

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL  
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL - SANEAMENTO AMBIENTAL**

**GISELLE SANTIAGO CABRAL RAULINO**

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

**FORTALEZA**

**2011**

**GISELLE SANTIAGO CABRAL RAULINO**

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

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.  
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

**FORTALEZA  
2011**

**GISELLE SANTIAGO CABRAL RAULINO**

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

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

Aprovada em: 12/01/2011

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Douglas Wagner Franco  
Universidade de São Paulo

*Ao Yan, com amor!*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me concedeu graça e capacidade para a realização deste trabalho.

À minha família, por tudo na vida: Nils (pai), Marcia (mãe), Daniel (marido), Yan (filho), Grasi (irmã), Saulo (irmão), Camila (cunhada) e Isaac (sobrinho) – Amo vocês!

À Lu, Zazá, minha mãe Marcia e Sara (sogra) pelo cuidado, amor, carinho, atenção e tempo dedicados ao Yan – nunca poderei retribuir.

Ao prof. Ronaldo, pelo voto de confiança, orientação e conhecimentos transmitidos.

Aos amigos do LAT, pelas conversas, momentos de descontração, ajuda nos experimentos e conhecimentos adquiridos: Carlinha, Paulinha, July July, Ari, Jefferson, André, Wagner, Regina, Diego, Sarah, Nívea, Nataniela, Kátia, André Henrique, Allen, Clérton, Isabelle, Cláudio, Vicente, Nonato.

Ao prof. André Bezerra, pela gentileza pelo emprestado de uma bomba para realização dos experimentos.

Ao Marcão pela ajuda com as modificações no sistema de colunas.

Aos colegas da turma de mestrado em saneamento ambiental de 2008.1.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA)

A CAPES pela bolsa concedida durante o mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

*“Não existe verdadeira inteligência sem bondade.”*

*Ludwig van Beethoven*

## RESUMO

Os resíduos agroindustriais têm sido testados em pesquisas como adsorventes de metais tóxicos, em efluentes aquosos, devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e eficiência para essa finalidade. Nesse trabalho, utilizou-se o resíduo da indústria do coco, o pó da casca de coco verde, proveniente da EMBRAPA, como material adsorvedor dos íons metálicos cobre, níquel e zinco de soluções aquosas, em escala piloto. Primeiramente, foi feita a determinação granulométrica do material, sendo que cerca de 85% se encontrou na faixa de 10 a 60 mesh. Em seguida, foi verificada a influência do tratamento físico-químico na adsorção dos metais. Os dois tratamentos escolhidos foram com água e NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, devido a alta capacidade de adsorção dos metais em estudo. Prosseguiu-se para os testes de coluna. Na otimização dos parâmetros operacionais, a vazão de 200 mL.min<sup>-1</sup> e altura de leito 100 cm, foram escolhidas devido a praticidade, menor tempo de execução e facilidade de operação, além das elevadas capacidades de adsorção. O tempo de detenção hidráulica (TDH) resultante desses parâmetros foi de 15min. Após as otimizações dos parâmetros operacionais, foi investigada a influência do tratamento fora da coluna e na própria coluna. Foi observado que, de modo geral, a capacidade de adsorção do pó da casca de coco verde aumenta quando o material é submetido ao tratamento com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> na própria coluna em relação aos tratamentos com água fora e na coluna, e com NaOH fora da coluna. As capacidades de adsorção do sistema multielementar para o tratamento com NaOH na coluna foram de: 32,2 mg.g<sup>-1</sup> para o cobre, 10,8 mg.g<sup>-1</sup> para o níquel e 7,9 mg.g<sup>-1</sup> para o zinco. 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, resultando em: 39,3 mg.g<sup>-1</sup> para o cobre, 21,9 mg.g<sup>-1</sup> para o níquel e 20,6 mg.g<sup>-1</sup> para o zinco. A dessorção utilizando como eluente HNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> necessitou de aproximadamente 20 L para remover os metais adsorvidos no pó da casca de coco verde tratado.

Palavras-chave: adsorção, metais tóxicos, pó da casca de coco verde.

## ABSTRACT

The agro-industrial residues have been used in research as adsorbents of toxic metals from aqueous effluents due to its low cost, high availability and efficiency for this purpose. In this study, residues from coconut shell industry was used, the coconut husk, from EMBRAPA, as adsorbent material of copper, nickel and zinc from aqueous solutions on a pilot scale. First, was made the determination of particle size material, showing that about 85% was found in the range of 10 to 60mesh. Then, the effects of physical and chemical treatment on the metals adsorption. The two treatments selected was NaOH 0.1 mol.L<sup>-1</sup> and water, because there was an increase in the adsorption capacity. Then, was proceeded the column tests. In the optimization of operating parameters, the flow of 200mL.min<sup>-1</sup> and bed height 100 cm, were chosen because of convenience, shorter execution time and ease of operation, and high adsorption capacities. The resulting TDH of parameters was 15min. After the optimization of operating parameters, we investigated the influence of treatment outside and inside the column. It was observed that, in general, the adsorption capacity increased when the material is subjected to treatment with 0.1 M NaOH inside the column in relation to water treatments in and ouside the column and NaOH outside the column. The adsorption capacity of multielement system for the treatment with NaOH in the column were: 32.2 mg.g<sup>-1</sup> for copper, 10.86 mg.g<sup>-1</sup> for nickel and 7.97 mg.g<sup>-1</sup> for zinc. It was also seen that the solution resulting from this treatment requires correction of pH and COD treatment for disposal. The adsorption capacity increased for monoelementar system in comparison with a multielement system, resulting in: 39.37 mg.g<sup>-1</sup> for copper, 21.9 mg.g<sup>-1</sup> for nickel and 20.6 mg. g<sup>-1</sup> for zinc. The desorption using HNO<sub>3</sub> 0.5 mol.L<sup>-1</sup> as eluent needed about 20 L to remove the metals adsorbed on the shell powder coconut treated.

Keywords: Adsorption, toxic metals, green coconut shell powder.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivo Geral .....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>19</b>
3.1 Metais tóxicos .....	19
3.1.1 Cobre .....	22
3.1.2 Níquel.....	23
3.1.3 Zinco .....	23
3.2 Métodos convencionais de remoção de metais tóxicos.....	24
3.3 Biossorção .....	29
3.4 Biosorventes .....	30
3.5 Pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos .....	31
3.6 Cocos Nucifera .....	33
3.7 Adsorção.....	35
3.7.1 Isotermas e cinética de adsorção .....	37
3.8 Adsorção em coluna de leito fixo .....	42
3.8.1 Parâmetros para o design de colunas em leito fixo .....	45
3.8.1.1 Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e de empacotamento ( $\rho_E$ ).....	45
3.8.1.2 Tempo para o estabelecimento da ZAP ( $t_x$ ) .....	46
3.8.1.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_0$ ) .....	47
3.8.1.4 Razão de profundidade do leito do adsorvente .....	47
3.8.1.5 Tempo necessário para formação inicial da ZAP ( $t_f$ ) .....	47
3.8.1.6 Percentual de saturação da coluna.....	48
3.8.1.7 Capacidade de remoção da coluna .....	48
3.8.1.8 Tempo de contato do leito vazio .....	49
3.8.1.9 Modelo de Thomas – previsão da curva de ruptura.....	50
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
4.1 Obtenção do pó da casca de coco verde .....	51
4.2 Determinação granulométrica.....	51
4.3 Regentes .....	52
4.4 Preparo das soluções .....	52
4.5 Influência do tratamento físico-químico na adsorção de metais.....	53
4.6 Adsorção em coluna (leito fixo).....	54

4.6.1 Caracterização do leito do adsorvente .....	55
4.6.2 Estudo dos parâmetros operacionais (vazão e altura do leito).....	55
4.6.3 Estudo da influência do tratamento no material adsorvente fora da coluna ..	56
4.6.4 Estudo da influencia do tratamento no material adsorvente na coluna .....	57
4.6.5 Curvas de ruptura em sistema monoelementar .....	58
4.6.6 Dessorção dos íons metálicos .....	58
4.7 Determinação dos íons metálicos .....	58
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>60</b>
5.1 Determinação granulométrica.....	60
5.2 Influência do tratamento físico-químico na adsorção de metais.....	61
5.3 Caracterização do leito adsorvente .....	63
5.4 Estudo dos parâmetros operacionais (vazão e altura do leito).....	64
5.4.1 Vazão.....	64
5.4.2 Altura de Leito .....	72
5.5 Estudo da influência do tratamento no material adsorvente fora da coluna .....	82
5.5.1 pH .....	85
5.6 Estudo da influencia do tratamento no material adsorvente na coluna .....	86
5.6.1 pH .....	90
5.6.2 DQO .....	93
5.7 Curvas de ruptura em sistema monoelementar.....	94
5.8 Dessorção dos fons metálicos .....	96
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>100</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>101</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA – 1: Valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.....	22
TABELA – 2: Vantagens e desvantagens dos processos de remoção dos metais pesados.	28
TABELA – 3: Classificação de resíduos que podem ser utilizados como bioassorventes.....	30
TABELA – 4: Freqüência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó de casca de coco verde. ....	34
TABELA – 5: Diferenças entre adsorção química e física.....	37
TABELA – 6: Estudos de cinética e isotermas com adsorventes de baixo custo.....	41
TABELA – 7: Estudos utilizando adsorventes de baixo custo em coluna. ....	45
TABELA – 8: Valores das faixas granulométricas das peneiras em mesh e em milímetros.	52
TABELA – 9: Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica. ....	59
TABELA – 10: Capacidade de adsorção média ( $Q_M$ ) do bagaço de coco submetido a diversos tratamentos físico-químicos.....	62
TABELA – 11: Resultados dos parâmetros físico-químicos efetuados nas “águas de lavagem” dos diversos tratamentos do bagaço. ....	63
TABELA - 12: Parâmetros físicos do adsorvente (pó da casca de coco verde) e do sistema de coluna. ....	64
TABELA - 13: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para as vazões estudadas. ....	67
TABELA - 14: Capacidades de adsorção obtidas para cada metal nas vazões estudadas, quando $C/C_0 = 0,5$ . ....	67
TABELA - 15: Carga hidráulica e tempo de detenção hidráulica observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes vazões estudadas. ....	68
TABELA - 16: Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para o metal cobre para as três vazões estudadas. ....	71
TABELA - 17: Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para o metal níquel para as três vazões estudadas. ....	71
TABELA - 18: Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para o metal zinco para as três vazões estudadas. ....	72
TABELA - 19: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para as alturas de leito estudadas.....	74

TABELA - 20: Capacidades de adsorção obtidas para as alturas de leito estudadas, quando $C/C_0 = 0,5$ .....	74
TABELA - 21: Tempo de detenção hidráulica observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes alturas de leito estudas. ....	75
TABELA - 22: EBCT e taxa de uso do adsorvente nas diferentes alturas de leito estudas. ....	76
TABELA - 23: Taxa de uso do adsorvente para várias concentrações de ruptura e alturas de leito. ....	77
TABELA - 24: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para influência do tratamento no pó da casca de coco verde fora da coluna. ....	84
TABELA - 25: Parâmetros $t_x$ , $t_f$ , $t_\delta$ , $F$ , $\delta$ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar. ....	85
TABELA - 26: Capacidades de adsorção obtidas para influência do tratamento no pó da casca de coco verde fora da coluna, quando $C/C_0 = 0,5$ . ....	85
TABELA - 27: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para influência do tratamento no pó da casca de coco verde na coluna. ....	89
TABELA - 28: Parâmetros $t_x$ , $t_f$ , $t_\delta$ , $f$ , $\delta$ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar. ....	90
TABELA - 29: Capacidades de adsorção obtidas para influência do tratamento no pó da casca de coco verde na coluna., quando $C/C_0 = 0,5$ . ....	90
TABELA - 30: Volumes de ruptura ( $V_b$ ), volumes de exaustão ( $V_x$ ) e parâmetros $t_x$ , $t_f$ , $t_\delta$ , $f$ , $\delta$ e o percentual de saturação da coluna para soluções monoelementares.....	96
TABELA - 31: Comparação entre as capacidades de adsorção do pó da casca de coco verde submetido ao tratamento LCN em sistema multielementar e monoelementar, quando $C/C_0 = 0,5$ . ....	96

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA – 1: Rotas para transporte de elementos traço no meio ambiente (Goyer; Clarkson, 2001).....	20
FIGURA – 2: Precipitação química: sulfato de cobre e hidróxido de sódio. ....	25
FIGURA – 3: Exemplo de troca iônica.....	26
FIGURA – 4: Secção longitudinal da tubulação onde ocorre osmose reversa.....	26
FIGURA – 5: Tratamento de efluente utilizando eletrodiálise.....	27
FIGURA – 6: Amostra de carvão ativado. ....	27
FIGURA – 7: Modelo representativo das possíveis interações entre proteínas e polifenóis (LEAL, 2003).....	32
FIGURA – 8: Mercerização da celulose: alteração da conformação das cadeias de celulose com conversão de celulose I em celulose II (GURGEL, 2007).....	33
FIGURA – 9: Tipos de isoterma (ALVES, 2007).....	38
FIGURA - 10: Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo (MOREIRA, 2008) .....	44
FIGURA - 11 Esquema do sistema de adsorção em coluna.....	54
FIGURA - 12: Aspecto do pó da casca de coco verde obtido após o processo citado no item 4.1 .....	61
FIGURA - 13: Distribuição percentual das faixas granulométricas do pó da casca de coco verde.....	61
FIGURA - 14: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 100 mL.min <sup>-1</sup> . Condições: solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 5,2, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	65
FIGURA - 15: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 200 mL.min <sup>-1</sup> . Condições: solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 4,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	65
FIGURA - 16: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 300 mL.min <sup>-1</sup> . Condições: solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 5,9, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	66
FIGURA - 17: Curva de $\ln [(C_0/C) - 1]$ versus V(L) do modelo de Thomas para adsorção de íons $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ na solução sintética multielementar pela casca de coco verde para a vazão de 100 mL.min <sup>-1</sup> . .....	69

FIGURA - 18: Curva de $\ln [(C_0/C) - 1]$ versus V(L) do modelo de Thomas para adsorção de íons $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$ na solução sintética multielementar pela casca de coco verde para a vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	69
FIGURA - 19: Curva de $\ln [(C_0/C) - 1]$ versus V(L) do modelo de Thomas para adsorção de íons $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$ na solução sintética multielementar pela casca de coco verde para a vazão de $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	70
FIGURA - 20: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 100 cm. Condições: solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 4,8, vazão = $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ) .....	73
FIGURA - 21: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 160 cm. Condições: solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5,3, vazão = $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ) .....	73
FIGURA - 22: Taxa de uso do adsorvente versus EBCT em diferentes valores de $C_b$ para o íon cobre nas duas alturas de leito estudadas.....	78
FIGURA - 23: Taxa de uso do adsorvente versus EBCT em diferentes valores de $C_b$ para o íon níquel nas duas alturas de leito estudadas.....	79
FIGURA - 24: Taxa de uso do adsorvente versus EBCT em diferentes valores de $C_b$ para o íon zinco nas duas alturas de leito estudadas.....	79
FIGURA – 25: Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as duas alturas de leito estudadas – íon cobre.....	80
FIGURA – 26: Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as duas alturas de leito estudadas – íon níquel.....	81
FIGURA – 27: Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as duas alturas de leito estudadas – íon zinco.....	81
FIGURA - 28: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco bruto (MB). Condições: vazão = $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	82
FIGURA - 29: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento MA. Condições: vazão = $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ solução multielementar $C_0 \approx 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 4,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	83
FIGURA - 30: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento MN. Condições: vazão = $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ solução multielementar $C_0 \approx 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 6,0, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	83
FIGURA - 31: 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. Condições: vazão = $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).....	86

FIGURA - 32: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCA). Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> , solução multielementar C <sub>0</sub> ≈ 200 mg.L <sup>-1</sup> , pH = 6,3, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	87
FIGURA – 33: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCN). Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> solução multielementar C <sub>0</sub> ≈ 200 mg.L <sup>-1</sup> , pH = 5,7, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	87
FIGURA - 34: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCNH). Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> solução multielementar C <sub>0</sub> ≈ 150 mg.L <sup>-1</sup> , pH = 5,3, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	88
FIGURA - 35: Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde durante os tratamentos LCA, LCN, LCNH. Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> , altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	92
FIGURA - 36: Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde após os tratamentos LCA, LCN e LCNH. Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> , altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	93
FIGURA - 37: 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. Condições: vazão = 200mL.min <sup>-1</sup> , altura de leito = 100cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	94
FIGURA - 38: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCN). Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> solução monoelementar C <sub>0</sub> ≈ 200 mg.L <sup>-1</sup> , pH entre 5 e 6, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	95
FIGURA – 39: Curva de dessorção dos íons metálicos no bagaço de coco submetido ao tratamento LCN. Condições: vazão = 200 mL.min <sup>-1</sup> , altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C). ....	97
FIGURA – 40: Percentual de remoção dos íons metálicos dessorvidos do pó da casca de coco verde tratado.....	98

## 1 INTRODUÇÃO

A rápida expansão e sofisticação crescente de diferentes setores industriais, especialmente nos últimos trinta anos, têm-se traduzido num incremento da quantidade e complexidade de resíduos tóxicos produzidos (LEMOS *et al.*, 2008). Devido a sua persistência e sua continua liberação, as concentrações desses resíduos no meio ambiente aumentaram a níveis inquietantes, sem contar com os subprodutos gerados quando esses resíduos interagem com os diversos sistemas naturais (BAIRD, 2002).

Dentre esses resíduos gerados, destacam-se os metais tóxicos ou metais pesados, como o cobre, níquel, zinco, por exemplo. Tais espécies químicas podem ser encontradas em concentrações elevadas no ar, devido à incineração de lixo urbano e industrial que provoca a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, ou por laboratórios que não efetuam o tratamento do efluente e, ainda 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; TARLEY; ARRUDA, 2003a; AGUIAR PALERMO; NOVAES, 2002; PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008; VOLESKY, 2001)

Dentre os processos de remoção de metais tóxicos de efluentes aquosos, podemos citar: precipitação química, floculação, adsorção com carvão, troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise, entre outros. Porém, esses processos, ou são onerosos, ou são 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, ou biossorventes, vem surgindo como uma alternativa economicamente atrativa para potenciais tratamentos na remoção e recuperação de metais pesados (BAILEY *et al.*, 1998; VOLESKY e HOLAN, 1995; SUD *et al.*, 2008). Algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos são exemplos de materiais de baixo custo que podem ter sua origem na natureza ou como subprodutos de atividades antropogênicas. Assim, os resíduos agroindustriais se destacam por serem tratadas duas vertentes ambientais: o tratamento de efluentes e a utilização de resíduos sólidos (TARLEY;

ARRUDA, 2003a; PINO, 2005; MATOS, 2005). A literatura cita vários trabalhos nesse sentido, temos resíduos de cenoura; cascas de amendoim; arroz; nozes; bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (NASERNEJAD *et al.*, 2005; JOHNSON *et al.*, 2002; SINGH *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2001; JUNIOR *et al.*, 2007; MOREIRA, 2008).

Nesse contexto, a busca por tecnologias de baixo custo e alta eficiência tem sido estudada no intuito de minimizar o impacto gerado pelas atividades antrópicas, tanto na redução da utilização de matéria-prima virgem, quanto recuperação e aproveitamento dos resíduos gerados. Assim, o presente trabalho estudou a viabilidade do uso do pó da casca de coco verde como adsorvente de metais tóxicos em escala piloto, como proposta de utilização no tratamento de efluentes aquosos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um método de tratamento de efluente em escala piloto utilizando o pó da casca de coco verde como resíduo agrícola da agroindústria visando seu emprego no tratamento de efluentes aquosos contaminados por metais tóxicos.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a granulometria do material adsorvente;
- Estudar a influência de diversos tratamentos físico-químicos na capacidade de adsorção do material;
- Estudar a influência do tratamento físico-químico no material adsorvente fora da coluna na adsorção de metais;
- Estudar a influência do tratamento físico-químico no material adsorvente na coluna na adsorção de metais;
- Obter as curvas de ruptura monoelementares empregando o tratamento mais eficiente no material adsorvente;
- Estudar o eluente ácido necessário para completa remoção dos metais adsorvidos

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Metais tóxicos

Embora a expressão “metal pesado” seja bastante conhecida, a mesma não possui uma definição própria, sendo, porém, comumente utilizada para designar metais classificados como poluentes ou tóxicos, englobando um grupo muito heterogêneo de metais, semi-metais e mesmo não metais como o selênio (HOMEM, 2001; SEGURA-MUÑOZ, 2002). O uso científico mais antigo dessa expressão a ser encontrada na literatura foi feito por Bjerrum, em 1936. Segundo ele, a definição de “metais pesados” é baseada na densidade da forma elementar do metal, e ele classifica os “metais pesados” como os metais com densidade acima de  $7\text{g}/\text{cm}^3$ . Com o passar dos anos esta definição foi sendo modificada por vários autores. Em 1964, os editores da Enciclopédia Internacional de Ciência Química, Van Nostrand’s e em 1987, os editores do Dicionário Químico, Grant e Hackh’s incluíram os metais com a densidade maior que  $4\text{g}/\text{cm}^3$ . Mais tarde, em 1989, 1991 e 1992, Parker, Lozet e Mathieu, e Morris escolheram uma densidade definindo-a como maior que  $5\text{g}/\text{cm}^3$ . Porém, Streit usou a densidade de  $4,5\text{ g.cm}^{-3}$  como seu ponto de referência, e Thornton escolheu  $6\text{ g.cm}^{-3}$ . Portanto, não existe um consenso sobre a definição de metais pesados com base na densidade (DUFFUS, 2002).

Algumas definições têm sido formuladas com base no número atômico ou massa molar, o que nos leva a tabela periódica, tradicionalmente a classificação química mais correta e cientificamente informativa dos elementos. Porém, estes critérios ainda não são claros e apresentam algumas inconsistências (DUFFUS, 2002).

Segundo Duffus (2002), uma classificação dos metais e seus compostos baseada em suas propriedades químicas é necessária. Tal classificação poderia permitir uma interpretação das bases bioquímicas para toxicidade. Portanto, conhecer a biodisponibilidade passa a ser a chave para a avaliação do potencial de toxicidade dos elementos metálicos e seus compostos. A biodisponibilidade depende de parâmetros biológicos e das propriedades físico-químicas dos elementos metálicos, seus íons e compostos (DUFFUS, 2002).

Os metais pesados estão presentes em menos de 1% na crosta terrestre e, de acordo com a literatura, estas espécies podem ser divididas em dois grupos (MOREIRA, 2004):

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em baixos teores por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.
- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). Eles são naturalmente redistribuídos no meio ambiente por ambos os ciclos geológicos e biológicos como pode ser visto na Figura 1. As atividades industriais humanas, contudo, podem encurtar enormemente o tempo de residência de metais em minérios, formando novos compostos, e aumentando enormemente a distribuição mundial não somente pela descarga para a terra e água, mas também para a atmosfera (GOYER; CLARKSON, 2001).

