

SISTEMA DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE METAIS EM COLUNA (LEITO FIXO) UTILIZANDO COMO ADSORVENTE O PÓ DA CASCA DE COCO VERDE.

Giselle Santiago Cabral Raulino¹; Carla Bastos Vidal² & Ronaldo Ferreira do Nascimento³

Resumo – O presente trabalho investiga a bioadsorção dos íons metálicos cobre, níquel e zinco em coluna utilizando o pó da casca de coco verde. Foi realizada uma determinação granulométrica do material. Na otimização dos parâmetros operacionais, a vazão de 200 mL.min⁻¹ e altura de leito 100 cm foram escolhidas devido menor tempo de execução e boas capacidades de adsorção. Aos dados de altura de leito e vazão, foram aplicados os modelos EBCT e de Thomas, respectivamente, mostrando boa adequação. Após as otimizações dos parâmetros operacionais, foi investigada a influência do tratamento do material adsorvente. Foi observado que, de modo geral, a capacidade de adsorção do pó da casca de coco verde aumenta quando o material é submetido a tratamento com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ na coluna em relação aos outros tratamentos. Foi notado também que a solução resultante desse tratamento necessita de correção de pH e tratamento da DQO para descarte. A capacidade de adsorção aumentou quando se passou de um sistema multielementar para um sistema monoelementar. A dessorção utilizando como eluente HNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ necessitou de aproximadamente 20 L para remover os metais adsorvidos no pó da casca de coco verde tratado.

Abstract – The presente work investigates bioadsorption of the metal ions copper, nickel and zinc in column using green coconut shells. The material particle size was determined. On operating parameters optimization, flow rate of 200 mL.min⁻¹ and 100 cm bed height were chosen due to shorter execution time and good adsorption capacities. To flow rate and bed height data, the EBCT and Thomas models were applied, respectively, showing good fit. After optimizing, the influence on adsorbent material treatment was investigated. It was seen that the adsorption capacity of green coconut shells increase when the material is subjected to treatment with NaOH 0.1mol.L⁻¹ in column over other treatments. It was seen too that the result solution of his treatment needs pH adjustment and COD reduction for disposal. The adsorptions capacities increases with changing from multielementar to monoelementar system. Desorption using HNO₃ 0,5mol.L⁻¹ needed about 20 L to remove the metals adsorbed on treated green coconut shells.

Palavras-Chave – Adsorção, Casca de Coco Verde, Metais Tóxicos.

¹ Doutoranda em Saneamento Ambiental - UFC. Av. Mister Hull, s/n, 60455-760 Fortaleza. Email: gisellescra@yahoo.com.br.

² Mestre em Saneamento Ambiental - UFC. Av. Mister Hull, s/n, 60455-760 Fortaleza. Email: carlab.vidal@gmail.com.

³ Professor Associado da UFC. Av. Mister Hull, s/n, 60455-760 Fortaleza. Email: ronaldo@ufc.br.

INTRODUÇÃO

A rápida expansão e sofisticação crescente de diferentes setores industriais têm-se traduzido num incremento da quantidade e complexidade de resíduos tóxicos produzidos, além dos subprodutos gerados quando esses resíduos interagem com os diversos sistemas naturais [Baird, (2002)].

Dentre esses resíduos gerados, destacam-se os metais tóxicos comumente chamados de metais pesados. Tais espécies químicas podem ser encontradas em concentrações elevadas em corpos d'água por meio da emissão de efluentes industriais, principalmente os de metalúrgicas. Os metais são não degradáveis, podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade e são altamente móveis, tornando-se muito difícil acompanhar o destino de espécies metálicas depois de introduzidas no ecossistema [Baird (2002), Pino *et al* (2006)].

Os processos tradicionais de remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes aquosos, como por exemplo, a precipitação química, adsorção com carvão, troca iônica, osmose reversa etc., ou são onerosos, ou ineficientes ou geram lamas com altas concentrações de metais, dificultando seu descarte [Bailey *et al* (1998), Gurgel (2007)].

A adsorção utilizando materiais de baixo custo, como algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos, vêm surgindo como uma alternativa economicamente atrativa para potenciais tratamentos na remoção e recuperação de metais tóxicos [Bailey *et al* (1998)]. Os materiais lignocelulósicos oriundos de resíduos agrícolas ou industriais destacam-se por serem uma fonte abundante e renovável de biossorbentes que apresentam excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional [Gurgel (2007)]. Devido à grande concentração de material orgânico presente nesses resíduos e o grande volume, a disposição inadequada desses materiais pode gerar impactos levando a contaminação de corpos hídricos e solo [Bailey *et al* (1998), Brígida e Rosa (2003)]. Assim, os resíduos agroindustriais se destacam por serem tratadas duas vertentes ambientais: o tratamento de efluentes e o reaproveitamento de resíduos sólidos [Pino *et al* (2006)].

A casca de coco é um material encontrado em abundância no litoral de grandes cidades. Cerca de 80% a 85% do peso bruto do coco verde é considerado lixo. [Carrijo *et al* (2002)]. O aproveitamento da casca de coco verde é viável por serem suas fibras quase inertes, terem alta porosidade, além do alto teor de lignina (35-45 %) e de celulose (23-43 %) [Carrijo *et al* (2002), Brígida e Rosa (2003)]. Assim, o pó da casca de coco verde apresenta forte potencial como biossorvente de metais tóxicos, sendo uma opção atrativa e de baixo custo para o tratamento de efluentes [Pino *et al* (2006); Sousa (2007)].

Este trabalho teve como objetivo estudar a biossorção dos íons metálicos cobre, níquel e zinco em coluna em escala piloto utilizando o pó da casca de coco verde. Para isso foram estudados os parâmetros granulometria do material adsorvente, vazão e altura de leito. A capacidade de adsorção do material tratado foi determinada em soluções mono e multi elementares usando curvas de ruptura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção do pó da casca de coco verde e determinação granulométrica

O pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*) foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE). Para estudar a distribuição das partículas que constituem o material adsorvente foi utilizado o método da peneiração. Pesou-se 90,0017 g do material adsorvente e colocou-se no topo da torre de peneiração, composta por peneiras de várias faixas granulométricas (4-9, 10-19, 20-59, 60-99, 100-139, 140-199, 200-229, 230-324, acima de 325 mesh) sobrepostas de forma decrescente. A torre foi então agitada durante 10 – 15 minutos. As frações retidas nas diversas peneiras foram cuidadosamente pesadas (DIAS, 2004).

Regentes e soluções

Para a determinação da concentração dos íons em solução, foram utilizadas soluções padrões dos íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} da **marca Carlo Erba** e para o preparo das soluções sintéticas foram utilizados os sais dos metais cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico VETEC (São Paulo, Brasil); os reagentes hidróxido de sódio (MERCK, São Paulo, Brasil) e ácido nítrico (VETEC, São Paulo, Brasil). Foram preparadas soluções multielementares e monolementares nas concentrações de aproximadamente 200 mg.L^{-1} dos íons metálicos cobre, zinco e níquel a partir de seus respectivos sais em água (oriunda da rede de abastecimento) a fim de se ter uma amostra sintética mais próxima do efluente real possível e devido ao grande volume de solução utilizada em cada experimento (60 L).

Soluções de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foram utilizadas no tratamento do material adsorvente e solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizada como eluente dos íons metálicos adsorvidos no material adsorvente.

Adsorção em coluna (leito fixo)

Os estudos de adsorção em leito fixo foram realizados num sistema constituído de um recipiente contendo a solução de tratamento (NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou água) ou a ser tratada (solução

sintética com os íons metálicos), bomba peristáltica watson marlow sci-Q 323 para controle de vazão e coluna de PVC (100 cm x 62 cm D.I) preenchida com o material adsorvente e malhas metálicas nas extremidades da coluna para evitar flutuações do material. A solução foi bombeada através da coluna em fluxo ascendente. Todos os experimentos ocorreram em temperatura ambiente.

Caracterização do leito do adsorvente

Primeiramente foi realizada determinação prévia dos seguintes parâmetros físicos: diâmetro da coluna (d_L), comprimento do leito, área total da coluna, volume da coluna vazia (V_L) e massa de adsorvente na coluna. A densidade aparente (ρ_{ap}) do leito foi determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and Materials) D2854. Pode-se determinar a densidade de empacotamento (ρ_E) e a porosidade (ε) do leito, segundo as equações 1 e 2. A capacidade de remoção da coluna (Q) foi calculada segundo a equação 3.

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (1)$$

Onde: M_L é a massa total do leito de partículas dentro da coluna (g); V_L é o volume total (interno) da coluna vazia (cm^3).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (2)$$

Onde: ρ_E é a densidade de empacotamento (g/cm^3); ρ_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3); V_L é o volume total interno da coluna vazia (cm^3); V_{ap} é o volume total de partículas do leito (volume aparente) (cm^3).

$$Q = \frac{C_0 * F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (3)$$

Onde: Q é a capacidade máxima de adsorção na coluna (mg/g); C_0 a concentração inicial da solução; C concentração do metal num determinado volume; m_s a massa de adsorvente em gramas (g); F_m é o fluxo volumétrico em (L/min) e t o tempo em minutos.

Tempo de contato do leito vazio

Em alguns sistemas de escala real onde um comportamento padrão não é observado, a curva de ruptura dependerá da profundidade do leito adsorvente. Essa dependência pode ser determinada realizando-se experimentos em coluna em escala piloto, na mesma vazão, variando-se as profundidades (ou alturas) do leito adsorvente. Em seguida, determinam-se os tempos de ruptura de cada curva, obtidos a partir da concentração de ruptura que deve ser a mesma para todas as curvas de ruptura. O tempo de contato do leito vazio (EBCT) é a medida de quanto tempo uma parcela do

fluido permanece na coluna, baseando-se no fato de que a coluna não contém material adsorvente [Cooney (1999), Srivastava *et al* (2008)]. O EBCT é dado pela equação 4. Outro parâmetro importante é a taxa de uso do adsorvente que é dado pela razão entre a massa do adsorvente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura (equação 5) [Cooney (1999)].

$$\text{EBCT (min)} = \frac{V_L}{H \times A_{\text{sec}}} \quad (4)$$

Onde: V_L é o volume total interno da coluna vazia (mL); H é a carga hidráulica; A_{sec} é a área da seção transversal.

$$\text{Taxa de uso do adsorvente} = \frac{M_L}{V_b} \quad (5)$$

Onde: M_L é a massa de material adsorvente dentro da coluna (g); V_b é o volume de solução tratada no ponto de ruptura (L).

Modelo de Thomas – previsão da curva de ruptura

Este modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível. É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas na sua forma linearizada é expresso pela equação 6 [Srivastava *et al* (2008)]. A capacidade de adsorção do leito q_0 e o coeficiente K_t podem ser obtidos através do intercepto e do slope, respectivamente, de uma curva obtida grafando-se $\ln(C/C_0 - 1)$ em função de t ou V_e do ponto de ruptura C_b até o ponto de exaustão C_x .

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{K_t q_0 m_s}{F_m} - K_t C_0 t \quad (6)$$

Onde: C é a concentração do íon metálico num determinado volume; C_0 a concentração inicial da solução; K_t a constante de Thomas; q_0 a máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção; m_s a massa de adsorvente em gramas (g); F_m é o fluxo volumétrico em (L/min) e V_e o volume efluente à coluna.

Estudo dos parâmetros operacionais (vazão e altura do leito)

Para otimização da vazão, foram realizados três estudos: 100, 200 e 300 mL.min⁻¹ com altura de leito de 100 cm. A coluna foi preenchida com cerca de 480 g do material adsorvente e solução sintética multielementar contendo os três íons metálicos Cu, Ni e Zn foi percolada pela mesma.

Duas alturas de leito foram estudadas: 100 e 160 cm relativas às massas de 480 e 600 g do adsorvente. Solução sintética multielementar foi percolada pela coluna, preenchida com o adsorvente na vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

O pH da solução sintética inicial foi medido para as três vazões e para as duas alturas de leito estudadas. Alíquotas de 50 mL foram coletadas a cada 10 minutos e analisadas as concentrações residuais dos íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica.

Estudo da influência do tratamento no material adsorvente

Tratamento I - Primeiramente foi realizado estudo com o bagaço bruto, sem lavagem (MB).

Em seguida foi realizado estudo com o material lavado com água fora da coluna (MA). Uma massa do bagaço foi colocada em um recipiente, contendo água da torneira, na proporção de 1:3. Essa mistura foi agitada por uma hora e filtrada e o material foi seco a temperatura ambiente.

Em terceiro estudo, o material foi lavado com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ fora da coluna (MN). Uma massa do bagaço foi colocada em um recipiente, contendo a solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, na proporção de 1:3. Essa mistura foi agitada por uma hora e filtrada e o material foi seco a temperatura ambiente.

Para os três estudos, a solução multielementar foi percolada pela coluna nas seguintes condições: vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração inicial dos metais $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, massa de material adsorvente 480g, coleta de alíquotas de 50 mL a cada 10 min, até que a concentração dos íons metálicos atingisse o valor de cerca de 95 % da concentração inicial. Foram determinados o pH e as concentrações dos íons metálicos na solução multielementar inicial e em cada alíquota coletada.

Tratamento II- Foram percolados 20 L de água da torneira pela coluna preenchida com 402 g do material bruto (LCA). As frações foram coletadas a cada 10 min. e determinados o pH e a DQO (demanda química de oxigênio) a fim de se mensurar a matéria orgânica residual oriunda dessa lavagem.

Em segundo estudo, foram percolados 11 L de solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pela coluna preenchida com 402 g do material bruto na vazão de $150 - 160 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (LCN). Em seguida foram percolados 20L de água a fim de remover excesso de solução básica. As frações foram coletadas a cada 5 min. e determinados o pH e a DQO.

Em terceiro estudo, foram percolados cerca de 11 L de solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pela coluna preenchida com 402 g do material bruto na vazão de $150 - 160 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e as frações foram coletadas a cada 5 min. Em seguida foram percolados cerca de 6L de solução de $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (LCNH). A fim de remover excesso de solução ácida 20L de água foram percolados. As amostras foram coletadas a cada 10 min. e determinados o pH e a DQO.

Para os três estudos, solução multielementar na concentração de 200 mg.L⁻¹ foi percolada pelo material lavado e alíquotas de 50mL foram coletadas a cada 10 min. Dessas alíquotas foram determinados o pH e as concentrações dos íons metálicos assim como na solução multielementar inicial.

Curvas de ruptura em sistema monoelementar

Foi realizado estudo das curvas de ruptura em um sistema monoelementar dos íons metálicos cobre, níquel e zinco. A coluna foi preenchida com 402 g do material bruto na vazão de 150 – 160 mL.min⁻¹ alíquotas de 50mL foram coletadas a cada 10 min. Dessas alíquotas foram determinados o pH e as concentrações dos íons metálicos assim como na solução monoelementar inicial. A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de adsorção foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 *plus*.

Dessorção dos íons metálicos

Após a saturação da coluna, procedeu-se ao experimento de dessorção dos íons metálicos. Para eluir esses metais adsorvidos, utilizou-se HNO₃ 0,5 mol.L⁻¹.

Determinação dos íons metálicos

A determinação da concentração residual dos íons metálicos foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 *plus*. Antes de cada análise dos íons metálicos, o branco era lido e descontado automaticamente pelo equipamento. Alguns parâmetros operacionais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica Linear (mg.L ⁻¹)	Tipo de chama
Cu ²⁺	324,7	1 - 5	Ar / Acetileno
Ni ²⁺	232,0	3 - 7	Ar / Acetileno
Zn ²⁺	213,9	0,5 – 2,5	Ar / Acetileno

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação granulométrica

O pó da casca de coco verde foi submetido a uma determinação granulométrica e o resultado obtido é apresentado na Figura 1. É possível observar que cerca de 85 % do material esta situado na

faixa granulométrica de 10 a 60 mesh. Rosa *et al* (2001), realizando o mesmo tipo de análise, encontrou um valor de 78 % para a mesma faixa granulométrica citada acima.

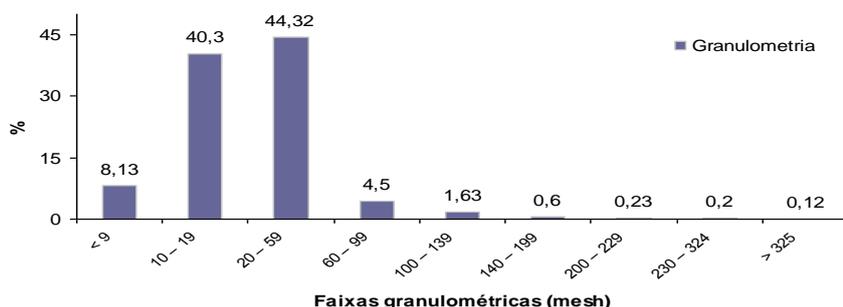


Figura 1 - Distribuição percentual das faixas granulométricas do pó da casca de coco verde.

Caracterização do Leito Adsorvente

Os resultados da determinação de algumas propriedades físicas do leito adsorvente estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físicos do adsorvente (pó da casca de coco verde) e do sistema de coluna.

Propriedade	Pó da casca de coco verde		
Diâmetro da coluna (d_L) (cm)	6,2	6,2	6,2
Comprimento do leito (cm)	100	100	160
Área total da coluna (cm^2)	2007,15	2007,15	3175,23
Volume da coluna vazia (V_L) (cm^3)	3017,54	3017,54	4828,06
Massa de adsorvente na coluna (g)	402	480	600
Densidade aparente (ρ_{ap}) ($g.cm^{-3}$)	0,188	0,188	0,188
Densidade de empacotamento (ρ_E) ($g.cm^{-3}$)	0,133	0,159	0,124
Volume de partículas (V_{ap}) (cm^3)	2138,29	2553,2	3191,48
Porosidade do leito (ϵ)	0,292	0,154	0,338

Efeito da vazão

As curvas de ruptura das três vazões estudadas podem ser observadas na figura 2, onde pode-se perceber, assim como na tabela 3, que à medida que a vazão aumenta, os volumes de ruptura dos metais estudados sofrem um decréscimo, assim como diminuem as capacidades de adsorção do material para cada metal. O aumento da vazão implica na redução do tempo de detenção hidráulica (TDH) dos metais dentro da coluna. Cooney (1999) cita que o TDH é um parâmetro típico de operação e design para o uso de colunas e que os tempos de residência usuais variam de 15 a 35 min. Tempos de residência maiores que estes podem conduzir a um decréscimo na remoção do

contaminante, ao passo que tempos menores não permitem um efetivo contato para que ocorra a interação entre sorvente e sorvato. A vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi escolhida para os demais estudos.

Aplicando o modelo de Thomas na forma linearizada, conforme a equação 6 para os dados situados de $0,05 < C/C_0 < 0,90$, obtemos os dados da tabela 4, para os metais cobre, níquel e zinco, respectivamente. Podemos observar que, no geral, as capacidades de adsorção máxima teórica e experimental ficaram próximas. O aumento da vazão resultou num aumento da constante de Thomas e num decréscimo das capacidades de adsorção máximas para os metais estudados. De posse dos valores de K_t , e q_0 de cada metal, é possível obter a massa total de adsorvente necessária para tratar um efluente em coluna, nas mesmas condições, sendo necessário apenas conhecer a concentração de alimentação de cada metal, a vazão diária e o volume de solução a ser tratada [Pereira (2008)].

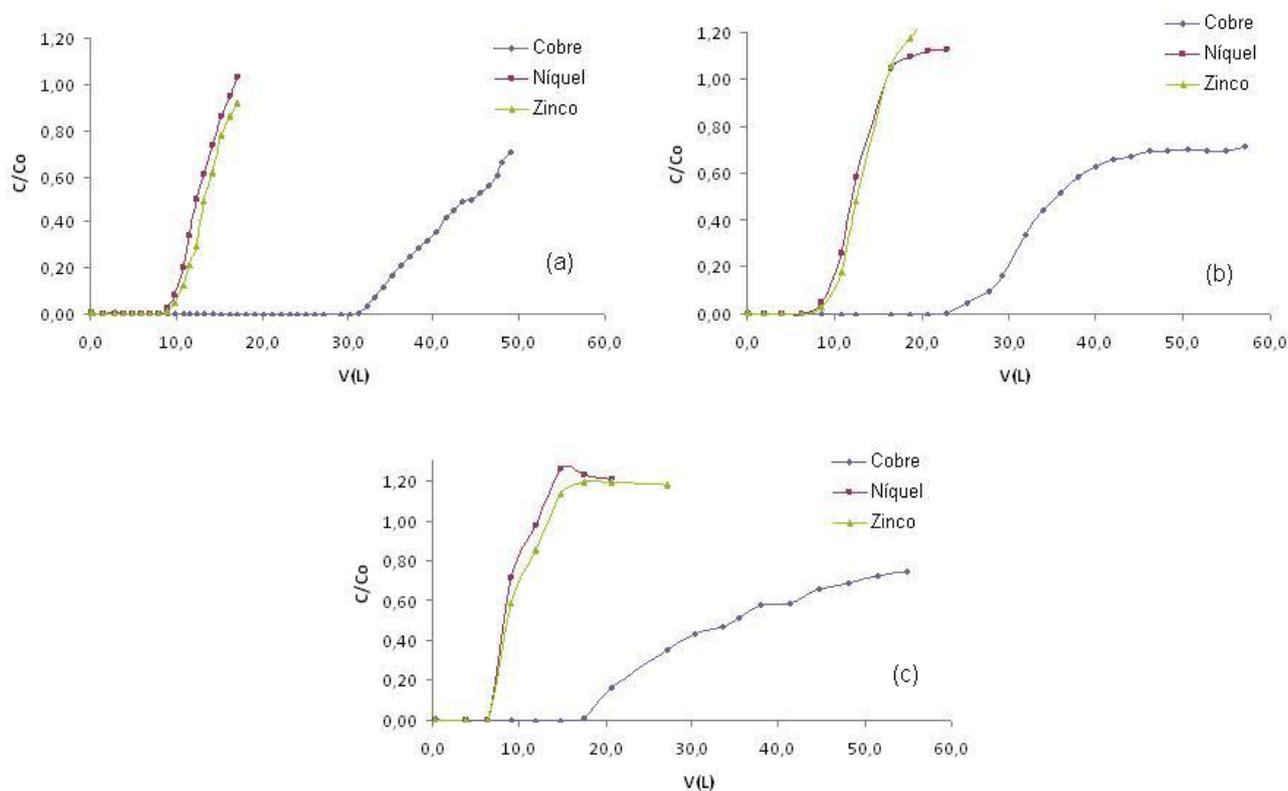


Figura 2 - Curvas de ruptura dos íons metálicos para as vazões de: (a) $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e (c) $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 3 - Volumes de ruptura (V_b), volumes de exaustão (V_x) e capacidades de adsorção (quando $C/C_0 = 0,5$) obtidas para cada metal nas vazões estudadas.

Íon Metálico	Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) / TDH (min.)								
	100 / 30			200 / 15			300 / 10		
	V_b (L)	V_x (L)	Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	V_b (L)	V_x (L)	Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	V_b (L)	V_x (L)	Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cu^{2+}	30,7	55,0*	14,8	25,3	61,0*	13,83	18,75	78,0*	10,95
Ni^{2+}	9,5	16,0	4,17	8,6	14,6	5,43	7,0	11,1	2,98
Zn^{2+}	9,9	16,9	4,67	9,0	13,9	4,53	7,0	12,3	3,29

* valores estimados

Tabela 4 - Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para os metais cobre, níquel e zinco para as três vazões estudadas.

Íon Metálico	Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Equação de regressão	R^2	k_t ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$)	q_0 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	
					teórico	exp.
Cu^{2+}	100	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 7,585 - 0,179 V_e$	0,9566	0,102	15,4	14,80
	200	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 3,560 - 0,088 V_e$	0,7210	0,091	16,34	13,83
	300	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 5,7023 - 0,143 V_e$	0,7429	0,292	12,13	10,95
Ni^{2+}	100	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 9,899 - 0,777 V_e$	0,9875	0,462	4,43	4,17
	200	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 13,118 - 1,096 V_e$	0,9656	1,008	5,56	5,43
	300	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 17,720 - 1,855 V_e$	0,9286	3,478	3,16	2,98
Zn^{2+}	100	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 9,756 - 0,715 V_e$	0,9936	0,412	4,90	4,67
	200	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 13,533 - 1,093 V_e$	0,9689	1,203	4,67	4,53
	300	$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = 16,353 - 1,602 V_e$	0,8667	2,716	3,73	3,29

Altura de leito

Observando as curvas de ruptura obtidas na figura 3 a partir do estudo de altura de leito, e os valores de capacidade de adsorção na tabela 5, podemos notar que o volume de ruptura dos três metais estudados aumentou em função do aumento da altura do leito adsorvente. A literatura relata que quanto maior a altura de leito do meio adsorvente, maior será o tempo de serviço da coluna, já

que a área superficial do material é aumentada assim como da quantidade de sítios ativos disponíveis para interação metal-adsorbente. Além disso, a capacidade de adsorção do material também aumenta com o aumento da altura do leito adsorbente [Cooney (1999)]. O TDH máximo, citado por Cooney (1999), de 35 minutos, não é ultrapassado quando a coluna aumenta de 100 para 160 cm

Aplicando o modelo EBCT e a taxa de uso do adsorbente (equações 4 e 5), obtemos os dados da tabela 6, onde pode-se observar que aumentando a altura do leito adsorbente, o TDH e volume de ruptura, V_b , aumentam. Conseqüentemente, a quantidade de material adsorbente por litro de solução efluente processada diminui [Cooney (1999)]. Cooney (1999) relata que quanto maior o EBCT, menor é a quantidade de material adsorbente requerida para tratar o mesmo volume de solução na mesma concentração. A taxa de uso do adsorbente (TUA) é menor para o cobre devido o efeito competição entre os íons metálicos em solução pelos sítios do adsorbente.

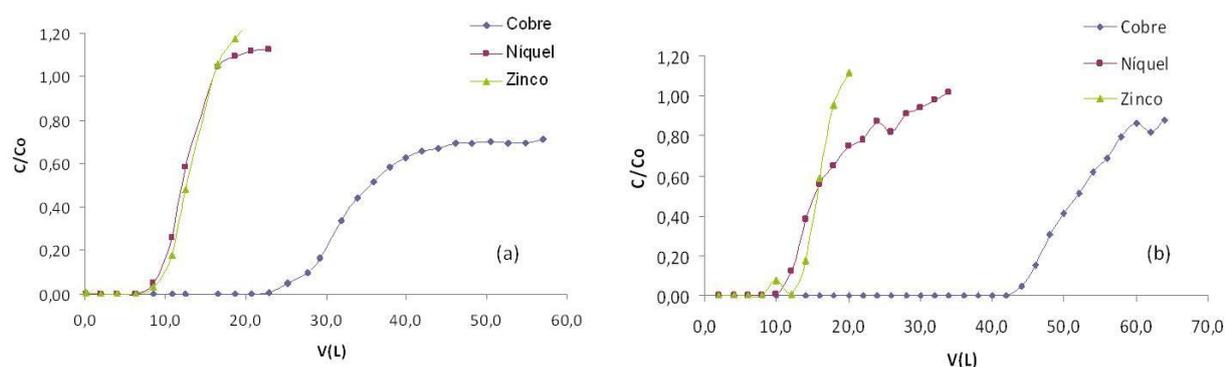


Figura 3 - Curvas de ruptura dos íons metálicos para as alturas de leito de: (a) 100 cm e, (b) 160 cm.

Tabela 5 - Volumes de ruptura (V_b), volumes de exaustão (V_x) e capacidades de adsorção (quando $C/C_0 = 0,5$) obtidas para cada metal nas alturas de leito estudadas.

Íon Metálico	Altura de Leito (cm) / TDH (min.)					
	100 / 15			160 / 24		
	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)
Cu ²⁺	25,3	61,0*	13,83	44,0	68,0*	16,84
Ni ²⁺	8,6	14,6	5,43	11,3	28,0	6,56
Zn ²⁺	8,9	13,9	4,53	13,0	17,8	4,96

* valores estimados

Tabela 6 - EBCT e taxa de uso do adsorvente nas diferentes alturas de leito estudadas.

Íon	Altura de Leito (cm)	EBCT (min)	Massa de adsorvente (g)	Volume de ruptura (L)	TUA (g.L ⁻¹)
Cu ²⁺	100	15	480	25,3	18,97
	160	24	600	44,0	13,63
Ni ²⁺	100	15	480	8,6	55,8
	160	24	600	11,3	53,1
Zn ²⁺	100	15	480	8,9	53,9
	160	24	600	13,0	46,15

Estudo da influência do tratamento I no material adsorvente

Podemos ver, a partir das curvas de ruptura da figura 4 e pelos dados da tabela 7, que quando o material é lavado com águas e com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, os volumes de ruptura e de exaustão aumentam, assim como as capacidades de adsorção, para os três metais estudados, em relação ao material bruto. A lavagem com água remove alguns taninos solúveis e outras substâncias presentes no material bruto, facilitando o acesso aos sítios ativos disponíveis. Quando o material é lavado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, a fibra celulósica se expande, a área de superfície aumenta e os sítios ativos ficam mais disponíveis, melhorando a adsorção [Bailey *et al* (1998), Gurgel (2007)].

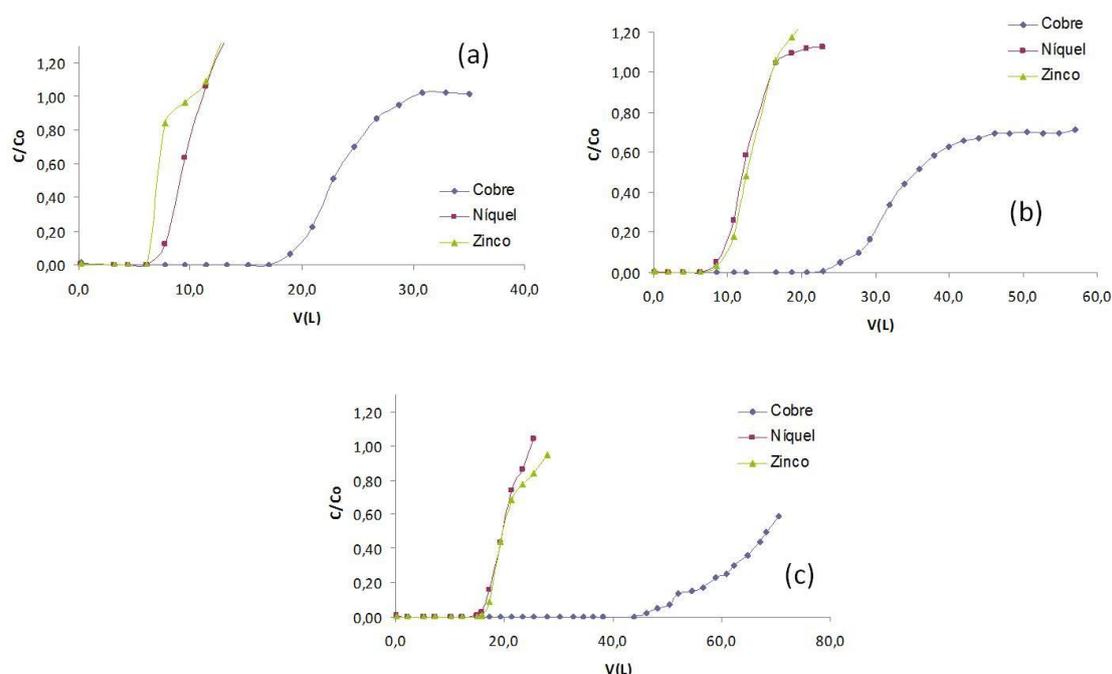


Figura 4 - Curvas de ruptura dos íons metálicos para estudo do tratamento I: (a) MB, (b) MA e (c)

MN.

Tabela 7 - Volumes de ruptura (V_b), volumes de exaustão (V_x) e capacidades de adsorção (quando $C/C_0 = 0,5$) obtidas para influência do tratamento I no pó da casca de coco verde.

Íon Metálico	Tratamentos								
	MB			MA			MN		
	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)
Cu^{2+}	17,5	27,0	10,68	25,3	70*	13,83	48,3	89*	17,08
Ni^{2+}	6,3	10,0	3,69	8,6	14,6	5,43	16,2	23,5	6,26
Zn^{2+}	6,2	7,9	1,93	9,0	13,9	4,53	16,1	25,8	3,12

* valores estimados

O pH, entre vários fatores, pode ser considerado como o parâmetro mais importante a influenciar o processo de biossorção. Em meio ácido, ocorre repulsão eletrostática entre os íons metálicos e a superfície da biomassa, e o efeito competição é bem acentuado. Já em meio alcalino, as hidroxilas aumentam o número de os sítios de adsorção na superfície da fibra em função dos grupos $R-COO^-$, $R-CH_2O^-$ e RO^- do material adsorvente, ocorrendo provável interação com o metal [Muhamad *et al* (2010)]

O pH das soluções efluentes dos experimentos realizados a fim de estimar a influência do tratamento no material adsorvente fora da coluna foram monitorados (figura 5). Observa-se que o pH sofre pequenos decréscimos nos três estudos. O material submetido ao tratamento MN apresentou melhores resultados, devido não só a adsorção, mas também, provavelmente, à mecanismos de precipitação e complexação [Naja e Volesky (2006)]. Quando o material é lavado fora da coluna e seco, pouca influência é exercida no pH da solução efluente a coluna. Podemos observar também que o material sob tratamento MN, apresentou um pH efluente mais elevado, porém em torno do valor de neutralidade 7,0.

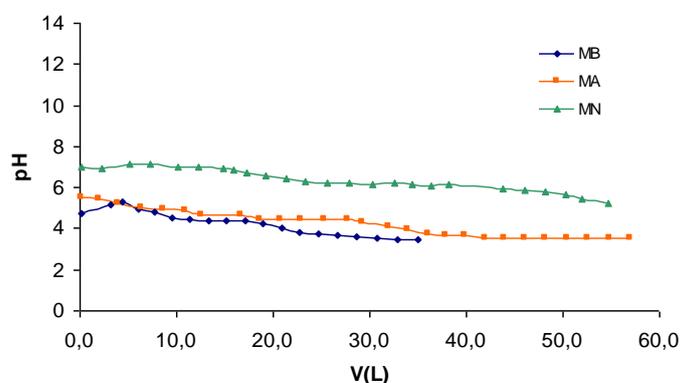


Figura 5 - Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde submetido aos tratamento MB, MA e MN.

Estudo da influencia do tratamento II no material adsorvente

Na figura 6 é possível observar as curvas de ruptura dos três tratamentos realizados na coluna no material adsorvente. É possível notar que quando o material é lavado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, o volume de ruptura dos três metais dobra de valor em relação ao material lavado apenas com água. Isso também pode ser averiguado na tabela 8, onde estão expostos os volumes de ruptura e de exaustão e as capacidades de adsorção do material. Os melhores resultados de capacidade de adsorção foram aqueles obtidos do material tratado com NaOH na própria coluna. Quando o material foi submetido ao tratamento LCNH, os volumes de ruptura e exaustão dos três metais, assim como os valores de Q, sofreram considerável redução devido à protonação na superfície do material e a provável presença de íons hidrônio (H₃O⁺), mesmo tendo sido previamente tratada com solução básica [Jordão *et al* (2000)].

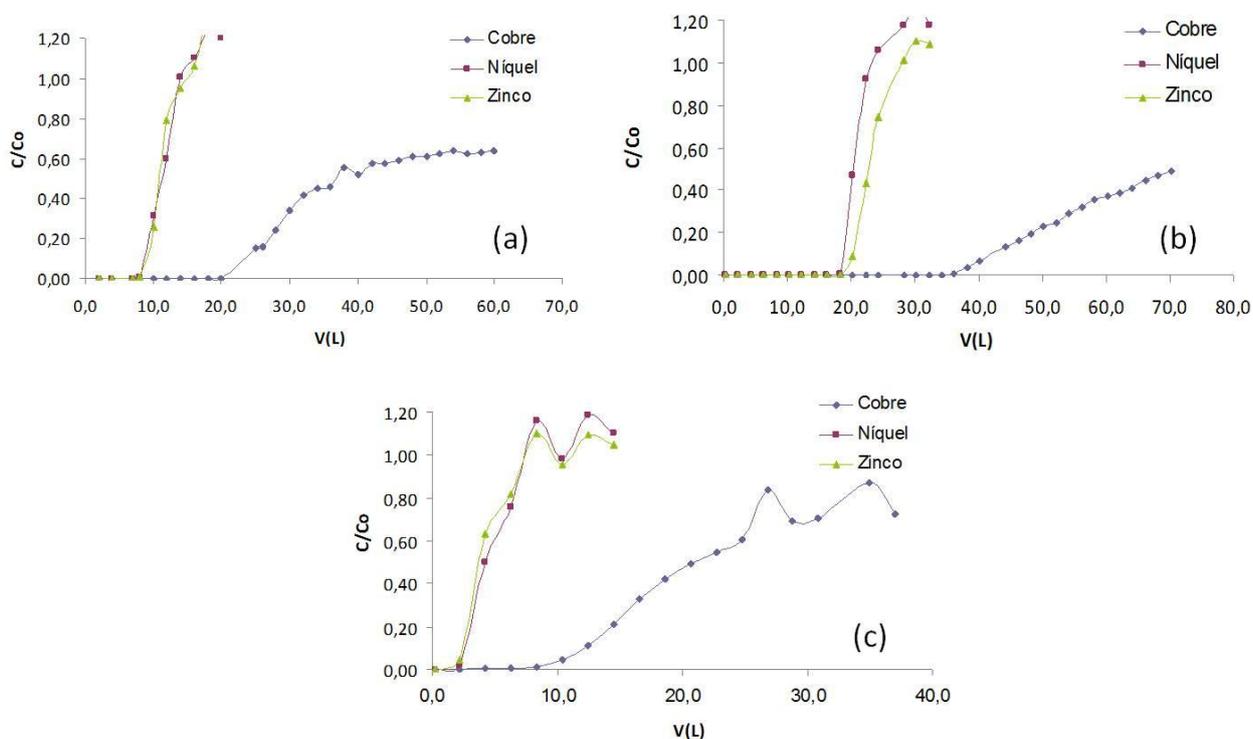


Figura 6 - Curvas de ruptura dos íons metálicos para estudo do tratamento II: (a) LCA, (b) LCN e (c) LCNH.

Tabela 8 - Volumes de ruptura (V_b), volumes de exaustão (V_x) e capacidades de adsorção (quando $C/C_0 = 0,5$) obtidas para influência do tratamento II no pó da casca de coco verde.

Íon Metálico	Tratamentos								
	LCA			LCN			LCNH		
	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)	V_b (L)	V_x (L)	Q (mg.g ⁻¹)
Cu^{2+}	22,0	81*	17,58	40,0	100*	32,32	10,4	35,0	9,92
Ni^{2+}	8,5	14	6,94	18,2	22,2	10,86	2,2	6,3	2,84
Zn^{2+}	8,0	14	4,66	20,2	26,2	7,97	2,2	6,3	1,71

*valores estimados

A Figura 7 (a) mostra o pH das soluções efluentes resultante dos tratamentos do material adsorvente na coluna. Podemos ver pela figura que no tratamento LCA, o pH da solução efluente praticamente não se altera, permanecendo em torno da neutralidade. Já nos tratamentos LCN e LCNH, na região 1, pode-se ver que o pH encontra-se na região ácida, mesmo que a solução afluenta a coluna tenha caráter básico. Esse fenômeno indica que o hidróxido de sódio afluenta a coluna está interagindo com o material adsorvente, modificando sua estrutura e morfologia [Gurgel (2007), 2009, Brígida e Rosa (2003)]. Após 6 – 7 L de solução básica, o pH começa a subir indicando que solução excedente está sendo percolada na coluna, e chegando a região 2. Para os experimentos LCN e LCNH, aproximadamente 10 L de solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foram percolados. No experimento LCN, após a percolação da solução de hidróxido, 20 L de água da torneira foram percolados na coluna a fim de remover o NaOH excedente. Pode-se observar que o pH sofre pequeno decréscimo, ficando em torno de 13. Com a finalidade de tentar neutralizar esse NaOH excedente, após os 10 L de NaOH, foram percolados 7 L de solução HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ no experimento LCNH. Podemos ver que após o ponto de viragem, ou seja, total neutralização do NaOH, o pH cai bruscamente, como numa titulação, ocorrendo então a protonação do meio adsorvente.

Após os tratamentos LCA, LCN e LCNH serem realizados no material adsorvente, na coluna, a solução contendo os íons metálicos foi percolada e também foram medidos os pHs residuais. Os resultados são mostrados na figura 7 (b). É observado que, devido o caráter levemente ácido (em torno de 4,5 – 6) da solução metálica multielementar, o pH das soluções efluentes às colunas de LCA e LCN sofrem decréscimo a medida que a solução é percolada pela coluna.

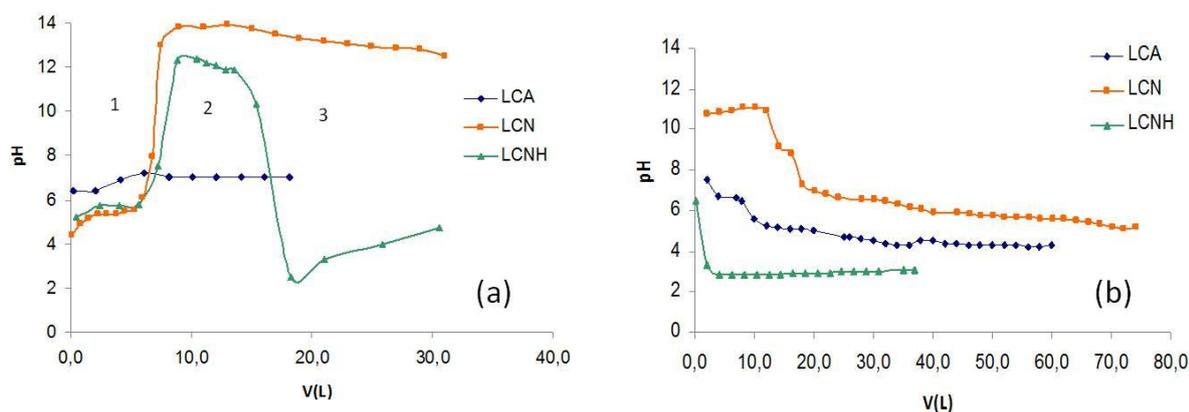


Figura 7 - Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde durante os tratamentos LCA, LCN, LCNH (a) e Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde após os tratamentos (b).

Pode-se observar pela figura 8 que uma DQO máxima de aproximadamente 4900 mg.L^{-1} foi alcançada quando o material adsorvente foi tratado com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As fibras naturais, como o pó da casca de coco verde, contém altos teores de lignina e celulose. Quando o material celulósico é submetido a tratamento com substâncias básicas, os compostos fenólicos solúveis presentes na fibra são removidos, e ocorre a desestruturação dos complexos lignocelulósicos, solubilizando a hemicelulose e expandindo a fração fibrosa, além de extrair os materiais orgânicos como os taninos [Asadi *et al* (2007), Brígida e Rosa (2003)]. Assim, essa DQO elevada é resultado da ação do hidróxido na fibra pela remoção de grande quantidade de matéria orgânica, resultando numa elevada DQO. Após percolação das soluções de tratamento, a DQO obtida no último ponto foi de $60,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para LCA, $171,9 \text{ mg.L}^{-1}$ para LCN e $59,56 \text{ mg.L}^{-1}$ para LCNH.

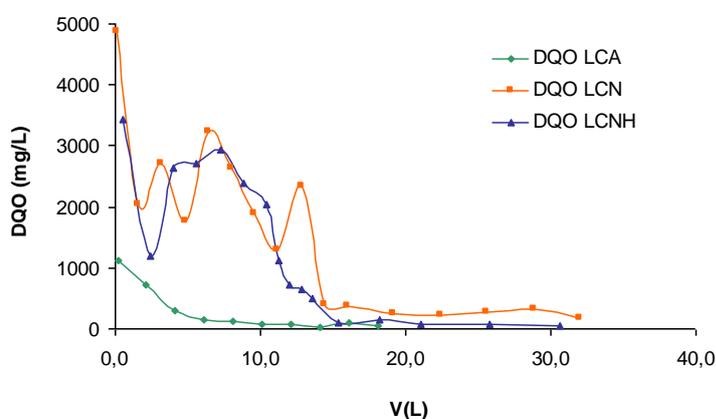


Figura 8 - Curvas de DQO das alíquotas coletadas durante os tratamentos LCA, LCN e LCNH na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde.

Curvas de ruptura em sistema monoelementar

As curvas de ruptura dos três metais estudados em sistema monoelementar foram realizadas após otimizações de vazão, altura de leito e tratamento do material adsorvente e podem ser vistas na figura 9. Na mesma pode-se ver que os volumes de ruptura das soluções monoelementares são maiores que os volumes das soluções multielementares, nas mesmas condições. Na tabela 9 podem ser vistas as capacidades de adsorção do material submetido ao tratamento LCN multiemenetar e monoelementar. É possível notar que a capacidade de adsorção de cada metal aumentou quando se passou de um sistema multielementar para um monoelementar, especialmente para o zinco e o níquel. Isso se deve ao efeito competição existente entre os metais pelos sítios ativos do material adsorvente. Pelos resultados, pode-se perceber que os sítios têm preferência pelos íons cobre em relação aos outros íons estudados, pois o aumento na capacidade de adsorção do cobre da curva multielementar para a monoelementar foi menor que para os outros dois íons metálicos, níquel e zinco.

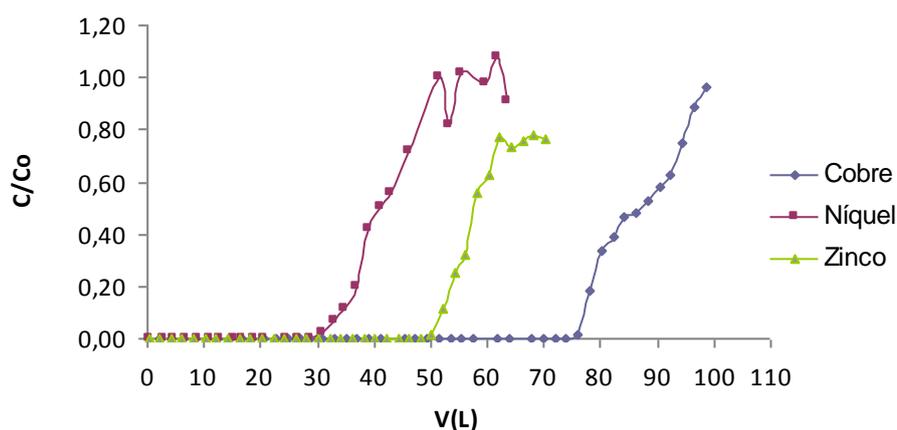


Figura 9 - Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCN). Condições: vazão = 200 mL.min⁻¹ solução monoelementar.

Tabela 9 - Comparação entre as capacidades de adsorção do pó da casca de coco verde submetido ao tratamento LCN em sistema multielementar e monoelementar, quando $C/C_0 = 0,5$.

Íon Metálico	Q (mg.g ⁻¹)	
	LCN multielementar	LCN Monoelementar
Cu ²⁺	32,32	39,37
Ni ²⁺	10,86	21,9
Zn ²⁺	7,97	20,6

Dessorção dos íons metálicos

No ensaio de dessorção dos íons metálicos, 20 L de HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foram utilizados para eluir esses metais, após o tratamento LCN e saturação da coluna. A figura 10 (a) mostra as curvas obtidas da dessorção dos íons metálicos cobre, níquel e zinco da casca de coco verde tratada. Após 20 L de solução ácida percolada pela coluna a concentração residual dos metais encontrada foi de 11 mg.L^{-1} para o cobre, 4 mg.L^{-1} para o níquel e 4 mg.L^{-1} para o zinco. Na Figura 10 (b) são apresentados os valores percentuais de dessorção dos íons metálicos, onde podemos observar que quase todo o cobre foi dessorvido (98,54%), enquanto que apenas 50 % do níquel e zinco foram dessorvidos. Observando-se, porém, a figura 6 (b), nota-se que após a saturação dos íons níquel e zinco, a curva de ruptura passa de $C/C_0 = 1$, indicando que ocorreu dessorção desses dois metais, devido efeito competição com o íon cobre, cujos sítios ativos têm preferência. Sousa (2010), estudando a remoção de metais utilizando o pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ verificou que o material adsorvente pode ser utilizado em apenas um ciclo de adsorção, pois a partir do segundo ciclo houve perda de eficiência na remoção dos metais.

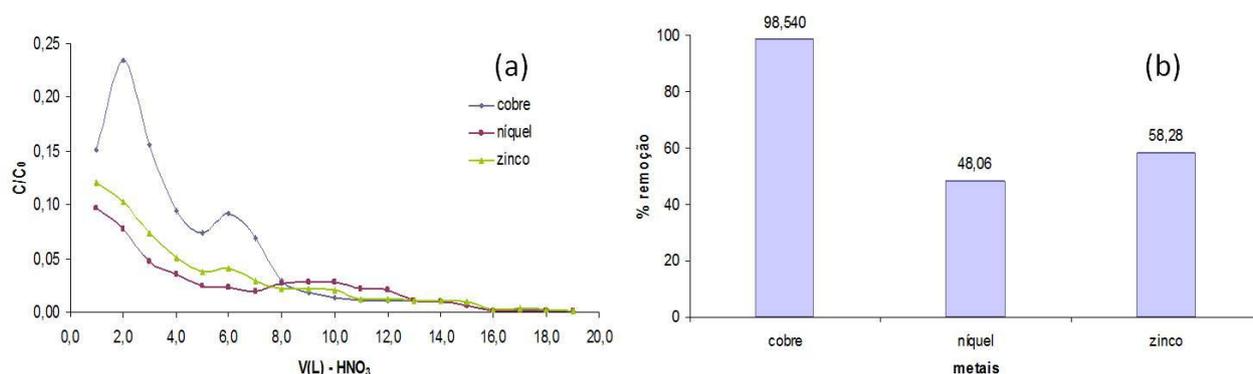


Figura 10 - Curva de dessorção dos íons metálicos no bagaço de coco submetido ao tratamento LCN (a) e Percentual de remoção dos íons metálicos dessorvidos (b).

CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que a utilização do pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em coluna é viável na remoção dos metais cobre, níquel e zinco em soluções aquosas. Também é possível utilizar o pó da casca de coco verde sem tratamento para a remoção de metais, com a potencialidade de co-processamento desse material em outros setores industriais.

Os dados experimentais de vazão obtidos se adequaram bem ao modelo de Thomas na forma linearizada. O estudo de altura de leito mostrou que quanto maior a altura do leito, maior é a

capacidade de adsorção do material e uma menor quantidade de material adsorvente é requerida por litro de solução a ser tratada.

Dentre os tratamentos realizados tanto fora quanto na própria coluna, o que obteve melhor resultado foi o realizado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ na coluna, implicando num aumento de pH e DQO na solução efluente.

A capacidade de adsorção aumentou quando se passou de um sistema multielementar para um sistema monoelementar.

Para a dessorção dos íons metálicos o eluente HNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ mostrou-se eficiente.

BIBLIOGRAFIA

ASADI, F.; SHARIATMADARI, H.; MIRGHAFARI, N. (2007). “*Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater*”. Journal of Hazardous Materials, 154, pp. 451 – 458.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. (1998). “*A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals*”. Water Research, 33, pp. 2469-2479.

BAIRD, C. (2002). *Química Ambiental*. Editora Bookman, Porto Alegre - RS, 622 p.

BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. F. (2003). “*Determinação do Teor de Taninos na Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)*”. Proc. Interamer. Soc. Trop. Hort. 47, pp. 25-27.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. (2002). “*Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola*”. Horticultura Brasileira, 20, 4, pp. 533-535.

COONEY, D.O. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 208p.

DIAS, J. M. A. (2004). *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*. Universidade do Algarve, Faro. In: http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/eb_Sediment.html. Acessado em 6 de novembro de 2009.

GURGEL, L. V. A. (2007). “*Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 203p.

JORDÃO, C. P., ALVES, N. M., PEREIRA, J. L., BELLATO C. R., ALVAREZ V. H. V. (2000). “*Adosrção de íons Cu²⁺ em latossolo vermelho-amarelo húmico*”. Química Nova, 23, 1, pp. 5-11.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. (2010). “*Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺*”. Chemical Engineering Journal, 158, pp. 369 – 377.

NAJA, G.; VOLESKY, B. (2006). “*Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column*”. Environmental Science & Technology, 40, pp. 3996-4003.

PEREIRA, F. V. (2008). *“Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente”*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 131p.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. (2006). *“Biosorption of cadmium by green coconut shell powder”*. Minerals Engineering, 19, pp. 380 – 387.

ROSA, M. F.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A. A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R. V. (2001). *“Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical”*, Comunicado Técnico, 61, 4 p.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. (2007). *“Uso da casaca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos”*. Química Nova, 30, pp. 1153 – 1157.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ROSA, F. M.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. (2010). *“Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology”*. Journal of Environmental Management 91 pp. 1634-1640.

SRIVASTAVA, V. C.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D.; SWAMY, M. M. (2008). *“Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed”*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, pp. 1603-1613.