

USO DAS FIBRAS DE COCO NA BIOSSORÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS

Raquel Almeida Monteiro*, Milena Rodrigues Boniolo, Mitiko Yamaura

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Av. Lineu Prestes 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP

Brasil www.ipen.br

*Autor para a correspondência: +55 11 31339340. quequelll@hotmail.com

Palavras chaves: tratamento de efluentes, chumbo, biossorção

Título abreviado: Biossorção de chumbo

Abstract: This paper presents the adsorption efficiency of coir pith for the removal of Pb ions from the aqueous medium. The study was conducted by batch method. The influence of pH from 2 to 6.5, the agitation time and the biosorbent dose were investigated. The adsorption isotherm was analyzed according to the Langmuir and Freundlich models. The equilibrium isotherm showed higher correlation to the Langmuir model. The Gibbs free energy value was calculated from the Langmuir constant and it was found a process of spontaneous adsorption. The results were promising showing that the use of coir pith as adsorbent of Pb ions can be an economic alternative in relation to conventional wastewater treatment.

Resumo: Neste trabalho apresenta-se a eficiência de adsorção da palha de coco na remoção de íons de Pb do meio aquoso. O estudo foi realizado por ensaio em batelada. Estudaram-se a influência do pH 2 a 6,5, o tempo de agitação e a dose do biossorvente. Obteve-se a isoterma de adsorção que foi analisada segundo o modelo de Langmuir e Freundlich. A isoterma de equilíbrio apresentou maior correspondência com o modelo de Langmuir. A energia livre de Gibbs foi calculada a partir da constante de Langmuir e indicou um processo de adsorção espontânea. Os resultados foram promissores mostrando que a utilização de fibras de coco como adsorvente de íons de Pb pode ser uma alternativa econômica em relação ao tratamento de águas residuárias convencional.

1. INTRODUÇÃO

A presença de resíduos sólidos de origem industrial é indesejável junto a população urbana, rural e aos trabalhadores em seus ambientes de trabalho, vez que tais resíduos apresentam em sua composição uma série de agentes e compostos químicos de importância toxicológica. O contato entre a população e o resíduo leva à contaminação

da pessoa e conseqüente intoxicação, que tanto pode ser aguda como crônica (Guimarães, 2004). O contato pode se dar pelo manuseio do resíduo, durante o seu tratamento ou pela disposição final inadequada, por contaminação do solo (Pinto, 2005).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece para o chumbo concentrações máximas de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ em efluentes de qualquer fonte poluidora. Sob condições naturais a absorção do chumbo por outros materiais é muito lenta, e pode se constituir em fonte de exposição por longos períodos.

O chumbo encontra-se na natureza acumulado em minas como resultado dos processos de diferenciação que ocorreram durante a evolução do planeta. Sua disseminação no ambiente é resultado da atividade humana. O consumo do metal deve continuar aumentando uma vez que o chumbo utilizado em diversas aplicações como baterias, ainda não pôde ser substituído economicamente por qualquer outro metal (Kreush, 2005).

Um dos bens com maior índice de reciclagem no mundo é a bateria de chumbo, superando em muito o papel e o vidro, atingindo em alguns países números próximos a 100%. Neste contexto, a sucata de baterias é um material estratégico para a indústria de baterias no Brasil porque praticamente não existe reservas minerais deste elemento em território nacional. Assim, a maior parte do chumbo existente no país procede de importações. A Convenção de Genebra proíbe a exportação e importação de lixos perigosos, incluindo-se sucatas de baterias. Apesar do grande número de instalações de reciclagem, por força desta Convenção, estas são impedidas de reciclar sucata internacional. Para um país como o Brasil isso significa que para aumentar a produção, é obrigado importar chumbo refinado pois somente é permitido reciclar as baterias do próprio país. Com isto, o custo da matéria prima se torna mais elevado e a competitividade é diminuída.

Entre as tecnologias existentes, o processo de adsorção envolvendo a biomassa residual para tratar efluentes tem despertado grande interesse nos últimos anos. Trata-se de um material natural praticamente sem custo, o qual o metal adsorvido pode ser recuperado pelo processo de dessorção e assim reutilizado como matéria-prima representando uma grande economia em relação ao método convencional de obtenção do chumbo.