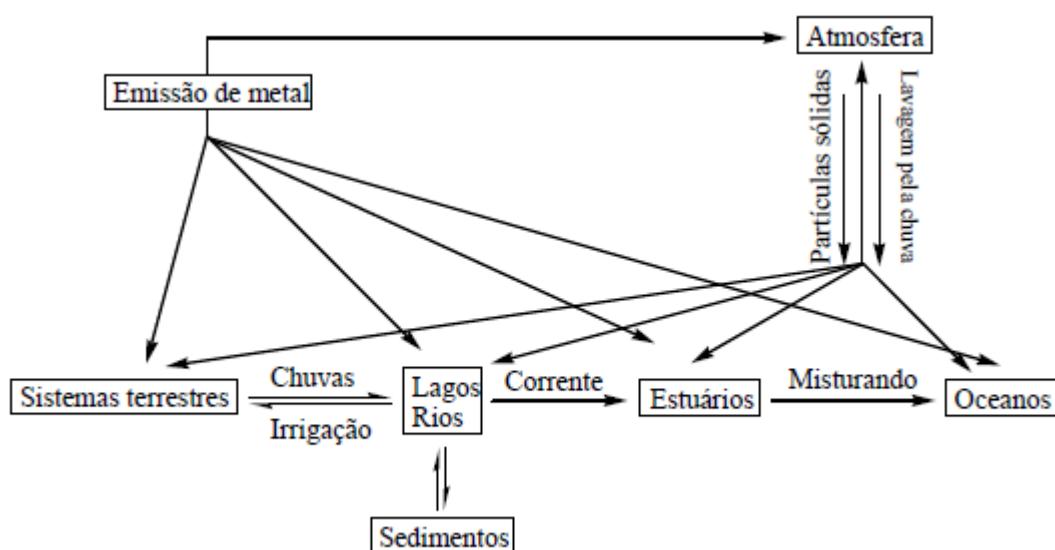


FIGURA – 1: Rotas para transporte de elementos traço no meio ambiente (Goyer; Clarkson, 2001).

Com o crescimento exponencial da população, a necessidade de controlar as emissões de metais pesados no ambiente é ainda mais pronunciada. De fato, o melhor a se fazer é tratar o problema na origem dessas emissões, antes que os metais tóxicos entrem em um complexo ecossistema. Torna-se muito difícil acompanhar o destino de espécies metálicas depois de introduzidas no ecossistema e essas espécies começam a causar prejuízos à medida que avançam de um nível trófico para outro, acumulando nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar (VOLESKY, 2001). Portanto, a dissolução desses metais que escapam no meio ambiente pode acarretar sérios problemas de contaminação devido à sua persistência indefinida no ambiente (LEMOS *et al.*, 2008; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006).

A contaminação do meio ambiente por metais pesados é resultado, geralmente de atividades antropogênicas, principalmente atividades industriais como mineração, eletrodeposição, curtumes, baterias, papel etc., atividades agrícolas, como uso de fertilizantes e agrotóxicos e do descarte de resíduos e apresentam uma séria ameaça ao meio ambiente (PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008; VOLESKY, 2001). De acordo com Volesky (2001), os metais que mais preocupam e representam um risco ambiental são em ordem de prioridade: cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, cobalto, cobre, níquel, zinco e alumínio.

A toxicidade dos metais pesados depende da forma química do elemento, isto é, sua especiação. Geralmente eles são perigosos nas suas formas catiônicas ou ligados a cadeias curtas de átomos de carbono. O mecanismo de ação tóxica dos metais pesados deriva da formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas importantes ao ser humano (BAIRD, 2002). Historicamente a toxicologia dos metais era evidente devido a efeitos agudos como diarréia e cólicas decorrentes da contaminação por chumbo ou mercúrio, por exemplo. Atualmente, porém, a atenção tem se voltado para sintomas sutis, crônicos e efeitos a longo prazo nos quais as relações de causa e efeito não são óbvias (GOYER; CLARKSON, 2001).

Devido à pressão pública e dos meios de comunicação social, os governos têm introduzido e aplicado progressivamente uma regulamentação mais rigorosa no que diz respeito às descargas de metal, especialmente para as operações industriais (VOLESKY, 2001). O estabelecimento de leis ambientais mais rígidas, bem como o de normas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a

diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais instalado, visando atingir os limites máximos permitidos (SOUSA, 2007). A Tabela 1 apresenta os valores máximos aceitáveis de para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução Nº 357 de 2005) e SEMACE (Superintendência Estadual do Meio Ambiente, portaria Nº 154 de 2002).

TABELA – 1: Valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.

Metal	Limite CONAMA (mg.L <sup>-1</sup> )	Limite SEMACE (mg.L <sup>-1</sup> )
Cu	1,0	1,0
Ni	2,0	2,0
Zn	5,0	5,0

Indústrias de Galvanoplastia situadas no interior do estado do Ceará contêm níveis elevados dos metais níquel, cobre e zinco. Assim, para alcançar os padrões de emissão de efluentes é necessário efetuar um tratamento do resíduo antes que o mesmo possa ser descartado, porém, convém lembrar que a forma na qual os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional (TARLEY; ARRUDA, 2003a).

### 3.1.1 Cobre

Elemento químico de número 29 e peso atômico 63,5 u.m, amplamente distribuído na natureza e nutricionalmente essencial. É o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), sendo também encontrado em outros minérios como sulfetos e carbonatos (GOYER; CLARKSON, 2001; LEE, 1996; ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007).

O cobre é um dos metais pesados mais importantes usados nas indústrias de eletrodeposição, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas, tornando essas atividades as principais fontes de contaminação antropogênica por cobre (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006).

Este elemento desempenha igualmente um papel importante no metabolismo animal (LEMOS *et al.*, 2008). O consumo diário de cobre em adultos varia entre 0,9 e 2,2 mg e a ingestão em crianças tem sido estimada em 0,6-0,8 mg/dia (GOYER; CLARKSON, 2001). A falta de cobre na dieta animal pode provocar anemia, diarréia e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, cãibras, convulsões ou mesmo a morte (LEMOS *et al.*, 2008).

### **3.1.2 Níquel**

Estima-se que, na crosta terrestre, o níquel não exceda a proporção de 0,01 %, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Os seus principais minérios são aqueles que contêm sulfetos e silicatos. Elemento de número 28 e peso atômico 58,7 u.m., que apresenta propriedades bastante semelhantes com ferro e cobalto, devido a sua proximidade na Tabela periódica (LEMOS *et al.*, 2008).

O níquel é considerado um carcinogênico do trato respiratório em trabalhadores da indústria do refino de níquel (GOYER; CLARKSON, 2001). Estima-se que 15 % das mulheres e entre 2 a 5 % dos homens no mundo são alérgicos ao metal. De 30 a 40% das pessoas alérgicas podem desenvolver uma grave inflamação da pele (GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008).

O níquel, além de ser utilizado na fabricação de moedas, também é utilizado na fabricação das bijuterias, jóias, tesouras, pregos, canetas, pinças, enfim, uma infinidade de produtos que utilizamos no dia-a-dia (LEMOS *et al.*, 2008). Ele é uma das camadas base na galvanoplastia do cromo, além de ser utilizado também como catalisador em reações de hidrogenação para a fabricação de margarina, a partir de gorduras vegetais líquidas (ORTIZ, 2000).

### **3.1.3 Zinco**

É considerado um elemento essencial para a saúde do ser humano, sendo que a sua participação em diversos processos metabólicos tem sido bem

documentada e uma deficiência resulta em graves consequências para a saúde. No outro extremo, a exposição excessiva ao zinco é relativamente incomum e ocorre somente em altos níveis (GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008).

Este elemento de número 30 e peso atômico 65,4 u.m., é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta sendo encontrado no ar, solo e água na forma natural e em quase todos os alimentos como micronutriente essencial aos seres humanos, pois faz parte das enzimas que conduzem CO<sub>2</sub> dos tecidos até os pulmões (LEE, 1996; PINO, 2005; SOUSA, 2007). Entretanto, o zinco pode reagir com outras substâncias químicas, como ácidos e oxigênio, para formarem compostos que podem se tornar potencialmente tóxicos. Além disso, o zinco pode apresentar sérios riscos à saúde humana, se ingerido além do recomendado, como: náuseas, vômito, problemas gastrintestinais, letargia, fadiga e alterações na resposta imune (LEMOS *et al.*, 2008).

É um dos metais mais encontrados nos efluentes das indústrias de galvanização, eletrodeposição, chapeamento (por meio de eletrólise), fábricas de baterias e outras indústrias metalúrgicas (LEMOS *et al.*, 2008).

### **3.2 Métodos convencionais de remoção de metais tóxicos**

O tratamento de efluentes é hoje uma das mais importantes metas para a indústria e outras instituições, principalmente aquelas em que o efluente contém diferentes espécies contaminantes. Diferentes alternativas para o tratamento de efluentes, principalmente aqueles contaminados com metais pesados, são descritos na literatura. Dentre eles podemos citar: precipitação química, flocação, adsorção com carvão, troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise, entre outros. Alguns desses tratamentos são considerados caros ou ineficazes na remoção de metais pesados de soluções diluídas. Assim, tecnologias alternativas efetivas para o tratamento desses resíduos contaminados com metais são necessárias (BAILEY *et al.*, 1998; GURGEL, 2007; TARLEY; ARRUDA, 2003b). Alguns desses processos são descritos abaixo:

- **Precipitação química:** este é o método mais comum na remoção de metais pesados por ser considerado um método econômico e de elevada eficiência. As espécies em solução são precipitadas através de

uma mudança no pH, utilizando geralmente algum produto químico. O processo visa a incrementar o tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lamas residuais, sendo esta a principal desvantagem por acarretar problemas de deposição e posterior tratamento (MASTERTON, 1985; MOREIRA, 2008). Na figura 2 podemos observar uma reação de precipitação entre sulfato de cobre e hidróxido de sódio.



FIGURA – 2: Precipitação química: sulfato de cobre e hidróxido de sódio.

- **Troca iônica:** Este processo baseia-se no emprego de resinas sintéticas de troca iônica. As resinas seqüestram os íons presentes na solução por meio de uma reação química, acumulando-os. Por este motivo, periodicamente, as resinas precisam ser regeneradas com ácido ou soda cáustica (reação química reversa) para remover os íons incorporados, permitindo o emprego das resinas em um novo ciclo de produção. Este método, além de ser pouco seletivo, exige grande quantidade de resinas para o tratamento de efluentes pouco concentrados e origina elevadas concentrações de resíduos salinos (MASTERTON, 1985; MOREIRA, 2008). A figura 3 mostra um exemplo de troca iônica.

## Extração

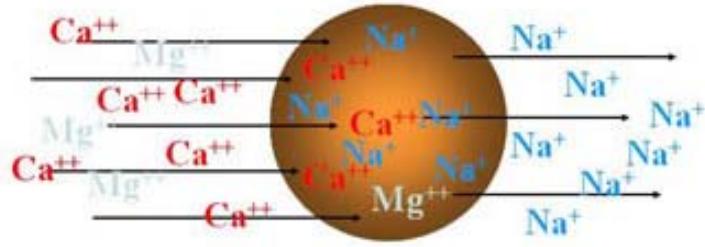


FIGURA – 3: Exemplo de troca iônica.

- **Osmose reversa:** é o processo onde o fenômeno da osmose é invertido pela aplicação de pressão superior à pressão osmótica da solução concentrada em contato com uma membrana semipermeável (VARGAS, 2003). Na figura 4 pode ser visto o esquema de funcionamento da osmose reversa.

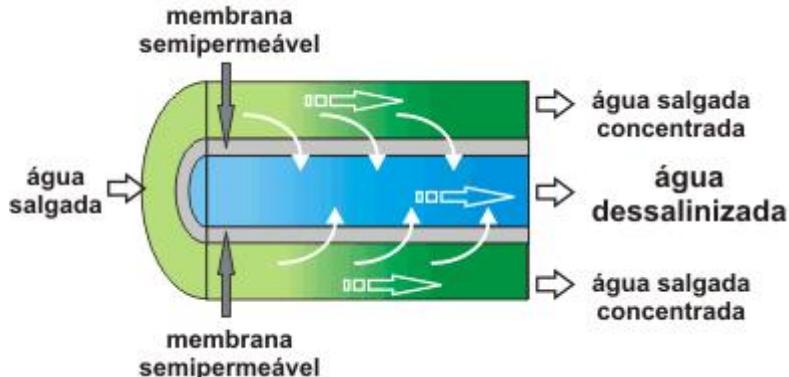


FIGURA – 4: Secção longitudinal da tubulação onde ocorre osmose reversa.

- **Eletrodiálise:** processo no qual os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. Aplica-se então um potencial elétrico entre dois eletrodos, causando uma corrente elétrica que passa através da solução provocando a migração dos cátions ao eletrodo negativo e dos ânions ao eletrodo positivo (GASPAR, 2003). A figura 5 mostra um processo de tratamento utilizando eletrodiálise.

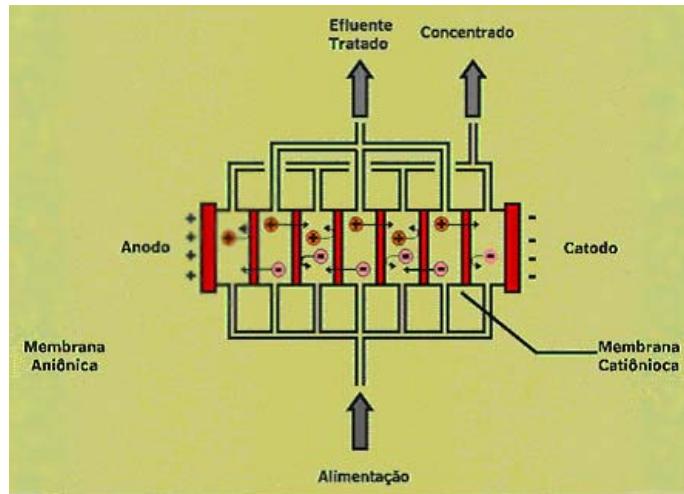


FIGURA – 5: Tratamento de efluente utilizando eletrodiálise.

- **Adsorção com carvão:** É o fenômeno que consiste na transferência de massa da fase fluida (metal) para a superfície de um sólido usado como adsorvente. O adsorvente atrai os íons presentes na solução por meio de ligações químicas ou forças de atração eletrostáticas fracas. O adsorvente pode ser regenerado com ácido ou reagente apropriado para ser usado novamente (COONEY, 1999). Na figura 6 pode ser observada uma amostra de carvão ativado.



FIGURA – 6: Amostra de carvão ativado.

A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos métodos usuais de remoção de metais pesados (VOLESKY, 2001; SOUSA, 2007).

TABELA – 2: Vantagens e desvantagens dos processos de remoção dos metais pesados.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Simples Baixo custo	Altas concentrações Difícil separação Não muito efetivo
Troca iônica	Efetivo Recuperação do metal	Alto custo Sensível à presença de partículas
Osmose reversa	Efluente puro	Altas pressões Alto custo
Tratamento eletroquímico	Recuperação do metal	Altas concentrações Alto custo
Adsorção com carvão	Adsorventes convencionais	Não efetivo para alguns metais

Antes da escolha do melhor tratamento de um efluente, vários fatores devem ser considerados, como: as características do efluente a ser tratado, as técnicas usuais, o custo/benefício de cada técnica, a qualidade do efluente tratado, dentre outros. Aspectos pertinentes à legislação e regulamentações são de fundamental importância e devem ser levados em consideração na escolha do método a ser utilizado no tratamento do efluente (GASPAR, 2003; SILVA, 2006).

A adsorção utilizando materiais de baixo custo, ou biossorventes, vem surgindo como uma alternativa economicamente atrativa para potenciais tratamentos na remoção e recuperação de metais pesados. Um adsorvente pode ser considerado como de baixo custo se exige pouco processamento, é abundante na natureza, ou é um subproduto ou resíduo da indústria, sendo que, o custo desse adsorvente varia, dependendo do grau de processamento exigido e a disponibilidade local. Esses materiais naturais que estão disponíveis em grandes quantidades, ou certos resíduos das operações industriais ou agrícolas, apresentam potencial como biossorventes. Devido ao seu baixo custo, após esses materiais tenham sido gastos, podem ser eliminados sem alto custo de regeneração (BAILEY *et al.*, 1998; VOLESKY; HOLAN, 1995; SUD *et al.*, 2008).

### 3.3 Biossorção

Devido às tecnologias convencionais de tratamento de metais tóxicos não serem econômicas e gerarem grande quantidade de lamas tóxicas, têm-se buscado alternativas eficientes e de baixo custo para este fim. A biossorção surge, então, como uma alternativa potencial para a remoção e/ou recuperação desses íons metálicos de soluções aquosas (SUD *et al.*, 2008; VAGHETTI, 2009).

A biossorção é definida como um processo de remoção passiva, onde um adsorvente sólido de origem natural ou seus derivados (biomateriais) são usados na retenção de contaminantes em meio aquoso, mesmo os mais diluídos (LODEIRO *et al.*, 2006, MOREIRA, 2008; QI; ALDRICH, 2008). A biossorção se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais (acetamidos, carbonilas, fenóis, sulfidrilas, carboxilas, álcoois, amidos, aminos e ésteres) presentes na superfície da biomassa por meio de diferentes mecanismos. Estes mecanismos incluem quimissorção, complexação, adsorção em superfície, difusão através dos poros e troca iônica. (PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008).

A biossorção é um processo que ocorre em diferentes etapas: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal. Nesse processo, as espécies dissolvidas (sorvato) na fase líquida (solvante) serão sorvidas na fase sólida (sorvente) em decorrência da grande afinidade entre elas. O sorvato é atraído pelo sólido e capturado por diferentes mecanismos, o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos (PINO, 2005; GASPAR, 2003; COONEY, 1999).

As principais vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de tratamento incluem: baixo custo, alta eficiência, minimização do uso químico ou biológico, alta eficiência para efluentes diluídos, regeneração do biossorvente e possibilidade de recuperação de metal (SUD *et al.*, 2008; GASPAR, 2003).

Os materiais lignocelulósicos, geralmente resíduos agrícolas ou industriais, são uma fonte abundante e renovável de biossorventes que apresentam excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional (SUD *et al.*, 2008; GURGEL, 2007).

### 3.4 Biosorventes

Biosorventes são materiais adsorventes oriundos da biomassa, quer seja ela natural, cultivada ou residual, com a finalidade de remover e/ou recuperar contaminantes de meios aquosos (PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008; VAGHETTI, 2009). Já biomassa, por sua vez, pode ser definida como todo material orgânico de origem vegetal, animal ou microbiano, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica) (MOREIRA, 2008; VAGHETTI, 2009).

Pino (2005) classificou os diversos tipos de resíduos que podem ser utilizados como biosorventes na remoção de metais pesados, como mostra a Tabela 3:

TABELA – 3: Classificação de resíduos que podem ser utilizados como biosorventes.

Classificação	Tipo de Resíduo	Referências
Resíduos Florestais	Cascas, serragem, restos de plantações (galhos, raízes)	TATY-COSTODES <i>et al.</i> (2003) BAILEY <i>et al.</i> (1998)
Resíduos Agrícolas	Casca e polpa de vegetais Casca e pó de grãos secos. Resíduos de safras.	JOHNS <i>et al.</i> (1998) MONTANHER <i>et al.</i> (2005) GARDEA-TORRESDEY <i>et al.</i> (2002) GARG <i>et al.</i> (2007)
Resíduos Industriais	Polpa e casca de frutas. Sub-produtos de diferentes indústrias fermentativas (leveduras)	GUPTA; ALI (2004) GUPTA <i>et al.</i> (1997)
Resíduos Urbanos	Rejeitos domésticos urbanos. Lixo orgânico	MOREIRA <i>et al.</i> (2010) CANELLAS <i>et al.</i> (1999)

Os materiais naturais mais empregados na adsorção de metais incluem algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos. Esses materiais podem ser oriundos: da natureza, sem intervenção humana, produzidos, a

fim de serem comercializados, ou residuais, subprodutos de atividades antropogênicas. Dentre eles, os que apresentam maior destaque são os resíduos agroindustriais, por representarem um problema ambiental (TARLEY; ARRUDA, 2003a; PINO, 2005).

Devido à grande concentração de material orgânico presente nos resíduos de atividades agroindustriais, o seu lançamento em corpos hídricos pode causar grande decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido nesse meio, alteração da temperatura, aumento da turbidez, eutrofização dos corpos hídricos e proliferação de doenças veiculadas pela água. Outro problema decorrente da geração de resíduos agroindustriais é a existência de local adequado e/ou disponível para a disposição desses materiais. Além do grande volume ocupado por esses resíduos, há também o problema da contaminação do solo. Por serem orgânicos, a decomposição desses materiais pode gerar chorume e maus odores, além da proliferação de micro e macrovetores (MATOS, 2005).

Assim, na utilização de biossorventes duas vertentes relacionadas a problemas ambientais são trabalhadas: o tratamento de efluentes industriais contaminados com metais pesados e o aproveitamento do resíduo da agroindústria. Além disso, há ainda a preservação e manutenção dos recursos naturais, economia de matéria e energia, além do custo, considerado mais baixo.

### **3.5 Pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos**

Um dos problemas na utilização de matérias lignocelulósicos para o tratamento de efluentes é o alto teor de taninos. Taninos são compostos fenólicos solúveis em água com peso molecular situado entre 500 e 3000 Da. Esses compostos conferem cor à água, característica indesejável em um efluente. O pré-tratamento químico desses materiais tem sido utilizado como forma de superar esse problema. A utilização de ácidos, bases e formaldeído tem sido feita com essa finalidade (BAILEY *et al.*, 1998; CARVALHO, 2007; BRÍGIDA; ROSA, 2003). Apesar de aumentar o custo, alguns pré-tratamentos podem ser necessários, no intuito de eliminar cor (BAILEY *et al.*, 1998).

A interação entre taninos e proteínas tem sido estudada por diversos autores, onde os aspectos mais discutidos são o tipo de ligação envolvida na

formação de complexos e o mecanismo de formação de agregados de proteína–tanino que podem levar eventualmente à formação de precipitados (CARVALHO, 2007; MONTEIRO *et al.*, 2005). Leal (2003) utilizou albumina para remoção dos taninos solúveis do pó da casca de coco verde. A Figura 7 mostra uma reação entre um composto fenólico e uma proteína.

