observado uma remoção total dos íons Pb(II) em solução, onde atingiram a captação máxima no equilíbrio $q_e = 121,27 \text{ mg.g}^{-1}$, mostrando uma alta afinidade entre o metal e a biomassa (Figura 38). Com uma concentração de 400 ppm de Pb(II) o valor de captação metálica no equilíbrio foi $q_e = 66,09$

mg.g⁻¹. Para o Mn(II) com uma concentração de 50 ppm a captação no equilíbrio apresentou valor de $q_e = 80,90 \text{ mg.g}^{-1}$. Já para as concentrações de 80 e 100ppm é observado uma diminuição na captação das espécies metálicas quando comparado as outras variações da concentração inicial do metal sob as mesmas condições, sendo menor os valores de $q_e = 70,22 \text{ mg.g}^{-1}$ e $q_e = 66,8 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. É notado que para valores mais altos na concentração inicial do metal ocorre um menor valor da captação máxima no equilíbrio (q_e).