A biossorção é o processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada em biomassa natural: produzida na natureza, sem intervenção humana; biomassa produzida: cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável; biomassa residual: gerada como sub-produto de atividades antropogênicas, como processos de agroindústrias, por exemplo. Os materiais que promovem a biossorção são chamados de biossorventes, dentre eles a casca do coco verde representa uma alternativa aos tratamentos de efluentes convencionais (Nogueira & Nascimento, 2007).

Nos últimos anos a produção de coco tem incrementado em 68% só no estado de São Paulo, pela comercialização de água de coco, que representa 1,4% do consumo de bebidas no Brasil. Este fato traz um sério problema ambiental pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa lixo (Pino, 2005).

Seu consumo somente como objetos artesanais é mínimo, de forma que, grandes quantidades desse material fibroso acumulados provocam um impacto ambiental. Este problema se agrava principalmente nos centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação.

Com a crescente conscientização por parte da sociedade de que os processos industriais necessitam ser ecologicamente corretos, as indústrias para sua própria sobrevivência, têm procurado soluções as mais diversas para seus problemas específicos. Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é importante sob o ponto de vista ambiental.

1.1 Processo de adsorção

A adsorção é o processo pelo qual uma substância, presente no gás ou líquido, adere à superfície de um sólido. Tal aderência deve-se à presença de cargas elétricas superficiais no sólido, o adsorvente, e na espécie química a ser adsorvida, o adsorbato. Na adsorção verifica-se a formação de uma camada de adsorbado adsorvido sobre a superfície de um sólido (Castellan, 1986).

A adsorção pode ser representada quantitativamente por meio de isotermas. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade adsorvida na fase sólida do adsorvente, em uma determinada temperatura.

Há dois tipos principais de adsorção em sólidos: a adsorção física e a adsorção química (Atkins, 2004). Na adsorção química, o composto adsorvido reage com a superfície do adsorvente por meio das valências livres do composto havendo a formação de ligações químicas. Por sua vez, na adsorção física não há a formação de ligações químicas. O composto é adsorvido por forças de Van der Waals.

1.2 Objetivo

Avaliar o desempenho da casca de coco verde na adsorção de íons de chumbo a fim de propô-la como biossorvente no tratamento de águas residuárias industriais agregando valores econômico, social e ambiental a um resíduo agrícola.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação do bioissorvente

Utilizou-se uma espessa camada fibrosa (mesocarpo) do coco verde, a qual foi parcialmente picada no liquidificador, com uma porção de água. Os fiapos obtidos foram lavados 3 vezes com água. Deixou-se secar à temperatura ambiente. Obtiveram-se as fibras de 2 a 3 mm de palha de coco que foram moídas em um triturador e peneiradas obtendo-se um pó de palha de coco de 80 mesh.

2.2 Caracterização

As fibras de coco foram caracterizadas com relação à morfologia e à estrutura química por espectroscopia na região de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS (Energy Dispersive System), respectivamente.

2.3 Experimentos de bioissorção

2.3.1 Ensaio em batelada

Uma alíquota de 3 mL de cada solução nítrica de chumbo (íons Pb^{2+}) foi colocada em contato com miligramas de palha de coco, em frasco de 10 mL. Os frascos foram agitados em 300 rpm durante durante um intervalo de tempo (min), centrifugados durante 20 min e a solução final foi separada por filtração. Realizaram-se análises por espectrometria de emissão com fonte de plasma para a determinação da concentração de íons de Pb. Por diferença de concentração da solução inicial e final, determinou-se a quantidade de Pb adsorvido pela palha de coco. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata e à temperatura ambiente ($25 \pm 3^{\circ}C$).

2.3.2 Estudos das variáveis de adsorção

Estudaram-se as variáveis segundo o procedimento descrito no item 2.3.1: influência do pH, variação da dose e tempo de equilíbrio.

A potencialidade de adsorção foi avaliada pela porcentagem de remoção (% remoção) de íons de Pb calculada pela Equação 1:

$$\% \text{ remoção} = (C_o - C_f) \times C_o / 100 \quad (\text{EQ.1})$$

Sendo:

C_o = Concentração inicial de íons Pb^{2+} (mg.L^{-1}) na solução, antes do contato.

C_f = Concentração final de íons Pb^{2+} (mg.L^{-1}) na solução, após o contato.