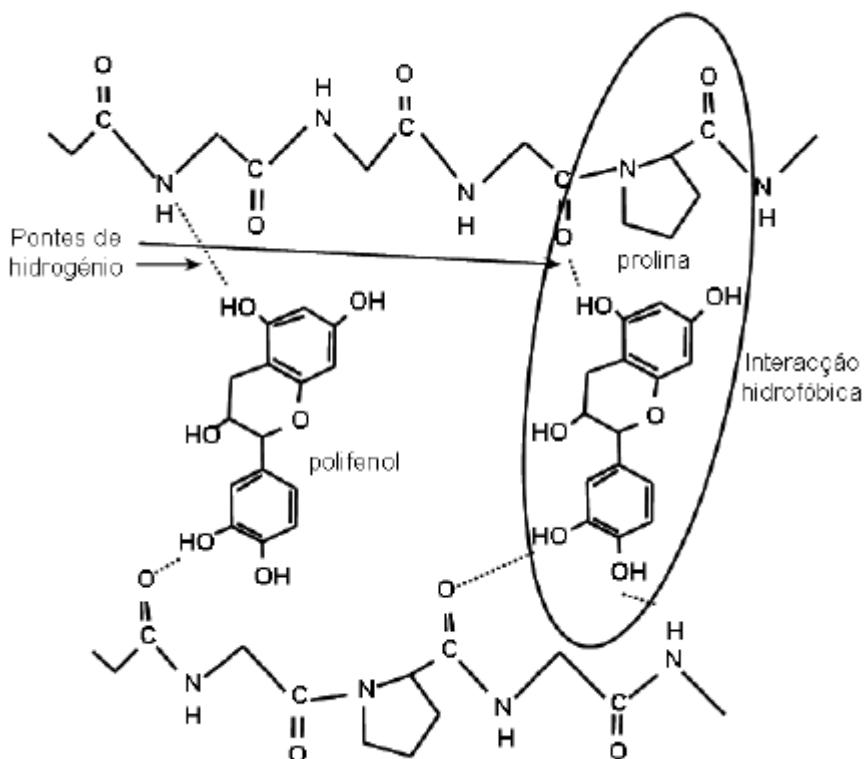


FIGURA – 7: Modelo representativo das possíveis interações entre proteínas e polifenóis (LEAL, 2003).

Já em outros trabalhos, autores utilizaram NaOH, tanto para limpeza quanto para melhoria da capacidade de adsorção. Esse processo é chamado de mercerização, ou seja, é o tratamento das fibras de celulose com solução aquosa de NaOH. Ela altera tanto a estrutura fina e a morfologia da fibra como também a conformação das cadeias de celulose, transformando celulose I em celulose II, produzindo mudanças na resistência e no brilho da fibra e em suas propriedades de adsorção. Durante esse processo, o material expande-se e as cadeias do polissacarídeo são rearranjadas; o teor de material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta

adsorção devido à mercerização aumentar a área de superfície específica da fibra e remover as impurezas naturais e artificiais, fazendo com que os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose tornem-se mais facilmente acessíveis (GURGEL, 2007; HU, 2008). Na Figura 8 pode-se observar a reação entre a celulose e o hidróxido de sódio.

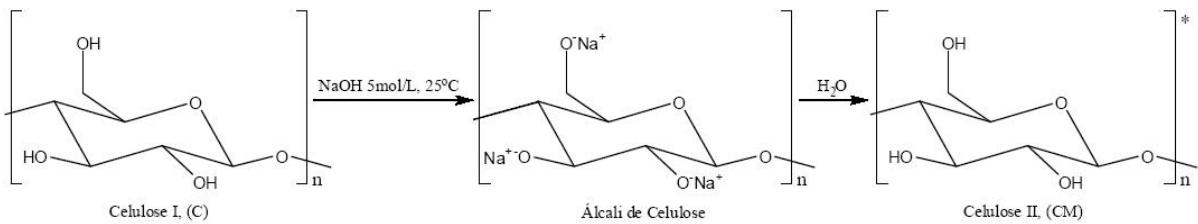


FIGURA – 8: Mercerização da celulose: alteração da conformação das cadeias de celulose com conversão de celulose I em celulose II (GURGEL, 2007)

### 3.6 Cocos Nucifera

O coqueiro “*Cocos nucifera*” é uma palmeira do gênero *Cocos*, bastante conhecida na paisagem nordestina brasileira. Apesar de desconhecido a sua naturalidade, acredita-se que o coqueiro tenha sua origem na América, sendo a partir daí espalhado pelo mundo, devido à facilidade das sementes serem levadas pelas correntes marinhas (SENHORAS, 2003; SOUZA, 2007).

O coqueiro é uma planta tropical, de baixas altitudes que requer um clima quente e grande intensidade solar. Um solo leve, permeável, silicoso ou silicoargiloso, com a camada enxuta mínima de 0,6 a 1,0 m e rico em cálcio e fósforo é ideal para o crescimento do coqueiro. O fruto do coqueiro, o coco, é constituído pelo exocarpo, parte externa lisa; pelo mesocarpo, parte fibrosa e espessa e pelo endocarpo, uma casca duríssima e lenhosa (SENHORAS, 2003).

Os principais produtos que derivam do coco são: a água de coco, óleo, leite, sabão, coco seco etc., sendo estes utilizados nas indústria de cosméticos, alimentos e químicas; a fibra, utilizada para a produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras e bolsas; a casca de coco, utilizada para fazer diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos, etc. (PINO, 2005; SENHORAS, 2003).

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores

encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas, etc. Apresenta alto teor de lignina (35-45 %) e de celulose (23-43 %) e a pequena quantidade de hemicelulose (3-12 %) (fração prontamente atacada por microorganismos), além de taninos (compostos fenólicos solúveis em água, de pesos moleculares compreendidos entre 500 e 3000 Da) e cloreto de potássio e de sódio. Essas substâncias conferem à fibra de coco uma grande durabilidade, além de não sofrer processo de degradação acelerado (CARRIJO *et al.*, 2002; BRÍGIDA; ROSA, 2003; CARVALHO, 2007).

Na Tabela 4 são apresentados os principais grupos funcionais presentes na casca de coco verde (PINO, 2005; SOUZA, 2007).

TABELA – 4: Freqüência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó de casca de coco verde.

Freqüência (cm <sup>-1</sup> )	Grupos Funcionais
3433,1	-OH, -NH
2927,7	-CH
2360,7	-CH
1654,3	-COO-, -C=O
1542,9	-COO- C-C
1049,2	-C-O, -C-N, -P=O, P-OH, P-O-C

Como consequência do crescimento significativo do consumo da água de coco no Brasil, principalmente pela extração da água do fruto *in natura*, a casca de coco verde tem se tornado um transtorno ao serviço de limpeza pública pelo volume e pela dificuldade de decomposição da fibra, levando mais de oito anos para se decompor, além dos custos relativos à deposição desse material em aterros (CARRIJO *et al.*, 2002; SENHORAS, 2003). Segundo Rosa *et al.* (2001a) 80% a 85% do peso bruto do coco verde é considerado lixo. São gerados cerca de 6,7 milhões de toneladas de casca/ano. Do lixo gerado no litoral dos grandes centros urbanos do Brasil, cerca de 70% é composto por cascas de coco verde (CEINFO, 2008).

Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é também importante do ponto de vista ambiental. O aproveitamento da casca de coco verde é viável por serem suas fibras quase

inertes e terem alta porosidade. A facilidade de produção, baixo custo e alta disponibilidade são outras vantagens adicionais apresentadas por este material (CARRIJO *et al.*, 2002). Esse resíduo geralmente é utilizada como combustível de caldeiras ou processadas para o beneficiamento de fibras longas, curtas ou pó, produzindo substrato de pó de coco, fibra bruta (vasos artesanais) e mantas geotêxteis (para a contenção de encostas, dunas e áreas degradadas) (CORREIA *et al.*, 2003). Outra aplicação, que tem sido muito estudado, é a utilização do pó da casca de coco verde como bioassorvente de metais tóxicos, para o tratamento de efluentes, tendo-se duas vertentes ambientais sendo trabalhadas: a reutilização de resíduos sólidos e o tratamento de efluentes (SOUZA, 2007).

### **3.7 Adsorção**

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de derivativos tóxicos, em particular os metais pesados, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica e não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos. A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1999; CRINI, 2005; DABROWSKI, 2001; GURGEL, 2007; MCKAY, 1996).

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em acumular química ou fisicamente, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Este fenômeno é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, ocasionando aumento de energia. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfícies externa por unidade de

peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção, devido à redução da tensão superficial através da captura de substâncias extrínsecas, sendo esta a razão de os adsorventes serem, geralmente, partículas sólidas porosas (ADÉLIA *et al.*, 2009; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; LEAL, 2003; ORTIZ, 2000). A espécie que se acumula na interface do material é denominada de *adsorvato* e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* (MOREIRA, 2008).

Existem três etapas principais envolvidas no processo de adsorção: (i) o transporte do adsorvato da solução para a superfície adsorvente, (ii) transporte dentro da partícula até os sítios de adsorção; e (iii) ocorrência da adsorção nos sítios (CRINI, 2005; SOUSA, 2007). Estudos de adsorção, em particular a cinética e as isotermas, fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, ou seja, como o adsorvato se liga ao adsorvente. Estes mecanismos são, em geral, complicados, porque eles implicam a presença de diferentes interações, tais como: troca iônica, complexação, quelação, interações eletrostáticas, interações ácido-base, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e precipitação (CRINI, 2005).

Existem vários fatores que afetam o processo de adsorção (BAILEY *et al.*, 1999, COONEY, 1999; SOUSA, 2007):

- Condições operacionais: pH, temperatura, concentração do metal, concentração do ligante (ou adsorvente) e natureza do solvente.
- Características do adsorvente: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material.
- Características do adsorvato: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade.
- Solutos concorrentes: podem provocar competição pelos sítios de adsorção com as espécies do adsorvato.

Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, ou seja, da magnitude do calor de adsorção, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física, não localizada e a adsorção química localizada (ORTIZ, 2000; GURGEL, 2007). Na adsorção física, apenas forças intermoleculares relativamente fracas, as interações de van der Waals, são envolvidas. Na adsorção química, há a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; DABROWSKY, 2001). Sob condições favoráveis, ambos os processos podem

ocorrer simultaneamente ou alternadamente (DABOWSKY, 2001). Na Tabela 5 estão listadas algumas diferenças entre adsorção física e adsorção química (RUTHVEN, 1984; DABOWSKY, 2001; MCKAY, 1996).

TABELA – 5: Diferenças entre adsorção química e física

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Apenas monocamadas
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação
Reversível	Irreversível
Baixas temperaturas	Possível em várias temperaturas

### 3.7.1 Isotermas e cinética de adsorção

Quando certa quantidade de um material adsorvente está em contato com certo volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, o processo de adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. O equilíbrio é caracterizado por apresentar certa concentração do soluto na fase sólida ( $q$ ) associada à certa concentração final do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) (COONEY, 1999). As isotermas de adsorção representam a relação matemática entre  $q$  e  $C_e$  a uma temperatura constante, ou seja, elas indicam como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio (COONEY, 1999; SOUSA, 2007; TAN *et al.*, 2008).

A Figura 9 descreve o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção, definidas como (ALVES, 2007; MOREIRA, 2008):

- Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma favorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

- Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

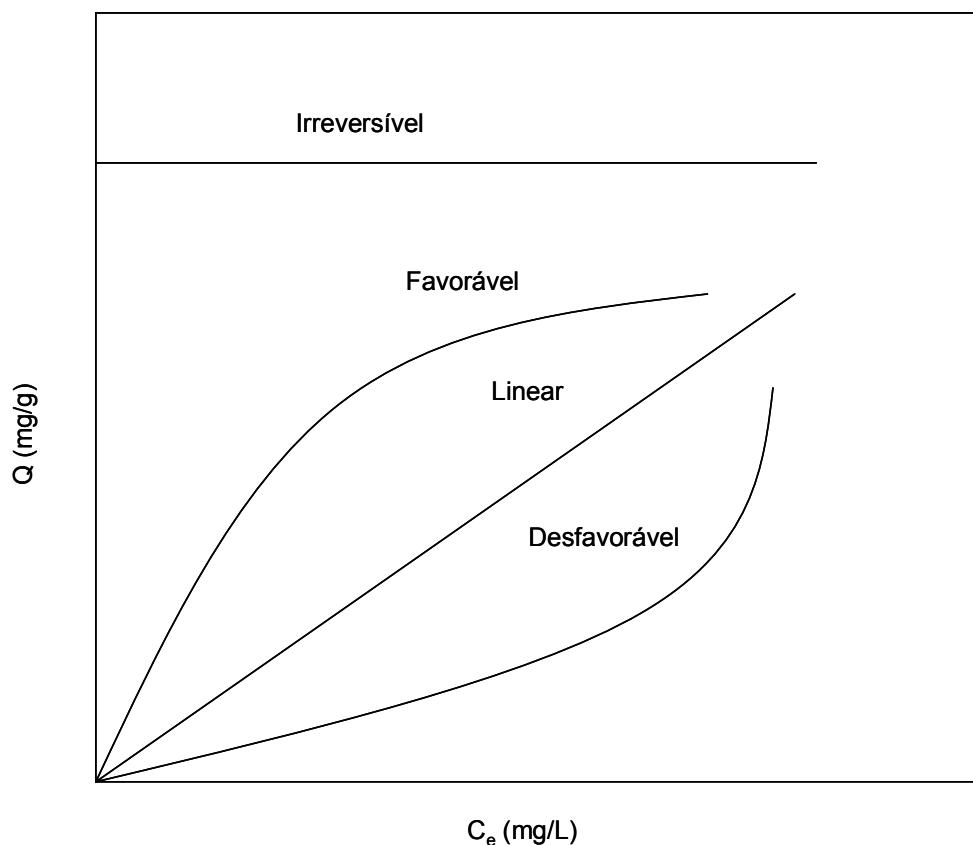


FIGURA – 9: Tipos de isoterma (ALVES, 2007).

Os dados para a construção das isotermas podem ser obtidos experimentalmente, através de estudos em batelada, onde certa massa do adsorvente é misturada a certo volume de solução contendo o adsorvato. O cálculo da quantidade de material adsorvido baseia-se no balanço de massa do sistema no qual a quantidade de soluto adsorvida do sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução, ou, em termos matemáticos temos (COONEY, 1999; SOUSA, 2007):

$$QW = V(C_0 - C_e) \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo:

$Q$ : Capacidade de adsorção (mg de soluto/g de adsorvente);

W: massa de adsorvente (g);

V: volume da solução (L);

$C_0$ : Concentração do soluto na solução inicial (mg/L);

$C_e$ : Concentração do soluto na solução em equilíbrio (mg/L).

As isotermas de adsorção são ferramentas úteis para interpretar o mecanismo de adsorção e expressar as propriedades da superfície e a afinidade do material sorvedor pelo soluto. Os estudos de equilíbrio fornecem informação sobre a capacidade de remoção de poluentes, requisito essencial para a análise e concepção de um processo de separação por adsorção, por exemplo. O valor da capacidade máxima de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente e ter sua caracterização (RUTHVEN, 1984; MUHAMAD *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2008; PINO, 2005).

Muitos modelos de isotermas de adsorção foram desenvolvidos, existindo vários mecanismos e equações propostas. Dentre eles, a de Langmuir, Freundlich são os modelos mais comumente usados. Existem ainda outros modelos mais complexos: Sips, Temkin, Tóth, Reddlich-Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich (MUHAMAD *et al.*, 2010; SOUSA, 2007; LIU; LIU, 2008). Esses modelos podem ser utilizados na análise dos dados experimentais e fornecer uma descrição matemática da capacidade de adsorção no equilíbrio, mesmo que de forma empírica (ALVES, 2007; TAN *et al.*, 2008).

Além da utilização de isotermas, as características de um processo de adsorção também são avaliadas e classificadas pelo estudo dos parâmetros cinéticos de adsorção. (MUHAMAD *et al.*, 2010). A dependência do tempo de adsorção em superfícies sólidas é denominada cinética de adsorção. Assim, a quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois permite prever a taxa na qual a adsorção ocorre, ou seja, a velocidade do processo e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados (PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008; DABOWSKY, 2001).

A cinética de adsorção é determinada pelas seguintes etapas (DABOWSKY, 2001):

- Difusão das moléculas da fase líquida para a interface líquido/sólido (difusão externa);
- Difusão das moléculas dentro dos poros (difusão interna);
- Difusão das moléculas na superfície do sólido;
- Processos elementares de adsorção/dessorção.

Inúmeros modelos cinéticos descrevem a ordem da reação de sistemas de adsorção com base na concentração da solução. Estes incluem cinética de primeira e segunda ordem reversíveis, cinética de primeira e segunda ordem irreversíveis, cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (SUD *et al.*, 2008; MOREIRA, 2008).

Na Tabela 6 podem ser visualizados alguns exemplos de estudos de cinética e isotermas na remoção de poluentes utilizando materiais de baixo custo.

TABELA – 6: Estudos de cinética e isotermas com adsorventes de baixo custo.

ESTUDOS DE CINÉTICA			
Sorvato	Biomassa	Modelos testados	Referências
Corantes	Mesocarpo de resíduo da indústria da cana de açúcar	Difusão intrapartícula e pseudo-segunda ordem	HO; McKAY (1999)
$\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$	Casca de caranguejo	Pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem	VIJAYARAGHAVA N et al. (2006)
$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$	Casca de coco verde	Pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula	SOUSA et al. (2007)
$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$	Casca de pinus e escória de alto forno	Pseudo-segunda ordem	NEHRENHEIM; GUSTAFSSON (2008)
ESTUDOS DE ISOTERMAS			
Sorvato	Sorvente	Modelos testados	Referências
$\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$	Palha de trigo	Langmuir, Freundlich e Temkin	MUHAMAD et al. (2010)
$\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$	Casca de caranguejo	Langmuir e Freundlich	VIJAYARAGHAVAN et al. (2006)
$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$	Casca de coco verde	Langmuir e Freundlich	SOUSA et al. (2007)
$\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$	Fibra derivada de <i>Citrus reticulata</i> (Kinnow)	Langmuir e Freundlich	BOOTA et al. (2009)

### 3.8 Adsorção em coluna de leito fixo

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente da quantidade de fluido a ser tratada e de sua continuidade e composição assim como das condições de regeneração do adsorvente (GASPAR, 2003). As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser absorvida por uma unidade particular. No entanto, esses experimentos realizados em batelada, são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (GASPAR, 2003; GUPTA *et al.*, 1997; SOUSA, 2007).

No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são freqüentemente mais utilizadas (AKSU; GÖNEN, 2006). Esse tipo de sistema é um das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de sorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (LODEIRO *et al.*, 2006; SOUSA, 2007).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna onde partículas do adsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003). Em tal sistema a concentração do sorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo (AKSU; GÖNEN, 2006). Inicialmente a concentração do metal efluente a coluna é baixa, uma vez que o adsorvente pode efetivamente captar os íons que entram na coluna. A concentração efluente a coluna aumenta à medida que o adsorvente capta o metal, até que no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguala a do afluente na coluna (GASPAR, 2003).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna leito fixo são descrito em termos da concentração efluente/afluente *versus* tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura ou “breakthrough”. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (AKSU; GÖNEN, 2006;

SOUSA, 2007). Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente o ponto de ruptura, designado por  $C_b$ , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente a coluna é de 5 %. Da mesma forma é escolhido para o ponto de exaustão,  $C_x$ , uma concentração em torno de 90% de  $C_0$ . A quantidade de massa total efluente passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura e a natureza da curva de ruptura entre os valores de  $V_b$  (correspondente a  $C_b$ ) e  $V_x$  (correspondente a  $C_x$ ) são importantes para a concepção de um adsorvedor de leito fixo (GUPTA *et al.*, 1997).

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do sorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada com os metais e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre. Esta zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo a uma certa velocidade, que é predominantemente determinado pela carga de sorvato, a capacidade adsorvente, e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de sorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente sorvato livre. No final a curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção dos metais (Figura 10) (COONEY, 1999; GASPAR, 2003; NAJA; VOLESKY, 2006; MOREIRA, 2008; GUPTA *et al.*, 1997).

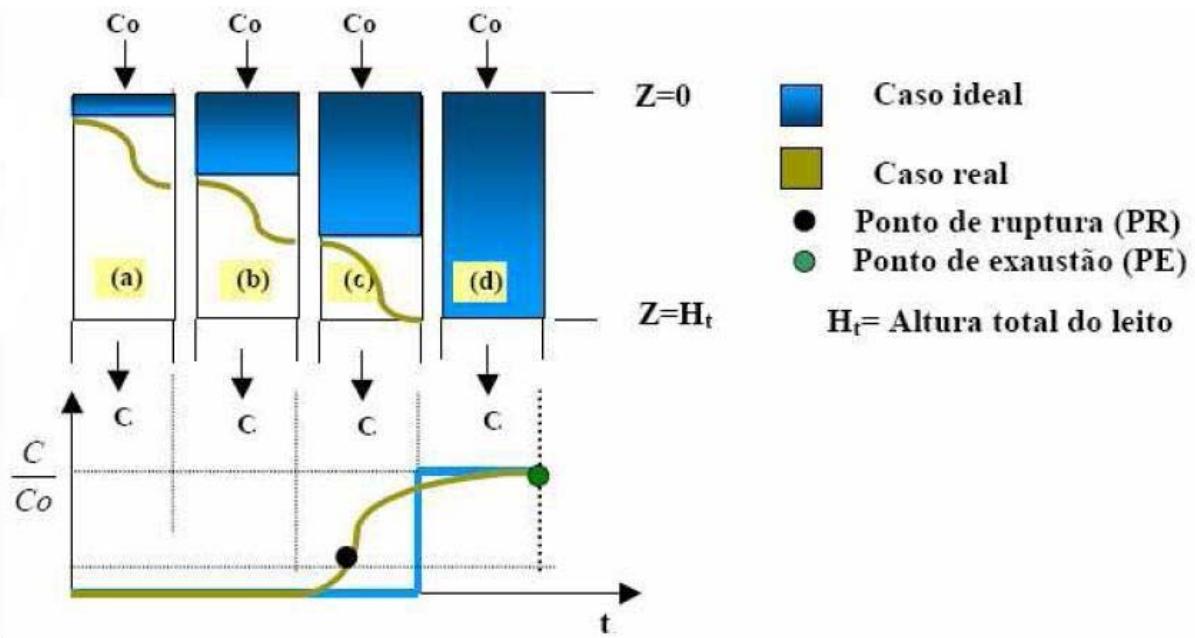


FIGURA - 10: Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo (MOREIRA, 2008).

Após o uso, a coluna de biomassa passa por um processo de dessorção dos metais, através de lavagens com soluções eluentes (agente competidor), podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção dos metais. O objetivo da dessorção é retirar o metal com a menor quantidade de solução eluente até obter a máxima concentração possível deste, sem destruir a capacidade do adsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos de retenção/dessorção (GASPAR, 2003).

Na Tabela 7 podemos verificar alguns estudos em coluna utilizando materiais de baixo custo.

TABELA – 7: Estudos utilizando adsorventes de baixo custo em coluna.

Sorvato	Sorvente	Referências
Cu <sup>2+</sup>	<i>Sargassum fluitans</i>	KRATOCHVIL <i>et al.</i> (1997)
Hg <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup>	Carvão ativado de resíduos de fertilizantes	GUPTA <i>et al.</i> (1997)
2,4,6-trinitrofenol, 4-nitrofenol, 4-clorofenol e 1,3-dihidroxibenzeno.	Carvão ativado de resíduos de fertilizantes	GUPTA <i>et al.</i> (2000)
Cd <sup>2+</sup>	Alga marinha marrom - <i>Ascophyllum nodosum</i>	VOLESKY; PRASETYO (1994)
Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup>	Casca de coco verde	SOUSA (2007)
Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup>	Bagaço do pedúnculo do caju	MOREIRA (2008)
Cu <sup>2+</sup>	Casca de nozes	KIM <i>et al.</i> (2001)
Cr <sup>6+</sup>	Resíduo de fábrica de chá	MALKOC; NUHOGLU (2006)
Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup>	Celulose branqueada de bambu, fibras de juta, e serragem tingida	SHUKLA; SAKHARDANDE (1992)

### 3.8.1 Parâmetros para o design de colunas em leito fixo

#### 3.8.1.1 Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e de empacotamento ( $\rho_E$ )

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and materials) D2854. A partir da densidade aparente pode-se calcular o volume aparente ( $V_{ap}$ ) para uma determinada massa (GABAI, 2000).

Posteriormente determinou-se a densidade de empacotamento do leito ( $\rho_E$ ), representada por:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$M_L$  é a massa total do leito de partículas dentro da coluna;

$V_L$  é o volume total (interno) da coluna vazia.

A partir do valor de  $\rho_E$  determinou-se a porosidade do leito, que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa por:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

$\rho_E$  é a densidade de empacotamento;

$\rho_{ap}$  é a densidade aparente;

$V_L$  é o volume total interno da coluna vazia;

$V_{ap}$  é o volume total de partículas do leito (volume aparente).

### 3.8.1.2 Tempo para o estabelecimento da ZAP ( $t_x$ )

A porção compreendida entre  $C_x$  (ponto de exaustão) e  $C_b$  (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo total para o estabelecimento da ZAP é dado pela Equação 4 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

$t_x$  é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min);

$F_m$  o fluxo volumétrico (mL/min);

$V_x$  o volume de exaustão (mL).

### 3.8.1.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ )

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 5 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

$t_\delta$  é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min.);

$V_x$  o volume de exaustão (mL);

$V_b$  é o volume de ruptura (mL) e

$F_m$  o fluxo volumétrico (mL/min.).

### 3.8.1.4 Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo ( $U$ ) é dado pela Equação 6 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left( \frac{t_\delta}{t_x - t_f} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

$\delta$  é o comprimento da ZAP (cm);

$D$  é a profundidade do leito (cm);

$t_f$  o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

### 3.8.1.5 Tempo necessário para formação inicial da ZAP ( $t_f$ )

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 7 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_f = (1-F) t_\delta \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

$F$  é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura. A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 8 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$F = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_0 - C) dv}{C_0 (V_x - V_b)} \quad \text{Eq. 8}$$

### 3.8.1.6 Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 9 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$\%S = \left[ 1 + \left( \frac{\delta(F-1)}{D} \right) \right] * 100 \quad \text{Eq. 9}$$

### 3.8.1.7 Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 10 (GASPAR, 2003):

$$Q = \frac{C_0 * F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad \text{Eq. 10}$$

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.

### 3.8.1.8 Tempo de contato do leito vazio

Em alguns sistemas de escala real, 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 11:

$$\text{EBCT (min)} = \frac{V_L}{H \times A_{\text{sec}}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

$V_L$  é o volume total interno da coluna vazia (mL);

$H$  é a carga hidráulica ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ );

$A_{\text{sec}}$  é a área da seção transversal ( $\text{cm}^2$ ).

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 (COONEY, 1999).

$$\text{Taxa de uso do adsorvente} = \frac{M_L}{V_b} \quad \text{Eq. 12}$$

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).

### 3.8.1.9 Modelo de Thomas – previsão da curva de ruptura

Este modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Languimir 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 é expresso pela equação 13 (SRIVASTAVA et al., 2008; YAN; VIRARAGHAVAN, 2001; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005; AKSU; GÖNEN, 2004).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[ \frac{K_t(q_0 m_s - C_0 V_e)}{F_m} \right]}} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

$C$  é a concentração do metal 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.

A forma linearizada da equação de Thomas assume o seguinte aspecto:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{K_t q_0 m_s}{F_m} t - K_t C_0 t \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

$$\frac{V_e}{F_m} = t$$

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 plotando-se

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) \text{ contra } t \text{ ou } V_e \text{ do ponto de ruptura } C_b \text{ até o ponto de exaustão } C_x.$$

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Obtenção do pó da casca de coco verde

O pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*) foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE). O material foi obtido de acordo com as etapas: Trituração; Prensa hidráulica rotativa; Moinho e máquina classificadora. As cascas de coco verde foram passadas em um dilacerador (triturador com facas de corte e martelos desintegradores), equipamento semelhante ao utilizado na preparação de forragem para animais para obtenção das fibras. Em seguida as fibras obtidas foram prensadas em uma prensa “PRH” (presa de rolos horizontais), para retirar o excesso de umidade e levadas a um moinho dotado de peneiras para obtenção de duas frações: pó e fibra. Em seguida foi utilizada uma peneira com abertura de 5 mm para separar o pó das fibras. O pó obtido foi posto para secar a temperatura ambiente (ROSA, *et al.*, 2004; CARRIJO *et al.*, 2002; SOUSA, 2007).

### 4.2 Determinação granulométrica

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem certa amostra. Para estudar a distribuição das partículas que constituem o material adsorvente, foi utilizado o método da peneiração. Este método consiste em se utilizar uma torre de peneiração, composta por peneiras de várias faixas granulométricas sobrepostas de forma decrescente. No topo dessa torre, é colocada uma amostra previamente pesada do material a ser analisado. Alguns autores propõem que essa massa seja função do tamanho da maior partícula encontrada no material. Segundo Dias (2004), para partículas de até 5 mm, uma massa de 90 a 100 g é estatisticamente representativa. A torre é então agitada por um agitador de peneiras, durante 10 – 15 minutos. As frações retidas nas diversas peneiras são cuidadosamente pesadas, aceitando-se perdas de até 1 % do peso original do material nesta etapa (DIAS, 2004). Foram utilizadas peneiras nas faixas

granulométricas descritas na Tabela 8, abaixo. Uma massa de 90,0017 g de material adsorvente foi pesada e procedeu-se conforme descrito acima.

TABELA – 8: Valores das faixas granulométricas das peneiras em mesh e em milímetros.

(mesh)	(milímetros)
4 - 9	5 – 2
10 – 19	2 – 0,84
20 – 59	0,84 – 0,25
60 – 99	0,25 – 0,15
100 – 139	0,15 – 0,106
140 – 199	0,106 – 0,075
200 – 229	0,075 – 0,062
230 – 324	0,062 – 0,045
< 325	< 0,045

#### 4.3 Regentes

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 ( $\text{NaOH}$ ) MERCK (São Paulo, Brasil) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (VETEC, São Paulo, Brasil).

#### 4.4 Preparo das soluções

Foram preparadas soluções estoque multielementares e monoelementares, para diversos experimentos, nas concentrações de aproximadamente  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  dos íons metálicos cobre, zinco e níquel a partir de seus respectivos sais:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de grau analítico VETEC (São Paulo, Brasil) em água da torneira, a fim de se ter uma amostra sintética mais próxima do efluente real possível.

Soluções de hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  0,1 mol. $\text{L}^{-1}$ , ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  0,1 mol. $\text{L}^{-1}$  e albumina 40g. $\text{L}^{-1}$  foram utilizados no tratamento do material adsorvente a fim de se obter melhores valores de remoção dos metais estudados.

Solução de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol. $\text{L}^{-1}$  foi utilizada como eluente dos íons metálicos adsorvidos no material adsorvente.

#### **4.5 Influência do tratamento físico-químico na adsorção de metais**

Foram realizados quatro tratamentos em batelada, em escala laboratorial, no pó da casca de coco verde: água fria (temperatura ambiente) (T1), água quente ( $60^\circ$ ) (T2), solução de albumina 40g. $\text{L}^{-1}$  (T3) e  $\text{NaOH}$  0,1 mol. $\text{L}^{-1}$  (T4) a fim de se obter uma melhor limpeza do material adsorvente e maior valor de capacidade de adsorção (CARVALHO, 2007; LEAL, 2003; BRÍGIDA; ROSA, 2003; SOUSA, 2007; GURGEL, 2007). As amostras de pó, na faixa granulométrica de 60-99mesh foram postas em contato com a água fria, água quente, solução de Albumina e  $\text{NaOH}$  por 3 horas em bêqueres de 500 mL, obedecendo a seguinte proporção: 20 g do pó para 200 mL de solução.

Após o período de 3 horas o pó foi filtrado e lavado com água destilada até que sua água de lavagem permanecesse com uma coloração o mais clara possível, verificando-se ao final o volume gasto. As seguintes análises físico-químicas foram realizadas nas águas de lavagem: pH (pHmetro WTW Modelo: 3101i), cor (Colorímetro DM-COR , DIGIMED, SÉRIE 42387) e DQO (bloco digestor Policontrol; colorímetro Thermo-Electron Corporation, Modelo: Dicolet Evolution 100). Após a lavagem, o pó tratado foi seco em estufa a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

Em seguida foram realizados experimentos em batelada para se estimar a capacidade de adsorção dos diversos materiais tratados nas seguintes condições: 0,4 g do material tratado foram postos em contato com 10 mL de solução sintética multielementar ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) na concentração de 100 mg. $\text{L}^{-1}$  em pH 5,0, sob agitação (175 rpm) à temperatura ambiente por 3 (três) horas (SOUSA, 2007). Após o período estabelecido, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo (marca: QUANTY – faixa preta, diâmetro de 11 cm). A partir desse estudo, foram escolhidos os dois melhores tratamentos para se prosseguir com os estudos de coluna.

#### 4.6 Adsorção em coluna (leito fixo)

De forma geral, os estudos de adsorção em leito fixo foram realizados num sistema constituído de um recipiente contendo a solução de tratamento ( $\text{NaOH}$  0,1 mol. $\text{L}^{-1}$  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 6,2 cm D.I) preenchida com o material adsorvente e malhas metálicas nas extremidades da coluna para evitar flutuações do material, conforme Figura 11. A solução é bombeada através da coluna em fluxo ascendente, ou seja, ela entra pela parte inferior da coluna e as frações a serem analisadas são coletadas na parte superior da coluna. Todos os experimentos ocorreram em temperatura ambiente.

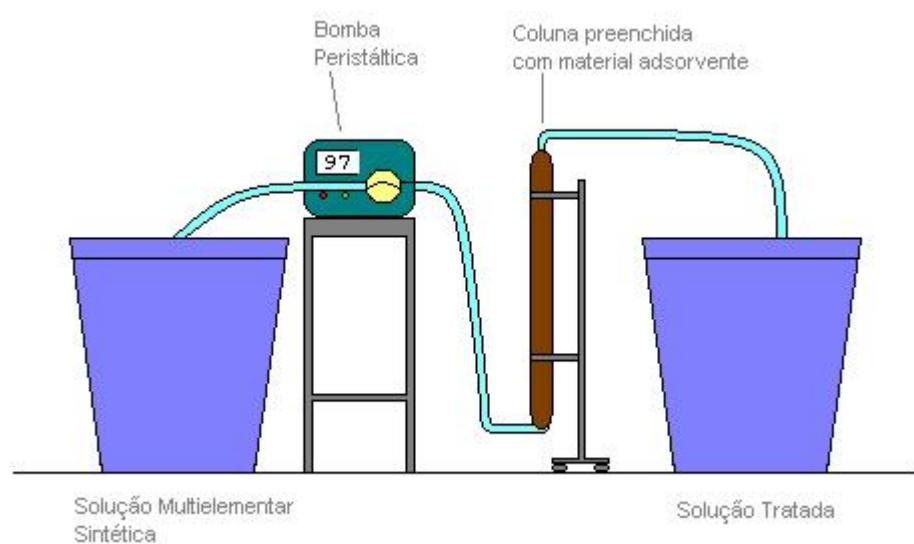


FIGURA - 11 Esquema do sistema de adsorção em coluna.

\* Os experimentos para otimização de vazão foram conduzidos utilizando-se uma bomba de pistão hidráulica da marca king.

#### **4.6.1 Caracterização do leito do adsorvente**

Primeiramente foi feita uma 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, relativos ao sistema de coluna e ao material adsorvente. Em seguida a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) do leito foi determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and Materials) D2854 no qual completou-se uma proveta graduada de 100mL com o material adsorvente, e pesou-se o volume conhecido obtendo-se a relação massa/volume. Com esses valores obtidos, pode-se determinar a densidade de empacotamento ( $\rho_E$ ) e a porosidade ( $\epsilon$ ) do leito, segundo as equações 2 e 3 do item 3.8.1.1, assim como os parâmetros: tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ), tempo para mover a ZMT ao longo da coluna ( $t_0$ ), tempo necessário para a formação da ZAP ( $t_f$ ) e a capacidade de remoção da coluna (Q).

#### **4.6.2 Estudo dos parâmetros operacionais (vazão e altura do leito)**

Para otimização da vazão, foram feitos três estudos: 100, 200 e 300  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  com altura de leito de 1,0 m, sendo essas vazões verificadas na saída da coluna. O material adsorvente foi previamente lavado com água da torneira e seco para realização desses estudos. A coluna foi preenchida com cerca de 480 g do material adsorvente, o sistema foi montado conforme a Figura 11 e solução sintética multielementar contendo os três íons metálicos Cu, Ni e Zn foi percolada pela mesma. O pH da solução sintética inicial foi medido para as três vazões estudadas. Alíquotas de 50 mL foram coletadas de 10/10 minutos e analisadas as concentrações residuais dos íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica.

Em seguida foi verificada a influência da altura de leito na capacidade adsorvente do material em estudo. Duas alturas de leito foram estudadas: 1,0 e 1,6 cm relativas às massas de 480 e 600 g do material adsorvente. Solução sintética multielementar foi percolada pela coluna, preenchida com o material adsorvente foi previamente lavado com água da torneira e seco, na vazão de  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . O pH

da solução sintética inicial foi medido para as duas alturas de leito. Alíquotas de 50 mL foram coletadas de 10/10 minutos e analisadas as concentrações residuais dos íons.

#### **4.6.3 Estudo da influência do tratamento no material adsorvente fora da coluna**

A partir dos estudos em batelada do melhor tratamento, conforme item 4.5 foram escolhidos os dois melhores tratamentos para dar prosseguimento aos estudos em coluna: água e NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

**Experimento 1:** Primeiramente foi feito um estudo com o bagaço bruto (**MB**), sem lavagem, para se ter um controle. A solução multielementar foi percolada pela coluna nas seguintes condições: vazão de 200 mL.min<sup>-1</sup>, concentração inicial dos metais 200 mg.L<sup>-1</sup>, massa de material adsorvente 480g, coleta de alíquotas de 50 mL de 10/10 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.

**Experimento 2:** Em seguida foi feito um estudo com o material lavado com água (**MA**) fora da coluna. 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 posto pra secar a temperatura ambiente. Em seguida prosseguiu-se para o estudo de adsorção em coluna nas mesmas condições do experimento 1 e determinados o pH e as concentrações dos íons metálicos na solução multielementar inicial e em cada alíquota coletada.

**Experimento 3:** O material foi lavado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (**MN**) fora da coluna também. Uma massa do bagaço foi colocada em um recipiente, contendo a solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, na proporção de 1:3. Essa mistura foi agitada por uma hora e filtrada e o material foi posto pra secar a temperatura ambiente. Em seguida prosseguiu-se para o estudo de adsorção em coluna nas mesmas condições do experimento 1, com exceção da concentração inicial dos metais da solução multielementar, que ficaram em torno de 150 mL.min<sup>-1</sup>. Foram determinados o pH e

as concentrações dos íons metálicos na solução multielementar inicial e em cada alíquota coletada.

#### **4.6.4 Estudo da influencia do tratamento no material adsorvente na coluna**

Três estudos foram realizados: lavagem do material adsorvente na própria coluna com água, com  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  – água e com  $\text{NaOH} - \text{HNO}_3$  - água.

**Experimento 4:** Foram percolados cerca de 20 L de água da torneira (**LCA**) pela coluna preenchida com 402 g do material bruto. As frações dessa primeira parte do experimento foram coletadas de 10/10 min. e determinados o pH e a DQO a fim de se mensurar a matéria orgânica residual oriunda dessa lavagem. Na segunda parte do experimento, a solução multielementar na concentração de 200  $\text{mg.L}^{-1}$  foi percolada pelo material lavado e alíquotas de 50mL foram coletadas de 10/10 min. Dessas alíquotas foram determinados o pH e as concentrações dos íons metálicos assim como na solução multielementar inicial.

**Experimento 5:** Foram percolados cerca de 11 L de solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (**LCN**) pela coluna preenchida com 402 g do material bruto na vazão de 150 – 160  $\text{mL.min}^{-1}$ . Essa vazão foi escolhida devido ao pequeno volume de hidróxido utilizado e para permitir maior tempo de contato entre a solução básica e o bagaço bruto. As frações foram coletadas de 5/5 min. e determinados o pH e a DQO. Procedeu-se então de forma análoga ao experimento 4, sendo determinados também o pH, a DQO (nas frações pertinentes) e as concentrações dos íons metálicos assim como na solução multielementar inicial.

**Experimento 6:** Foram percolados cerca de 11 L de solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pela coluna preenchida com 402 g do material bruto na vazão de 150 – 160  $\text{mL.min}^{-1}$  e as frações foram coletadas de 5/5min. Em seguida foram percolados cerca de 6L de solução de  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (**LCNH**) com a finalidade de baixar o pH na coluna e obter a real capacidade do material adsorvente, já que em pHs elevados, os metais precipitam na forma de hidróxido. As amostras foram coletadas de 10/10 min. e determinados o pH e a DQO. Procedeu-se então de forma análoga ao experimento 4, sendo determinados também o pH, a DQO (nas frações

pertinentes) e as concentrações dos íons metálicos assim como na solução multielementar inicial.

#### **4.6.5 Curvas de ruptura em sistema monoelementar**

As curvas de ruptura em um sistema monoelementar dos íons metálicos cobre, níquel e zinco foram obtidas a partir de experimentos conduzidos nas mesmas condições do experimento 5 do item 4.6.4. Apenas as concentrações dos íons metálicos das alíquotas coletadas, assim como na solução monoelementar inicial, foram determinadas.

#### **4.6.6 Dessorção dos íons metálicos**

Após a saturação da coluna submetida ao experimento 5, procedeu-se ao experimento de dessorção dos íons metálicos. Para eluir esses metais adsorvidos, utilizou-se  $\text{HNO}_3$  0,5 mol. $\text{L}^{-1}$ .

#### **4.7 Determinação dos íons metálicos**

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..* Os padrões utilizados nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, bem como, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada são mostrados na Tabela 9.

TABELA – 9: Condições operacionais do espectrofômetro de absorção atômica.

<b>Elemento</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Faixa típica Linear (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tipo de chama</b>
Cu <sup>2+</sup>	324,7	1 - 5	AA*
Ni <sup>2+</sup>	232,0	3 - 7	AA
Zn <sup>2+</sup>	213,9	0,5 – 2,5	AA

AA \* - Chama do tipo ar/acetileno

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Determinação granulométrica

A superfície de contato entre o adsorvente e a fase líquida, desempenha um importante papel no fenômeno da adsorção, assim como o tamanho da partícula adsorvente (TARLEY; ARRUDA, 2003b; RAO *et al.*, 2002). O pó da casca de coco verde foi submetido a uma determinação granulométrica e o resultado obtido é apresentado na Figura 13. Na mesma é possível observar que cerca de 85 % do material está situado na faixa granulométrica de 10 a 60 mesh. Rosa *et al* (2001b), realizando o mesmo tipo de análise, encontrou um valor de 78 % para a mesma faixa granulométrica citada acima.

Pino (2006) estudando a remoção de cromo (III) e Sousa (2007) estudando a remoção de cobre, níquel, zinco, cádmio e chumbo, ambos utilizando o pó da casca de coco verde, não observaram efeito significante na eficiência de remoção dos metais estudados na faixa de 60 a 199 mesh. Moreira (2008) também observou o mesmo comportamento do material adsorvente estudando a remoção dos mesmos metais que Sousa (2007) utilizando como sorvente o bagaço do pedúnculo do caju na faixa de 20 a 200 mesh. Em faixas menores de 200 mesh, Sousa (2007) observou um pequeno decréscimo na adsorção desses metais.

Partículas maiores com formas esféricas, em geral, apresentam uma maior adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas. Em contraste, quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção na superfície da partícula, observa-se uma maior adsorção em partículas menores (TARLEY; ARRUDA, 2003b; PINO, 2006; LEUSCH; VOLESKY, 1995). Na Figura 12, pode ser observada a aparência física do pó da casca de coco verde e na Figura 13 as faixas granulométricas do material sem nenhum tratamento físico – químico.



FIGURA - 12: Aspecto do pó da casca de coco verde obtido após o processo citado no item 4.1

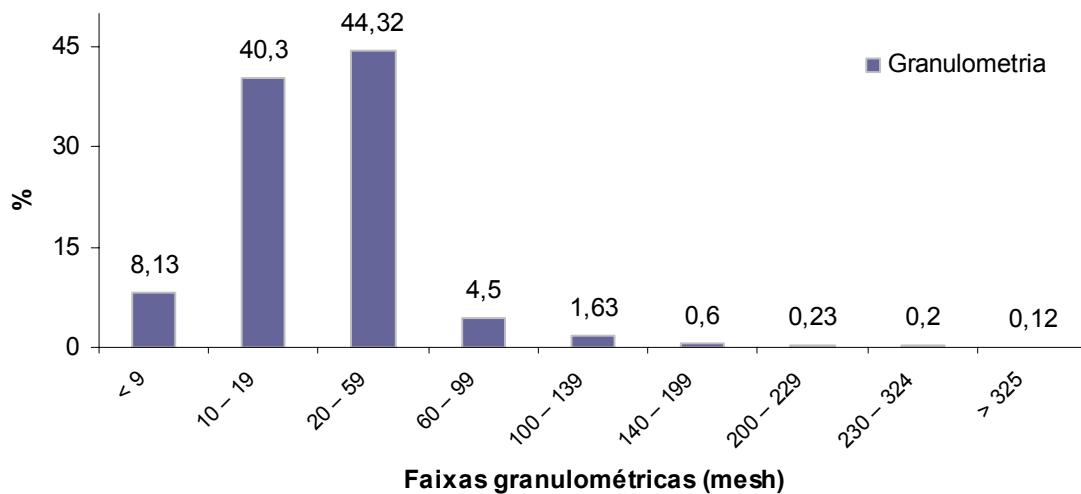


FIGURA - 13: Distribuição percentual das faixas granulométricas do pó da casca de coco verde.

## 5.2 Influência do tratamento físico-químico na adsorção de metais

Na Tabela 10, encontram-se as capacidades de adsorção do bagaço de coco submetido a diversos tratamentos físico-químicos. No geral as amostras tratadas com albumina (T3) e NaOH (T4) obtiveram melhores resultados na remoção dos íons metálicos, ao passo que as amostras tratadas com água quente apresentaram, os menores valores percentuais de remoção para todos os metais. Pode-se observar também que a capacidade de adsorção ( $Q$ ) para o  $\text{Cu}^{2+}$

praticamente não sofre influência pelos diversos tratamentos, ao passo que zinco e níquel têm suas capacidades aumentadas quando submetidas aos tratamentos T3 e T4. O processo de adsorção depende das características do adsorvente (área superficial, grupos funcionais presentes na superfície) (SOUSA, 2007). O bagaço de coco contém altos teores de lignina e celulose as quais possuem grupos hidroxila, metóxi e carboxílicos. Quando o material celulósico é submetido ao tratamento T4, os compostos fenólicos solúveis presentes na fibra celulósica são removidos e os sítios ativos ficam mais disponíveis, melhorando a adsorção (GURGEL, 2007; SALVADOR *et al.*, 2009).

TABELA – 10: Capacidade de adsorção média ( $Q_m$ ) do bagaço de coco submetido a diversos tratamentos físico-químicos.

<b>Tratamentos</b>	<b>CAPACIDADE DE ADSORÇÃO MÉDIA – Q (mg.g<sup>-1</sup>)</b>		
	<b>Metais</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>
T1		2,45	2,30
T2		2,31	1,94
T3		2,45	2,39
T4		2,47	2,47

Na Tabela 11, encontram-se os resultados obtidos dos parâmetros analisados nas águas de lavagem de cada tratamento físico-químico realizado no bagaço de coco. Podemos ver pela Tabela 11 que o pH permanece na faixa da neutralidade. Para os tratamentos T1 a T3, esse resultado já era esperado já que a água e a solução de albumina não apresentam substâncias ácidas ou básicas em sua composição. Já no tratamento T4, o resultado obtido indica que houve também reação entre a hidroxila presente em solução e o material lignocelulósico, acarretando num decréscimo do pH na água de lavagem final, além da diluição feita quando se lava o material com água após tratamento com hidróxido de sódio.

Quanto à cor, o tratamento T4 obteve o maior valor, comparado aos outros tratamentos. Mais um indicativo de que ocorreu reação entre o hidróxido de sódio e os compostos presentes no material lignocelulósico. A ação dos compostos alcalinos nesse tipo de material pode ocorrer através da desestruturação dos complexos lignocelulósicos, solubilizando a hemicelulose e expandindo a fração

fibrosa, além de extrair os materiais orgânicos como os taninos (FILHO *et al.*, 2003; ASADI *et al.*, 2007). Como consequência, o volume gasto para lavagem do material submetido ao tratamento T4 foi maior que os demais, já que a cor liberada foi maior.

A “água de lavagem” oriunda do tratamento T3 apresentou maiores valores de demanda química de oxigênio (DQO) provavelmente devido à presença de uma proteína, a albumina, aumentando assim a carga orgânica. Nos tratamentos T2 e T4, os maiores valores de DQO em relação ao tratamento T1 se devem ao fato de a água quente e a solução de NaOH removerem compostos, como a lignina, a pectina, gorduras e taninos, que cobrem a superfície do material (GU, 2009; BRÍGIDA; ROSA, 2003).

TABELA – 11: Resultados dos parâmetros físico-químicos efetuados nas “águas de lavagem” dos diversos tratamentos do bagaço.

TRAT.	pH	COR (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	VOLUME (ml)
T1	5,75	545,0	130,62	1300,0
T2	5,62	803,0	291,61	1000,0
T3	6,26	1340,0	5686,57	1350,0
T4	6,85	2580,0	383,33	1830,0

Assim os tratamentos T1 e T4 foram escolhidos para serem utilizados nos estudos de coluna, devido as altas capacidades de adsorção obtidas e por aderirem menor custo ao processo.

### 5.3 Caracterização do leito adsorvente

Os resultados da determinação de algumas propriedades físicas do leito adsorvente estão expressos na Tabela 12.

TABELA - 12: 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 ( $\text{cm}^2$ )	2007,15	2007,15	3175,23
Volume da coluna vazia ( $V_L$ ) ( $\text{cm}^3$ )	3017,54	3017,54	4828,06
Massa de adsorvente na coluna (g)	402	480	600
Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,188	0,188	0,188
Densidade de empacotamento ( $\rho_E$ ) ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,133	0,159	0,124
Volume de partículas ( $V_{ap}$ ) ( $\text{cm}^3$ )	2138,29	2553,2	3191,48
Porosidade do leito ( $\epsilon$ )	0,292	0,154	0,338

#### 5.4 Estudo dos parâmetros operacionais (vazão e altura do leito)

Os experimentos para verificar a influência da vazão e da altura de leito na adsorção de metais tóxicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) foram realizados inicialmente a fim de se otimizar as condições operacionais da coluna.

##### 5.4.1 Vazão

Primeiramente foram feitos os testes para se estimar a melhor vazão para a remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Três vazões foram testadas: 100, 200 e 300  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura de leito (1,0 m) e massa de adsorvente (480 g) constantes. As curvas de ruptura obtidas a partir das soluções multielementares são mostradas nas Figuras 14, 15 e 16.

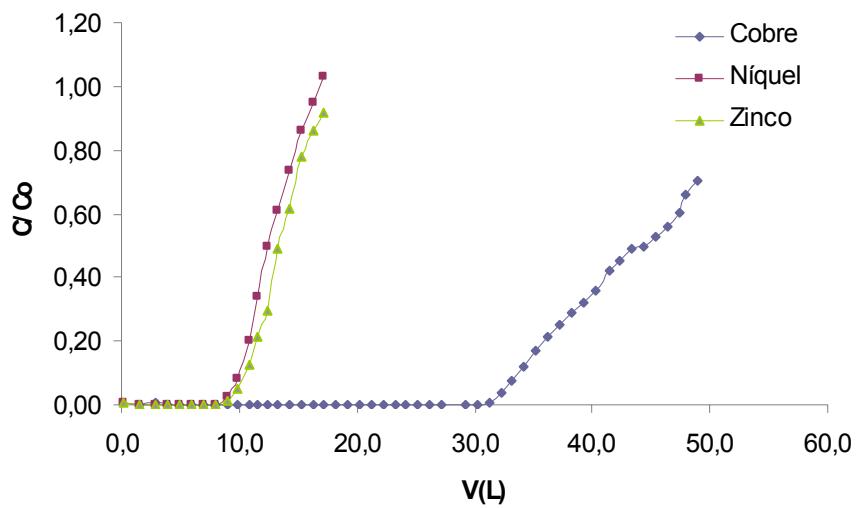


FIGURA - 14: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 100  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Condições: solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 5,2, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

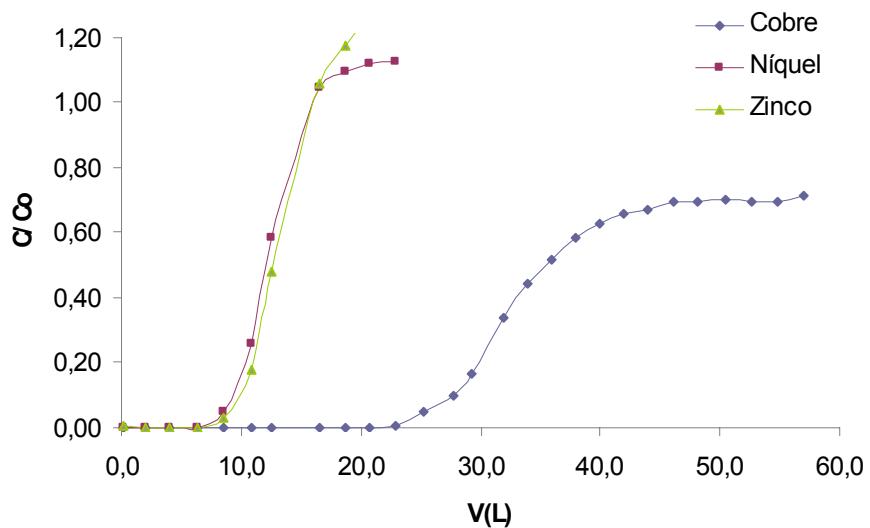


FIGURA - 15: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 200  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Condições: solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 4,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

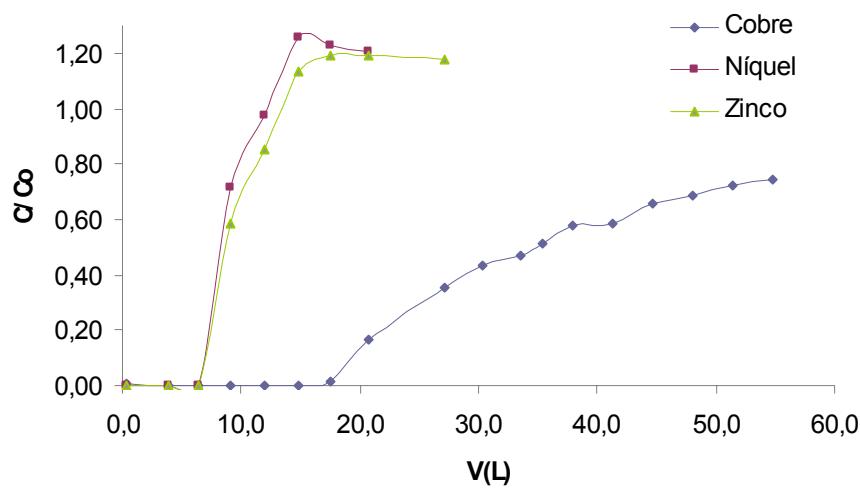


FIGURA - 16: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 300 mL·min<sup>-1</sup>. Condições: solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5,9, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Na Tabela 13 estão listados os volumes de ruptura e exaustão para cada metal em cada vazão estudada. Podemos perceber pela Tabela 13 e pelas curvas de ruptura que à medida que a vazão aumenta, os volumes de ruptura dos metais estudados sofreram um decréscimo. Entre as vazões de 100 e 200 mL·min<sup>-1</sup> esse efeito não é muito pronunciado. Porém, quando a vazão aumenta de 200 mL·min<sup>-1</sup> para 300 mL·min<sup>-1</sup>, o decréscimo dos volumes de ruptura é mais pronunciado. Ao verificarmos os valores de capacidade de adsorção na Tabela 14, com exceção do níquel, pode-se observar também que o aumento da vazão influenciou de forma negativa na remoção dos metais. O pequeno aumento na capacidade de adsorção e diminuição do volume de ruptura do níquel, quando a vazão aumentou se deveu a pequenas diferenças nas concentrações iniciais dos metais em solução. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que quando se aumenta a vazão, o tempo de residência dos metais, ou seja, o tempo de contato entre as partículas do adsorvente e do adsorvato, dentro da coluna diminui (AYOOB *et al.*, 2007)

Na Tabela 15 podemos observar os valores da carga hidráulica e do tempo de detenção hidráulica (TDH) para cada vazão estudada, calculados conforme as equações abaixo.

$$\text{TDH} = \frac{V_{\text{reator}}}{\text{vazão}} \quad \text{Eq. 15}$$

$$H = \frac{\text{vazão}}{A_{\text{sec}}} \quad (\text{carga hidráulica}) \quad \text{Eq. 16}$$

Onde  $A_{\text{sec}}$  é a área da seção transversal.

Como já mencionado, à medida que a vazão aumenta menor é o TDH. 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. Tempo de residência maior que estes pode conduzir 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. Assim, analisando as curvas de ruptura, as capacidades de adsorção e os tempos de detenção hidráulica de cada vazão estudada, optou-se nesse estudo por trabalhar com a vazão de  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , já que os resultados das capacidades de adsorção foram próximos e o tempo gasto para obtenção das curvas de ruptura é menor que na vazão de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

TABELA - 13: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para as vazões estudadas.

Íon Metálico	Vazão ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )					
	100		200		300	
	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)
$\text{Cu}^{2+}$	30,7	55,0*	25,3	61,0*	18,75	78,0*
$\text{Ni}^{2+}$	9,5	16,0	8,6	14,6	7,0	11,1
$\text{Zn}^{2+}$	9,9	16,9	9,0	13,9	7,0	12,3

\* valores estimados

TABELA - 14: Capacidades de adsorção obtidas para cada metal nas vazões estudadas, quando  $C/C_0 = 0,5$ .

Vazão ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Íon Metálico		
	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$
	$Q$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
100	14,80	4,17	4,67
200	13,83	5,43	4,53
300	10,95	2,98	3,29

TABELA - 15: Carga hidráulica e tempo de detenção hidráulica observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes vazões estudadas.

Vazão ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Carga Hidráulica ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	TDH (min)
100	0,0498	30
200	0,0996	15
300	0,1494	10

Aplicando o modelo de Thomas na forma linearizada, conforme a equação 14 abaixo para os dados situados de  $0,05 < C/C_0 < 0,90$ , obtemos os dados das Tabelas 16, 17 e 18, para os metais cobre, níquel e zinco, respectivamente. As Figuras 17, 18 e 19 mostram as curvas de  $\ln [(C_0/C) - 1]$  versus  $V(L)$  para as três vazões estudadas num sistema multielementar. A constante  $K_t$  e a capacidade máxima de adsorção  $q_0$  foram obtidas a partir da forma linearizada da equação 13, expressa abaixo:

$$\text{Não linear: } \frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[ \frac{K_t(q_0 m_s - C_0 V_e)}{F_m} \right]}} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\text{Linear: } \ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{K_t q_0 m_s}{F_m} - K_t C_0 t \quad \text{Eq. 14}$$

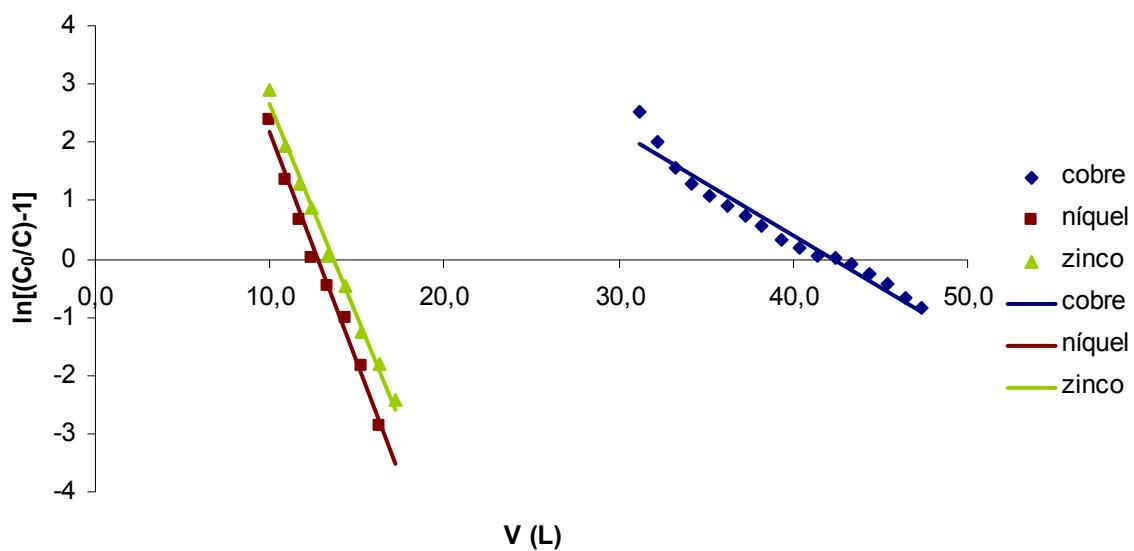


FIGURA - 17: Curva de  $\ln [(C_0/C) - 1]$  versus  $V(L)$  do modelo de Thomas para adsorção de íons  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  na solução sintética multielementar pela casca de coco verde para a vazão de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

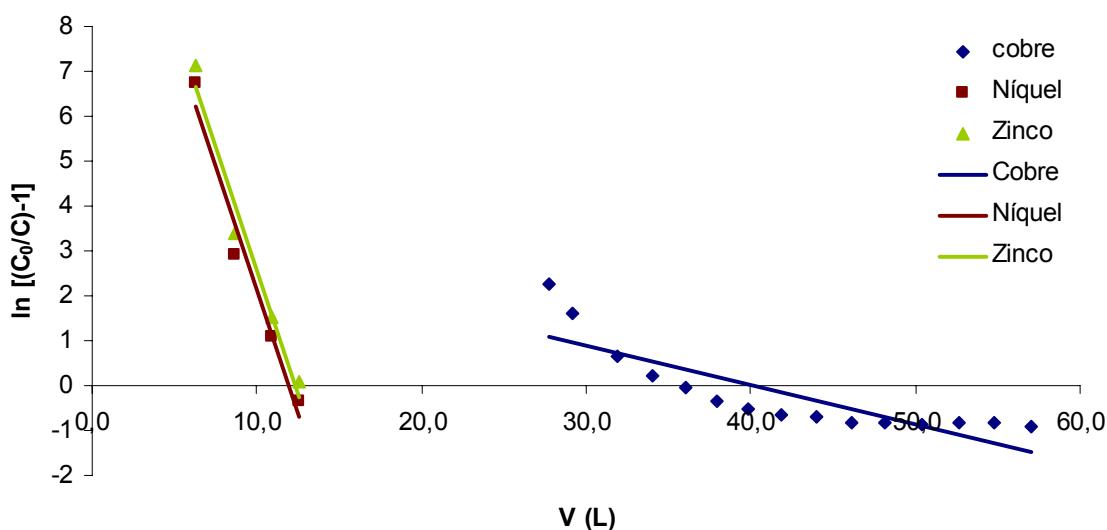


FIGURA - 18: Curva de  $\ln [(C_0/C) - 1]$  versus  $V(L)$  do modelo de Thomas para adsorção de íons  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  na solução sintética multielementar pela casca de coco verde para a vazão de  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

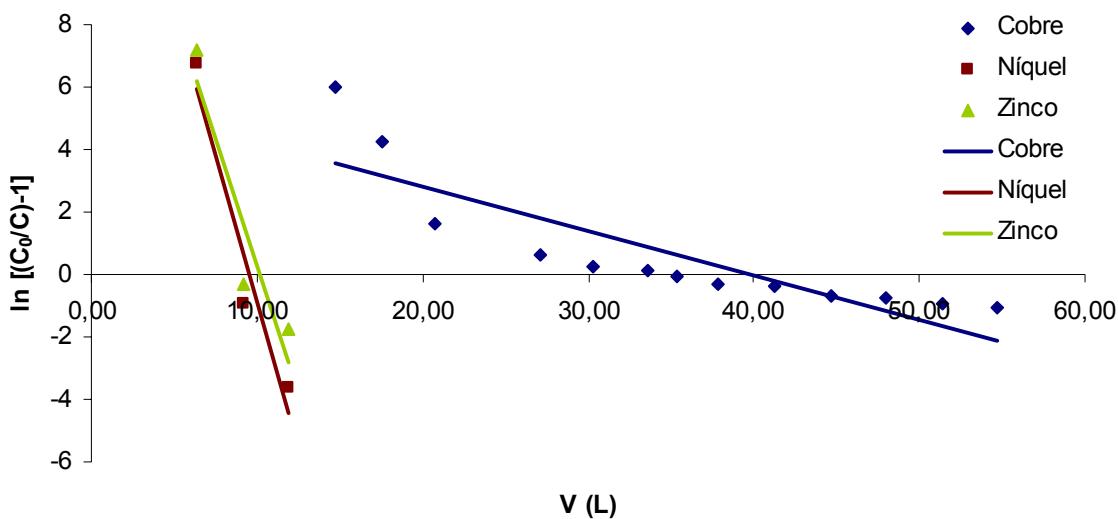


FIGURA - 19: Curva de  $\ln \left[ \left( C_0 / C \right) - 1 \right]$  versus  $V(L)$  do modelo de Thomas para adsorção de íons  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  na solução sintética multielementar pela casca de coco verde para a vazão de  $300 mL \cdot min^{-1}$ .

Podemos observar pelas Tabelas 16 a 18 que, no geral, as capacidades de adsorção máxima teórica e experimental ficaram próximas, sendo a maior discrepância observada para a vazão de  $200 mL \cdot min^{-1}$  para o íon cobre. Com exceção do cobre, o aumento da vazão resultou num aumento da constante de Thomas e num decréscimo das capacidades de adsorção máximas para os metais estudados. Pode ser visto que bons valores de coeficiente de correlação  $R^2$  foram obtidos, com exceção do cobre nas vazões de  $200$  e  $300 mL \cdot min^{-1}$ , indicando que a forma linearizada do modelo de Thomas se adéqua bem aos dados experimentais obtidos. De posse dos valores da constante cinética,  $K_t$ , e da capacidade máxima de adsorção de cada metal para um sistema multielementar, é possível obter a massa total de adsorvente necessária para tratar um efluente em coluna, nas mesmas condições, contendo esses metais. Para isso é necessário conhecer a concentração de alimentação de cada metal, a vazão diária e o volume de solução a ser tratada (PEREIRA, 2008). É importante salientar que este modelo apresenta algumas restrições, ou seja, ele é satisfatório para processos de adsorção onde a difusão externa e interna não são a etapa limitante do processo. Sousa (2007), estudando a adsorção dos íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  na casca de coco verde em escala de laboratório, observou que o curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio, é um indicativo de que este processo seja

controlado mais por uma reação química do que por um processo de difusão (LOUKIDOU *et al.*, 2004).

TABELA - 16: Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para o metal cobre para as três vazões estudadas.

Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Equação de regressão	R <sup>2</sup>	k <sub>t</sub> (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) teórico	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) exp.
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

TABELA - 17: Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para o metal níquel para as três vazões estudadas.

Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Equação de regressão	R <sup>2</sup>	k <sub>t</sub> (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) teórico	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) exp.
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

TABELA - 18: Equações e parâmetros por análise de regressão linear com o modelo de Thomas para o metal zinco para as três vazões estudadas.

Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Equação de regressão	R <sup>2</sup>	k <sub>t</sub> (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) teórico	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) exp.
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

#### 5.4.2 Altura de Leito

Após a otimização da vazão, estudou-se a influência da altura de leito na capacidade de adsorção do material. Foram estudadas duas alturas de leito: 100 cm e 160 cm, com as respectivas massas do material adsorvente de 480 e 600 g e vazão de 200 mL.min<sup>-1</sup>. As curvas de ruptura obtidas a partir de solução multielementar podem ser visualizadas nas Figuras 20 e 21.

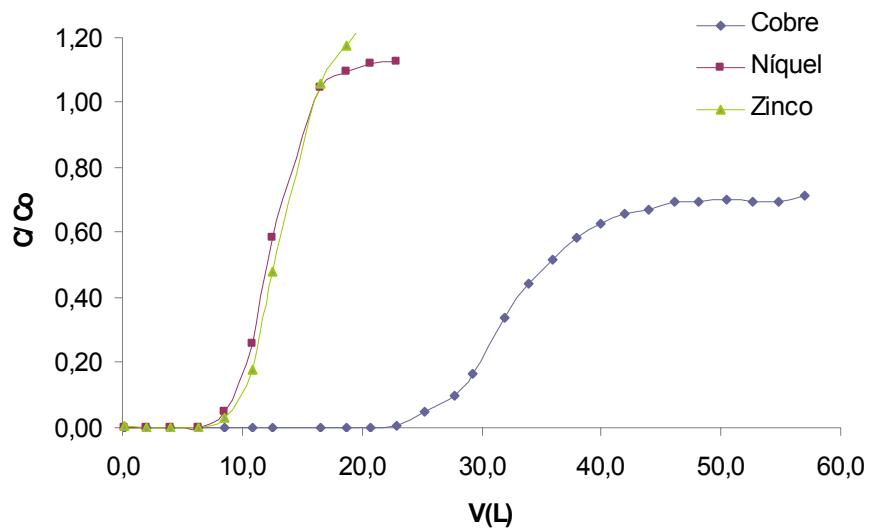


FIGURA - 20: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 100 cm. Condições: solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 4,8, vazão =  $200 \text{ mL.min}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

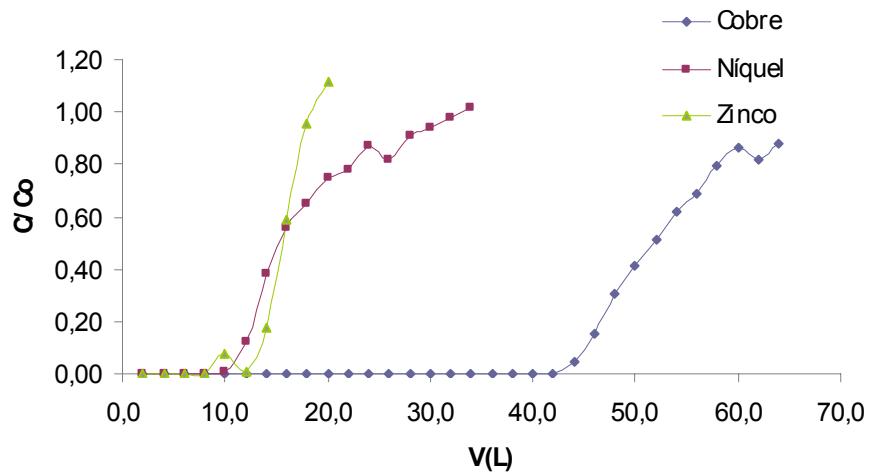


FIGURA - 21: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 160 cm. Condições: solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 5,3, vazão =  $200 \text{ mL.min}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Observando as curvas de ruptura obtidas a partir do estudo de altura de leito, mostradas nas Figuras 10 e 11, podemos notar que o volume de ruptura dos três metais estudados aumentou em função do aumento da altura do leito adsorvente. Na curva de ruptura obtida para o íon cobre, esse efeito é bem mais acentuado. 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 adsorvente (COONEY, 1999; HAN *et al.*, 2006; MALKOC; NUHOGLU, 2006). Esse fenômeno pode ser observado nas Tabelas 19 e 20, onde a capacidade de adsorção do material para cada metal aumentou. Já na Tabela 21, podemos ver que o tempo de detenção hidráulica (TDH) também aumenta de 15 para 24 minutos, quando a altura do leito é aumentada. Em contrapartida, a carga hidráulica, ou seja, o volume que passa por cada unidade de área da coluna em um minuto, diminui. Podemos ver que o TDH máximo, citado por Cooney (1999), de 35 minutos, não é ultrapassado e que esse aumento do TDH resulta num maior tempo de contato entre o soluto da fase líquida e os sítios de adsorção na fase sólida.

TABELA - 19: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para as alturas de leito estudadas.

Íon Metálico	Altura de Leito (cm)			
	100		160	
	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)
$\text{Cu}^{2+}$	25,3	61,0*	44,0	68,0*
$\text{Ni}^{2+}$	8,6	14,6	11,3	28,0
$\text{Zn}^{2+}$	8,9	13,9	13,0	17,8

\* valores estimados

TABELA - 20: Capacidades de adsorção obtidas para as alturas de leito estudadas, quando  $C/C_0 = 0,5$ .

Altura de Leito (cm)	Íon Metálico		
	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$
	$Q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
100	13,83	5,43	4,53
160	16,64	6,56	4,96

TABELA - 21: Tempo de detenção hidráulica observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes alturas de leito estudadas.

Altura de Leito (cm)	Carga Hidráulica (mL.min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	TDH (min)
100	0,0996	15
160	0,0629	24

Aplicando o modelo EBCT e a taxa de uso do adsorvente, vistos no item 3.8.1.8, utilizando as equações 11 e 12, expostas abaixo, obtemos os dados da Tabela 22. Podemos observar pela Tabela 22 que quando aumentamos a altura do leito adsorvente, o tempo de permanência da solução na coluna aumenta, assim como o volume processado, que é o volume de ruptura,  $V_b$ . Disso incorre que a quantidade de material adsorvente por litro de solução efluente processada diminui (COONEY, 1999; HAN *et al.*, 2006; MALKOC; NUHOGLU, 2006. Cooney (1999) relata que quanto maior o EBCT, menor é a quantidade de material adsorvente requerida para tratar a mesma quantidade de solução contaminada. Podemos observar também que devido o efeito competição entre os íons metálicos em solução pelos sítios do adsorvente, a taxa de uso do adsorvente é menor para o cobre, ou seja, os sítios de adsorção tem preferência por este metal em relação aos outros dois íons metálicos estudados.

$$\text{EBCT (min)} = \frac{V_L}{H \times A_{\text{sec}}} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{Taxa de uso do adsorvente} = \frac{M_L}{V_b} \quad \text{Eq. 12}$$

TABELA - 22: 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)	Taxa de uso do adsorvente (g.L <sup>-1</sup> )
$\text{Cu}^{2+}$	100	15	480	25,3	18,97
	160	24	600	44,0	13,63
$\text{Ni}^{2+}$	100	15	480	8,6	55,8
	160	24	600	11,3	53,1
$\text{Zn}^{2+}$	100	15	480	8,9	53,9
	160	24	600	13,0	46,15

Os dados da Tabela 22 são obtidos para volumes de ruptura equivalentes a concentrações em torno de 5 % da concentração inicial. Se, por outro lado se for escolhido como ponto de ruptura um valor de  $C_b$  em torno de 25 % e 50 % da concentração inicial da solução de alimentação, por exemplo, poderemos observar a dependência da taxa de uso do adsorvente em relação a  $C_b$  (Tabela 23).

TABELA - 23: Taxa de uso do adsorvente para várias concentrações de ruptura e alturas de leito.

Íon	Altura de Leito (cm)	Massa de adsorvente (g)	Concentração de ruptura - $C_b$	Volume de ruptura (L)	Taxa de uso do adsorvente ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{Cu}^{2+}$	100	480	5 %	25,3	18,97
			25 %	30,0	16,00
			50 %	36,0	13,33
	160	600	5 %	44,0	13,63
			25 %	47,5	12,63
			50 %	52,0	11,53
	100	480	5 %	8,6	55,8
			25 %	10,9	44,0
			50 %	12,6	38,0
	160	600	5 %	11,3	53,1
			25 %	13,0	46,1
			50 %	16,0	37,5
$\text{Ni}^{2+}$	100	480	5 %	8,9	53,9
			25 %	11,1	43,2
			50 %	12,6	38,0
	160	600	5 %	13,0	46,15
			25 %	14,5	41,37
			50 %	16,0	37,5
	100	480	5 %	8,9	53,9
			25 %	11,1	43,2
			50 %	12,6	38,0
	160	600	5 %	13,0	46,15
			25 %	14,5	41,37
			50 %	16,0	37,5

Dos dados da Tabela 23 e das Figuras 22, 33 e 24 é possível observar que a taxa de uso do adsorvente diminui à medida que a concentração de ruptura escolhida aumenta, com exceção do níquel quando  $C_b$  é 25 % de  $C_0$ . Essa razão tende a ser linear, quando a concentração de ruptura é aumentada, mesmo aumentando a altura do leito adsorvente, ou seja, a dependência da taxa de uso do adsorvente em relação à  $C_b$  é mais acentuada em baixas concentrações de ruptura. Nas Figuras 22 e 24, correspondentes aos íons cobre e zinco, esse fenômeno pode ser observado de forma clara. Já para o níquel (Figura 23), essa discrepância nos resultados pode ser devido a diferenças nas concentrações iniciais das soluções de

alimentação, resultando em taxas de uso do adsorvente maiores para maiores alturas de leito. Em sistemas reais, as colunas são operadas até que a concentração do soluto efluente alcance a concentração permitida para descarte de determinado poluente, afim de que este efluente esteja enquadrado nos padrões de disposição no meio ambiente. Isso que dizer que baixos volumes de ruptura são requeridos nas operações em coluna. Assim, é importante verificar a dependência entre a quantidade de material adsorvente, do tempo de serviço da coluna e da altura de leito (COONEY, 1999). Para os demais estudos deste trabalho, considerou-se como ponto de ruptura aquele em que a concentração efluente foi de 5%.

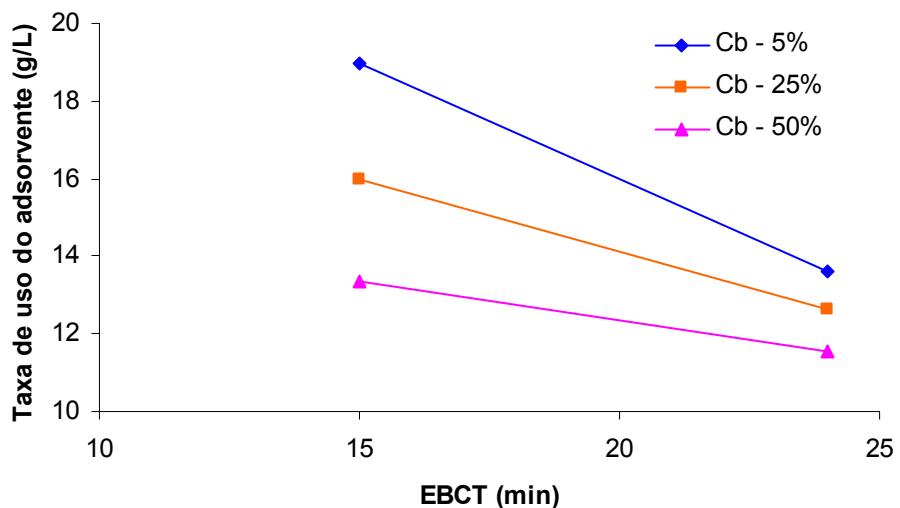


FIGURA - 22: Taxa de uso do adsorvente versus EBCT em diferentes valores de  $C_b$  para o íon cobre nas duas alturas de leito estudadas.

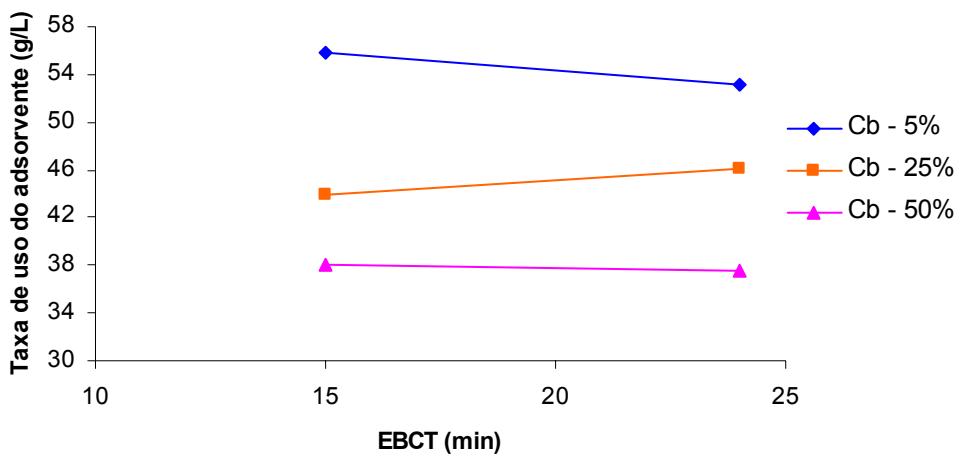


FIGURA - 23: Taxa de uso do adsorvente versus EBCT em diferentes valores de  $C_b$  para o íon níquel nas duas alturas de leito estudadas.

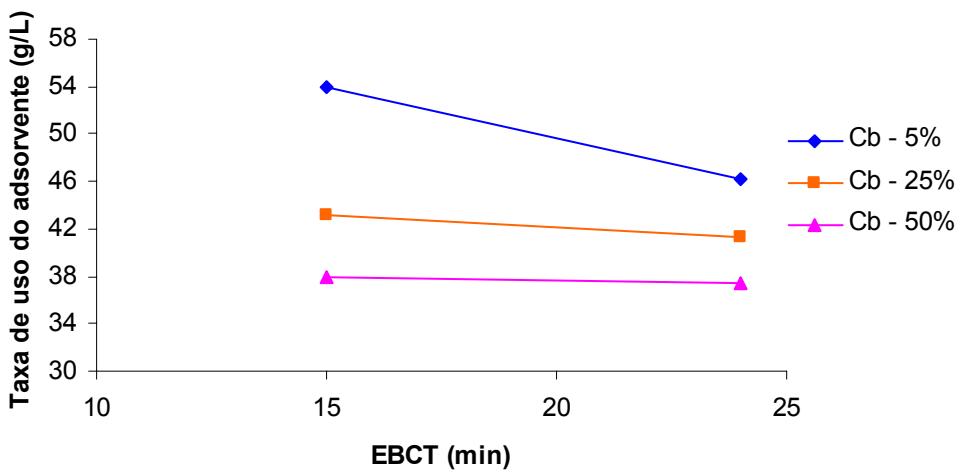


FIGURA - 24: Taxa de uso do adsorvente versus EBCT em diferentes valores de  $C_b$  para o íon zinco nas duas alturas de leito estudadas.

Nas Figuras 25, 26 e 27 podemos observar outro parâmetro importante: a menor profundidade do leito requerida para se obter um efluente com concentração  $C_b$ , ou seja, a altura de leito quando  $t_b = 0$ . Esse valor de profundidade de leito, quanto  $t_b = 0$  é chamada de profundidade de leito crítica e esse valor também depende da escolha de  $C_b$  e é obtida extrapolando-se até zero a curva de tempo de

ruptura versus altura de leito. Para o íon cobre, os valores encontrados foram de 0,40, 0,19 e 0,04 m para  $C_b$  sendo 5, 25 e 50 %, respectivamente. Para o íon zinco, apenas em  $C_b$  sendo 5% encontrou-se um valor positivo de 0,04 m para a profundidade de leito crítica. Para o níquel em todas as concentrações de  $C_b$  e para o zinco em  $C_b$  sendo 25 e 50 %, as profundidades de leito encontradas foram negativas, ou seja, para qualquer altura de leito maior que zero, é possível obter um efluente na concentração  $C_b$ , já que alturas de leito negativas são impossíveis de existir (COONEY, 1999).

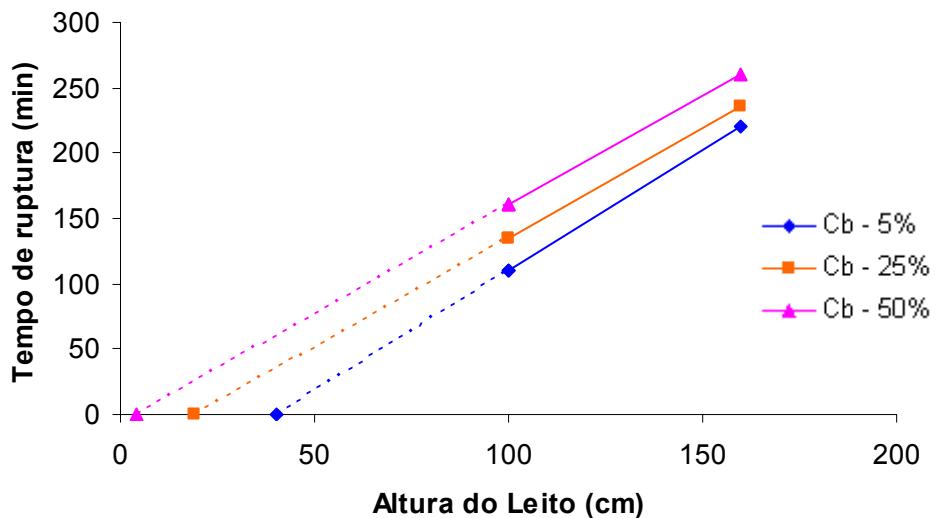


FIGURA – 25: Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as duas alturas de leito estudadas – íon cobre.

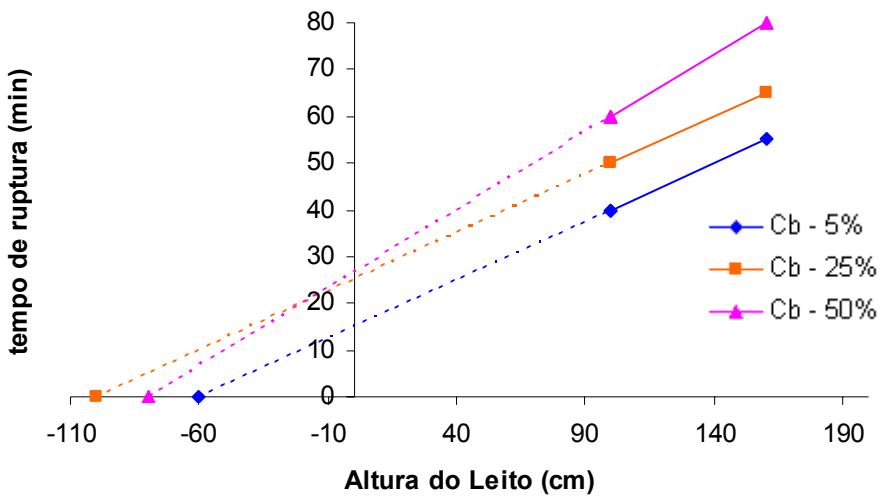


FIGURA – 26: Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as duas alturas de leito estudadas – íon níquel.

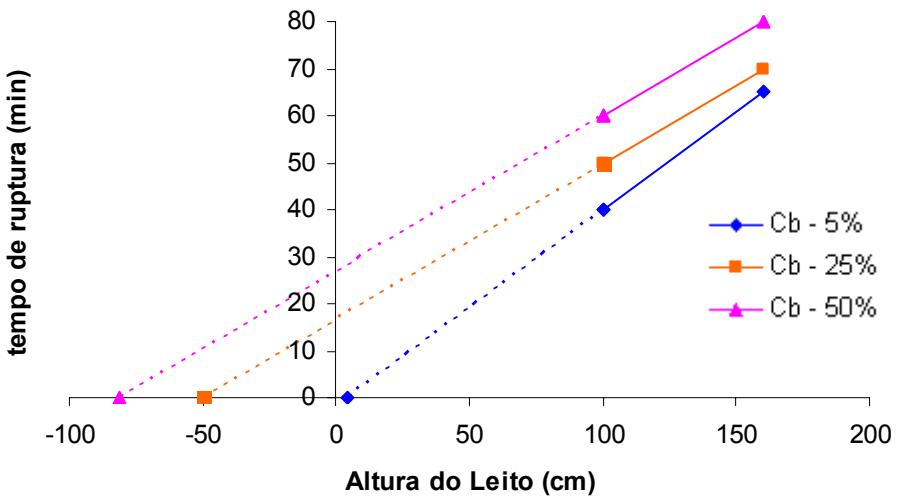


FIGURA – 27: Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as duas alturas de leito estudadas – íon zinco.

Para fins de determinação das capacidades de adsorção e devido a facilidade operacional, a altura de leito de 1,0 cm foi escolhida para realização dos experimentos posteriores.

## 5.5 Estudo da influência do tratamento no material adsorvente fora da coluna

Após a realização dos experimentos para otimização dos parâmetros operacionais, foram realizados os experimentos para se verificar a influência dos dois tratamentos no material adsorvente estudados no item 5.2, quando esse tratamento era feito fora da coluna. Assim foram feitos três experimentos em coluna de leito fixo: utilizando o material sem nenhum tratamento ou lavagem (MB), utilizando o material lavado apenas com água da torneira (MA) e utilizando material lavado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (MN).

As Figuras 28 a 30 mostram as curvas de ruptura obtidas no estudo de influência do tratamento no pó da casca de coco verde fora da coluna para a remoção dos íons metálicos estudados em solução multielementar, e a Tabela 24 os respectivos volumes de ruptura e exaustão.

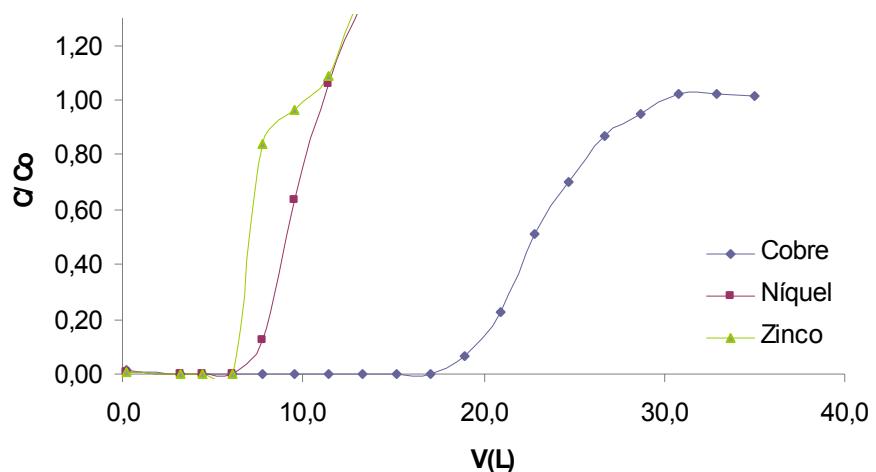


FIGURA - 28: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco bruto (MB). Condições: vazão = 200 mL.min<sup>-1</sup>, solução multielementar  $C_0 \approx 200$  mg.L<sup>-1</sup>, pH = 5,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C).

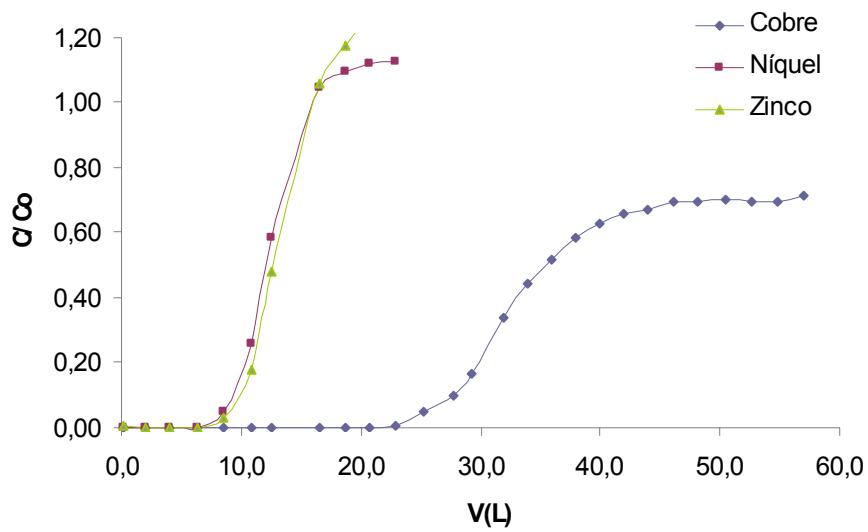


FIGURA - 29: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento MA. Condições: vazão =  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 4,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

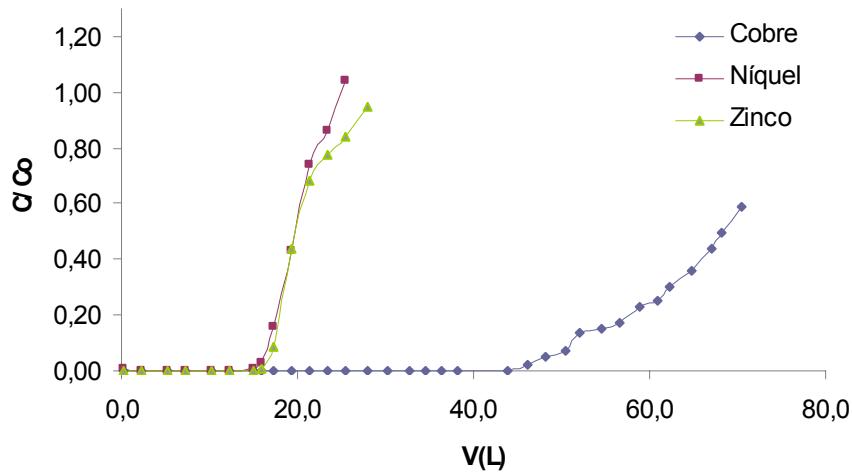


FIGURA - 30: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento MN. Condições: vazão =  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  solução multielementar  $C_0 \approx 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 6,0, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Podemos ver, a partir das curvas de ruptura obtidas e pelos dados da Tabela 24, que quando o material é lavado apenas com águas, tem-se um pequeno aumento no volume de ruptura e de exaustão para os três metais estudados em relação ao material bruto. Quando o material é tratado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, os volumes de ruptura e exaustão passam a ser mais que o dobro dos volumes de

ruptura e de exaustão do material bruto. Quando um material lignocelulósico é lavado com água, alguns taninos solúveis e outras substâncias presentes no material bruto são removidos, facilitando o acesso aos sítios ativos disponíveis, aumentando a capacidade de adsorção. Quando o material é lavado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 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).

TABELA - 24: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para influência do tratamento no pó da casca de coco verde fora da coluna.

Íon Metálico	Tratamentos					
	MB		MA		MN	
	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)
Cu <sup>2+</sup>	17,5	27,0	25,3	70*	48,3	89*
Ni <sup>2+</sup>	6,3	10,0	8,6	14,6	16,2	23,5
Zn <sup>2+</sup>	6,2	7,9	9,0	13,9	16,1	25,8

\*valores estimados

A Tabela 24 mostra os volumes de ruptura e exaustão para os três estudos realizados e a Tabela 25 mostra os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\delta$ ,  $t_f$ ,  $F$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna obtidos a partir das curvas de ruptura das Figuras 28, 29 e 30. Podemos observar pelos resultados que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi máxima para o cobre, nos três tratamentos e mínima para o zinco no tratamento MB e MA. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\delta$ ) encontra-se entre 8-223 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situa-se entre 4 -119 min. Na Tabela 26 podemos ver as capacidades de adsorção do material nos três estudos realizados, onde os melhores resultados foram aqueles obtidos do material tratado com NaOH.

TABELA - 25: Parâmetros  $t_x$ ,  $t_f$ ,  $t_\delta$ , F,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Tratamento	Íon metálico	Parâmetros					
		$t_x$ (min)	$t_\delta$ (min)	$t_f$ (min)	F*	$\delta$ (cm)	% SAT
MB	Cu <sup>2+</sup>	135	47	24	0,49	42,33	78,4
	Ni <sup>2+</sup>	50	18	12	0,363	46,71	70,2
	Zn <sup>2+</sup>	39	8	4	0,574	22,47	90,4
MA	Cu <sup>2+</sup>	350	223	115	0,485	94,83	51,2
	Ni <sup>2+</sup>	73	30	18	0,414	54,13	68,3
	Zn <sup>2+</sup>	69	24,5	12	0,518	42,83	79,4
MN	Cu <sup>2+</sup>	445	203	119	0,412	62,34	63,3
	Ni <sup>2+</sup>	117	36,5	16	0,567	36,06	84,4
	Zn <sup>2+</sup>	129	48,5	21	0,561	45,02	80,2

\*quando  $C/C_0 = 0,5$

TABELA - 26: Capacidades de adsorção obtidas para influência do tratamento no pó da casca de coco verde fora da coluna, quando  $C/C_0 = 0,5$ .

Íon Metálico	Tratamentos		
	MB		MA
	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )
Cu <sup>2+</sup>	10,68	13,83	17,08
Ni <sup>2+</sup>	3,69	5,43	6,26
Zn <sup>2+</sup>	1,93	4,53	3,12

### 5.5.1 pH

O pH das soluções efluentes dos três experimentos realizados também foram medidos e os resultados podem ser vistos na Figura 31. Nesta observa-se que o pH sofre pequenos decréscimos nos três estudos em virtude do pH da solução inicial que geralmente se situa na faixa de 4,0 – 6,0. Naja e Volesky (2006), relatam que pHs elevados podem levar a complexação e precipitação do cobre, enquanto pHs baixos podem reduzir a adsorção dos metais por maio da protonação do material. Por isso o material submetido ao tratamento MN apresentou melhores resultados, devido não só a adsorção, mas também, provavelmente, à precipitação e

complexação. 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. A SEMACE estabelece que o pH para lançamento de efluente industrial em rede coletora situe-se entre 6,0 e 10,0. Assim, os efluentes tratados com o material MB e MA, ainda necessitariam de ajuste de pH antes de da disposição final.

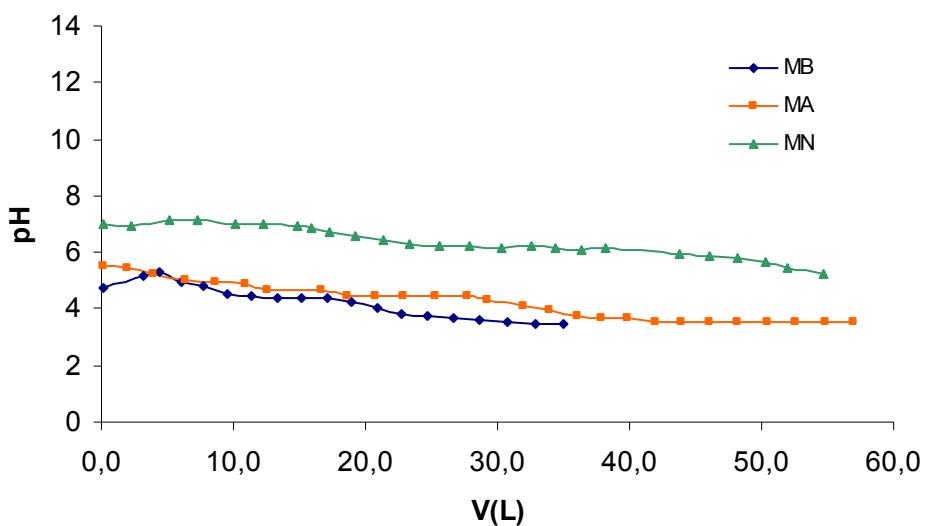


FIGURA - 31: Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde submetido aos tratamento MB, MA e MN. Condições: vazão = 200 mL.min<sup>-1</sup>, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

## 5.6 Estudo da influencia do tratamento no material adsorvente na coluna

Foram realizados três experimentos para se averiguar a influência do tratamento do bagaço na coluna a fim de se otimizar o preparo e utilização da mesma: lavando o material com água da torneira (LCA), lavando o material com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> – água da torneira (LCN) e lavando o material com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> - HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> – água da torneira (LCNH).

As Figuras 32 a 34 mostram as curvas de ruptura obtidas no estudo de influência do tratamento no pó da casca de coco verde na coluna para a remoção dos íons metálicos estudados em solução multielementar.

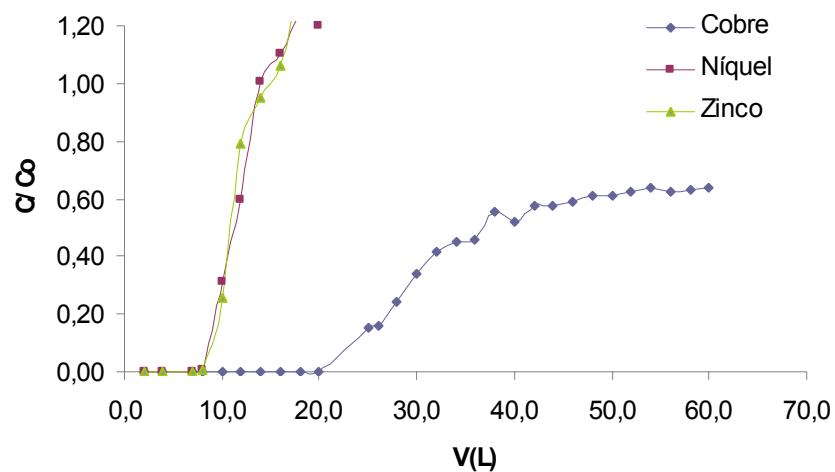


FIGURA - 32: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCA). Condições: vazão =  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 6,3, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

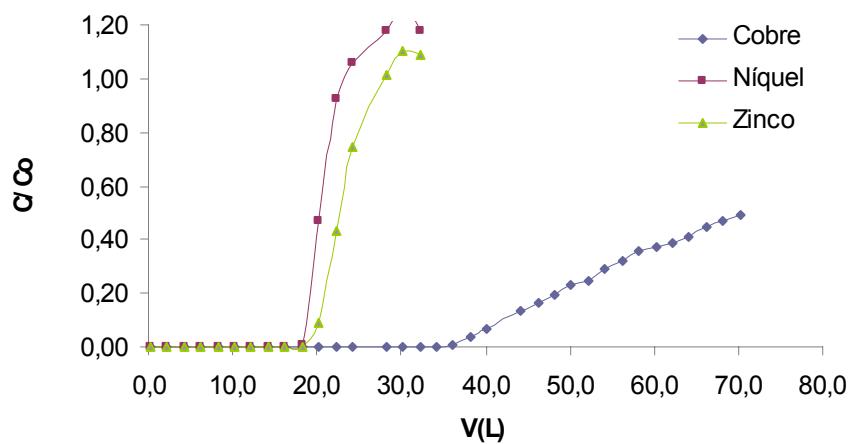


FIGURA – 33: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCN). Condições: vazão =  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  solução multielementar  $C_0 \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 5,7, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

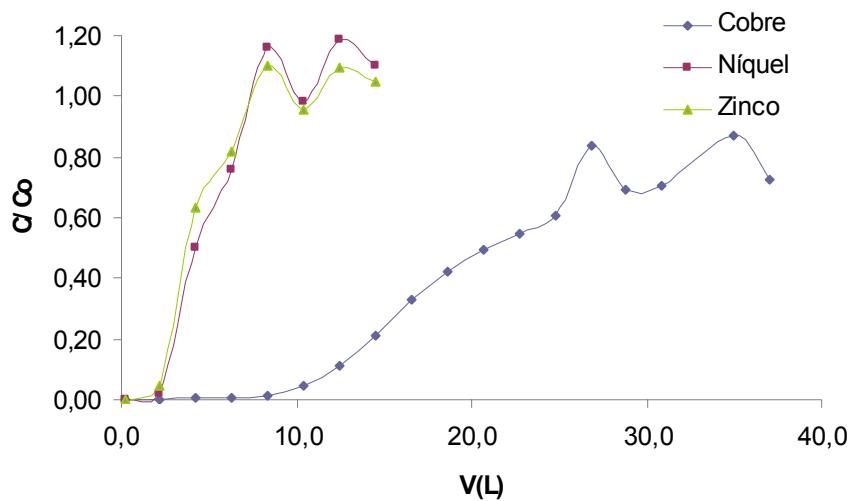


FIGURA - 34: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCNH). Condições: vazão =  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  solução multielementar  $C_0 \approx 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 5,3, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Podemos ver, a partir das curvas de ruptura obtidas, que quando o material é lavado  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , o volume de ruptura dos três metais dobram de valor em relação ao material lavado apenas com água. Isso também pode ser averiguado na Tabela 27, onde estão expostos os volumes de ruptura e de exaustão para os três metais estudados e os três tratamentos realizados. Quando o material foi submetido ao tratamento LCNH, os volumes de ruptura e exaustão dos três metais sofreram significante redução devido a protonação na superfície do material e a provável presença de íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), mesmo tendo sido previamente tratada com solução básica (JORDÃO *et al.*, 2000). Pode-se observar na Figura 35 que excesso de solução ácida, correspondente a zona 3 dessa Figura, foi percolado na coluna, ocasionando a redução do pH e acidificando o meio, resultando na redução da capacidade de adsorção do material adsorvente.

TABELA - 27: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de exaustão ( $V_x$ ) obtidos para influência do tratamento no pó da casca de coco verde na coluna.

Íon Metálico	Tratamentos					
	LCA		LCN		LCNH	
	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)
Cu <sup>2+</sup>	22,0	81*	40,0	100*	10,4	35,0
Ni <sup>2+</sup>	8,5	14	18,2	22,2	2,2	6,3
Zn <sup>2+</sup>	8,0	14	20,2	26,2	2,2	6,3

\*valores estimados

Na Tabela 28 podemos encontrar os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\delta$ ,  $t_f$ ,  $F$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna obtidos a partir das curvas de ruptura das Figuras 32, 33 e 34. Podemos observar pelos resultados que o maior tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi do cobre, nos tratamento LCN e mínima para níquel e zinco no tratamento LCNH. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\delta$ ) encontrou-se entre 20,5 - 300min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situa-se entre 9,36 -162 min. Na Tabela 29 podem ser vistas as capacidades de adsorção do material nos três estudos realizados, onde os melhores resultados foram aqueles obtidos do material tratado com NaOH na própria coluna.

TABELA - 28: Parâmetros  $t_x$ ,  $t_f$ ,  $t_\delta$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Tratamento	íon metálico	Parâmetros					
		$t_x$ (min)	$t_\delta$ (min)	$t_f$ (min)	$f$	$\delta$ (cm)	% SAT
LCA	$Cu^{2+}$	405	295	161,96	0,451	121,38	33,4
	$Ni^{2+}$	70	27,5	16,363	0,405	51,27	69,5
	$Zn^{2+}$	70	30	15,72	0,476	55,269	71,0
LCN	$Cu^{2+}$	500	300	153,6	0,488	86,605	55,7
	$Ni^{2+}$	111	20	9,36	0,532	19,677	90,8
	$Zn^{2+}$	131	30	12,96	0,568	25,415	89,0
LCNH	$Cu^{2+}$	175	123	61,254	0,502	108,14	46,1
	$Ni^{2+}$	31,5	20,5	10,291	0,498	96,657	51,5
	$Zn^{2+}$	31,5	20,5	12,772	0,377	109,46	31,8

TABELA - 29: Capacidades de adsorção obtidas para influência do tratamento no pó da casca de coco verde na coluna., quando  $C/C_0 = 0,5$ .

íon Metálico	Tratamentos		
	LCA		LCN
	Q ( $mg.g^{-1}$ )	Q ( $mg.g^{-1}$ )	Q ( $mg.g^{-1}$ )
$Cu^{2+}$	17,58	32,32	9,92
$Ni^{2+}$	6,94	10,86	2,84
$Zn^{2+}$	4,66	7,97	1,71

### 5.6.1 pH

Como já foi dito anteriormente, o pH, entre vários fatores, pode ser considerada 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<sub>2</sub>O- e RO- do material adsorvente, ocorrendo provável interação com o metal (SALVADOR *et al.*, 2009; MUHAMAD *et al.*, 2010)

A Figura 35 mostra o pH das soluções de tratamento do material adsorvente na coluna. Analisando a Figura 35, podemos ver que no tratamento LCA, o pH da solução efluente praticamente não se altera, permanecendo em torno da neutralidade. Já no tratamento LCN, na região 1, pode-se ver que o pH encontra-se na região ácida, mesmo que a solução afluente a coluna seja básica. E isso ocorre também na curva de tratamento LCNH. Esse fenômeno indica que o hidróxido de sódio afluente a coluna está interagindo com o material adsorvente, modificando sua estrutura e morfologia, como dito anteriormente (GURGEL, 2007; SALVADOR *et al.*, 2009; GU, 2009; BRÍGIDA; ROSA, 2003). Quando um volume de 6 – 7 L de solução de hidróxido de sódio são percolados pela coluna, o pH começa a subir indicando que solução básica excedente está sendo percolada na coluna, e chegando a região 2. Para os dois experimentos, aproximadamente 10 L de solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foram percolados para garantir a total reação. No experimento LCN, após a 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. Como foi dito anteriormente, a SEMACE estabelece para padrão de descarte de efluente industrial, pH entre 6 e 10. Portanto essa solução teria que passar por ajuste de pH antes de ser disposta na rede coletora. Com a finalidade de tentar neutralizar esse NaOH excedente, após os 10 L de NaOH, foram percolados 7 L de solução HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. 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.

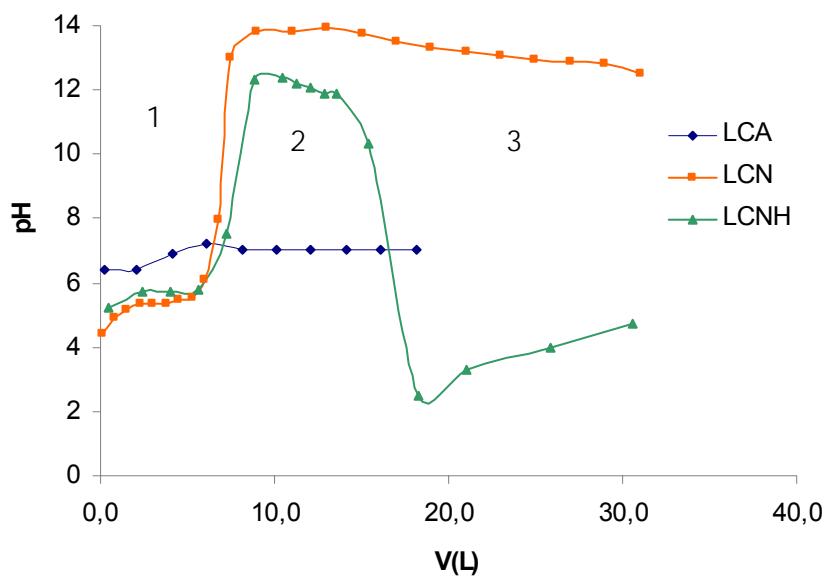


FIGURA - 35: Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde durante os tratamentos LCA, LCN, LCNH. Condições: vazão = 200 mL.min<sup>-1</sup>, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Após os tratamentos LCA, LCN e LCNH serem realizados no material adsorvente, na coluna, a solução foi percolada e também foram medidos os pHs residuais. Os resultados são mostrados na Figura 36. 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. Na coluna de LCNH, o pH praticamente não sofre alteração, pois solução afluente da coluna se encontra praticamente no mesmo pH. As soluções necessitam de ajuste de pH para descarte, pois nos três experimentos, o pH final ficou abaixo do estabelecido pelo CONAMA 357 / 2005..

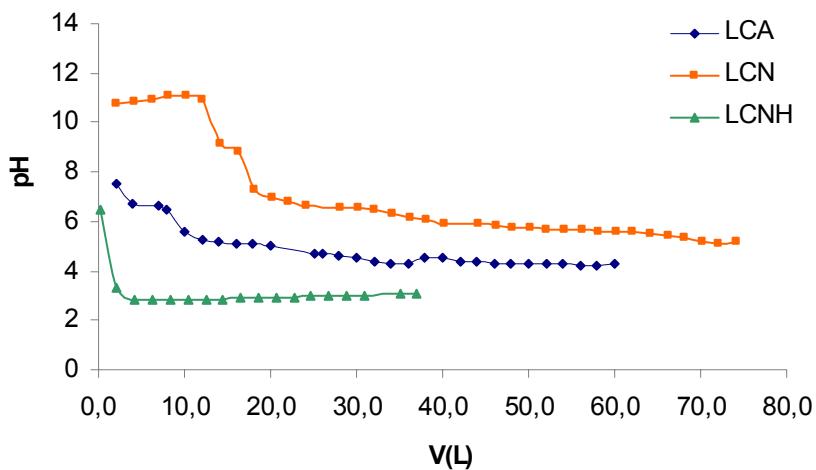


FIGURA - 36: Curvas de pH das alíquotas coletadas na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde após os tratamentos LCA, LCN e LCNH. Condições: vazão = 200 mL.min<sup>-1</sup>, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

### 5.6.2 DQO

A demanda química de oxigênio (DQO) das soluções de tratamento também foi medida e os resultados podem ser verificados na Figura 37. Uma DQO máxima de aproximadamente 4900 mg.L<sup>-1</sup> foi alcançada quando o material adsorvente foi tratado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Como já foi dito anteriormente, 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 ácidas, 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 (FILHO *et al.*, 2003; ASADI *et al.*, 2007; GU, 2009; BRÍGIDA; 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. O valor de DQO limite para descarte de efluente industrial é de 200 mg.L<sup>-1</sup>. Após percolação das soluções de tratamento, a DQO obtida no último ponto foi de 60,3 mg.L<sup>-1</sup> para LCA, 171,9 mg.L<sup>-1</sup> para LCN e 59,56 mg.L<sup>-1</sup> para LCNH.

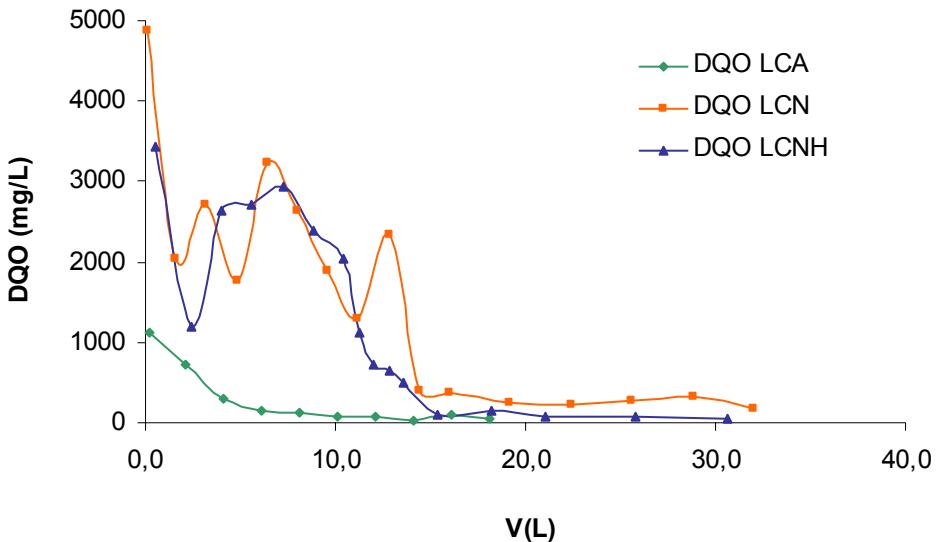


FIGURA - 37: Curvas de DQO das alíquotas coletadas durante os tratamentos LCA, LCN e LCNH na saída da coluna preenchida com pó da casca de coco verde. Condições: vazão =  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura de leito = 100cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

A partir dos resultados da otimização dos parâmetros vazão, altura de leito e tipo de tratamento do material adsorvente, foram escolhidos para o estudo das curvas monoelementares vazão de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura de leito de 100 cm e tratamento LCN.

### 5.7 Curvas de ruptura em sistema monoelementar

Após a otimização dos parâmetros vazão, altura de leito e tratamento do material, prosseguiu-se para o estudo das curvas de ruptura monoelementares. As curvas de ruptura dos três metais estudados podem ser vistas na Figura 38.

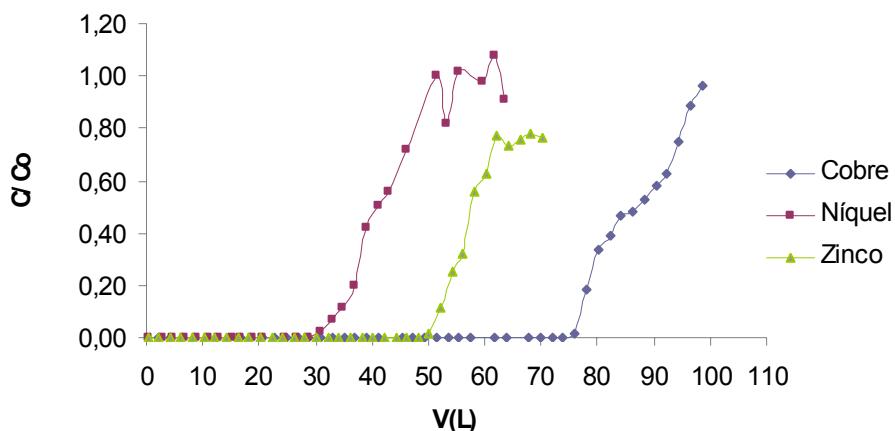


FIGURA - 38: Curva de ruptura dos íons metálicos utilizando bagaço de coco submetido ao tratamento (LCN). Condições: vazão = 200 mL.min<sup>-1</sup> solução monoelementar  $C_0 \approx 200$  mg.L<sup>-1</sup>, pH entre 5 e 6, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2$  °C).

Podemos ver que, pela Figura 38, que os volumes de ruptura das soluções monoelementares são maiores que os volumes das soluções multielementares, nas mesmas condições. A Tabela 30 mostra os volumes de ruptura ( $V_b$ ) e exaustão ( $V_x$ ) e os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\delta$ ,  $t_f$ ,  $F$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para as soluções monoelementares. É possível observar pelos resultados que o maior tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi do cobre e mínima para níquel. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\delta$ ) encontrou-se entre 80 – 104 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situa-se entre 40,16 – 58,24 min. Na Tabela 31 podem ser vistas as capacidades de adsorção do material submetido ao tratamento LCN multiemenetar e monoelementar. Podemos ver 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 metais, níquel e zinco.

TABELA - 30: Volumes de ruptura ( $V_b$ ), volumes de exaustão ( $V_x$ ) e parâmetros  $t_x$ ,  $t_f$ ,  $t_\delta$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para soluções monoelementares.

Íon metálico	Parâmetros							
	$V_b$ (L)	$V_x$ (L)	$t_x$ (min)	$t_\delta$ (min)	$t_f$ (min)	$f$	$\delta$ (cm)	% SAT
$Cu^{2+}$	76,3	97	485	103,5	54,75	0,471	24,05	87,3
$Ni^{2+}$	32	48	240	80	40,16	0,498	40,03	79,9
$Zn^{2+}$	51,2	72	360	104	58,24	0,44	34,46	80,7

TABELA - 31: 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 <sup>-1</sup> )	
	LCN multielementar	LCN Monoelementar
$Cu^{2+}$	32,32	39,37
$Ni^{2+}$	10,86	21,9
$Zn^{2+}$	7,97	20,6

## 5.8 Dessorção dos íons metálicos

Foi realizado um ensaio de dessorção dos íons metálicos adsorvidos ao material, onde foram utilizados 20 L de  $HNO_3$  0,5 mg.L<sup>-1</sup> para eluir esses metais. Para isso, uma solução contendo os três íons metálicos, estudados no presente trabalho, foi percolada em uma coluna preenchida com material adsorvente submetido ao tratamento LCN. Em seguida a solução eluente ácida foi percolada pela coluna, e as frações coletadas. A Figura 39 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<sup>-1</sup> para o cobre, 4 mg.L<sup>-1</sup> para o níquel e 4 mg.L<sup>-1</sup> para o zinco. Na Figura 40 são apresentados os valores percentuais de dessorção dos íons metálicos, quando 20 L de solução ácida foram percolados na coluna. A partir dos resultados podemos observar que quase todo o cobre foi dessorvido, enquanto que apenas 50 % do níquel e zinco foram dessorvidos, considerando-se a capacidade de adsorção do material. Observando-se, porém, a Figura 33, podemos ver que após a saturação dos íons níquel e zinco, a curva de ruptura passa de  $C/C_0 = 1$ , ou seja, a concentração final foi maior que a inicial nesse ponto da curva,

indicando que ocorreu dessorção desses dois metais, devido efeito competição com o íon cobre, cujos sítios ativos tem preferência. Sousa (2007), estudando a remoção de metais utilizando o pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1 mg.L<sup>-1</sup> 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. Assim, optou-se neste trabalho por não realizar ciclos de dessorção.

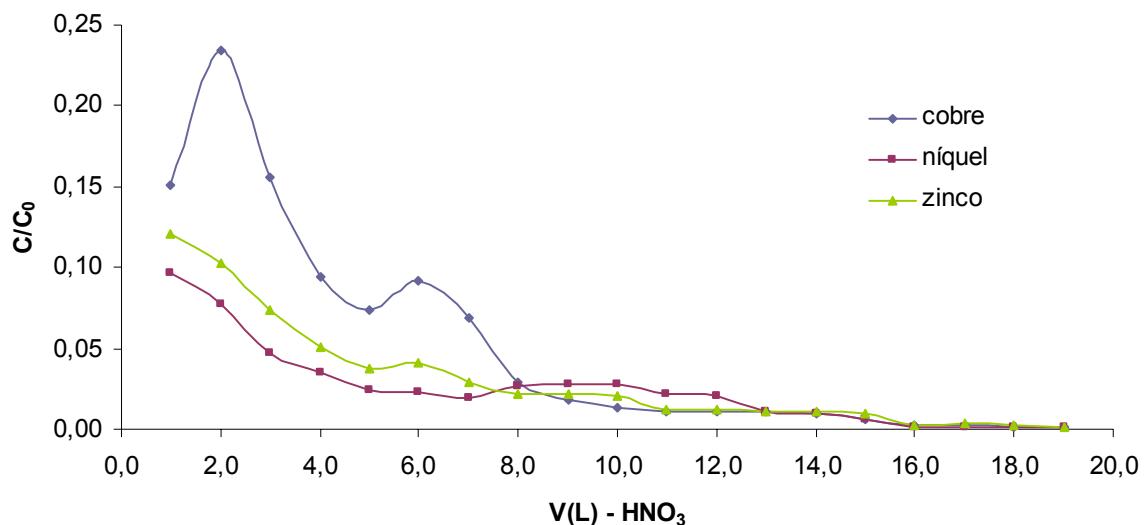


FIGURA – 39: Curva de dessorção dos íons metálicos no bagaço de coco submetido ao tratamento LCN. Condições: vazão = 200 mL.min<sup>-1</sup>, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

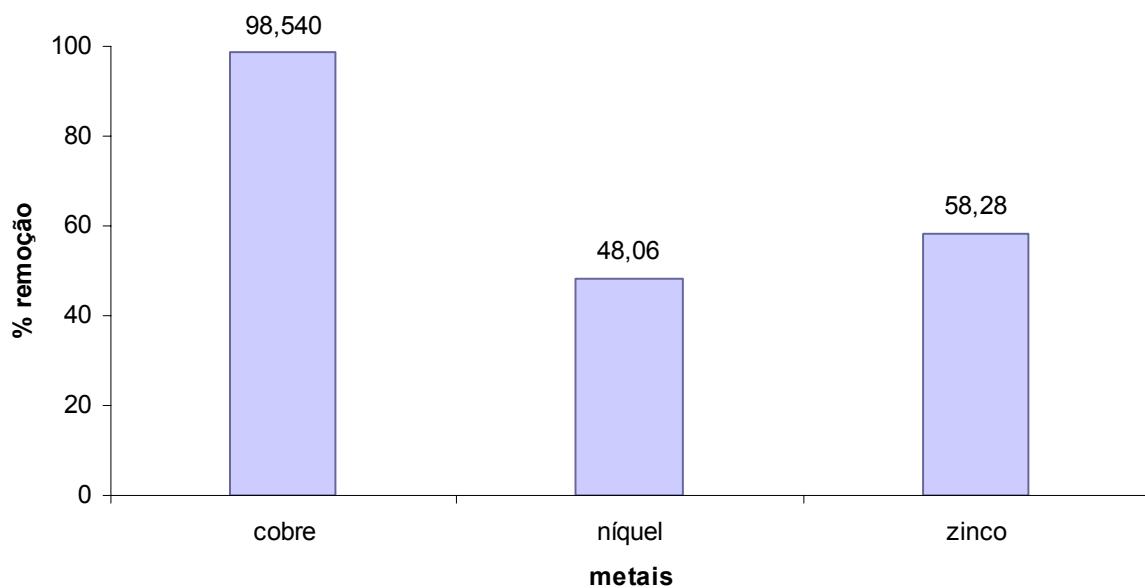


FIGURA – 40: Percentual de remoção dos íons metálicos dessorvidos do pó da casca de coco verde tratado.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados e informações obtidas 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.

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.

Cerca de 85 % do material se encontra na faixa de 10 a 60 mesh.

Os melhores tratamentos físico-químico obtidos foram com água e NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Nos estudos em coluna para um sistema multielementar, foram escolhidas a vazão de  $200 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura de leito de 1,0 m e TDH de 15 minutos.

A forma linearizada do modelo de Thomas se adéqua bem aos dados experimentais de vazão obtidos.

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 requerido 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  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  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 foi utilizando como eluente  $\text{HNO}_3 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros tratamentos, com outros reagentes, visando melhoria na capacidade do material adsorvente;
- Realizar ensaios de adsorção utilizando outros íons tóxicos;
- Testar técnicas para degradação da matéria orgânica oriunda da lavagem e tratamento do material;
- Testar outros eluentes que degradem menos o material e removam de forma eficiente os metais adsorvidos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÉLIA A. A. POZZA, NILTON CURI, LUIZ R. G. GUILHERME, JOÃO J. G. S. M. MARQUES, ENIO T. S. COSTA E DANIELA Q. ZULIANI Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. Química Nova, vol 32, N° 1, p. 99 – 105, 2009

AGUIAR PALERMO, M. R. M.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, v. 25, p. 1145-1554, 2002.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry, v. 39, p. 599–613, 2004.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. Separation and Purification Technology, v. 49, p. 205–216, 2006.

ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado, Universidade federal de Alagoas, Brasil, 2007.

ASADI, F.; SHARIATMADARI, H.; MIRGHAFFARI, N. Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 451 – 458, 2007.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). Separation and Purification Technology. V. 52, p. 430 – 438, 2007.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals. Water Research, v. 33, p. 2469-2479, 1998.

BAIRD, C. Química Ambiental. Editora Bookman, Porto Alegre, 2002.

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

BOOTA, R.; BHATTI, H. N.; HANIF, M. A. Removal of Cu(II) and Zn(II) Using Lignocellulosic Fiber Derived from Citrus reticulata (Kinnow) Waste Biomass. *Separation Science and Technology*, v. 44, p. 4000–4022, 2009.

CARVALHO, E.B. Estudos da interacção entre proteínas e taninos: Influência da presença de polissacarídeos. Tese de Doutorado em Química Universidade do Porto, Portugal, 2007.

CANELAS, L. P.; NELSON, G. A. S.; SOBRINHO, M. B. A.; MORAES, A. A.; RUMJAMEK, V. M. Adsorção de Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Ciência Rural*, v. 29, p. 21 – 26, 1999.

CARVALHO, E. B. Estudo da interação entre proteínas e taninos: influência da presença de polissacarídeos. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2007.

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

CENTRO DE INFORMAÇÕES TECNOLÓGICAS E COMERCIAIS PARA FRUTICULTURA TROPICAL (CEINFO). Fortaleza ganha primeira unidade de beneficiamento de casca de coco verde do Nordeste, 2005. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/home/janela.php?Id=8c9>> Acessado em 23 de novembro de 2008

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

CORREIA, D; ROSA, M. F.; NORÕES, E. R. V. ARAÚJO, F. B. Uso do pó da casca de coco na formulação de substrato de mudas enxertadas de cajueiro anão precoce. *Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP*, v. 25, n. 3, p. 557-558, 2003.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38 – 70, 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DIAS, J. M. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve, Faro, 2004. Disponível em [http://w3.ualg.pt/~jdiyas/JAD/eb\\_Sediment.html](http://w3.ualg.pt/~jdiyas/JAD/eb_Sediment.html) Acessado em 6 de novembro de 2009.

DUFFUS, J. H. "Heavy Metals" – A meaningless term? International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 74, n. 5, 793 – 807, 2002.

FILHO, J. M. P.; VIEIRA, E. L.; SILVA A. M. A.; CEZAR, M. F.; AMORIM, F. U. Efeito do Tratamento com Hidróxido de Sódio sobre a Fração Fibrosa, Digestibilidade e Tanino do Feno de Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*. Wild). Revista Brasileira Zootecnia, v.32, n.1, p.70-76, 2003.

GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2000.

GARDEA-TORRESDEY, J.L.; HEJAZI, M.; TIEMANN, K.J.; PARSONS, J.G.; DUARTE-GARDEA, M.; HENNING, J. Use of Hop (*Humulus lupulus*) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead (II) environmental health hazards. Journal of Hazardous Materials, v. 91, p. 95–112, 2002.

GARG, U.K.; KAUR, M.P.; GARG, V.K.; SUD, D. Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, v. 140, p. 60–68. 2007.

GASPAR, A. T. F S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. Toxic effects of metals. 6th ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter 23, p. 811 – 867, 2001.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. Materials and Design, v. 30, p. 3931–3934, 2009.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. Waste management, v. 17, p. 517-522, 1997.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). Water research, v. 34, p. 1543-1550, 2000.

GUPTA, V.K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 321–328, 2004

GURGEL, L. V. A. 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, 2007.

HAN, R.; ZOU, W.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, B137, p. 934-942, 2006.

HO, Y. S.; McKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171–193, 1999.

HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.

HU, T. Q. Characterization of lignocellulosic materials. Blackwell Publishing Ltd. Oxford, 392 p.2008.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier, p. 614, 2006.

JOHNS, M.M.; MARSHALL, W.E.; TOLES, C.A. Agricultural byproducts as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 71, p. 131–140, 1998.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Management*, v.22, p. 471-480, 2002.

JORDÃO, C. P., ALVES, N. M., PEREIRA, J. L., BELLATO C. R., ALVAREZ V. H. V. Adoção de íons Cu<sup>2+</sup> em latossolo vermelho-amarelo húmico. *Química Nova*, v. 23, nº 1, 2000.

JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. Adsorption of heavy

metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1291-1297, 2007.

KIM, J W.; SOHN, M. H.; KIM, D. S.; SOHN, S. M.; KNOW, Y. S. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu<sup>2+</sup> ion. *Journal Hazardous Materials*, B85, p. 301-315, 2001.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Water Research*, v. 31, n. 9, p. 2327 – 2339, 1997.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 290, p. 52-60, 2005.

LEAL, C. C. A. Avaliação da remoção do corante *Remazol Black B* em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde. Dissertação e Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2003.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LEMOS, J. L. S.; CARLOS, M. C.; FARIAS, Y. P. T. M. M.; SANTOS, R. L. C. Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LEUSCH, A.; VOLESKY, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. *Journal of Biotechnology*, v.43, p. 1 – 10, 1995.

LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, v. 61, p. 229 – 242, 2008.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE M.E. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137 p. 1649–1655, 2006.

LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAPANTSIOS, T. D.; MATIS, K. A. Equilibrium and kinetics modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Colloids and Surfaces*, v. 242, p. 93 – 104, 2004.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Fixed bed studies for the sorption of chormium (VI) onto tea factory waste. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 4363-4372, 2006.

MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. *Principios de química*, 6th, editora Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1985.

MATOS, A. T. *Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais*. Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, 2005. Disponível em: <<http://www.ufv.br/dec/simea/apresentacoes/CursoMatosFEAM2005.pdf>> Acessado em 05 de agosto de 2009.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – CONAMA 357 / 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acessado em 26 de março de 2010.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, p. 207–211, 2005.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U, P.; ARAÚJO, E. L.; AMORIM, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. *Quimica Nova*, v. 28, n. 5, p.892-896, 2005.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.

MOREIRA, D. A.; MARTINEZ, M. A.; SOUZA, J. A. R.; REIS, C.; REIS, E. L.; BARROS, F. M. Maximum adsorption capacity of Cd, Cu, Pb and Zn of the percolated of landfill in build demolition residue. *Ambiente & Água*, v. 5, n. 2, 2010.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 369 – 377, 2010.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 3996-4003, 2006.

NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, v. 40, p.1319-1322, 2005.

NEHRENHEIM, E.; GUSTAFSSON, J.P. Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1571–1577, 2008.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em solução. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2000.

PEREIRA, F. V. 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, 2008.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

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

QI, B. C., ALDRICH, C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5595–5601, 2008.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G.; Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, v. 22, p. 821-830, 2002.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NORÔES, E. R. V. Caracterização do pó da casca

de coco verde usado como substrato agrícola. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 6 p (Comunicado Técnico, 54), 2001a.

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

ROSA, M. F.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MATTOS, A. L. A.; BEZERRA, F. C.; CRISOSTÓMO, L. A.; ARAÚJO, A. M.; ABREU, F. A. P.; VERAS, L. G. C.; SILVA, J. T. Resúmenes de la 50<sup>a</sup> Reunión de la Sociedad Interamericana de Horticultura Tropical, La Mercedes de Guácimo, Costa Rica, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processs. Editora John Wiley & Sons, New York, 464 p. 1984.

SALVADOR, G.; LAUS R.; FÁVERE, V. T. Adsorção de cobre(II) pela casca de coco verde condicionada com solução de NaOH. XVII Encontro de Química da Região Sul (17SBQSul). Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

SEGURA-MUÑOZ, S. I. Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: Avaliação dos níveis de metais pesados. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. Monografia, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

SHUKLA S. R.; SAKHARDANDE V. D. Column studies on metal ion removal by dyed cellulosic materials. Journal of Applied Polymer Science v. 44, p. 903-910, 1992.

SINGH, K. K; HASAN, S. H.; RASTOGI, R. J. HAZARD. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish. Journal of Hazardous Materials, A121, p.51-58, 2005.

SILVA, J. F. Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

SKOOG D. A., HOLLER F. J., NIEMAN T. A. Principios de Análisis Instrumental, 5th, editora Concepción Fernández Madrid, España, 1992.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

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

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

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource technology*, v. 99, p. 6017 – 6027, 2008.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ (SEMACE). [http://www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislacao/conteudo\\_legislacao.asp?cd=95](http://www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95). Acessado em 26 de março de 2010.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 337 – 343, 2008.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidade e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluente de laboratório. *Analytica*, v. 2, p. 25 – 31, 2003a.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, v. 54, p. 987 – 995, 2003b.

TATY-COSTODES, V.C.; FAVDVET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions, by adsorption onto saw dust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*. v. 105, p. 121–142, 2003.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de biosorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

VARGAS, G. M. R. Investigação de alguns parâmetros operacionais e de rejuvenescimento na performance do processo de osmose reversa. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2003.

VIJAYARAGHAVAN, K.; THILAKAVATHI, M.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column. Environmental Technology, v. 26, p. 267- 276, 2005.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. Bioresource Technology, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. Biotechnology Progress, v. 11, p. 235 – 250, 1995.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY B.; PRASETYO I. Cadmium removal in a biosorption column. Biotechnology and Bioengineering, v. 43, p. 1010-1015, 1994.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M.rouxii* biomass. Bioresource Technology, v. 78, p. 243 – 249, 2001.

ZANIN, C. I. C. B.; FIGUEIREDO, F. C. A.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas contínuos por carvão ativado com vapor. Química Nova, v. 32, nº 9, p. 2318 – 2322, 2009.