2.3.3 Modelos de Isotermas de Adsorção e Energia Livre de Gibbs

As isotermas podem ser descritas por equações matemáticas chamadas de modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção. Os modelos relacionam diretamente a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade adsorvida, no equilíbrio, e descrevem teoricamente a homogeneidade ou a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os modelos de adsorção mais estudados são Langmuir e Freundlich (Faust & Aly, 1987). O modelo de Langmuir é representado pela equação linearizada Equação 2:

$$C_{eq} / Q_{eq} = C_{eq} / Q + 1/Q K_L \quad (\text{EQ. 2})$$

Sendo:

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg.g^{-1}), em equilíbrio

C_{eq} = concentração de adsorbato (mg.L^{-1}) na solução, em equilíbrio

Q = capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

K_L = constante de Langmuir (L.mg^{-1}) relacionada à energia livre de adsorção

(ΔG_{ads})

O modelo de Freundlich é representado pela equação linearizada Equação 3:

$$\log Q_{eq} = 1/n \cdot \log C_{eq} + \log K_F \quad (\text{EQ. 3})$$

Sendo:

K_F = constante de Freundlich $[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{1/n}]$, indica a capacidade de adsorção.

$1/n$ = intensidade de adsorção. Se $1/n$ é menor que 1, a adsorção é favorável

A energia livre de Gibbs (ΔG) é a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes. Em estudos de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs é um critério importante na determinação da espontaneidade da reação. As reações são espontâneas quando seu valor de ΔG é negativo (Equação 4).

$$\Delta G = - RT \ln K_L \quad (\text{EQ.4})$$

Sendo:

R = constante universal dos gases perfeitos $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

K_L = constante de equilíbrio ou constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Liu, 2006)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

A utilização do coco verde como material adsorvente apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina e celulose. O espectro na região de infravermelho obtido para a fibra de coco mostra bandas de absorção em 3434 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} que correspondem ao grupo hidroxil (OH) tanto da água como dos álcoois da estrutura química das fibras de coco, 2919 cm^{-1} que corresponde ao CH de alcanos, 1741 cm^{-1} que corresponde ao grupo carbonil C=O e

1041 cm^{-1} que é característica dos álcoois (OH). A Figura 1 exibe as imagens de micrografia eletrônica de varredura obtida das fibras do coco. Observa-se a natureza fibrosa do material que favorece a adsorção de Pb.

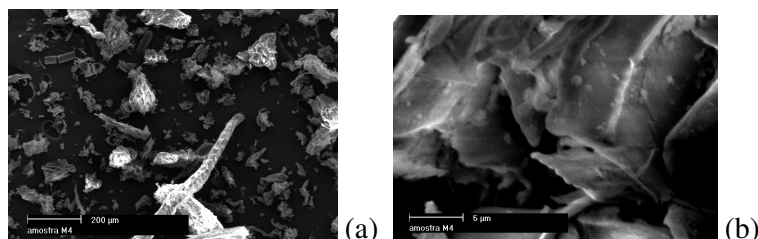


Figura 1: Micrografia das fibras de coco (a) ampliação 100 vezes e (d) ampliação 4000 vezes

O coco é uma matéria orgânica constituída principalmente por carbono, oxigênio e hidrogênio, porém, outros elementos estão presentes na sua composição como o Al e Cl como foi observado na análise por EDS (espectro não mostrado). Na análise foram observados os picos de raios-X representativos dos elementos Al e Cl, espécies naturais presentes e de C e O da estrutura de hidrocarbonetos da casca de coco.

3.2 Estudos de biossorção

3.2.1 Influência do pH na adsorção de íons Pb^{2+}

Neste estudo, manteve-se constante a concentração das soluções de chumbo em 100 mg.L^{-1} , usou-se tempo de agitação de 60 min e variou-se o pH. O resultado de porcentagem de remoção está ilustrado na Figura 2 onde observa-se que a adsorção de íons Pb^{2+} pela palha de coco variou com o pH do meio.

A adsorção foi favorecida à medida que aumentou-se o pH. Esse comportamento sugere a adsorção dos íons Pb^{2+} pelos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) presentes na estrutura química da palha de coco. Em meio ácido, de pH

baixo, os íons H^+ competem com os íons Pb^{2+} pelos grupos hidroxila e carbonila, de forma que a adsorção é menor. Quanto maior o valor de pH menor a quantidade de íon H^+ na solução portanto menor competição com os íons Pb^{2+} pelo OH e C=O aumentando a adsorção dos mesmos.

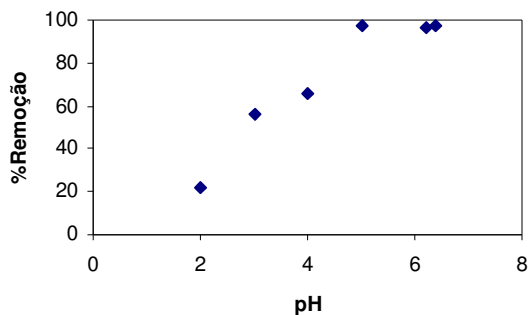


Figura 2: Porcentagem de remoção de íons Pb^{2+} pelas fibras de palha de coco, em soluções de pH diferentes.

3.2.2 Estudo da variação da dose

Neste estudo a dose ($g.L^{-1}$) foi definida como a quantidade de palha de coco (g) em contato com 0,003 L de solução de Pb $100 mg.L^{-1}$ de pH 5 e tempo de agitação de 60 min. O comportamento de adsorção observado foi representado na Figura 3.

Os resultados mostraram que quanto maior a dose de palha de coco, maior a porcentagem de remoção dos íons Pb^{2+} até atingir um equilíbrio. Com base nesse comportamento, para os estudos posteriores fixou-se a dose de palha de coco a ser utilizada em $16,7 g.L^{-1}$, ou seja 0,050g de palha de coco em 0,003 L de solução. O valor proporciona uma boa capacidade de adsorção, com uma remoção de aproximadamente 90% para solução de pH 5.

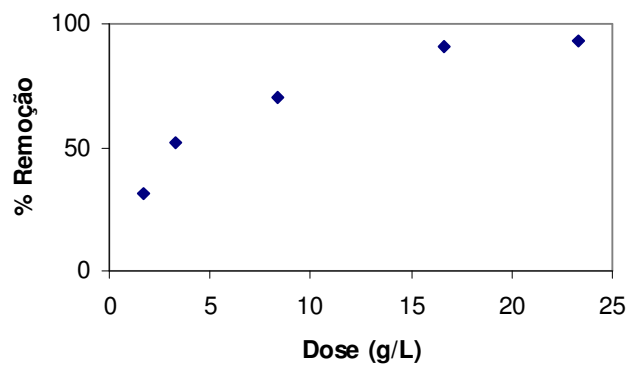


Figura 3: Porcentagem de remoção de íons Pb^{2+} , variando-se a dose de palha de coco.

3.2.3 Tempo de equilíbrio

Este estudo envolve a relação de dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação para a determinação do tempo de equilíbrio. A concentração do adsorbato que permanece na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais remoção de adsorbato da solução. A partir deste ponto a quantidade que está sendo adsorvida pelo biossorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo. O tempo para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio.

Neste estudo variou-se o tempo de agitação entre 20 e 120 minutos. Os experimentos foram realizados em soluções de Pb 100 mg.L^{-1} de pH 5. Os resultados são apresentados na Figura 4.

O estudo mostrou que a cinética de adsorção é rápida. A partir de 40 minutos a % remoção tornou-se constante, atingindo o equilíbrio.

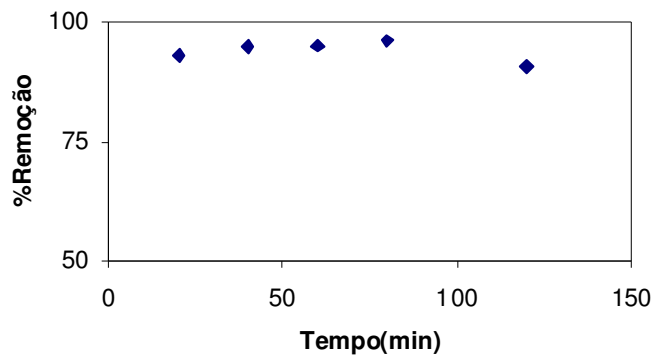


Figura 4: Porcentagem de remoção de íons Pb^{2+} , variando-se o tempo de agitação da solução.

3.3 Modelos de Isotermas de Adsorção

Obteve-se a isoterma de equilíbrio de adsorção no intervalo de concentração de 100 a 500 mg L⁻¹, pH 5 e tempo de agitação de 60 min. A isoterma de equilíbrio foi ajustada segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich. A validação dos modelos de isotermas foi verificada pelo gráfico linear de C_{eq}/Q_{eq} versus C_{eq} para o modelo de isoterma linearizado de Langmuir e $\log Q_{eq}$ versus $\log C_{eq}$ para o modelo de isoterma linearizado de Freundlich. Os valores da capacidade (Q), da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção ($1/n$) e da constante de Freundlich (K_F), foram determinados a partir dos gráficos linearizados obtidos (não mostrados) e estão apresentados na Tabela 1. Pelo método de Freundlich observou-se que o processo de adsorção de chumbo pela palha de coco é uma reação favorável, visto que, o valor de $1/n$ é menor que 1.

Verificou-se que o modelo de Langmuir ajustou-se melhor ao fenômeno de adsorção de chumbo pela palha de coco quando comparado ao modelo proposto por Freundlich. O modelo de Langmuir apresentou maior valor de coeficiente de correlação linear (r^2). Isso indica que há formação de uma monocamada de íons de Pb sobre a superfície sólida do biossorbente quando todos os sítios são ocupados e que a

energia de adsorção é igual em todos os sítios. A capacidade máxima de adsorção foi de 10 mg de chumbo por grama de palha de coco.

Tabela 1: Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de chumbo na palha de coco, em pH 5.

Modelo	Q (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	K _F [(mg.g ⁻¹)(mg.L ⁻¹) ^{1/n}]	1/n	r ²
Langmuir	10,1	0,0861	---	----	0,989
Freundlich	---	----	3,337	0,2071	0,948

3.4 Energia Livre de Gibbs

Com o valor de K_L foi possível efetuar o cálculo da energia livre de Gibbs de acordo com a equação 4. O valor obtido foi -24 kJ.mol⁻¹, indicando portanto, que o processo é espontâneo, a temperatura de 25°C ± 3°C.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram a possibilidade de utilização da casca do coco verde como material biossorvente no tratamento de águas residuárias contendo chumbo. A eficiência do processo de remoção foi maior que 90% entre pH 5 e 6,5.

O espectro na região do infravermelho mostrou a presença de grupos hidroxila e carbonila, os prováveis sítios ativos responsáveis pela adsorção de chumbo.

No estudo de dose, constatou-se que a remoção de chumbo aumenta com o aumento da dose, atingindo valores de remoção em torno de 90%, em pH 5, nas condições estudadas.

No intervalo de concentração estudado, 100 - 500 mg L⁻¹, a adsorção de Pb²⁺ na palha de coco correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Langmuir. A

capacidade máxima de adsorção encontrada foi 10 mg de Pb^{2+} por grama de palha de coco.

A energia livre de Gibbs descreveu o processo de adsorção espontânea para remoção de íons Pb^{2+} pela palha de coco.

A casca de coco é uma boa opção para o tratamento de águas residuárias contendo chumbo, já que esta biomassa é um resíduo produzido em grandes quantidades, cerca de 400 mil toneladas anuais, que requer o desenvolvimento de novas formas de aproveitamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Atkins PW. 2004. *Físico-Química* v3. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 300p.

Castellan G. 1986. *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro:LTC, 527p. Cap. 18: Fenômenos de superfície.

Faust SD, Aly OM, *Adsorption processes for water treatment*, Butterworth Publishers, EUA, 1987.

Guimarães JRPF. *Resíduos industriais na Baixada Santista: Classificação e Riscos*. ACPO, Santos - SP, 2004

Kreush MA. 2005. Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada. Dissertação de mestrado -Universidade Federal do Paraná –Curitiba.

Liu Y. 2006. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids Surfaces A*. v. 274, p. 34-36, 2006.

Nogueira M, Nascimento R. 2007. Adsorção de fenol e nitrofenóis em solução aquosa usando bagaço da casca de coco como adsorvente. Anais do Congresso: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa, PB.

Pino HAG. 2005. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro, 2005. Dissertação de mestrado-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Pinto LMO. 2005. Implicações da contaminação por metais pesados no meio ambiente da Baía de Sepetiba e entorno: O caso da Cia Mercantil Ingá. Dissertação de mestrado – Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ.