

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

FRANCISCO WAGNER DE SOUSA

ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM EFLUENTE AQUOSO
USANDO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE TRATADO

FORTALEZA

2007

FRANCISCO WAGNER DE SOUSA

**ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM EFLUENTE AQUOSO USANDO
PÓ DA CASCA DE COCO VERDE TRATADO**

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

Co-orientadora: Dra. Morsyleide Freitas Rosa

FORTALEZA

2007

FRANCISCO WAGNER DE SOUSA

**ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM EFLUENTE AQUOSO USANDO
PÓ DA CASCA DE COCO VERDE TRATADO**

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
Co-orientadora: Dra. Morsyleide Freitas Rosa

Aprovada em 20/04/2007

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Carlos Emanuel Carvalho Magalhães

Universidade Estadual do Ceará - UECE

Para chegar, onde quer que seja, não é preciso dominar a força, mas sim, é preciso ter paciência, trabalhar e, antes de tudo, é preciso sonhar.

Dedico este trabalho aos meus pais, José Vieira e Maria Zilda, pelo exemplo de amor e dedicação, e aos meus irmãos Wlândia, Valdenio e Vladenizia, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela orientação, incentivos, por todo o conhecimento transmitido e pelo companheirismo surgido ao longo dos anos.

À Dra. Morsyleide Freitas Rosa pela co-orientação, dedicação e ensinamentos transmitidos ao longo do trabalho.

Aos estudantes André Gadelha e Jefferson Pereira pela ajuda e companheirismo no desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC), em especial a Tecia Vieira por ceder gentilmente o laboratório para realização dos experimentos de adsorção em leito fixo.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e a Embrapa Agroindústria Tropical-CE, pela concessão do aparelho para a realização das micrografias eletrônica por varredura-MEV e a concessão do material que viabilizaram a execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de análise traços (LAT), Isadora, Rivelino, Rommel, André, Jefferson, Nilton, Ionete, Sarah, Leandro e Isabelli pelo apoio e momentos de convivência e descontração.

Ao Rivelino Martins Cavalcante, pela amizade e colaborações oferecidas durante a pesquisa.

Ao Francisco Roberto pela ajuda e companheirismo ao longo dos anos e pela eterna amizade.

À minha namorada Helenicy Veras, por fazer parte da minha vida, pelo otimismo, companheirismo, incentivo e por acreditar em mim, além de me ajudar na correção ortográfica.

Aos companheiros da turma de Mestrado em saneamento Ambiental 2005, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

À Deus pela oportunidade de trabalhar e crescer e por me permitir concluir mais uma etapa importante na minha vida.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os resíduos sólidos agroindustriais são bastante estudados devido a sua abundância e baixo custo para a recuperação de efluentes industriais utilizando processos de adsorção. Neste trabalho utilizou-se o pó da casca de coco verde como adsorvente para remoção de metais pesados de efluentes aquosos produzidos por indústrias de eletrodeposição localizadas em Juazeiro do Norte (Ceará-Brasil). Sistemas de adsorção em batelada e coluna foram estudados. Na primeira etapa deste trabalho foram investigados o tratamento químico, o efeito da granulometria, o efeito da concentração do adsorvente e o efeito do pH. Os resultados mostraram que o tratamento aplicado no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1mol.L⁻¹/3h foi mais eficiente. Este material foi usado para o estudo de adsorção dos metais com as seguintes características: faixa de granulometria de 60-99 mesh, concentração de 40g/L e pH 5,0. O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 5 minutos (pH 5,0) e segue cinética de pseudo-segunda ordem. As capacidades máximas de adsorção observadas nos estudos de equilíbrio para um sistema multielementar foram: 7,89; 1,72; 3,24; 13,26 e 5,09 mg/g para Pb⁺²; Ni⁺²; Cd⁺²; Zn⁺² e Cu⁺², respectivamente. Na segunda etapa da pesquisa foram realizados experimentos para otimização das condições operacionais da coluna. Os resultados mostraram que uma velocidade de fluxo de 2mL/min e uma altura de 10cm do leito aumentaram o percentual de remoção para todos os metais tóxicos estudados. As curvas de ruptura investigadas para um sistema multielementar indicaram que a ordem das capacidades de adsorção foi a seguinte: Cu⁺² > Pb⁺² > Cd⁺² > Zn⁺² > Ni⁺². A aplicabilidade dos estudos de coluna numa amostra real oriunda de empresas de galvanoplastia contendo: Ni⁺², Zn⁺² e Cu⁺² mostraram que a remoção dos íons tóxicos aumenta quando o pH da solução é 5,0. A dessorção dos íons metálicos, retidos na coluna, foi eficiente usando HNO₃ 1,0mol.L⁻¹ como eluente. Os ensaios de reciclagem da coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo.

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

ABSTRACT

The solid agroindustry residues are most studied, due its abundance and low cost for recovery of wastewater industry using process of adsorption. In this work was used the green coconut shell powder as adsorbent for the heavy metals removal from wastewater aqueous produced for electroplating industries localized in Juazeiro do Norte (Ceara-Brazil). Adsorption systems in batch and column were studied. In the first step of this work was investigated the chemical treatment, the particle size effect, adsorbent concentration and pH effect. The results showed that the treatment employed in the green coconut shell powder with NaOH 0.1mol.L/3h was the most efficient. This material was used for the metals adsorption study with the following characteristic: particle size ranged 60-99 mesh, adsorbent concentration (40g/L) and pH 5.0. The kinetic study indicated that the adsorption equilibrium multielementary were achieved in 5 minutes (pH 5.0) and followed a pseudo-second order model. The maximum capacities of adsorption observed for the multielementary system were: 7.89; 1.72; 3.24; 13.26 and 5.09mg/g to Pb^{+2} ; Ni^{+2} ; Cd^{+2} ; Zn^{+2} and Cu^{+2} , respectively. In the second step of the work were carried out experiments to otimization of the operational parameters of the column. The results showed that for a flow rate of 2mL/min and height bed of 10cm there is an increased on the metals removal. The breakthrough curves investigated to a system multi indicated that the order for column capacity was the follow: $Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$. The parameters optimization of the column obtained with the synthetic effluents were applied in a real sample contained (Ni^{+2} , Zn^{+2} and Cu^{+2}) which showed that the toxic ions removal increased at pH 5.0. The desorption of the metals ions retained on the column was efficient using the HNO_3 1,0mol.L⁻ as eluent. The tests of recycling of the column showed that the adsorbent can be used only a cycle.

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

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Metais tóxicos.....	4
3.1.1 Chumbo	6
3.1.2 Níquel	7
3.1.3 Cádmio	7
3.1.4 Zinco.....	8
3.1.5 Cobre	9
3.2 Métodos convencionais de remoção de metais pesados.....	9
3.3 Bioissorção	12
3.4 Bioadsorventes	12
3.5 Cocos nucifera	14
3.6 Adsorção.....	15
3.6.1 Tipos de adsorção	16
3.6.2 Isoterma de adsorção	17
3.6.3 Isoterma de Langmuir.....	18
3.6.4 Equilíbrio multicomponente (Modelo extendido de Langmuir).....	20
3.6.5 Isoterma de Freundlich	20
3.7 Cinética de adsorção.....	21
3.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	21
3.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	22
3.7.3 Modelo de difusão intrapartícula.....	24
3.8 Adsorção em colunas de leito fixo	24
3.9 Parâmetros para o design de colunas em leito fixo	26
3.9.1 Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)	26
3.9.2 Tempo para o estabelecimento da ZAP (t_x).....	27
3.9.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)	27
3.9.4 Razão de profundidade do leito do adsorvente.....	28
3.9.5 Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)	28
3.9.6 Percentual de saturação da coluna	28
3.9.7 Capacidade de remoção da coluna.....	29
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Reagentes.....	29
4.2 Obtenção do pó da casca de coco verde	29
4.3 Preparo das soluções.....	30
4.4 Preparação do material adsorvente	30
4.5 Adsorção em batelada.....	31
4.5.1 Estudo do efeito do tratamento químico.....	31
4.5.2 Estudo do efeito da granulometria.....	31

4.5.3 Estudo do efeito de dosagem.....	32
4.5.4 Estudo do efeito pH.....	32
4.5.5 Estudo de cinética de adsorção.....	32
4.5.6 Isotermas de adsorção.....	32
4.6 Adsorção em coluna (Leito fixo).....	33
4.6.1 Caracterização do leito do adsorvente.....	34
4.6.2 Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo hidráulico e altura do leito).....	35
4.6.3 Curvas de ruptura.....	35
4.6.4 Regeneração da coluna.....	35
4.7 Procedência do efluente.....	36
4.7.1 Tratamento da solução metálica residual do processo de adsorção.....	36
4.8 Determinação dos íons metálicos.....	36
4.9 Caracterização do material.....	37
4.9.1 Caracterização por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	37
4.9.2 Caracterização por infravermelho.....	37
4.9.3 Análise elementar de CHN.....	38
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Ensaio de Adsorção.....	39
5.1.1 Seleção do material.....	39
5.1.2 Estudo do efeito da granulometria.....	43
5.1.3 Estudo do efeito de dosagem.....	44
5.1.4 Estudo do efeito de pH.....	45
5.1.5 Cinética de adsorção.....	47
5.1.6 Isoterma de adsorção simples.....	52
5.1.7 Isoterma de adsorção sistema Multielementar.....	61
5.2 Adsorção em Leito Fixo (Coluna).....	73
5.2.1 Caracterização do leito do adsorvente.....	73
5.2.2 Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo e altura do leito).....	73
5.2.3 Curva de ruptura simples.....	74
5.2.4 Curva de ruptura multielementar.....	77
5.3 Curva de ruptura para amostra real de efluente.....	82
5.4 Regeneração do adsorvente.....	85
5.5 Ciclos de reutilização da coluna.....	86
5.6 Caracterização da biomassa.....	87
5.6.1 Análise elementar (CHN).....	87
5.6.2 Análise de infravermelho.....	88
5.6.3 Análise de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	90
6.0 CONCLUSÕES.....	92
7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais poluentes presentes nos despejos industriais.	4
Tabela 2. Classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA	5
Tabela 3. Limites máximos permitidos de alguns metais em água doce segundo o CONAMA.	6
Tabela 4. Vantagens e desvantagens dos processos de remoção de metais pesados.	11
Tabela 5. Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.	13
Tabela 6. Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó da casca de coco verde.	15
Tabela 7. Comparação entre a adsorção física e química.	17
Tabela 8. Principais áreas de aplicações do processo de adsorção (Dabrowski, 2001).	17
Tabela 9. Valores limites de RL para o comportamento do processo de adsorção.	20
Tabela 10. Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.	37
Tabela 11. Capacidade de adsorção (Q) dos íons metálicos pelo pó da casca de coco verde com diversos tratamentos químicos.	40
Tabela 12. Parâmetros de cinética de adsorção no pó da casca de coco verde tratada com NaOH 0,1 mol.L ⁻¹ /3h e granulometria de 60-99 mesh.	51
Tabela 13. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R ²) em sistema simples.	59
Tabela 14. Propriedades da tabela periódica dos íons em estudo.	60
Tabela 15. Faixa de valores do fator de separação (R _L) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração entre 10 e 1000mg/L.	61
Tabela 16. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R ²) em sistema multi.	67
Tabela 17. Faixa de valores do fator de separação (R _L) calculados para os íons metálicos em estudo num sistema multi para uma concentração entre 10 e 1000mg/L.	67
Tabela 18. Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb ⁺² , Ni ⁺² , Cd ⁺² , Zn ⁺² e Cu ⁺² com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado.	72
Tabela 19. Parâmetros físicos do adsorvente (pó da casca de coco verde) e do sistema de coluna.	73
Tabela 20. Tempo de detenção hidráulica observado (TDH) para o sistema de coluna nos diferentes fluxos (Concentração inicial: 100 mg /L de solução multielementar; pH 5; altura do leito 10 cm; Volume 20 mL).	74
Tabela 21. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monelementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (± 28°C).	75
Tabela 22. Parâmetros t _x , t _f , t _δ , f, δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.	76
Tabela 23. Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementar de batelada e coluna. Condições: 100mg/L em pH 5,0.	77
Tabela 24. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multielementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (± 28°C).	78
Tabela 25. Parâmetros t _x , t _f , t _δ , f, δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.	79

Tabela 26. Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas multielementar de batelada e coluna. Condições: 100mg/L em pH 5,0.	80
Tabela 27. Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado para sistemas de leito fixo.	81
Tabela 28. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para uma amostra real de efluente em pH 1,14.	83
Tabela 29. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para uma amostra real de efluente em pH 5,0.	83
Tabela 30. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f , δ , Q e o percentual de saturação (%S) da coluna para amostra de real de efluente em pH 1,14.	84
Tabela 31. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f , δ , Q e o percentual de saturação (%S) da coluna para amostra de real de efluente em pH 5,0.	85
Tabela 32. Análise elementar do pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1mol.L ⁻¹ /3h e não tratado (60-99 mesh).	88
Tabela 33. Principais bandas do espectro de infravermelho observadas no pó da casca de coco verde tratado com NaOH e não tratado.	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da zona de transferência de massa para um sistema de leito fixo.	25
Figura 2. Pó da casca de coco verde obtido após as etapas de trituração, prensa hidráulica, moagem e classificação, lavagem e secagem.	30
Figura 3. Esquema experimental do sistema de adsorção em coluna.....	33
Figura 4. Foto do sistema operacional de adsorção em coluna.	34
Figura 5. Percentual de remoção do íon Pb^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Tratamentos: T1 NaOH 0,1M; T2 NaOH 1,0M ; T3 HCl 0,1M ; T4 HCl 1,0M ; T5 HNO ₃ 0,1M ; T6 HNO ₃ 1,0M ; T7 H ₃ PO ₄ 0,1M; T8 H ₃ PO ₄ 1,0M ; T9 H ₂ O ₂ 0,1M ; T10 H ₂ O ₂ 1,0M ; T11 Bruto.....	41
Figura 6. Percentual de remoção do íon Cu^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Condições de tratamento de T1-T11, ver legenda da Figura 9.	41
Figura 7. Percentual de remoção do íon Cd^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Significado de T1-T11, ver legenda da Figura 9.	42
Figura 8. Percentual de remoção do íon Ni^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Significado de T1-T11, ver legenda da Figura 9.	42
Figura 9. Percentual de remoção do íon Zn^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Significado de T1-T11, ver legenda da Figura 9.	43
Figura 10. Percentual de remoção dos íons metálicos para diferentes faixas de tamanho de partículas, pH 5,0 e temperatura ambiente.	44
Figura 11. Percentagem de remoção dos íons metálicos em diferentes concentrações de adsorvente, pH 5,0 e temperatura ambiente.	45
Figura 12. Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol . L ⁻¹ /3h, granulometria 60–99 mesh, concentração de adsorvente 0,4g/L e temperatura ambiente.....	46
Figura 13. Percentual de remoção dos íons metálicos em solução multielementar 100mg/L, pH 5, massa de adsorvente 0,4g e temperatura ambiente.....	48
Figura 14. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Concentração de 100mg/L; Massa de adsorvente 0,4g; pH 5,0; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).....	49
Figura 15. Modelo cinético de pseudosegunda ordem para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Concentração de 100mg/L; Massa de adsorvente 0,4g; pH 5,0; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).....	50
Figura 16. Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Concentração de 100mg/L; Massa de adsorvente 0,4g; pH 5,0; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).....	50
Figura 17. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Pb^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L/3h, pH 5, $C_{biomassa}=40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).	52

Figura 18. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Ni^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	53
Figura 19. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Cd^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	53
Figura 20. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Zn^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	54
Figura 21. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Cu^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	54
Figura 22. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Pb^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	57
Figura 23. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Ni^{+2} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	57
Figura 24. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cd^{+2} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	58
Figura 25. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Zn^{+2} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	58
Figura 26. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cu^{+2} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	59
Figura 27. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Pb^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	61
Figura 28. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Ni^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	62
Figura 29. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Cd^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	62
Figura 30. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Zn^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	63
Figura 31. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Cu^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	63
Figura 32. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Pb^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	64

Figura 33. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Ni^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1Mol.L/3h, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	65
Figura 34. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cd^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1Mol.L/3h, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	65
Figura 35. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Zn^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1Mol.L/3h, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	66
Figura 36. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cu^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1Mol.L/3h, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	66
Figura 37. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Pb^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	69
Figura 38. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Ni^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	69
Figura 39. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Cd^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	70
Figura 40. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Zn^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	70
Figura 41. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Cu^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	71
Figura 42. Curva de ruptura monoelementar dos íons (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L ⁻¹ /3h. Condições: solução monoelementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$)	75
Figura 43. Curva de ruptura multielementar no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L ⁻¹ /3h. Condições: solução multielementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).	77
Figura 44. Curva de ruptura para amostra real no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L ⁻¹ /3h. Condições: pH 1,14; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10,0cm; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	82
Figura 45. Curva de ruptura para amostra real no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L ⁻¹ /3h. Condições: pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10,0cm; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).....	83
Figura 46. Percentagem de dessorção dos íons metálicos na coluna utilizando o HNO_3 1,0Mol.L ⁻¹ como eluente.....	85

Figura 47. Percentagem de dessorção dos íons metálicos na coluna utilizando o HCl 1,0Mol.L ⁻¹ como eluente.....	86
Figura 48. Eficiência de remoção dos metais em função do número de ciclos de utilização da coluna contendo pó de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L ⁻¹	87
Figura 49. Espectro de infravermelho do pó da casca de coco verde tratado com NaOH e não tratado.	89
Figura 50. Superfície do material bruto de 60-99 mesh. Diâmetro dos poros igual a 40- 60µm (200X).	90
Figura 51. Superfície do material tratado com NaOH 0,1 mol.L ⁻¹ de 60-99mesh. Diâmetro dos poros igual a 40-42µm (200X).....	91

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

C_0	Concentração inicial do adsorvato (mg/L)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)
Q	Capacidade de adsorção (mg/g)
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
K	Constante de Langmuir (L/mg)
P	Constante de Freundlich (L/mg)
RL	Grau de desenvolvimento do processo de adsorção RL
K_1	Constante de pseudo-primeira ordem (1/ min)
K_2	Constante de pseudo-segunda ordem ($g\ mg^{-1}min^{-1}$)
K_i	Constante de difusão ($g / mg\ min^{1/2}$)
q_1	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-primeira ordem (mg/g)
q_2	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-segunda ordem(mg/g)
$Q_{e(exp)}$	Capacidade de adsorção experimental (mg/g)
$Q_{c(cal)}$	Capacidade de adsorção teórica (mg/g)
TDH	Tempo de detenção hidráulica (min)
V_{ap}	Volume aparente (cm^3)
V_L	Volume interno da coluna vazia (cm^3)
ZTM	Zona de transferência de Massa
ϵ	Porosidade do leito de adsorvente
ρ_{ap}	Densidade aparente do adsorvente (g/cm^3)
ρ_E	Densidade de empacotamento do leito de adsorvente (g/cm^3)
d	Diâmetro da coluna (cm)
L	Comprimento da coluna (cm)
C_x	Concentração de exaustão (mg/g)
C_b	Concentração de ruptura (mg/g)
ZAP	Zona de adsorção primária
t_x	Tempo total para o estabelecimento da ZAP (min)
t_δ	Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min)
F_m	Taxa do fluxo de massa (mL/min)
V_x	Volume de exaustão (mL)

V_b	Volume de ruptura (mL)
δ	Comprimento da ZAP(cm)
D	Profundidade do leito (cm)
t_f	Tempo para a formação da ZAP (min)
F	<i>F</i> é a capacidade fracional
% S	Percentual de saturação da coluna
m_s	Massa do adsorvente em gramas (g)

PUBLICAÇÕES

Sousa, F. W.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F. ; Moreira, S. A.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**. *No prelo*.

Sousa, F. W.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F. ; Moreira, S. A. ; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais pesados. **VI Encontro de pesquisa e pós-graduação/ VI Encontro de iniciação científica e tecnológica do CEFET-CE**. Fortaleza, Brasil, 2006. **Menção Honrosa na categoria de Pesquisa e Pós-graduação, na Área de Ciências Tecnológicas, modalidade comunicação oral**.

1.0 INTRODUÇÃO

A ação humana provoca grandes alterações no meio ambiente, seja de forma positiva ou negativa (Gaspar, 2003). O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, como fósseis e minerais associado ao crescimento da população nas últimas décadas têm causado uma série de graves problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo metais tóxicos, como os metais pesados (Moreira, 2004).

As principais fontes de poluição por metais pesados são aquelas provenientes dos efluentes industriais, da mineração e das lavouras (Aguilar Palermo e Novaes, 2002). Estes metais quando lançados sem tratamento prévio são altamente móveis no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar (Bailey *et al.*, 1999; Kumar e Bandyopadhyay, 2006). A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza carcinogênica e tóxica (Johnson *et al.*, 2002; Gupta e Ali, 2004). A International Agency for Research on Cancer (*IARC*) considera que alguns metais de transição sejam responsáveis por alguns tipos de câncer (Farajzadeh e Monji, 2004; *IARC*, 2006; Williams, 2000).

A remoção destes poluentes provenientes de diversas fontes é realizada através de métodos convencionais de tratamentos físico-químicos, tais como: coagulação, floculação, precipitação, filtração, ozonização e troca iônica. No entanto, tais métodos são bastante onerosos e envolve longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação (Bandyopadhyay e Biswas, 1998; Sohail *et al.*, 1999; Rao *et al.*, 2002). O processo de precipitação, por exemplo, não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas ($< 1\text{mg/L}$) (Pino, 2005; CONAMA, 2000; SEMACE, 2002). Além do mais estes tratamentos geram resíduos sólidos (lodo) que são armazenados e estocados, constituindo um outro problema ambiental gravíssimo.

Um método alternativo bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais tóxicos em solução aquosa é a adsorção (Gupta e Ali, 2000; Sousa *et al.*, *No prelo*). O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo. Porém, o alto custo deste material é um sério problema (Gupta *et al.*, 2003; Pollard *et al.*, 1992). Entretanto, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada para este objetivo (Saeed *et al.*, 2005; Horsfall, *et al.*, 2006; Agarwal *et al.*, 2006).

Atualmente a utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável (Pollard *et al.*, 1992). A literatura apresenta trabalhos com 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).

Assim, tecnologias de tratamento de efluentes a partir de resíduos agroindustriais vêm sendo testadas para auxiliar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem agressão ao meio ambiente. Neste trabalho, estudou-se o emprego do pó das cascas de coco verde (*Cocos nucifera*) como bioadsorvente na adsorção de metais tóxicos no tratamento de água residuária de indústrias do setor de eletrodeposição (galvanoplastia).

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um método de tratamento de efluente em escala de laboratório 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

- Avaliar a eficiência de tratamentos químicos no pó da casca de coco verde na remoção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) por processo de batelada.
- Estudo da cinética e equilíbrio de adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) em solução mono e multielementar com o pó da casca de coco verde tratado.
- Estudo do efeito da granulometria, concentração do adsorvente e efeito do pH na adsorção dos íons metálicos.
- Estudo do efeito competição e mecanismo de adsorção dos íons envolvidos no processo (adotando-se os modelos de Langmuir e Freundlich).
- Estudos de curvas de rupturas em solução sintética e real em sistema mono e multielementar.
- Estudo de reutilização e regeneração do adsorvente tratado na adsorção dos íons metálicos estudados.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais tóxicos

A expressão “metal pesado” está relacionada ao conjunto de elementos químicos pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica maior que $5,0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou massa atômica maior que 20 u.m (Matos *et al.*, 1996).

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; Pino, 2005):

Os oligoelementos ou micronutrientes: são os metais necessários para o desempenho de funções vitais em plantas e animais. Estes metais são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações podendo causar toxicidade quando em excesso. Dentre estes estão: Mo, Cu, Mn, Zn, Fe, entre outros (Maeda *et al.*, 1992; Moreira, 2004).

Os metais pesados sem função biológica ou não essenciais: São os metais que, em pequenas concentrações no organismo, produzem doenças. Estes metais são considerados tóxicos e prejudiciais à saúde de plantas e animais, pois são bioacumulados nos organismos dos seres vivos (Moreira, 2004).

Os metais pesados são matérias-primas fundamentais na indústria de base e o aumento da atividade industrial tem elevado a poluição e deterioração do meio ambiente, devido ao lançamento destes resíduos nos ecossistemas. Os metais pesados de maior ocorrência em despejos industriais encontram-se listados na Tabela 1 (Volesky, 2001).

Tabela 1. Principais poluentes presentes nos despejos industriais.

Indústria	Metal
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Operações especiais	Hg, Au e outros

A contaminação de metais pesados tóxicos no meio ambiente é resultado direto da ação antrópica, principalmente de atividades industriais que lançam seus rejeitos no ar, no solo e principalmente na água (Katsumata *et al.*, 2003; Veglio *et al.*, 2003).

Quando a concentração destes metais tóxicos lançados no meio ambiente é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, os danos causados aos organismos vivos podem ser irreversíveis. Devido a sua alta toxicidade eles agem bloqueando as atividades biológicas dos seres vivos, inativando as enzimas (Vullo, 2003). As principais agências internacionais de proteção ao meio ambiente e a saúde, têm mostrado que alguns metais são potencialmente cancerígenos em humanos, enquanto que outros suspeitos (Williams, 2000). A Tabela 2 mostra a classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA (Williams, 2000).

Tabela 2. Classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA .

Metal	USEPA	IARC	ACGIR/OSHA
Pb	Provável carcinógeno em humanos	Possível carcinógeno em humanos	Carcinógeno em animais
Ni	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos
Cd	Provável carcinógeno em humanos	Provável carcinógeno em humanos	Suspeito carcinógeno em humanos
Zn	Não classificado	Não classificado	Não classificado
Cu	Não classificado	Não classificado	Não classificado

USEPA (*U.S. Environmental Protection Agency*); IARC (*Internacional Agency for Research on Cancer*); ACGIR/OSHA (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*)

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.

A Tabela 3 apresenta os limites máximos aceitáveis de metais pesados em águas doce de classe I, II e III segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução N^o 357 de 2005).

Tabela 3. Limites máximos permitidos de alguns metais em água doce segundo o CONAMA.

Metal	Limite CONAMA		
	Classe I (mg/L)	Classe II (mg/L)	Classe III (mg/L)
Pb	0,01	0,01	0,033
Ni	0,025	0,025	0,025
Cd	0,001	0,001	0,01
Zn	0,18	0,18	5,0
Cu	0,009	0,009	0,013

A seguir são apresentadas algumas características dos metais pesados estudados neste trabalho:

3.1.1 Chumbo

Elemento químico pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, representado pelo símbolo Pb. Possui número atômico 82 e número de massa 207,2 u.m. É encontrado na natureza principalmente como minério de chumbo (galena, PbS). Este elemento tem apenas uma única variedade alotrópica e possui baixo ponto de fusão. É usado na produção de baterias e adicionado à gasolina como aditivo antidetonante. É também utilizado na fabricação de tintas, pigmentos e em alguns produtos químicos (Lee, 1996; Gupta *et al.*, 2001; Meena *et al.*, 2005).

Este elemento constitui um veneno cumulativo e seu uso vem diminuindo nos últimos anos, devido a sua natureza tóxica. Dentre as principais enfermidades causadas por este metal, destacam-se: saturnismo, que consiste em distúrbios no sistema nervoso central, tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, deficiência dos músculos extensores, etc. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizado por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias (Williams, 2000; Ayyappan *et al.*, 2005). A United State

Environmental Protection Agency (USEPA) classifica o chumbo como um provável causador de câncer em humanos (Williams, 2000; Gupta *et al.*, 2001; Meena *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal é de 0,5 mg/L Pb.

3.1.2 Níquel

Elemento químico localizado no grupo 10 da tabela periódica, cujo símbolo é Ni. Possui número atômico 28 e número de massa 58,7u.m. É o vigésimo-segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre e encontrado na natureza como NiS, NiAsO₄, NiSbO₄, e em quantidades de até 5% em forma de sulfeto (Lee, 1996).

É usado para fabricar ligas ferrosas e não-ferrosas, bem como melhorar a resistência do aço ao ataque de agentes químicos. Segundo a USEPA é um elemento de toxicidade moderada, porém em altas concentrações pode causar: câncer de pulmão, laringe e próstata, embolia pulmonar, asma, bronquite crônica, além de reações alérgicas diversas (Williams, 2000; Pradhan *et al.*, 2005; Meena *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal seja de 2,0 mg/L Ni.

3.1.3 Cádmi

O cádmio é um metal cinza esbranquiçado, mas mole e de ponto de fusão mais baixa que o zinco. Está localizado no 12^o grupo da tabela periódica e possui número atômico 48 e número de massa 112,4u.m. Elemento químico relativamente raro e geralmente encontrado associado com outros elementos como oxigênio, cloro e enxofre (Lee, 1996).

É utilizado em indústrias de eletrodeposição, na composição de diversas ligas que evitam a corrosão, em baterias de Ni/Cd, pilhas secas, pigmentos, cerâmicas vítreas, etc. (Lee, 1996; Zhai *et al.*, 2004; Meena *et al.*, 2005)

As principais fontes de poluição antrópicas deste metal são: efluentes resultantes de atividades de fundição, mineração, produção de fertilizantes, o descarte incorreto de pilhas e baterias, etc. (Williams, 2000; Pino, 2005)

O cádmio pode produzir sérios efeitos à saúde humana, tais como: diarreias, dor de estômago e vômitos severos, problemas de reprodução, danos ao sistema imunológico, possível dano ao ADN e segundo a USEPA um provável carcinógeno (Williams, 2000; Zhai *et al.*, 2004; Meena *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal seja de 0,2 mg/L Cd.

3.1.4 Zinco

O zinco é um metal branco-azulado, de símbolo Zn, número atômico 30 e número de massa 65,3u.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 (Lee, 1996).

É utilizado para revestimento de ferro para evitar a corrosão, como eletrodo negativo em pilhas secas e pigmentos (Agrawal *et al.*, 2004; Meena *et al.*, 2005).

O zinco é um micronutriente essencial aos seres humanos, pois faz parte das enzimas que conduzem CO₂ dos tecidos até os pulmões (Pino, 2005).

Os efeitos nocivos à saúde humana estão relacionados as grandes quantidades de exposição que podem causar: dor de estômago, enjôo, vômitos e irritação na pele, febres e anemias. Segundo a USEPA não é classificado como causador de câncer em humanos (Williams, 2000; Agrawal *et al.*, 2004; Meena *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal seja de 5,0 mg/L Zn.

3.1.5 Cobre

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério colpita (CuFeS_2). Possui número atômico 29 e número de massa 63,5u.m (Lee, 1996; Ortiz, 2000; Pino, 2005). É usado na indústria elétrica por causa da sua alta condutividade, em dutos de água, devido sua inércia química, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas. (Lee, 1996; Meena *et al.*, 2005).

O cobre é essencial à vida, pois se liga a proteínas do organismo, como metaloproteínas ou enzimas no transporte de oxigênio, na oxidação do ácido ascórbico e na oxidação do grupo $-\text{OH}$ em monossacarídeos. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas (Lee, 1996; Ortiz, 2000; Pino, 2005).

As principais fontes de contaminação antropogênica para cobre são as águas residuárias municipais e os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre (Schake *et al.*, 1987; Lee, 1996; Ortiz, 2000; Pino, 2005; Meena *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal seja de 1,0 mg/L Cu.

3.2 Métodos convencionais de remoção de metais pesados

Os processos de remoção de metais pesados visam à adequação das descargas líquidas aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. Dentre os principais tratamentos realizados pelas industriais estão: precipitação química, coagulação, troca iônica, adsorção com carvão ativado, osmose reversa, e eletrodialise (Ortiz, 2000; Gaspar, 2003; Pino, 2005; Meena *et al.*, 2005).

- **Precipitação/coagulação:** É o processo de remoção de metais mais utilizado. As espécies em solução são precipitadas através da mudança de pH, utilizando um reagente químico. O processo visa à precipitação do metal na forma de sal para que o mesmo seja retirado como lodo (Masterton, 1985).

- **Troca iônica:** Trata-se de um processo através do qual são empregados resinas trocadoras de íons. As resinas seqüestram os íons presentes em solução por meio de uma reação química e os acumulam. Por esse motivo as resinas precisam ser regeneradas com ácidos ou bases, para que estas possam ser usadas novamente (Masterton, 1985).
- **Adsorção com carvão ativado:** 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).
- **Osmose reversa:** É o processo no qual a água é separada dos sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável de nylon ou celulose a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido (Hayashi, 2001).
- **Eletrodiálise:** Processo no qual os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo (Gaspar, 2003).

A Tabela 4 apresenta um sumário dos processos de remoção de metais pesados com suas respectivas vantagens e desvantagens (Volesky, 2001, Zouboulis *et al.*, 2004; Gaspar, 2003).

Tabela 4. Vantagens e desvantagens dos processos de remoção de metais pesados.

Método de remoção	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Simplem em baixo custo	Para concentrações altas Separação difícil Não muito efetiva Produção de lodo
Tratamento eletroquímico	Possibilita a recuperação dos metais	Custo elevado Altas concentrações
Osmose reversa	Efluente puro (reciclagem)	Custo elevado Altas pressões
Troca iônica	Efetiva e possível recuperação do metal	Resina de custo elevado Sensível a presença de partículas
Adsorção	Adsorventes convencionais	Não efetivo para alguns metais

3.3 Biossorção

É um processo passivo no qual a captura dos íons metálicos é realizada até mesmo com a biomassa inativa (Zouboulis *et al.*, 2004; Ozturk *et al.*, 2004). A biossorção se dá pela interação físico-química existente entre os grupos funcionais da superfície do material e o íon metálico. Estas interações são rápidas e podem ser reversíveis (Pino, 2005).

As principais etapas do processo de biossorção são: adsorção, separação sólido-líquido e recuperação da biomassa carregada com o metal (Gaspar, 2003).

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão adsorvidas (solvato), devido à grande afinidade do sorvente pelas espécies do solvato. O solvato é atraído pelo sitio ativo do material e capturado por diferentes mecanismos até atingir o equilíbrio (Cooney, 1999).

A biossorção de metais pesados é afetada por diferentes fatores operacionais tais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula e presença de outros íons na solução (Cooney, 1999; Basci *et al.*, 2004).

3.4 Bioadsorventes

As primeiras pesquisas tiveram início na década de 80 incentivadas pelo alto custo do carvão ativado. Estas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos de baixo custo e boa eficiência, que poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, baseados na capacidade de remoção das biomassas ou de seus derivados (Babel e Kurniawan, 2003; Viera e Volesky, 2000).

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver ou absorver íons metálicos estão (Chandra *et al.*, 2003):

- Partes ou tecidos específicos de vegetais: cascas, bagaços ou sementes;
- Microrganismos: bactérias, fungos e microalgas;
- Vegetais macroscópicos: algas, plantas aquáticas, gramíneas.

A literatura apresenta diversos trabalhos com a utilização de vários tipos biomassas residuais na recuperação de efluentes industriais devido à abundância e o baixo custo destes produtos (Tabela 5).

Tabela 5. Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.

Biomassa	Metal	Referência
Pó da casca de coco verde tratada	Pb, Ni, Cd, Zn e Cu	Sousa <i>et al.</i> , <i>No prelo</i> Sousa <i>et al.</i> , 2006
Pó do bagaço de cana-de-açúcar	Zn, Cu e Ni	Sousa <i>et al.</i> , 2005
Casca de nozes	Cd	Orhan e Buyukgungor, 1993
Serragem	Ni	Ajmal <i>et al.</i> , 1998
Chitosana	Ni, Zn e Cd	Becker <i>et al.</i> , 2000
Cascas de amendoin	Cd	Brown <i>et al.</i> , 2000
Casca de nozes	Cu	Kim <i>et al.</i> , 2001
Cascas de amendoin	Cu	Johnson, <i>et al.</i> , 2002
Bagaço de cana	Ni	Rao <i>et al.</i> , 2002
Resíduo de cenoura	Cu, Zn e Cr	Nasernejad <i>et al.</i> , 2005
Cascas de arroz	Cd	Singh <i>et al.</i> , 2005
Madeira de Papaya	Cu, Cd	Saeed <i>et al.</i> , 2005
Mandioca	Cd, Cu e Zn	Junior <i>et al.</i> , 2007
Serragem	Cu	Shukla <i>et al.</i> , 2005

3.5 Cocos nucifera

O coqueiro "*Cocos nucifera*" é uma palmeira do gênero "*Cocos*" bastante conhecida na paisagem nordestina. Sua proveniência é incerta, porém botânicos crêem que o coqueiro seja natural da América e daí fora espalhado pelo mundo, devido à facilidade das sementes serem levadas pelas correntes marinhas (Senhoras, 2003).

Existem várias espécies de coqueiro cultivadas no Brasil, podendo se distinguir as espécies altas, mais comuns, que chegam a atingir 40 metros de altura, e o coqueiro-anão, uma espécie de frutificação precoce e crescimento lento (Senhoras, 2003).

O coqueiro é uma planta tropical, de baixas altitudes. Requer, portanto, clima quente, grande intensidade solar, solo leve, permeável e silicoso com bastante cálcio e fósforo (Senhoras, 2003; Neto, *et al.*, 2002).

O fruto do coqueiro, o coco, é constituído por três partes (Senhoras, 2003):

- O exocarpo, parte externa e lisa do fruto.
- O mesocarpo, parte fibrosa e espessa.
- O endocarpo casca duríssima e lenhosa.

Os principais produtos derivados do coco são: água de coco verde, fabricação de cosméticos, produção de óleo extraído da copra seca, complementação na ração de gado, a fibra é utilizada na produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras, bolsas, substratos para mudas, cultivo sem solo de hortaliças; a casca de coco é usada em diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos (Senhoras, 2003; Carrijo *et al.*, 2002; Anunciado, 2005).

Outra utilização deste resíduo é o uso do pó das cascas de coco verde no tratamento de efluentes industriais para remoção de metais tóxicos (Pino *et al.*, 2006; Kavitha e Namasivayam, 2003; Babel *et al.*, 2004).

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção de fruto, tais como: solo, época do ano e quantidade de chuvas. O alto teor de lignina (35-45%) e celulose (23-43%), dão a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente (Carrijo *et al.*, 2002; Lacerda *et al.*, 2006).

Os principais grupos funcionais presentes na superfície deste agrosíduo responsáveis pela adsorção de metais pesados são mostrados na Tabela 6 (Pino, 2005).

Tabela 6. Freqüência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó da casca de coco verde.

Freqüência cm⁻¹	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

3.6 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (Moreira, 2004; Pino, 2005). 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* (Ruthven, 1984; McKay, 1996; Jr. Cavalcante, 1998).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1996).

O mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas (McKay, 1996; Crini, 2005):

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

3.6.1 Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser dividido em duas principais categorias: a adsorção física ou fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção. Contudo, estas duas categorias podem ocorrer simultaneamente ou podem aparecer processos de adsorção intermediários (Ruthven, 1984; McKay, 1996).

- Adsorção Física: As interações entre o adsorvente e o adsorvato são forças de Van der Waals. Este tipo de adsorção não é localizado, logo é de caráter reversível (Dabrowski, 2001).
- Adsorção química: As interações entre o adsorvente e o adsorvato ocorrem mediante ligações químicas. Este tipo de adsorção é mais seletivo e de caráter irreversível (Dabrowski, 2001).

As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção são mostradas na Tabela 7 (McKay, 1996; Dabrowski, 2001; Pino, 2005).

Tabela 7. Comparação entre a adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Força de Van der Waals	Ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 KJ.mol ⁻¹	Calor de adsorção superior a 20 KJ.mol ⁻¹
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade alta
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser alta
Adsorção em multicamadas	Adsorção em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou acompanhada de transformações químicas

Com o desenvolvimento da tecnologia e a compreensão dos processos de adsorção as possibilidades de aplicações deste fenômeno aumentaram bastante, sendo empregados em diversas áreas da indústria e do meio ambiente (Tabela 8).

Tabela 8. Principais áreas de aplicações do processo de adsorção (Dabrowski, 2001).

Aplicações do processo de adsorção	Área de atuação
Industrial	Separação e purificação de gases e misturas; purificação de água e recuperação de solventes.
Ambiental	Tratamento de água residual; controle de poluição global e produção de água potável.

3.6.2 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do metal na solução em equilíbrio a uma determinada temperatura constante (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1996).

As isotermas de adsorção fornecem informações muito valiosas sobre o mecanismo de adsorção e sua forma. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

A capacidade de um adsorvente interagir com um determinado soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando, por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvente e a espécie a ser adsorvida, não é mais observada variação na concentração das espécies presentes na solução (Cooney, 1999).

O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução (Cooney, 1999; McKay, 1996):

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

Onde, Q é a capacidade de adsorção (mg/g), C_o e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio, V é o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g).

Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Dentre os modelos de isotermas mais utilizados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich (Cooney, 1999; Ruthven, 1984). Porém, existem outros modelos de isotermas de adsorção mais complexos como: Radke e Prausnitz, Reddlich-Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1996; Jr. Cavalcante, 1998).

3.6.3 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido. O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com formação de uma camada superficial monomolecular, e que as

moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1995).

O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses (Ruthven, 1984; McKay, 1995):

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, molécula adsorvida;
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação geral que representa a isoterma de Langmuir é:

$$Q = \frac{Q_{max} K C_e}{(1 + K C_e)} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, Q quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); Q_{max} capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração no equilíbrio (mg/L) e K constante de equilíbrio (L/mg).

A Equação 2 é freqüentemente rearranjada para a forma linear, para se determinar os valores de K e Q_{max} graficamente na forma:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} + \left(\frac{1}{Q_{max} K} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq. 3}$$

A representação gráfica de C_e/Q versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/Q_{max}$ e a intersecção com o eixo C_e/Q é igual a $(1/Q_{max}K)$.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de RL. Este poderá ser calculado utilizando-se os resultados obtidos de Q_{max} e K da Equação 3. O valor de RL é obtido através da Equação 4. A Tabela 9 mostra os limites de valores

para RL no processo de adsorção (Nghah *et al.*, 2002; Gupta e Ali, 2004; Pergher, *et al.*, 2005; Babel and Kurniawan, 2004).

$$RL = \frac{1}{(1+KC_e)} \quad \text{Eq. 4}$$

Tabela 9. Valores limites de RL para o comportamento do processo de adsorção.

RL	Processo de adsorção
>1	Não favorável
=1	linear
0<RL<1	favorável
=0	irreversível

3.6.4 Equilíbrio multicomponente (Modelo extedindo de Langmuir)

Considerando que qualquer adsorvente sólido tem uma determinada área de superfície, a presença de outros solutos invariavelmente leva à competição por sítios de adsorção disponíveis. Porém, alguns sítios de adsorção são específicos para alguns solutos e nem todos os íons competem pelos mesmos sítios (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1995).

Então, uma tentativa para correlacionar o efeito competitivo dos íons na adsorção foi realizado com solução multielementar, usando a equação estendida de Langmuir (Eq. 5)(Deosarkar e Pangarkar, 2004).

$$q_i = \frac{Q_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad \text{Eq. 5}$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$, onde i e j representam os íons metálicos, q e Q_i são as capacidades de adsorção e capacidade máxima de adsorção em mono-sistema (mg metal/ g adsorvente) e K constante de Langmuir.

3.6.5 Isoterma de Freundlich

Em 1907, o modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo

empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1996; Jr. Cavalcante, 1998).

A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$Q = PC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde, Q quantidade de soluto adsorvido (mg/g), C_e concentração de equilíbrio em solução (mg/L), $1/n$ Constante de Freundlich, P constante de adsorção de Freundlich (L/mg). Os valores de $1/n$ e P representam a intensidade da adsorção e capacidade de adsorção do adsorvente.

A Equação 6 é freqüentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmo em ambos lados da equação tem-se:

$$\text{Log}Q = \text{Log}P + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad \text{Eq. 7}$$

A representação gráfica de $\log Q$ contra $\log C_e$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e na interseção com o eixo $\log Q$ é igual a $\log P$. Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular n e através do coeficiente linear podemos calcular o valor de P .

3.7 Cinética de adsorção

3.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A cinética de adsorção dos íons metálicos foi estudada para verificar a ordem de reação do sistema. O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela Equação 8 (Ho e McKay, 1999; Aksu, 2001; Mohan, *et al.*, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. 8}$$

Integrando a Equação 8 de $t = 0$ até $t = t$ e $q_t = 0$ até $q_t = q_t$ obtém-se:

$$\text{Log}\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{K_1 t}{2,303} \quad \text{Eq. 9}$$

A Equação 9 representa a taxa de uma reação de pseudo-primeira ordem.

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g).

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg/g).

k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (1/min).

Linearizando a Equação 9 tem-se a Equação 10:

$$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log}q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad \text{Eq. 10}$$

A formação de uma linha reta no gráfico $\log (q_e - q_t)$ contra t , sugere a possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 10 com os dados obtidos experimentalmente o termo q_e deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a capacidade de adsorção real q , extrapolando os dados experimentais para t tendendo ao infinito ($t \rightarrow \infty$), ou utilizar o método de tentativa e erro.

Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e, geralmente, é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção (Aksu, 2001).

3.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o

comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (Aksu, 2001; Mohan, *et al.*, 2006; Namasivayam e Kavitha, 2003).

Obedecendo a um modelo de segunda ordem a equação da cinética poderia ser expressa pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 11}$$

Onde, k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação 11 nos limites de $t = 0$ até $t = t$ e de $q_t = 0$ até $q_t = q_t$, temos:

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t} \right) = \frac{1}{q_e + k_2 t} \quad \text{Eq. 12}$$

Essa expressão é a equação integrada da taxa para uma reação de segunda ordem, podendo ser rearranjada para obter:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q^2} \right)} + \left(\frac{t}{q} \right) \quad \text{Eq. 13}$$

Linearizando a Equação 13 temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q^2} + \frac{t}{q} \quad \text{Eq. 14}$$

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t em função de t , da Equação 14, fornece uma relação linear, na qual q e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro (Namasivayam e Kavitha, 2003).

3.7.3 Modelo de difusão intrapartícula

No modelo de difusão intrapartícula a cinética de adsorção é controlada por vários fatores incluindo os seguintes (McKay, 1996):

- Transferência da solução para a superfície do filme arredor da partícula.
- Difusão do filme para a superfície do sorvente (difusão externa).
- Difusão da superfície para os sítios intraparticular (difusão intraparticular).

As difusões externa e intraparticular são provavelmente as etapas controladoras e alguns modelos descrevem estes processos (McKay, 1996, Namasivayam e Kavitha, 2003).

O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela seguinte equação cinética:

$$Q_t = K_f \times t^{0,5} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde, Q_t é capacidade individual num determinado tempo, K_f é a constante de difusão intrapartícula e t o tempo em minutos.

A difusão intrapartícula ocorre quando o gráfico q versus $t^{1/2}$ é linear e passa pela origem. Além disso, outros mecanismos podem estar envolvidos (McKay, 1995, Namasivayam e Kavitha, 2003).

3.8 Adsorção em colunas de leito fixo

Experimentos em batelada são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente. Para sistemas aplicados em escalas maiores, empregam-se métodos de adsorção em leito fixo (Cooney, 1999). Este tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução, embora limitado pela capacidade de retenção da biomassa (Costa e França, 1997).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Inicialmente a concentração do metal no efluente é baixa, uma vez que o bioadsorvente pode efetivamente captar os íons que entram na coluna. A concentração do efluente aumenta à medida que o bioadsorvente

capta o metal, até que no ponto de saturação deste bioadsorvente, a concentração do efluente se iguala a do afluente na coluna (Gaspar, 2003).

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. Esta região desenvolve-se entre a seção da coluna que está saturada com os metais e a seção que ainda contém bioadsorvente não saturado. Com o progresso da alimentação da solução metálica no bioadsorvente, a zona se move ao longo da coluna na direção do fluxo do líquido. Quanto menor esta região, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração, como representado na Figura 1 (Cooney, 1999; Gaspar, 2003).

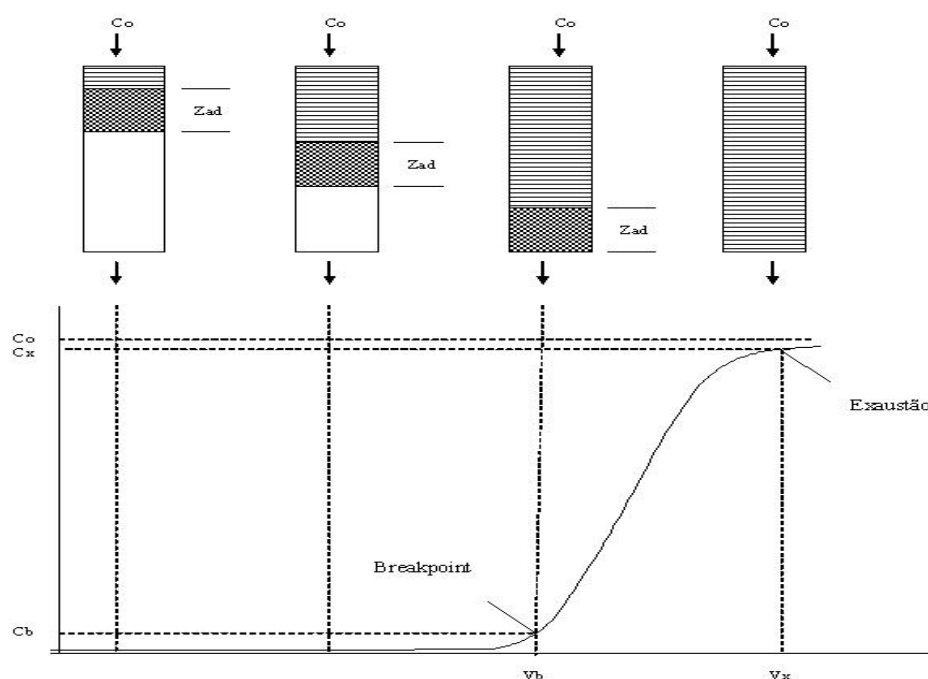


Figura 1. Esquema da zona de transferência de massa para um sistema de leito fixo.

A eficiência das colunas de leito fixo é descrita através do conceito de curva de ruptura ou “Breakthrough”. As curvas de ruptura são comumente usadas para descrever o perfil da concentração do metal no efluente com tempo ou com volume de líquido tratado. Na Figura 1, observa-se que nas duas primeiras etapas

o afluente de concentração C_0 sairá do leito com concentração nula, pois todo o soluto presente no efluente de entrada está sendo adsorvido. Na terceira etapa, a concentração do efluente do leito é indicada por C_b ou concentração de ruptura, também conhecido como ponto de ruptura (“Breakpoint”). Este ponto representa o momento onde a zona de adsorção atinge a extremidade de saída da coluna e marcará o final do tempo de serviço do leito. Normalmente o ponto de ruptura ocorre quando a concentração do efluente atinge 5% da concentração de alimentação. A partir de então, a concentração do efluente cresce continuamente até atingir o valor de C_0 , quando se considera que o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e adsorvida foi atingido (Cooney, 1999; Hatzikioseyan *et al.*, 2000; Gabai, 2000; Milhome, 2006).

Os resultados experimentais obtidos com as curvas de ruptura não podem ser usados somente para explicar o sistema de adsorção, pois fatores como altura do leito, vazão, concentração inicial do soluto, tamanho da partícula adsorvente, influenciam na capacidade de adsorção (Cooney, 1999).

3.9 Parâmetros para o design de colunas em leito fixo

3.9.1 Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. Ela foi determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and materials) D2854 como visto no item 4.6.1. A partir da densidade aparente foi calculado o volume aparente (V_{ap}) para uma determinada massa (Gabai, 2000).

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

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde: M_L é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e V_L é o volume total (interno) da coluna vazia. A partir do valor de ρ_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:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde ρ_E é a densidade de empacotamento, ρ_{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).

3.9.2 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 que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna é dado pela Equação 18 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{Eq. 18}$$

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).

3.9.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 19 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$t_\delta = \frac{(V_x - V_b)}{F_m} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde, t_δ é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min.), V_b é o volume de ruptura (mL), F_m o fluxo volumétrico (mL/min) e V_x o volume de exaustão (mL).

3.9.4 Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela Equação 20 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left(\frac{t\delta}{t_x - t_f} \right) \quad \text{Eq. 20}$$

Onde, δ é o comprimento da ZAP(cm), D a profundidade do leito (cm), t_f o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

3.9.5 Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 21 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$t_f = (1-F)t\delta \quad \text{Eq. 21}$$

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 22(Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$F = \frac{V_x \int (C_0 - C) dv}{C_0(V_e - V_b)} \quad \text{Eq. 22}$$

3.9.6 Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 23 (Gupta *et al.*, 1997; 2000; Kundu e Gupta, 2005):

$$\%S = \left[1 - \left(\frac{\delta(F-1)}{D} \right) \right] * 100 \quad \text{Eq. 23}$$

3.9.7 Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 24 (Gaspar, 2003):

$$Q = \frac{C_0 * V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Eq. 24}$$

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

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizadas soluções estoque de 1000 mg/L de íons metálicos que foram preparadas a partir de seus respectivos sais: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de grau analítico MERCK (São Paulo, Brasil).

4.2 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 (tritador 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" (prensa 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. Logo depois, o pó obtido foi lavado e posto para secar à temperatura ambiente (Rosa, *et al.*, 2004; Carrijo *et al.*, 2002).

O material seco utilizado para o desenvolvimento do trabalho é mostrado na Figura 2.



Figura 2. Pó da casca de coco verde obtido após as etapas de trituração, prensa hidráulica, moagem e classificação, lavagem e secagem.

4.3 Preparo das soluções

A partir da solução estoque de 1000 mg/L dos íons estudados foi preparada uma solução padrão multielementar (100 mg/L em pH 5,0) mediante diluição adequada para o estudo de adsorção em batelada. Ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 0,1 mol/L e 1,0 mol/L foram preparados para o estudo do tratamento do adsorvente. Solução tampão de acetato de sódio e ácido acético glacial em pH 5,0. Utilizou-se água deionizada no preparo de todas as soluções.

4.4 Preparação do material adsorvente

O material obtido no item 4.2 foi novamente moído e submetido a um processo de separação granulométrica para a obtenção de diferentes frações do resíduo. As frações foram separadas em faixas granulométricas de 60 a 325 mesh (0,246-0,043 mm) utilizando-se peneiras adequadas (padrão ABNT). Estas frações foram ativadas com soluções ácidas (HCl 0,1 e 1,0 mol/L, HNO_3 0,1 e 1,0 mol/L e

H₃PO₄ 0,1 e 1,0 mol/L), soluções básicas (NaOH 0,1 e 1,0 mol/L) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 0,1 e 1,0 mol/L) por 3h, 6h, 12h e 24h à temperatura ambiente. Posteriormente foram lavadas com água destilada, solução tampão (pH 5,0) e colocadas para secar à temperatura ambiente. Em seguida, as frações foram deixadas no dessecador a vácuo até a realização dos experimentos de adsorção (Sousa *et al.*, *No prelo*).

4.5 Adsorção em batelada

4.5.1 Estudo do efeito do tratamento químico

Os experimentos para estimar a capacidade de adsorção do material adsorvente tratado e não tratado, foram realizados em duplicata utilizando-se erlenmeyers de 100mL, contendo 0,3g do material e 10mL de solução sintética multielementar (Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺² e Cu⁺²) e concentração de 100 mg/L em pH 5,0 e mantidos sob agitação à temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. A capacidade de adsorção do adsorvente, Q (mg do metal/ g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos usando a Equação 1 do item 3.6.2.

4.5.2 Estudo do efeito da granulometria

Uma massa de 2,0g do bioadsorvente nas seguintes faixas granulométricas: 60-99; 100-149; 150-199 e 200-325 mesh, foi colocada em contato com 50mL de NaOH 0,1 mol/L e deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 3 horas para aumentar a capacidade de adsorção do material. Após este procedimento cada uma das diferentes frações do adsorvente foi lavada com água deionizada e solução tampão (pH 5,0), para retirar o excesso e traços de NaOH remanescentes. Em seguida 0,3g de cada uma das diferentes frações do material tratado foi mantida em contato com 10mL de uma solução sintética multielementar (Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺² e Cu⁺²) numa concentração de 100 mg/L em pH 5,0, durante 24 horas e analisados em seguida. O mesmo procedimento foi realizado com o material bruto sem tratamento. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.5.3 Estudo do efeito de dosagem

O efeito da concentração de adsorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para concentrações do material tratado com NaOH 0,1mol/L (60-99 mesh) por 3h em 10, 20, 30, 40 e 50g/L à temperatura ambiente, solução multielementar de 100mg/L e pH 5,0. Para tal, foram adicionadas para cada concentração 10mL de uma solução multielementar 100 mg/L e mantidas sob agitação durante 1hora. Em seguida, foram analisadas e determinadas as capacidades de adsorção.

4.5.4 Estudo do efeito pH

A partir da solução estoque foi preparada uma solução padrão multielementar de 100 mg/L em pH 5,0 para o estudo do efeito de pH. O efeito do pH na adsorção dos íons metálicos foi estudado para a faixa de pH 3,0 – 8,0. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HNO₃ 0,1 e 1,0mol/L. Uma massa de 0,4g de adsorvente foi colocada em contato com 10mL de solução multielementar e mantidas sob agitação durante 1 hora. Após atingirem o equilíbrio de adsorção, as concentrações dos íons metálicos foram analisadas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.5.5 Estudo de cinética de adsorção

O estudo de cinética foi conduzido com uma série de frascos erlenmeyers de 125mL contendo 0,4g do adsorvente de 60-99 mesh, colocados em contato com 10mL de solução iônica multielementar (Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺² e Cu⁺²) com concentração de 100mg/L em pH 5,0 sob agitação. Em intervalos pré-determinados foram retiradas alíquotas e estas foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas.

4.5.6 Isotermas de adsorção

Em erlenmeyers contendo 0,4g de adsorvente, foram adicionados 10mL de solução sintética multielementar em pH 5,0 numa faixa de concentrações de 10-1000mg/L. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 1h, até atingir o equilíbrio sob temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$). A solução foi então filtrada,

e a concentração residual determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida $Q(\text{mg/g})$ em função de concentração do soluto na fase líquida $C_e(\text{mg/L})$) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich de acordo com as equações mostradas nos itens 3.6.3 e 3.6.5 respectivamente.

4.6 Adsorção em coluna (Leito fixo)

O estudo da adsorção em leito fixo foi realizado num sistema constituído de recipiente contendo solução multielementar de 100mg/L em pH 5,0, bomba peristáltica Masterflex Lis para controle do fluxo e coluna de polietileno (30cm x 1,1cm) preenchida com adsorvente, intercalado com membranas porosas para evitar flutuações do material como ilustrado na Figura 3.

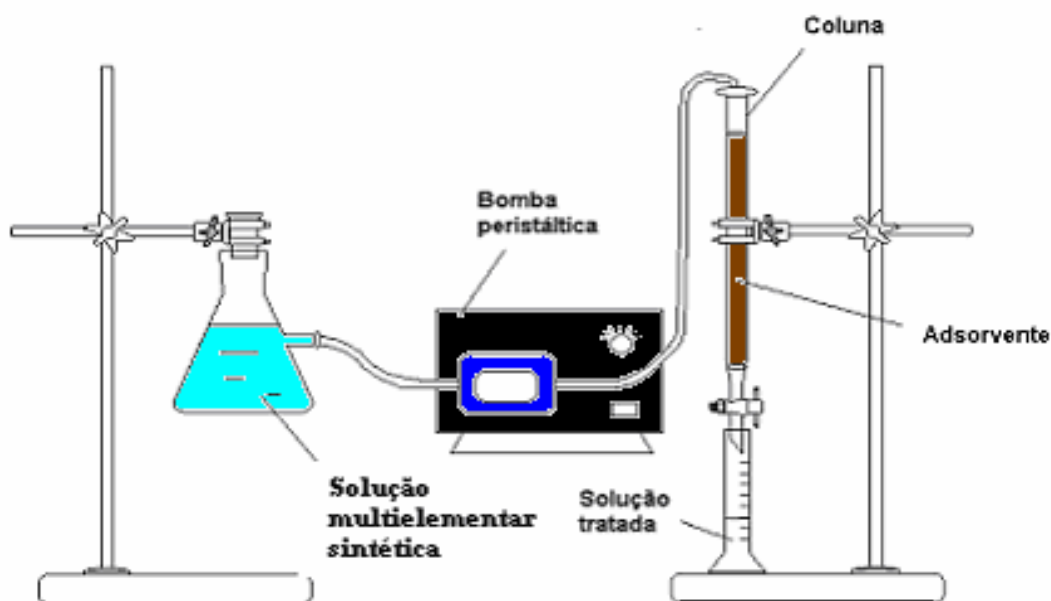


Figura 3. Esquema experimental do sistema de adsorção em coluna.



Figura 4. Foto do sistema operacional de adsorção em coluna.

4.6.1 Caracterização do leito do adsorvente

O leito do adsorvente foi caracterizado através da determinação da densidade aparente, porosidade, volume, massa e outros parâmetros necessários para identificação do material de acordo com as equações do item 3.9.1.

Para determinação da densidade e porosidade do leito inicialmente calculou-se a área e o volume da coluna vazia, utilizando os valores das suas dimensões (Comprimento, L e diâmetro, d_L). Em seguida obteve-se a densidade aparente, que corresponde à relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. A densidade aparente 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.

4.6.2 Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo hidráulico e altura do leito)

Diferentes massas de adsorvente tratado correspondente às alturas de: 5, 10 e 15cm , foram utilizadas para verificar a influência deste parâmetro na adsorção dos íons metálicos na coluna. Primeiramente, a coluna foi previamente condicionada com água deionizada e percolada com 100mL de solução sintética multielementar de 100mg/L, em pH 5,0. Com fluxo hidráulico descendente constante foram recolhidos 10mL de solução e analisadas as concentrações residuais por espectrofotometria de absorção atômica.

Para o estudo de otimização do fluxo hidráulico variou-se o fluxo de: 2,0; 4,0; 6,0 e 15mL/min com altura de 10cm para avaliar a capacidade de adsorção da coluna nestas condições. Em seguida, a coluna foi previamente condicionada com água deionizada e percolada com 100mL de solução sintética multielementar de 100mg/L, em pH 5,0. Logo depois foram coletados 10mL de solução e determinou-se sua concentração residual.

A percentagem de remoção dos íons metálicos foi calculada determinando-se a concentração das espécies na entrada e saída do leito.

4.6.3 Curvas de ruptura

A capacidade de adsorção foi determinada a partir das curvas de ruptura das soluções sintéticas multielementar e simples, bem como para a amostra real. Um volume de 950mL de amostra sintética simples, 350mL de amostra multi e 200mL de amostra real foi percolada pela coluna preenchida com adsorvente (previamente lavada e condicionada com água deionizada). Alíquotas de 10mL foram coletadas para monitoramento da concentração dos íons metálicos na saída do leito e obtenção das curvas de ruptura.

4.6.4 Regeneração da coluna

Para o estudo de regeneração do adsorvente, foi realizada uma análise prévia da dessorção dos íons metálicos utilizando os eluentes: HCl e HNO₃ 1,0 molL⁻¹. Após, completa saturação da coluna com a percolação de 150mL de solução sintética multielementar. A coluna foi percolada com 70mL de eluente

recolhidos a cada 10mL. Em seguida determinou-se o percentual de remoção de cada eluente, bem como o volume necessário de eluente.

Após a escolha do melhor eluente, realizou-se o estudo de regeneração do adsorvente, utilizando a coluna de 30cm de comprimento e 1,1cm de diâmetro. Para isso, foram analisados cinco ciclos de adsorção na mesma coluna. A cada ciclo foram percolados 50mL de água, seguido de 150mL de solução sintética multielementar e 50mL de ácido nítrico (HNO_3 $1,0\text{molL}^{-1}$). Através da concentração dos íons metálicos na saída do leito, determinou-se a percentagem de remoção para cada ciclo.

4.7 Procedência do efluente

O efluente utilizado na pesquisa foi gerado na cadeia de processamento de uma microempresa de folheados localizada em Juazeiro do Norte-Ce. O líquido cedido foi estocado em recipientes de plástico para posterior análise. O efluente apresentou níveis de concentração de metais tóxicos de Cu^{+2} , Zn^{+2} e Ni^{+2} fora dos padrões aceitos pela legislação vigente (Resolução CONAMA N^o 357 e Portaria da SEMACE 154/2002).

4.7.1 Tratamento da solução metálica residual do processo de adsorção

Após cada ensaio experimental um determinado volume de solução metálica residual foi armazenado em frascos de vidro, bem como, o resíduo proveniente da análise de absorção atômica. O resíduo líquido estocado foi devidamente rotulado e identificado para ser entregue a comissão de gerenciamento de resíduos sólidos do Departamento de Química Analítica e Físico-Química para posterior escolha de tratamento para recuperação dos metais presentes.

4.8 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*. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio em que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação absorvida é

proporcional à concentração de átomos que estão absorvendo e presentes na amostra (Skoog, 1992). 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 10.

Tabela 10. Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica Linear (mg/L)	Tipo de chama
Pb ⁺²	217,0	3-18	AA*
Ni ⁺²	232,0	3-7	AA
Cd ⁺²	228,8	0,5-2,5	AA
Zn ⁺²	213,9	0,5-2,5	AA
Cu ⁺²	324,7	1-5	AA

AA * - Chama do tipo ar/acetileno

4.9 Caracterização do material

4.9.1 Caracterização por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

A caracterização da superfície do material adsorvedor foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este equipamento gera imagens em preto e branco, com aumento de até 2×10^5 vezes a morfologia externa de uma amostra. A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo.

As amostras que não são condutoras de corrente elétrica para serem analisadas no MEV devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica. As análises de MEV foram realizadas pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE).

4.9.2 Caracterização por infravermelho

Os grupos funcionais presentes no bioadsorvente foram determinados por espectroscopia de infravermelho. Esta técnica consiste de uma fonte de luz que

emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem a bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (Silverstein, 1979). As análises espectroscópicas foram realizadas por um Espectrofotômetro de Infravermelho (aparelho FTIR Prestige da Shimadzu) no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

4.9.3 Análise elementar de CHN

O analisador CHN é um método baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO_2 , H_2O e N_2 . A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função das condutividades térmicas e convertidos, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N na amostra.

A análise elementar foi realizada num analisador Perkim Elmer, modelo 2400 série II na Central de Análises Químicas da Universidade de São Paulo.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de Adsorção

5.1.1 Seleção do material

O pó da casca de coco verde foi submetido a diferentes tratamentos químicos com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção e, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11. Nesta, é possível constatar que os valores de capacidade de adsorção do material submetido aos tratamentos T1(NaOH 0,1M) e T2 (NaOH 1,0M) foi em geral mais eficaz que outros tratamentos. Também observou-se que o tempo de tratamento (3-24h) não influenciou o desempenho de adsorção do material investigado.

As percentagens de remoção dos íons metálicos pelo adsorvente tratado e não tratado são mostradas nas Figuras 5-9. As Figuras 5 e 6 mostraram que o pó da casca de coco verde após o tratamento T1 removeu 99,5% e 97,9% de íons Pb^{+2} e Cu^{+2} , respectivamente. Entretanto, para os íons Cd^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} , foram obtidas remoções de 98,5%, 90,3%, e 95,4% respectivamente, após o tratamento T2 (Figuras 7 a 9).

Assim constatou-se que todos os tratamentos (T1 a T10) aplicados ao pó da casca de coco verde, em geral, tornaram o adsorvente mais eficiente (adsortivo) em relação ao material bruto, entretanto os tratamentos, T1 e T2 foram mais efetivos que os demais tratamentos correspondentes. Destes, o tratamento T1 foi escolhido para o desenvolvimento do trabalho, devido à facilidade operacional e por questões de custo. O tempo selecionado para o tratamento do pó da casca de coco verde foi de 3h, uma vez que não houve uma grande variação na adsorção dos íons metálicos em relação aos demais tempos de tratamentos estudados (Sousa *et al.*, *No prelo*).

Tabela 11. Capacidade de adsorção (Q) dos íons metálicos pelo pó da casca de coco verde com diversos tratamentos químicos.

Tratamentos	Q(mg/g)																			
	Pb ⁺²				Ni ⁺²				Cd ⁺²				Zn ⁺²				Cu ⁺²			
	3h	6h	12h	24h	3h	6h	12h	24h	3h	6h	12h	24h	3h	6h	12h	24h	3h	6h	12h	24h
T1	3,06	3,07	3,06	3,07	2,79	3,05	2,96	2,79	3,66	3,39	3,51	3,38	2,21	2,36	2,31	2,01	2,75	2,76	2,74	2,73
T2	2,94	2,93	2,67	3,06	3,17	3,11	2,99	2,88	3,68	3,51	3,59	3,44	2,50	2,42	2,16	2,11	2,64	2,59	2,29	2,68
T3	2,97	3,00	3,00	3,01	1,73	1,95	2,06	2,39	2,65	2,50	2,97	2,97	1,43	1,50	1,64	-	2,59	2,65	2,62	2,70
T4	2,99	2,91	2,99	3,01	2,11	1,73	2,06	2,51	2,95	2,85	2,91	3,08	1,62	1,14	1,53	-	2,62	2,49	2,56	2,70
T5	2,91	2,98	2,99	2,99	1,70	2,29	2,15	2,16	2,62	2,97	2,86	2,82	1,35	1,56	1,59	1,71	2,47	2,59	2,41	2,58
T6	2,96	3,00	3,03	2,29	1,75	2,43	2,51	0,38	2,56	3,09	3,16	0,96	1,37	1,71	1,90	-	2,50	2,66	2,51	1,37
T7	2,96	2,98	3,00	3,01	2,11	1,91	2,38	2,50	2,91	2,17	3,13	3,23	1,42	1,47	1,81	-	2,56	2,45	2,41	2,63
T8	2,92	2,92	2,98	2,83	2,01	1,70	2,15	1,79	2,78	2,58	2,92	2,36	1,34	1,34	1,62	1,43	2,53	2,51	2,46	2,53
T9	2,96	2,94	3,02	2,98	2,20	1,77	2,58	2,02	2,98	2,74	3,40	2,97	1,53	1,28	1,99	1,69	2,47	1,98	2,19	2,26
T10	3,01	2,94	2,96	2,87	2,26	2,03	2,67	1,96	3,08	3,11	3,49	2,90	1,57	1,50	2,07	1,60	2,37	1,88	2,15	1,89
T11	2,91	2,92	2,61	2,94	1,89	1,89	0,72	1,95	2,49	2,50	1,79	2,56	1,48	1,51	1,52	1,43	2,04	2,04	1,11	2,04

Tratamentos: T 1 NaOH 0,1M; T2 NaOH 1,0M ; T3 HCl 0,1M ; T4 HCl 1,0M ; T5 HNO₃ 0,1M ; T6 HNO₃ 1,0M ; T7 H₃PO₄ 0,1M; T8 H₃PO₄ 1,0M ; T9 H₂O₂ 0,1M ; T10 H₂O₂ 1,0M ; T11 Bruto.

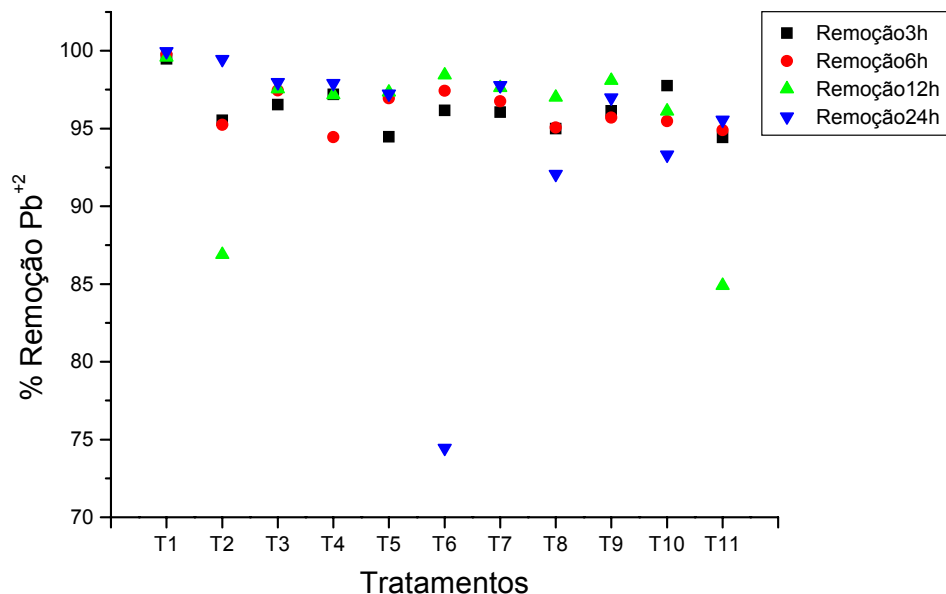


Figura 5. Percentual de remoção do íon Pb^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Tratamentos: T1 NaOH 0,1M; T2 NaOH 1,0M ; T3 HCl 0,1M ; T4 HCl 1,0M ; T5 HNO₃ 0,1M ; T6 HNO₃ 1,0M ; T7 H₃PO₄ 0,1M; T8 H₃PO₄ 1,0M ; T9 H₂O₂ 0,1M ; T10 H₂O₂ 1,0M ; T11 Bruto.

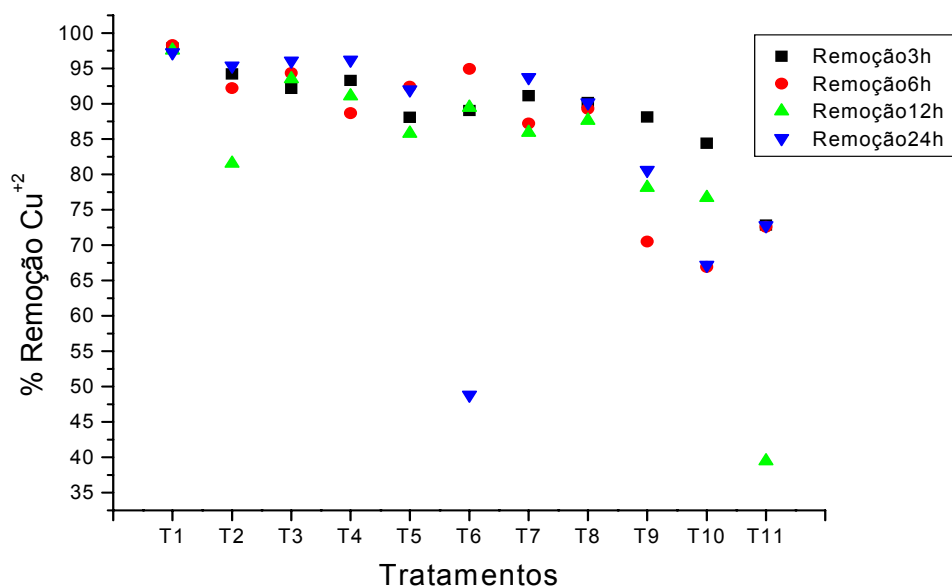


Figura 6. Percentual de remoção do íon Cu^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Condições de tratamento de T1-T11, ver legenda da Figura 9.

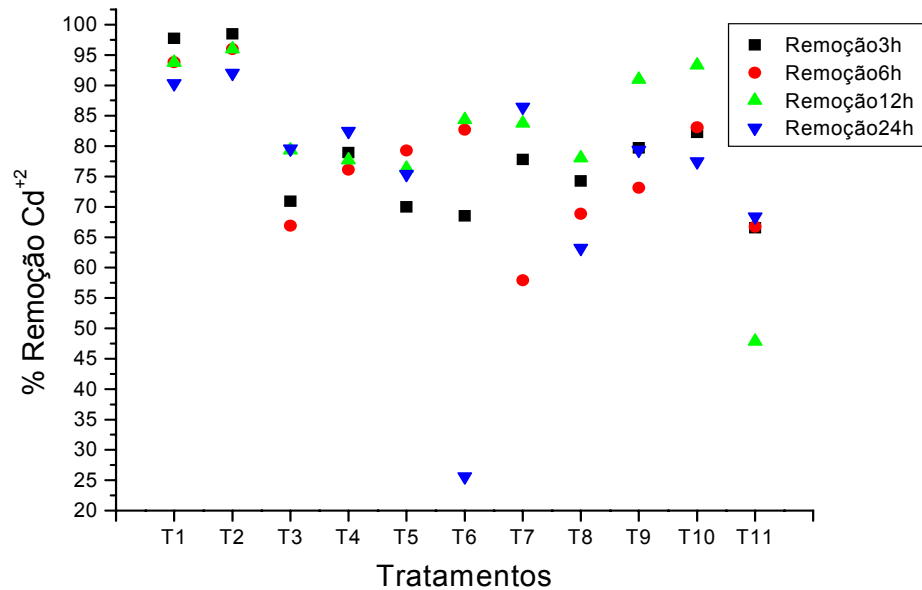


Figura 7. Percentual de remoção do íon Cd^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Significado de T1-T11, ver legenda da Figura 9.

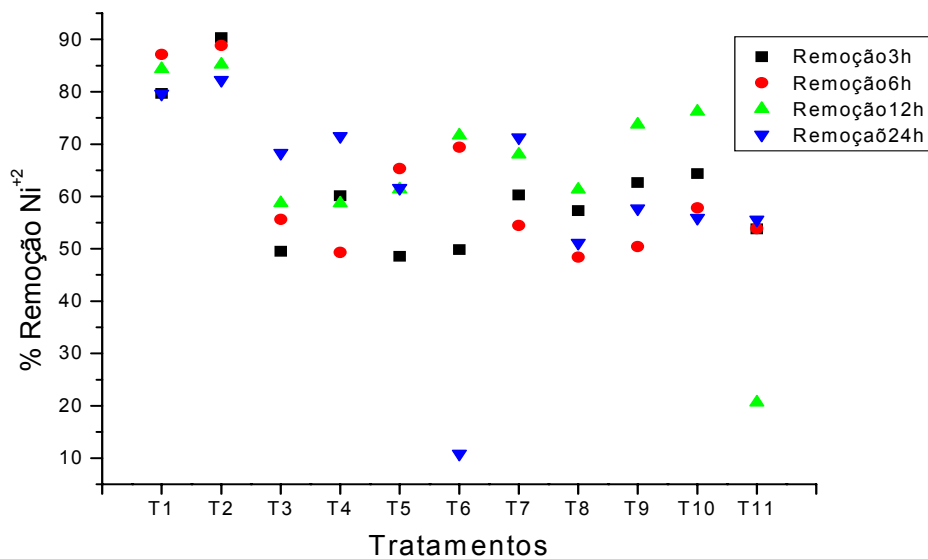


Figura 8. Percentual de remoção do íon Ni^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Significado de T1-T11, ver legenda da Figura 9.

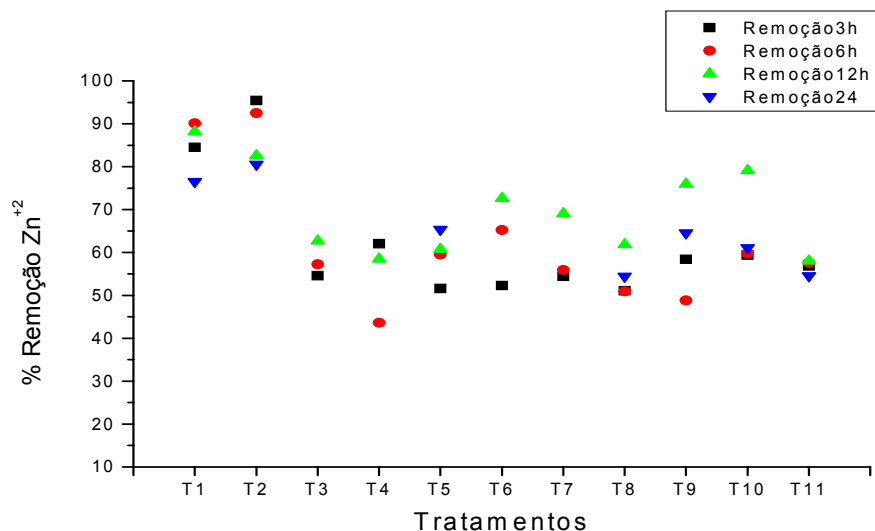


Figura 9. Percentual de remoção do íon Zn^{+2} na solução multielementar utilizando diferentes tratamentos para os tempos de contato de 3, 6, 12 e 24 horas. Significado de T1-T11, ver legenda da Figura 9.

5.1.2 Estudo do efeito da granulometria

Os resultados do estudo do efeito da granulometria do adsorvente foram analisados para a faixa de tamanho de partículas: 0,246mm-0,043mm (60-325mesh). Os resultados, apresentados na Figura 10, mostram um aumento similar no percentual de remoção dos íons metálicos para as faixas 60-99, 100-149, 150-199 mesh, enquanto que para a faixa 200-325 mesh observa-se pequena diminuição. Pino *et al.* (2006) investigando a remoção de íons Cd^{+2} no pó da casca de coco verde não tratado em pH 7, também observou perda de eficiência de remoção com tamanho de partículas de 200-325mesh.

É sabido que diversos materiais têm melhor capacidade de adsorção com a redução do tamanho da partícula. Porém, é importante ressaltar que partículas maiores e esféricas, em geral, apresentam maior adsorção, devido a uma maior transferência de massa que as partículas menores. Por outro lado, quando o processo de adsorção ocorre na superfície do adsorvente sólido, observa-se uma adsorção em partículas menores, devido a maior área superficial (Leusch e Volesky, 1995).

Como pode ser observado pela microfotografia obtida pelo MEV (Fig. 7), o adsorvente tratado apresenta diferentes morfologias ao longo da superfície com furos tubulares e com algumas superfícies lisas. Assim, as diferentes morfologias do material tratado favorecem a adsorção de diferentes espécies iônicas presentes na solução.

Como não houve aumento na eficiência de remoção dos íons metálicos para a faixa granulométrica de 60-199 mesh, o tamanho de partícula de 60-99 mesh foi escolhido, devido sua facilidade de obtenção e operação para o desenvolvimento do trabalho.

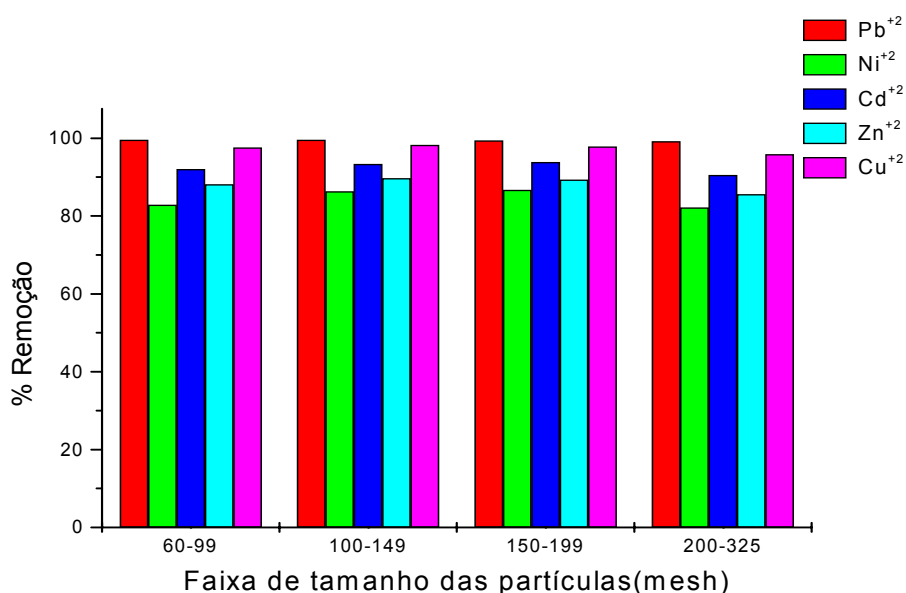


Figura 10. Percentual de remoção dos íons metálicos para diferentes faixas de tamanho de partículas, pH 5,0 e temperatura ambiente.

5.1.3 Estudo do efeito de dosagem

Para a determinação da quantidade mínima de material adsorvente necessária para a remoção máxima dos íons metálicos, foi realizado o estudo de dosagem com concentrações variando de 10, 20, 30, 40 e 50g/L, de adsorvente. Neste estudo, observa-se que para os íons Pb⁺² e Cu⁺² o aumento da dose de adsorvente pouco influencia na capacidade de remoção destes íons. Por outro lado, observa-se que a remoção dos demais íons metálicos aumenta com o aumento da massa de adsorvente (Figura 11). Deste modo, considerou-se a dose

de 40g/L do material suficiente para o máximo de remoção dos íons metálicos estudados.

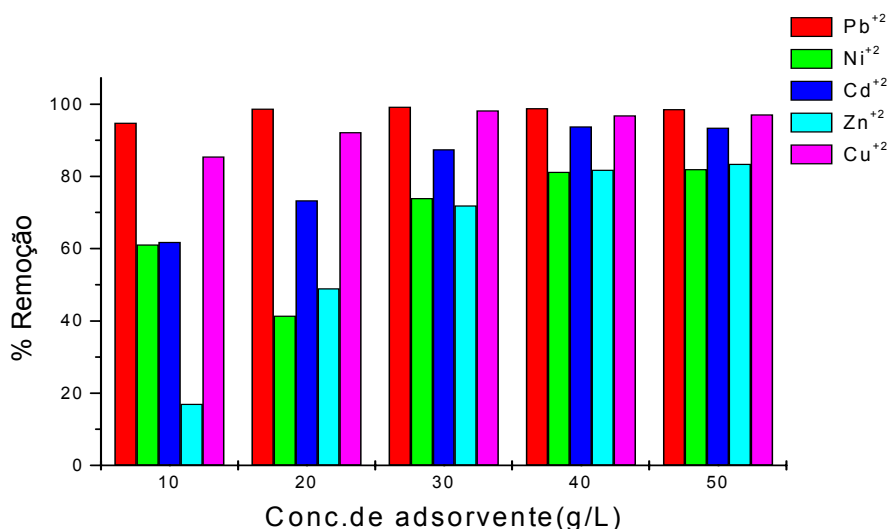


Figura 11. Percentagem de remoção dos íons metálicos em diferentes concentrações de adsorvente, pH 5,0 e temperatura ambiente.

5.1.4 Estudo do efeito de pH

Na literatura é mostrada que o pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassas, haja vista a especiação do metal na solução ser dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície poderem mudar dependendo deste valor (Sekar, *et al.*, 2004).

Para determinar a influência do pH no processo de biossorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (3,0-8,0), utilizando uma concentração constante de adsorvente (0,4g/L). A Figura 12 mostra a capacidade de adsorção do pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol. L⁻¹/3h em função do pH para os íons Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que para todos os íons metálicos estudados, o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento do valor de pH da solução. Para os íons metálicos Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ observou-se um aumento na capacidade de adsorção quando o pH passou de 3 para 5. Enquanto que, para o íon metálico Cd²⁺ verificou-se que a capacidade de adsorção permanecia

constante até pH 6. Para valores de pH acima de 6 a capacidade de adsorção destes metais diminui, devido a precipitação dos mesmos na forma de hidróxido.

A dependência da disponibilidade do metal está estritamente ligada aos grupos funcionais presentes na biomassa e a química do metal na solução. Em pH baixo, a superfície do adsorvente está estreitamente associada com os íons hidrônios (H_3O^+) que limitam a aproximação dos cátions metálicos como resultado das forças repulsivas, uma vez que estes íons competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do adsorvente (Aksu, 2001; Pino *et al.*, 2006; Fiol *et al.*, 2006; Kalyani *et al.*, 2004). Além do mais, para valores de pH baixo, certos grupos funcionais, presentes no adsorvente, tais como os grupos carboxílicos e hidroxílicos, não estão dissociados e assim não podem se ligar aos íons metálicos em solução (Chubar *et al.*, 2004).

A baixa disponibilidade dos íons metálicos em valores alto de pH é, sobretudo, devido à formação de complexos de hidróxidos solúveis (Meena *et al.*, 2005). Isso geralmente conduz a um erro de interpretação por parte de alguns autores, os quais associam a eficiência da remoção do íon metálico da solução aquosa ao processo de adsorção.

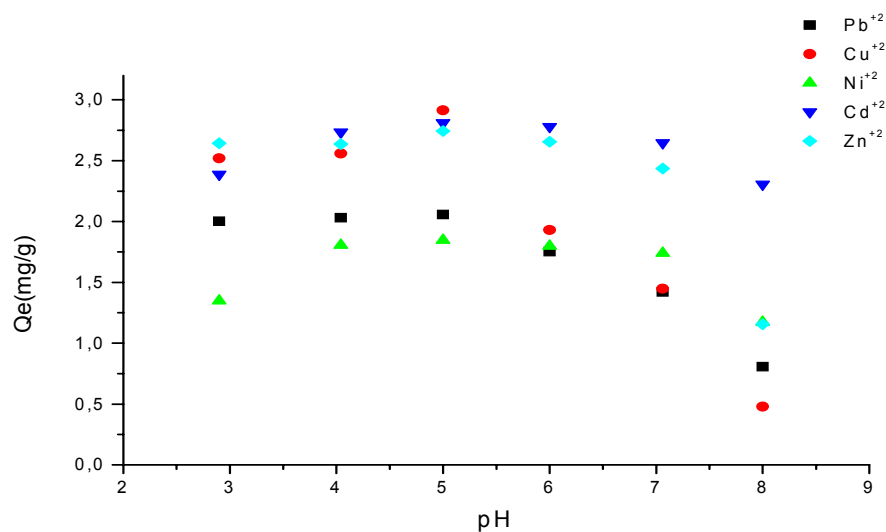


Figura 12. Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol . L⁻¹/3h, granulometria 60–99 mesh, concentração de adsorvente 0,4g/L e temperatura ambiente.

Assim, baseado nos resultados obtido os demais experimentos foram realizados em pH 5.

5.1.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada com uma solução multielementar (100 mg/L em pH 5,0) dos íons Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} e o resultado pode ser visto na Figura 13. Nesta foi observado que o tempo de equilíbrio de adsorção é bastante rápido, ocorrendo dentro dos primeiros 5 minutos para todos os íons metálicos estudados. Após este período de tempo há um pequeno aumento no percentual de remoção que tende a permanecer constante até o tempo máximo de estudo (120 minutos). A rápida cinética observada tem uma valiosa importância prática, uma vez que esta facilita a utilização de colunas de menor volume, assegurando uma boa eficiência e economia no processo (Pino, 2005).

O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio, além de ser vantajoso para o processo, é considerado como um indicador de que a biossorção dos íons metálicos estudados (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) pelo pó da casca de coco verde tratada com $NaOH$ $0,1Mol.L^{-1}/3h$, seja controlada por mais de uma reação química do que por um processo de difusão (Loukidou *et al.*, 2004).

Resultados similares foram relatados por Pino *et al.* (2006), empregando o pó da casca de coco verde sem tratamento químico para a adsorção de íons Cd^{+2} , os quais sugeriram que a adsorção é devido às interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorvato (íons cádmio) em solução.

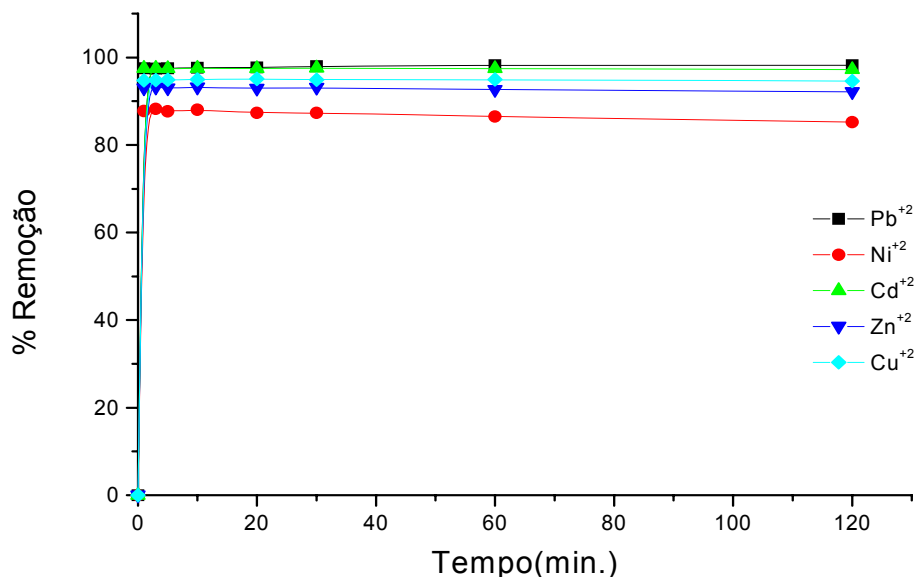


Figura 13. Percentual de remoção dos íons metálicos em solução multielementar 100mg/L, pH 5, massa de adsorvente 0,4g e temperatura ambiente.

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram analisados usando as equações linearizadas de Lagergren de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula como visto no item 3.7.

A validação dos modelos foi verificada pelo gráfico linear de $\log(Q_e - Q_t)$ versus t para a equação de pseudoprimeira ordem, t / Q_t versus t para pseudosegunda ordem e Q_t versus $t^{0,5}$ para difusão intrapartícula (Figuras 14-16). As constantes K_1 , K_2 e K_f mostradas na Tabela 12 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das retas obtidas. Os resultados obtidos mostraram que os valores experimentais (Q_e) apresentaram concordâncias com os valores calculados (Q_c) para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Entretanto, a correlação linear de ambos os modelos (R), indica que os resultados de pseudosegunda ordem estão melhor correlacionados. Assim, estes resultados indicam que a cinética de adsorção do pó da casca de coco verde para uma solução sintética multielementar 100ppm segue o modelo de pseudosegunda ordem. Este modelo considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca

de elétrons entre o adsorvente e o soluto (Mohan *et al.*, 2006; Vijayaraghavan, *et al.*, 2006).

O modelo de difusão intrapartícula foi verificado para o gráfico de Q_t versus $t^{0,5}$, o qual preconiza que se o gráfico é linear e passa pela origem, o mecanismo de adsorção predominante é o de difusão (Ho e McKay, 1999). Neste estudo, o comportamento do gráfico de Q_t versus $t^{0,5}$ (Figura 16) e o valor do coeficiente de correlação mostraram que não há boa correlação linear, nem obstante, uma reta que passe pela origem.

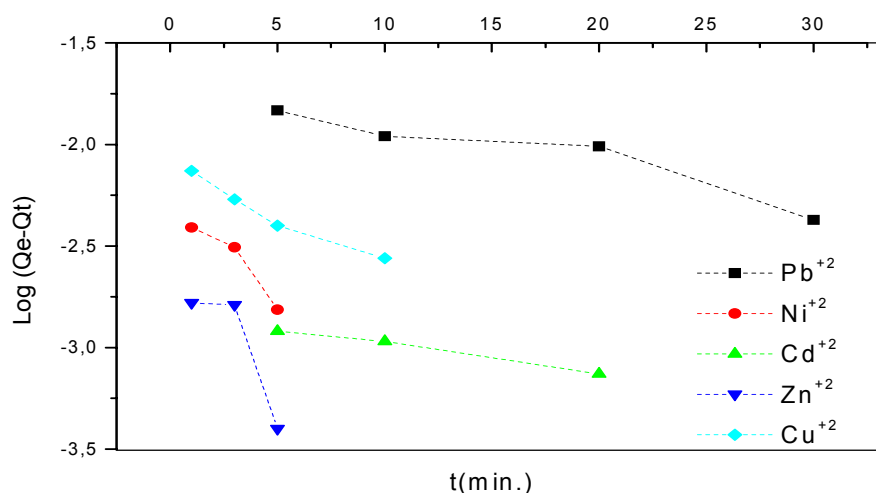


Figura 14. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Concentração de 100mg/L; Massa de adsorvente 0,4g; pH 5,0; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

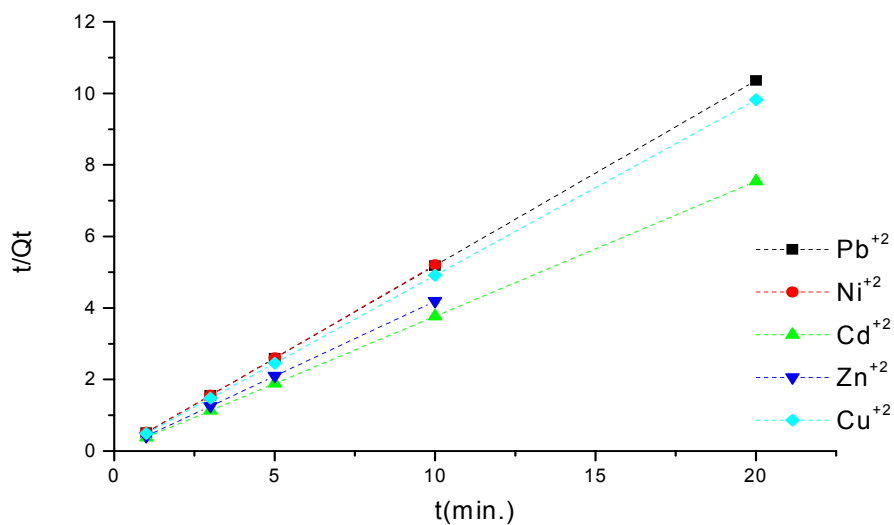


Figura 15. Modelo cinético de pseudosegunda ordem para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Concentração de 100mg/L; Massa de adsorvente 0,4g; pH 5,0; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

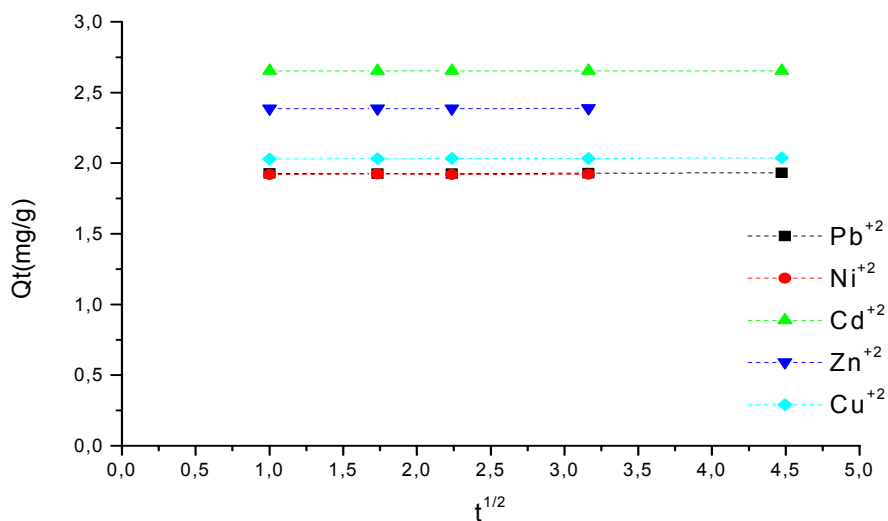


Figura 16. Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Concentração de 100mg/L; Massa de adsorvente 0,4g; pH 5,0; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Tabela 12. Parâmetros de cinética de adsorção no pó da casca de coco verde tratada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3h e granulometria de 60-99 mesh.

íon	C_o (mg/L)	$Q_{e(exp)}$ (mg/g)	Primeira Ordem			Segunda Ordem			Difusão Intrapartícula	
			$Q_{c(cal)}$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R	$Q_{c(cal)}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R	K_f (g/mgmin ^{1/2})	R
Pb ⁺²	79,04	1,941	1,935	0,045	0,896	1,935	23,00	1,00	2,3E-3	0,867
Ni ⁺²	80,05	1,923	1,921	0,232	0,917	1,921	41,36	1,00	3E-4	0,024
Cd ⁺²	107,0	2,654	2,653	0,034	0,984	2,654	236,4	1,00	7E-5	0,065
Zn ⁺²	97,68	2,386	2,386	0,354	0,760	2,386	292,6	1,00	6E-4	0,422
Cu ⁺²	85,71	2,037	2,034	0,105	0,954	2,037	54,72	1,00	2E-3	0,984

5.1.6 Isoterma de adsorção simples

Uma etapa importante na investigação do uso de um determinado adsorvente num processo de separação é o equilíbrio de adsorção. Para descrever o equilíbrio de bioadsorção dos metais pesados no pó da casca de coco verde tratado foi utilizado o modelo das isotermas de adsorção (Cooney, 1999).

As isotermas de adsorção dos íons metálicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$ foram obtidas construindo-se as curvas de concentração do soluto na fase sólida (Q) em função da concentração do íon na fase líquida (C_e) à temperatura ambiente. Os resultados das isotermas de adsorção são mostrados nas Figuras 17-21. As isotermas obtidas segundo a classificação de Giles apresentam em geral formato do tipo L. Este formato indica que a medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, fica cada vez mais difícil para as espécies do adsorvato encontrarem um sítio vazio (Gomes, 2000).

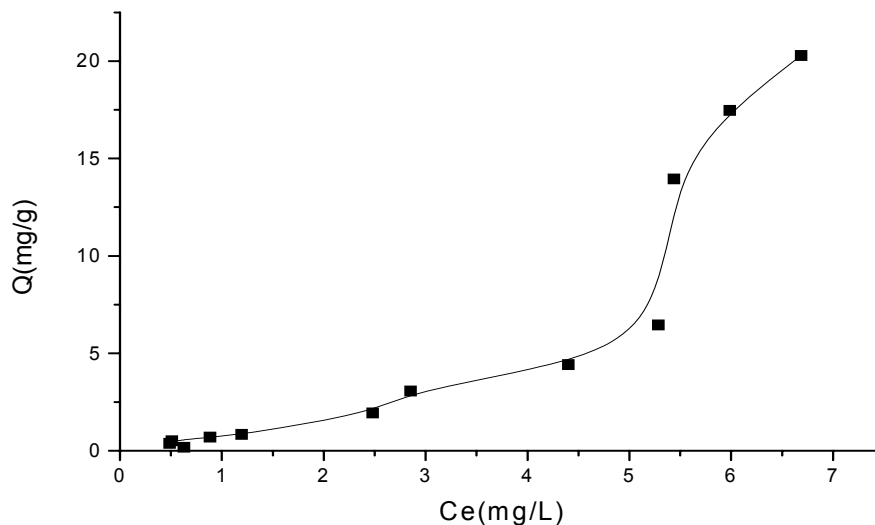


Figura 17. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Pb^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

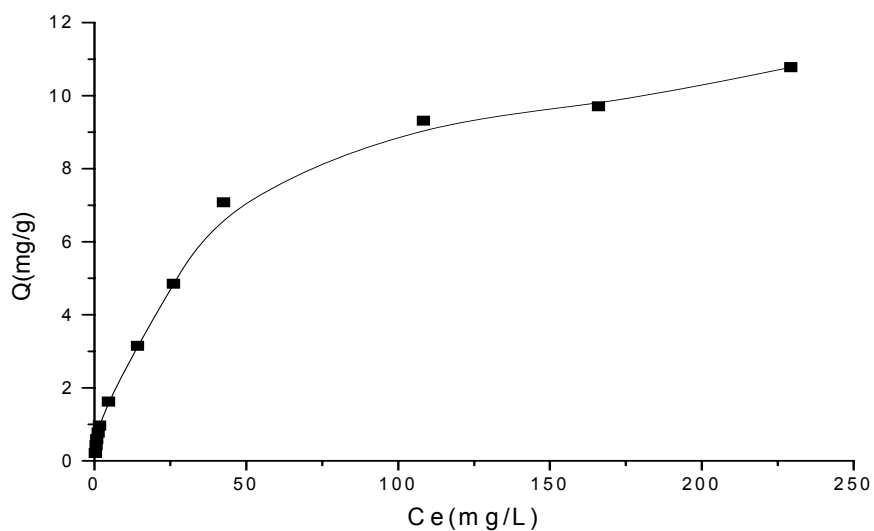


Figura 18. Isotherma de adsorção simples para o íon metálico Ni^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

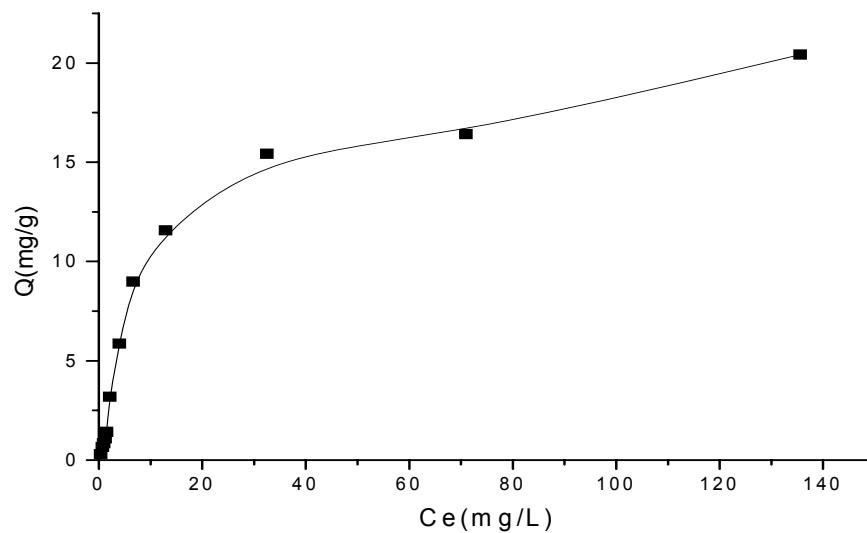


Figura 19. Isotherma de adsorção simples para o íon metálico Cd^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

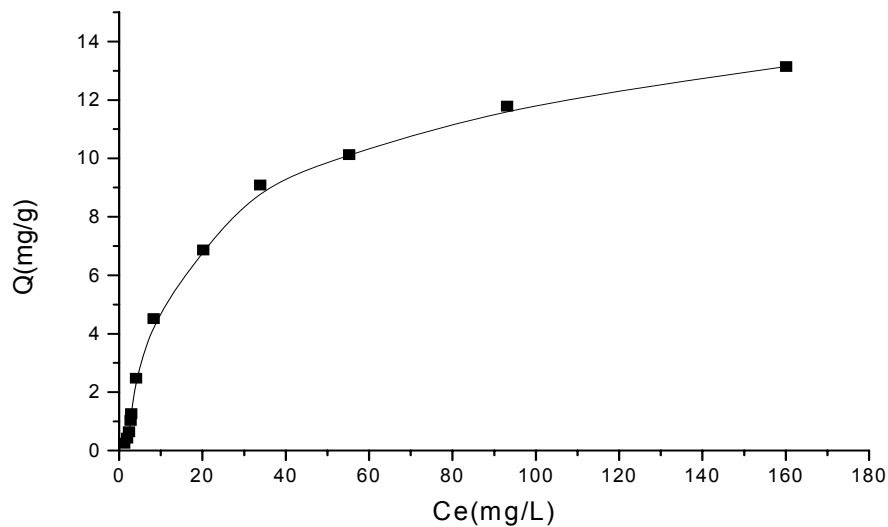


Figura 20. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Zn^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa}=40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

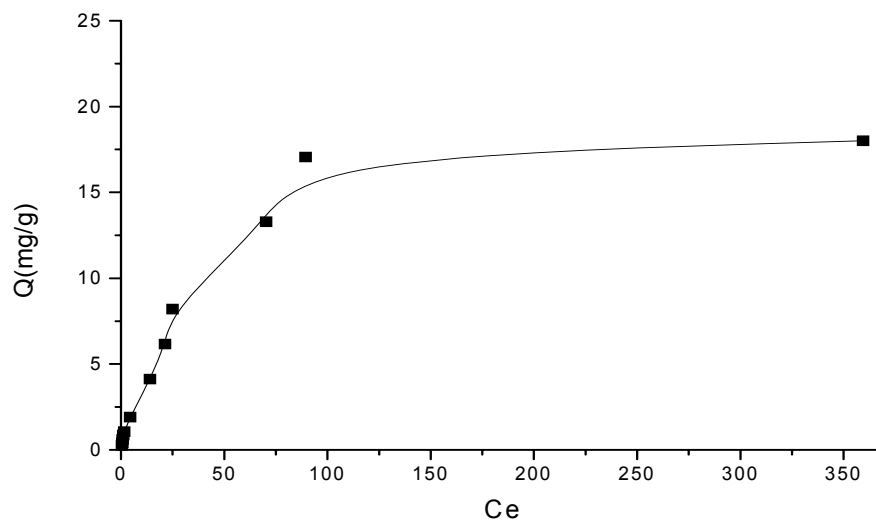


Figura 21. Isoterma de adsorção simples para o íon metálico Cu^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa}=40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

Os dados experimentais apresentados nas Figuras 17-21 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, para melhor avaliação teórica dos

mecanismos de adsorção através das equações linearizadas, Eq. 3 e Eq. 7 respectivamente.

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos de acordo com a seguinte Equação 2:

$$Q = \frac{Q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad E$$

Onde, Q representa a quantidade adsorvida no adsorvente (mg/g), C_e é a concentração do adsorvato na fase fluida (mg/L), Q_{\max} indica a concentração máxima (ou de saturação) de adsorvato que pode ser retido no adsorvente e K é a constante de Langmuir (L/ mg).

Os valores de Q_{\max} e K são facilmente obtidos através dos coeficientes linear (A) e angular (B) da equação da reta resultante, dos gráficos de $1/Q$ versus $1/C_e$.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas, que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, pelo menos em sistemas suficientemente diluídos conforme a Equação 6:

$$Q = P C_e^{\frac{1}{n}} \quad E$$

Onde, Q (mg/g) é capacidade de adsorção, P e n são constantes de Freundlich e C_e (mg/L) a concentração de equilíbrio do metal na solução. Os valores de P e $1/n$ são obtidos a partir dos coeficientes linear (A) e angular (B) das equações da reta resultante dos gráficos de $\log Q$ versus $\log C_e$.

Para cada modelo, as concentrações iniciais dos íons variaram entre 10 a 1000 mg/L para Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} , e a concentração da biomassa foi mantida constante em 40g/L, para o ótimo valor de pH (5,0) determinado em

experimentos anteriores. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

As isotermas simples de Langmuir e Freundlich para o pó da casca de coco verde tratado com $\text{NaOH } 0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$ para os íons metálicos estudados são mostradas nas Figuras 22-26. Os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na Tabela 13. A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Pb^{+2} , Cd^{+2} e Cu^{+2} , enquanto que o íon Zn^{+2} segue a isoterma de Freundlich como pode ser observado pelos valores de coeficiente de correlação R^2 apresentados. Em contrapartida, o íon Ni^{+2} se ajusta bem a ambos os modelos. A capacidade de adsorção dos metais tóxicos estudados seguiu a seguinte ordem: $\text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$, a qual pode ser atribuída a diferentes afinidades de adsorção. Porém, muitos trabalhos têm relatado a influência das propriedades periódicas no processo de adsorção de íons metálicos (Vázquez, *et al.*, 2002; Mohan e Singh, 2002; Sekhar, *et al.*, 2003; Mattuschka e Straube, 1993). O aumento constante de Q_{max} observado para a ordem $\text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ se correlaciona com o raio iônico de Pauling, exceto para os íons Pb^{+2} e Ni^{+2} , onde se observa uma mudança de ordem. Por outro lado, propriedades como a eletronegatividade e o potencial de eletrodo padrão não se relacionam com esta ordem. A Tabela 14 lista algumas propriedades que podem influenciar a adsorção destes cátions no pó da casca de coco verde tratado.

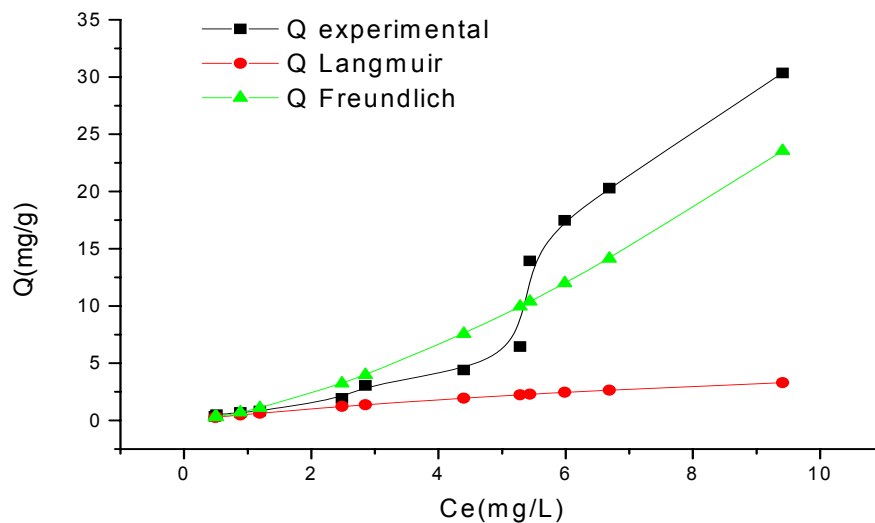


Figura 22. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Pb^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

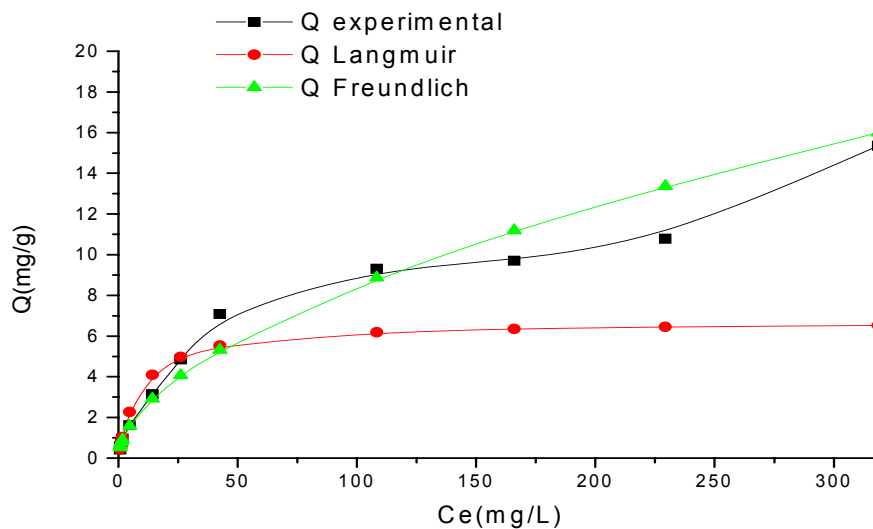


Figura 23. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Ni^{+2} no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

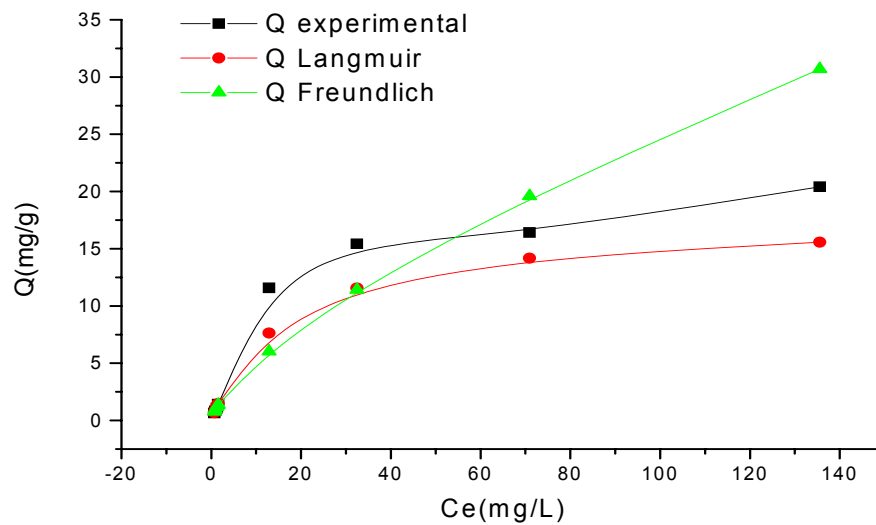


Figura 24. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cd^{2+} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

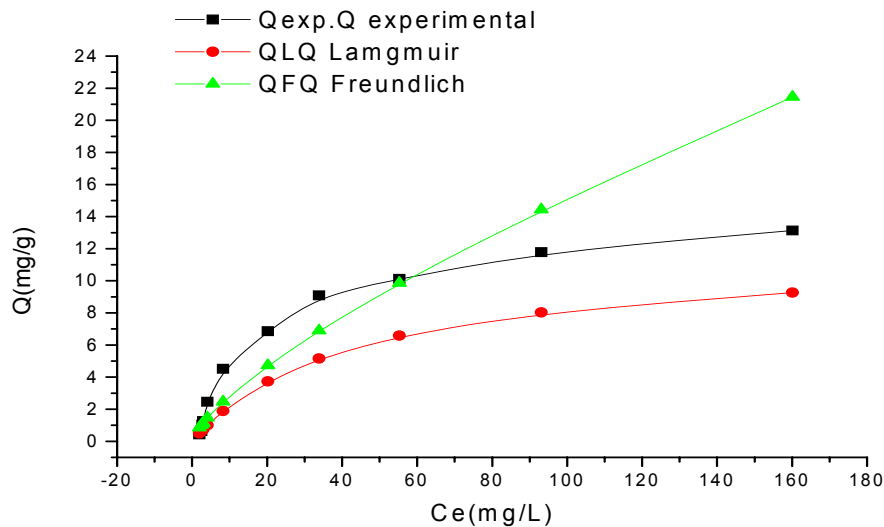


Figura 25. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Zn^{2+} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

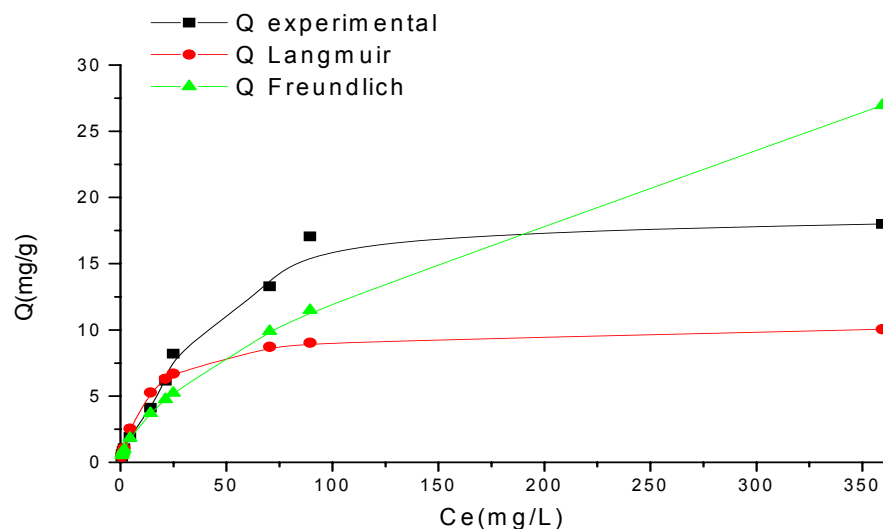


Figura 26. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cu^{+2} no pó da casca de coco verde com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Tabela 13. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R^2) em sistema simples.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	K (L/mg)	$Q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	R^2	K (L/mg)	1/n	R^2
Pb^{+2}	0,086	8,32	0,986	0,814	1,492	0,925
Ni^{+2}	0,110	6,71	0,986	0,685	0,547	0,986
Cd^{+2}	0,085	17,51	0,979	1,315	0,669	0,880
Zn^{+2}	0,023	11,78	0,865	0,526	0,731	0,883
Cu^{+2}	0,072	10,45	0,994	0,767	0,614	0,958

Tabela 14. Propriedades da tabela periódica dos íons em estudo.

Íon metálico	Raio iônico (Å)	Eletronegatividade de Pauling	Potencial de eletrodo Padrão E ⁰ Volts (25 ⁰ C, 1atm)
Pb ⁺²	1,32	2,33	-0,13
Ni ⁺²	0,69	1,91	-0,25
Cd ⁺²	0,95	1,69	-0,40
Zn ⁺²	0,74	1,65	-0,76
Cu ⁺²	0,73	1,90	+0,35

A natureza favorável de um modelo de equilíbrio de adsorção pode ser expressa em termos de um parâmetro chamado fator de separação (R_L), o qual é definido como:

$$R_L = 1/(1 + KC_0) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde K é constante de Langmuir e C_0 a concentração inicial do soluto na solução. O parâmetro R_L pode ser usado para prever a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato de acordo com os critérios mostrados na [Tabela 8](#) do item 3.6.3.

De acordo com Ngah *et al.* (2002) valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. Os valores de R_L obtidos para todos os íons metálicos estudados, encontraram-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção destes metais no pó de coco verde tratado é favorável (Tabela 15). Pode se verificar também que a adsorção dos metais se torna mais favorável à medida que sua concentração aumenta.

Tabela 15. Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração entre 10 e 1000mg/L.

Íon metálico	Faixa de R_L
Pb^{+2}	0,056 – 0,001
Ni^{+2}	0,339 – 0,010
Cd^{+2}	0,865 – 0,154
Zn^{+2}	0,697 – 0,060
Cu^{+2}	0,441 – 0,013

5.1.7 Isoterma de adsorção sistema Multielementar

As isotermas de adsorção para um sistema multielementar no pó da casca de coco verde são mostradas nas Figuras 27-31. Assim como no sistema simples as isotermas multi também mostram um formato do tipo L segundo a classificação de Giles.

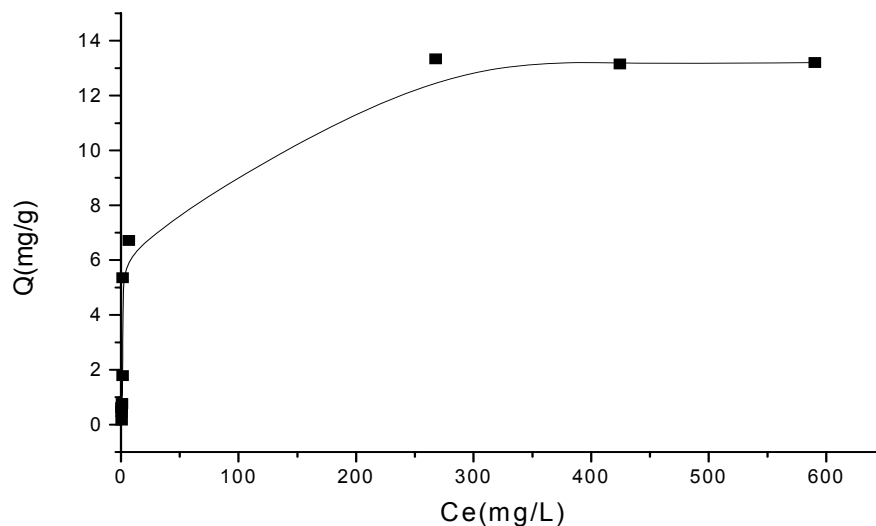


Figura 27. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Pb^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa}=40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

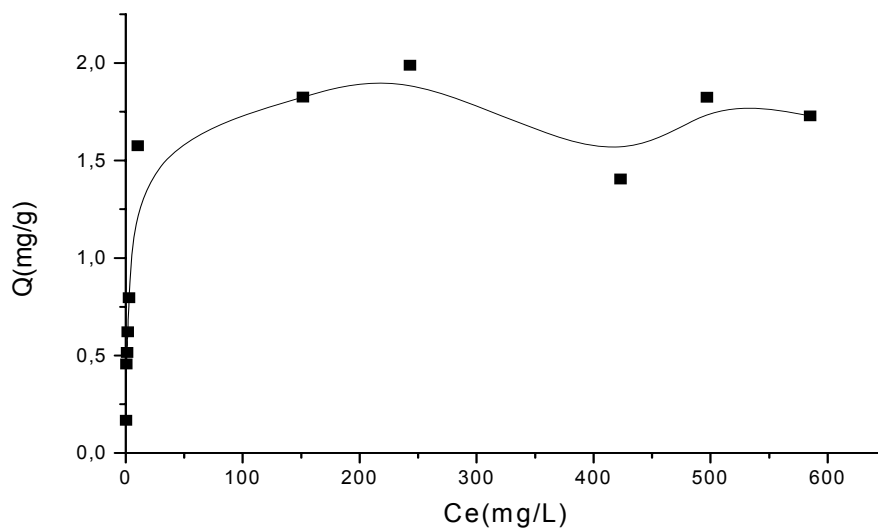


Figura 28. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Ni^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

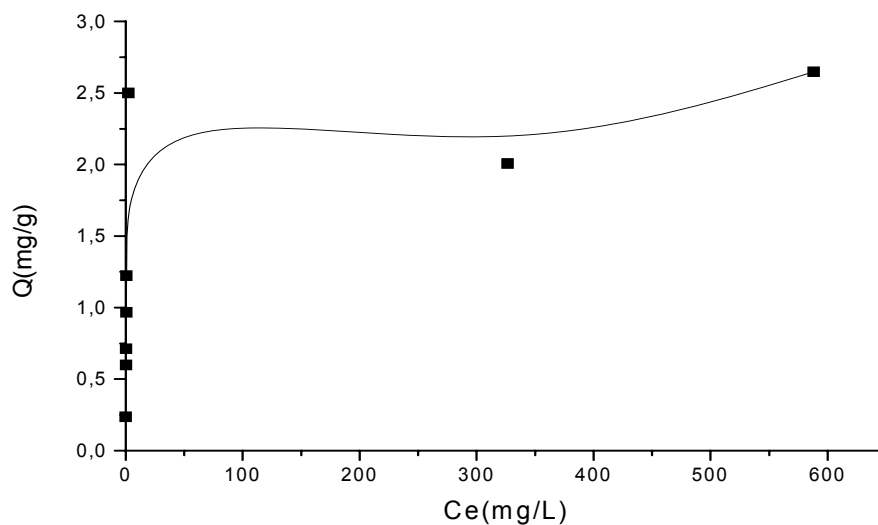


Figura 29. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Cd^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, pH 5, $C_{\text{biomassa}}=40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

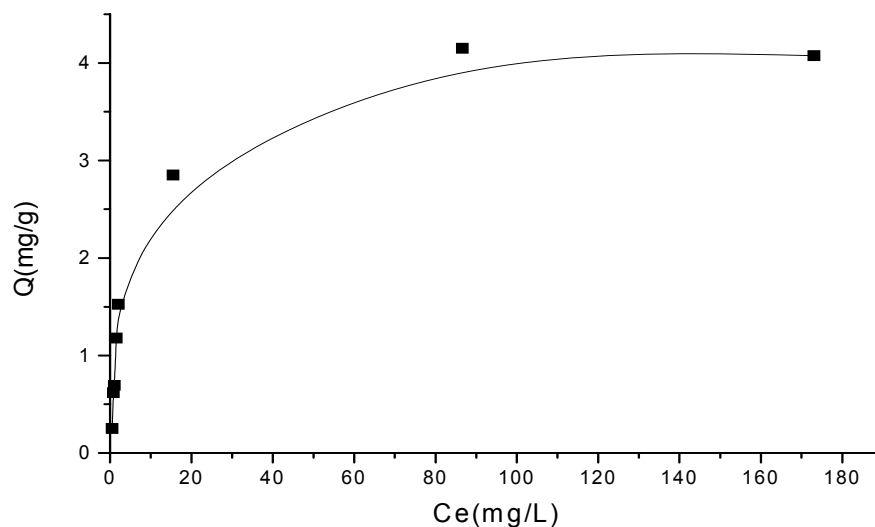


Figura 30. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Zn^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa}=40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

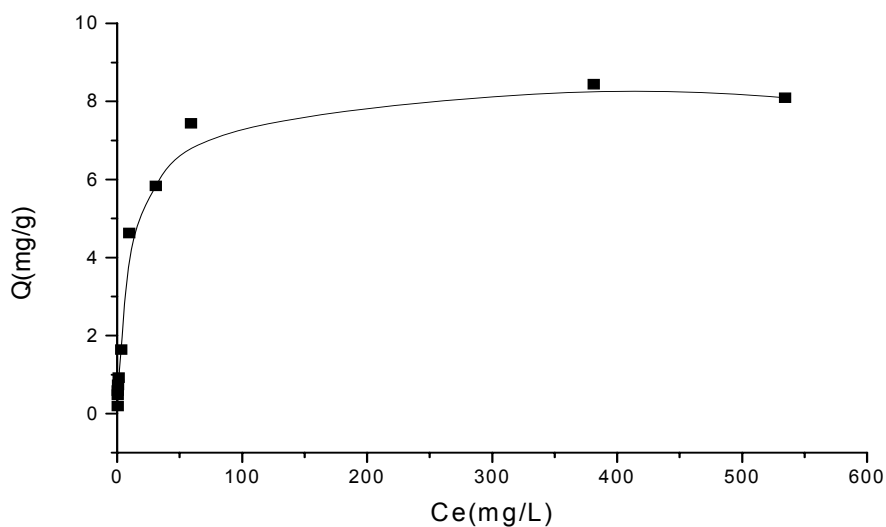


Figura 31. Isoterma de adsorção multielementar para o íon metálico Cu^{+2} no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, $C_{biomassa}=40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

Os dados experimentais apresentados nas Figuras 27-31 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, para melhor avaliação teórica do

mecanismo de adsorção através de suas equações linearizadas, Eq. 3 e Eq. 7 respectivamente.

As isotermas multi de Langmuir e Freundlich para o pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h para os íons metálicos estudados são mostradas nas Figuras 32-36. Os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na Tabela 16. A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons, Pb⁺², Ni⁺² e Cd⁺², enquanto que os íons, Zn⁺² e Cu⁺² a isoterma de Freundlich, como pode ser observado pelos valores de coeficientes de correlação R² apresentados. A capacidade de adsorção dos metais tóxicos em estudo seguiu a seguinte ordem: Zn⁺² > Pb⁺² > Cu⁺² > Cd⁺² > Ni⁺², a qual pode ser atribuída à especificidade dos sítios ativos, a diferentes afinidades de adsorção ou ao efeito competição. Sekhar *et al.* (2003) relatou que em sistemas multicomponente algumas interações como carga iônica, raio iônico e potencial de eletrodo influenciam na remoção dos metais tóxicos, porém uma ordem baseada nestes fatores é muito difícil.

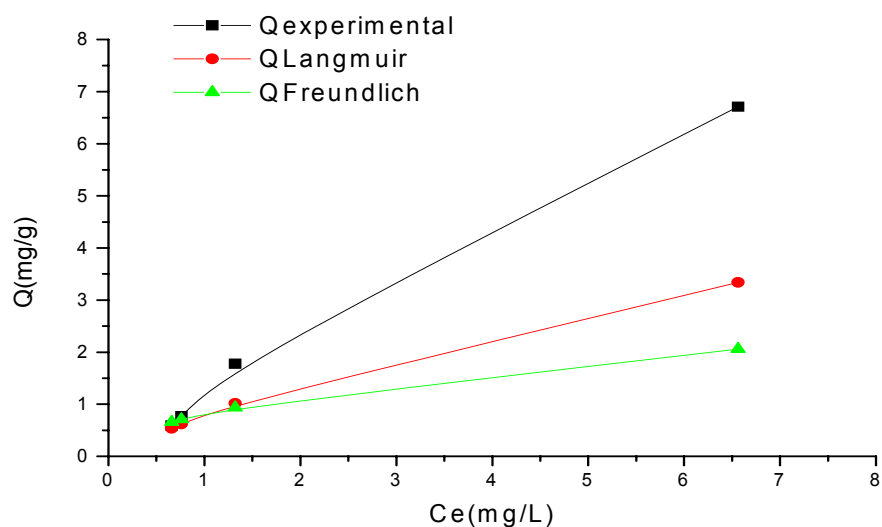


Figura 32. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Pb⁺² para um sistema multi no pó da casca de coco verde com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h, pH 5, C_{biomassa} = 40g/L, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente (± 280C).

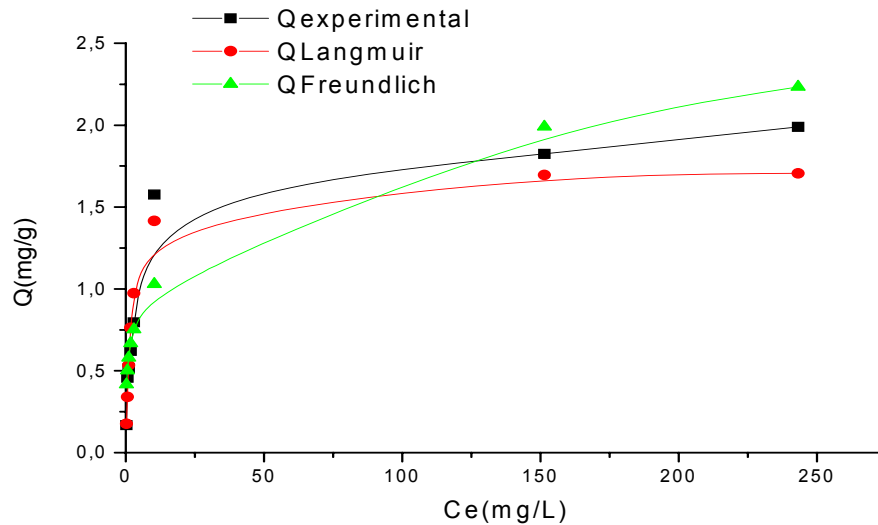


Figura 33. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Ni^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com $\text{NaOH } 0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, $\text{pH } 5$, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

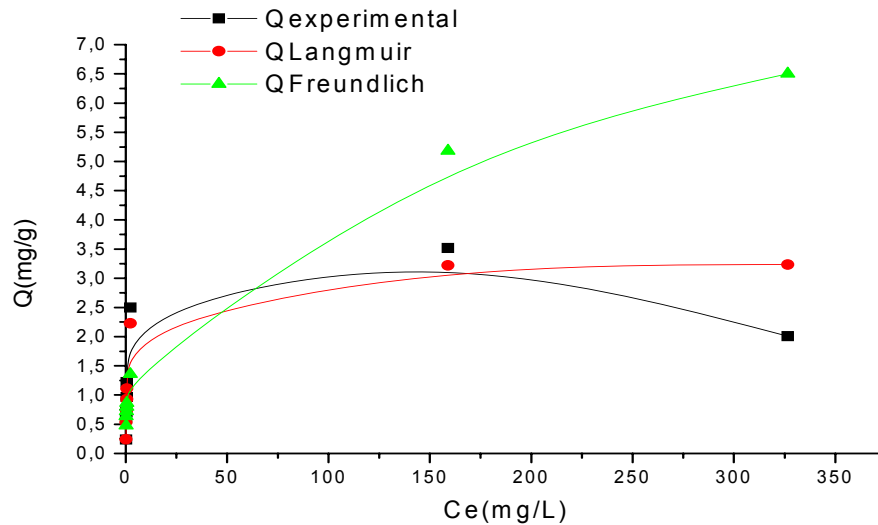


Figura 34. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cd^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com $\text{NaOH } 0,1\text{Mol.L}^{-1}/3\text{h}$, $\text{pH } 5$, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

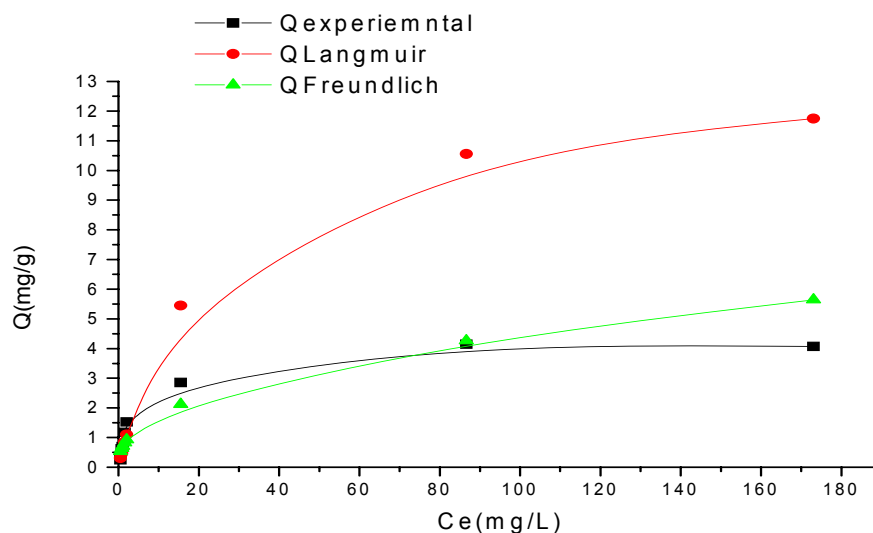


Figura 35. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Zn^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com $NaOH$ $0,1Mol.L^{-1}/3h$, pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

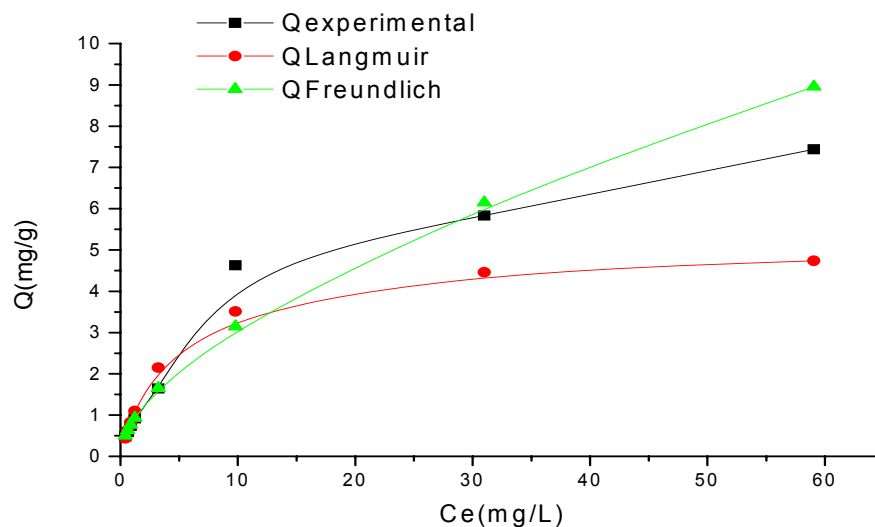


Figura 36. Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental do íon Cu^{+2} para um sistema multi no pó da casca de coco verde com $NaOH$ $0,1Mol.L^{-1}/3h$, pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

Tabela 16. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R^2) em sistema multi.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	K (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2	K (L/mg)	1/n	R^2
Pb⁺²	0,112	7,89	0,972	0,812	0,497	0,886
Ni⁺²	0,451	1,72	0,967	0,580	0,245	0,900
Cd⁺²	0,962	3,24	0,991	1,045	0,315	0,759
Zn⁺²	0,045	13,26	0,896	0,877	0,341	0,903
Cu⁺²	0,227	5,09	0,969	0,834	0,581	0,977

Os valores de R_L obtidos para todos os íons metálicos estudados, encontraram-se entre 0 e 1, indicando que adsorção destes metais no pó de coco verde tratado é favorável para um sistema multi (Tabela 17).

Tabela 17. Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo num sistema multi para uma concentração entre 10 e 1000mg/L.

Íon metálico	Faixa de R_L
Pb ⁺²	0,560 – 0,008
Ni ⁺²	0,241 – 0,003
Cd ⁺²	0,098 – 0,001
Zn ⁺²	0,677 – 0,025
Cu ⁺²	0,354 – 0,004

O efeito competição dos íons na adsorção foi investigado usando a equação estendida de Langmuir (Eq. 5) (Deosarkar e Pangarkar, 2004).

$$q_i = \frac{Q_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad \text{Eq. 5}$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$, onde i e j representam os íons metálicos, q e Q_i são a capacidade de adsorção e capacidade máxima de adsorção em mono-sistema (mg metal/ g adsorbente) e K constante de Langmuir.

Os resultados do estudo são apresentados nas Figuras 37-41. A comparação dos resultados de capacidade de adsorção experimentais com os preditos pela teoria mostrou uma diferença substancial entre estes valores, indicando neste caso que o efeito competição está presente para todos os metais.

O efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema multi pode ser representado pela razão da capacidade de adsorção de cada metal na presença de outros íons, Q^{Mix} , pela capacidade do mesmo metal quando este está sozinho na solução, Q , de tal forma que (Mohan e Chander, 2001):

Quando $Q^{Mix}/Q > 1$ a sorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;

Quando $Q^{Mix}/Q = 1$ não existe interação observável;

Quando $Q^{Mix}/Q < 1$ a sorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

Os resultados das interações iônicas observadas para o sistema multi através do quociente Q^{Mix}/Q revelaram que os íons Ni^{+2} , Cd^{+2} e Cu^{+2} são suprimidos pela presença de outros íons metálicos ($Q^{Mix}/Q < 1$), enquanto que os íons Pb^{+2} e Zn^{+2} têm a sorção promovida pela presença de outros íons ($Q^{Mix}/Q > 1$).

Utilizando os resultados do modelo de Langmuir apresentados na Tabela 18, uma comparação entre diferentes biomassas com o pó da casca de coco verde tratado na adsorção de metais tóxicos foi realizada. A magnitude dos parâmetros obtidos das isotermas ajuda a determinar a capacidade de adsorção dos diferentes biosorventes, embora uma comparação direta entre os adsorventes seja difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais (Pino, 2005).

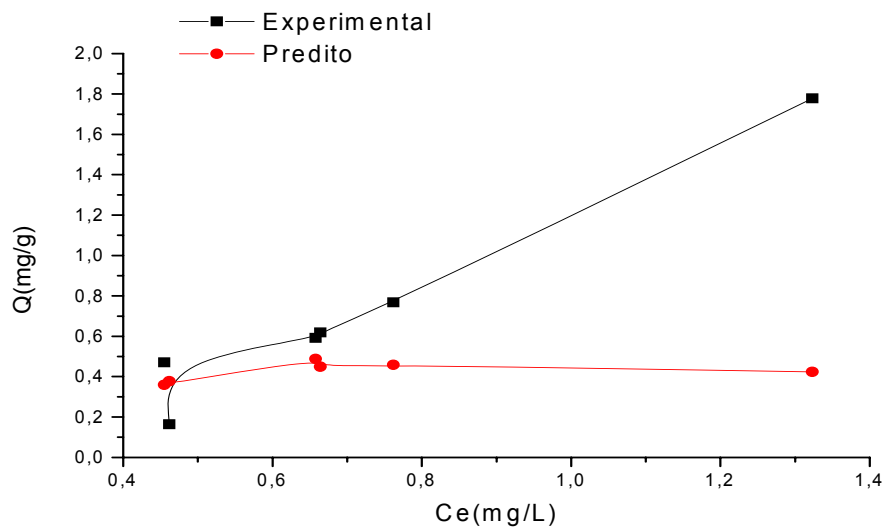


Figura 37. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Pb^{2+} numa solução multielementar. pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

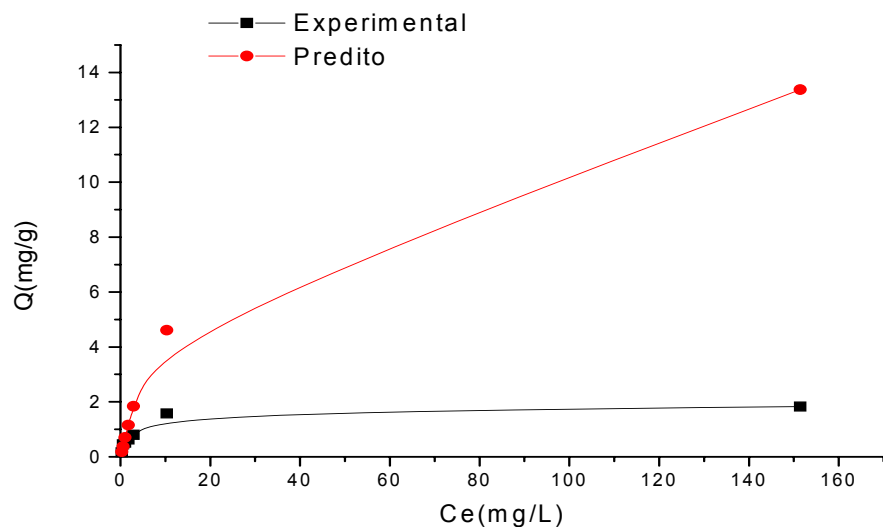


Figura 38. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Ni^{2+} numa solução multielementar. pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

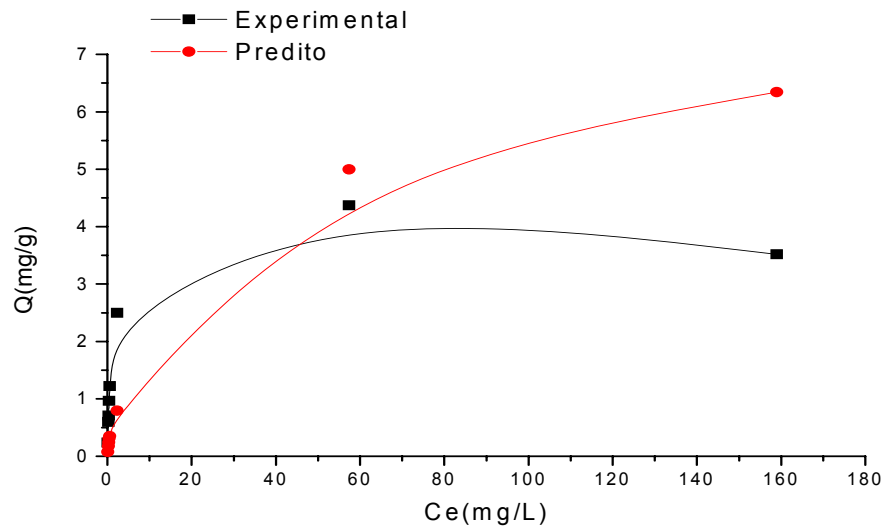


Figura 39. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Cd^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

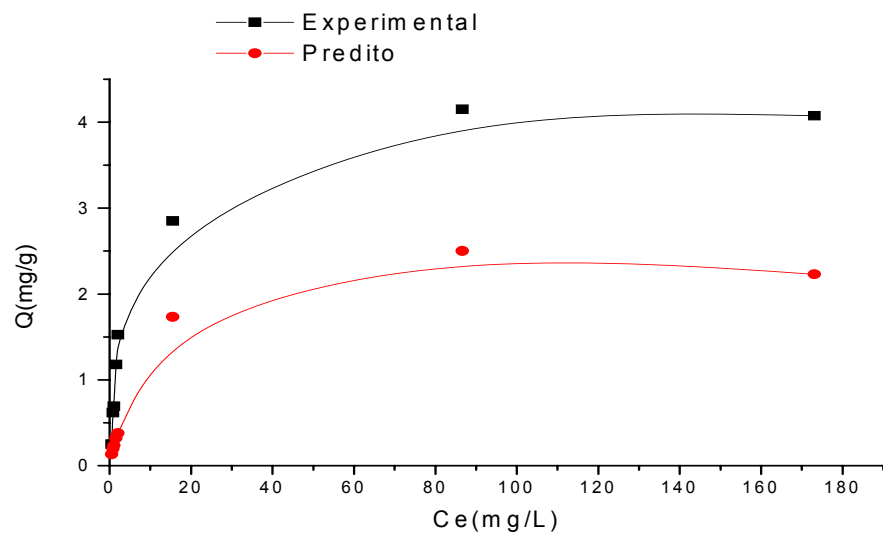


Figura 40. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Zn^{+2} numa solução multielementar. pH 5, $C_{biomassa} = 40g/L$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}C$).

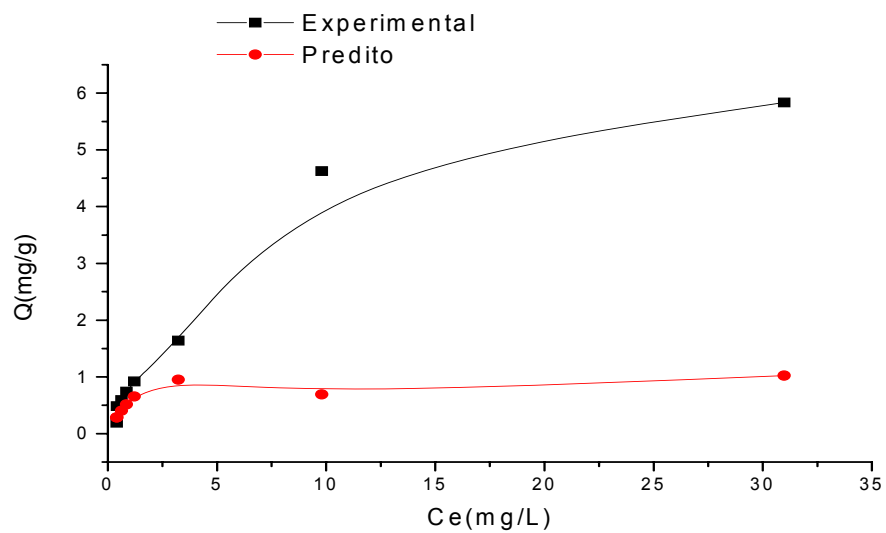


Figura 41. Comparação entre o modelo experimental e predito para o íon Cu^{2+} numa solução multielementar. pH 5, $C_{\text{biomassa}} = 40\text{g/L}$, granulometria 60-99mesh, temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Tabela 18. Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado.

Adsorvente	$Q_{MAX}(mg/g)$					pH	T(°C)	$C_{Biomassa}$ (g/L)	Referência
	Pb^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}				
Pó da casca de coco verde tratado	8,32	6,71	17,51	11,78	10,45	5,0	30	40	Presente trabalho
Pó da casca de coco verde tratado (Multi)	7,89	1,72	3,24	13,26	5,09	5,0	30	40	Presente trabalho
Pó da casca de coco verde	-	-	285,7	-	-	7	27	5	Pino <i>et al.</i> , 2006
Resíduo de cenoura	-	-	-	29,61	32,74	4,5	25	10	Nasernejad <i>et al.</i> , 2005
Macro alga marinha	-	181,5	-	-	-	5	30	70	Kalyani <i>et al.</i> , 2004
Bagaço de cana	-	0,001	-	-	-	8	30	1	Rao <i>et al.</i> , 2002
Casca de arroz	-	-	8,58	-	-	6.6-6.8	28-30	10	Kumar e Bandyopadhyay, 2006
Madeira de Papaya	-	-	17,35	14,44	19,9	5	30	5	Saeed <i>et al.</i> , 2005
Carvão derivado da casca de coco	26,51	-	-	-	-	4,5	45	1	Sekar <i>et al.</i> , 2004
Pó de carvão ativado	-	31,08	-	-	-	8	30	1	Rao <i>et al.</i> , 2002
Bagaço Fly ash	-	0,03	-	-	-	8	30	1	Rao <i>et al.</i> , 2002
Carvão derivado de cana de açúcar	-	-	38,03	31,11	-	4,5	25	6	Mohan e Singh, 2002
Carvão derivado de cana de açúcar (Multi)	-	-	29,77	19,02	-	4,5	25	6	Mohan e Singh, 2002

5.2 Adsorção em Leito Fixo (Coluna)

5.2.1 Caracterização do leito do adsorvente

Uma determinação prévia de algumas propriedades físicas do leito do material na coluna foi realizada para posterior tratamento dos resultados experimentais e os resultados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros físicos do adsorvente (pó da casca de coco verde) e do sistema de coluna.

Propriedade	Pó da casca de coco verde tratado
Diâmetro da coluna (d_L) (cm)	1,10
Comprimento do leito (cm)	10,0
Área total da coluna (cm^2)	105,5
Volume da coluna vazia (V_L) (cm^3)	28,49
Massa de adsorvente na coluna (g)	1,620
Densidade aparente (g/cm^3)	0,176
Densidade de empacotamento (ρ_E) (g/cm^3)	0,057
Volume de partículas (V_{ap}) (cm^3)	9,20
Porosidade do leito (ϵ)	0,677

5.2.2 Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo e altura do leito)

Os experimentos iniciais para investigar o efeito da velocidade de fluxo e altura do leito na adsorção dos metais tóxicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) foram inicialmente realizados para otimização das condições operacionais da coluna.

Os resultados obtidos para variação do fluxo da solução multielementar na remoção dos íons metálicos na coluna mostraram que o percentual de remoção para todos os íons metálicos aumenta, à medida que a velocidade do fluxo diminuiu de 15 para 2,0 mL/min. Han *et al.* (2006) relatam que quanto maior o fluxo volumétrico menor é o tempo de retenção na coluna. Como pode ser observado pela Tabela 20, o maior tempo de detenção hidráulica é verificado para um fluxo de 2,0 mL/min, devido ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para todos os íons metálicos estudados.

Tabela 20. Tempo de detenção hidráulica observado (TDH) para o sistema de coluna nos diferentes fluxos (Concentração inicial: 100 mg /L de solução multielementar; pH 5; altura do leito 10 cm; Volume 20 mL).

Fluxo (mL/min)	Carga hidráulica (mL/min.cm²)	TDH (min)
2,0	2,11	9,98
4,0	4,21	5,00
6,0	6,32	3,33
15	15,8	1,33

O estudo da influência da variação da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna mostrou que quando a altura do leito passa de 5,0cm para 18,0cm a percentagem de remoção dos íons metálicos aumenta. A literatura relata que quanto maior a altura do leito maior será o tempo de serviço da coluna, devido ao aumento da área superficial do adsorvente, bem como, da quantidade de sítios ativos de ligação disponíveis (Han *et al.*, 2006). Além disso, com o aumento da altura do leito (massa do adsorvente) há um aumento da capacidade máxima de adsorção da coluna (Malkoc e Nuhoglu, 2006).

Para os demais experimentos utilizou-se uma altura de leito de 10cm, uma vez que, para efeitos práticos foi deixado um comprimento de leito não utilizado para otimizar a vazão.

5.2.3 Curva de ruptura simples

Após a otimização das condições de operação em coluna (fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm), realizou-se experimentos para determinação da capacidade de adsorção do leito.

A Figura 42 mostra a curva de ruptura obtida para a remoção dos íons metálicos numa solução monoelementar de 100mg/L em pH 5,0. A avaliação das curvas de ruptura mostrou que a coluna satura com um volume de aproximadamente 920mL de solução para o íon metálico Pb⁺², 280mL para os íons Ni⁺² e Zn⁺², 510mL para o íon Cd⁺² e para o íon Cu⁺² 320mL (Tabela 21).

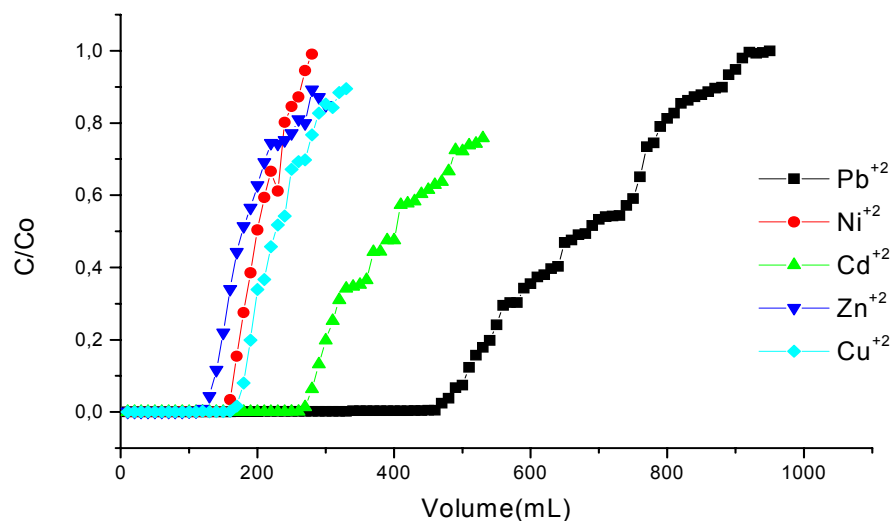


Figura 42. Curva de ruptura monoelmental dos íons (Pb^{+2} , Ni^{+2} ; Cd^{+2} ; Zn^{+2} e Cu^{+2}) no pó da casca de coco verde tratado com $\text{NaOH } 0,1\text{MolL}^{-1}/3\text{h}$. Condições: solução monoelmental 100mg/L ; pH $5,0$; fluxo $2,0 \text{ mL/min}$; altura do leito 10cm ; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Tabela 21. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelmental 100mg/L ; pH $5,0$; fluxo $2,0 \text{ mL/min}$; altura do leito 10cm ; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Pb^{+2}	5,69	90,94	470	920	450	2
Ni^{+2}	4,38	86,76	150	280	130	2
Cd^{+2}	5,51	81,18	270	510	240	2
Zn^{+2}	4,68	83,44	120	280	160	2
Cu^{+2}	4,99	88,37	160	320	160	2

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos, foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_f , t_b , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado na Tabela 22.

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) é máximo para o íon Pb^{+2} (460min) e mínimo para Ni^{+2} e Zn^{+2} (140min), enquanto que para os íons Cu^{+2} e Cd^{+2} situa-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 65-225min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situa-se entre 32-116min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) é 0,484; 0,496; 0,500; 0,486 e 0,482 para Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} , respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: $Ni^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$.

Tabela 22. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.

Íon metálico	t_x (min.)	t_δ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	% Saturação
Pb^{+2}	460	225	116,1	0,484	6,54	66,25
Ni^{+2}	140	65	32,76	0,496	6,06	69,46
Cd^{+2}	255	170	85,00	0,500	10	50,00
Zn^{+2}	140	80	41,12	0,486	8,09	58,42
Cu^{+2}	160	80	41,44	0,482	6,75	65,04

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada pela Equação 24 do item 3.9 quando $C/C_0 = 0,5$. Os valores das capacidades de adsorção do sistema de batelada e coluna são mostrados na Tabela 23. Nesta foi verificado que a capacidade de adsorção da coluna apresentou melhor performance que a capacidade de adsorção do sistema de batelada. Gupta *et al.* (2000) relataram que as maiores capacidades de adsorção nas operações de coluna são estabelecidas por um aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção que passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração nos experimentos de batelada diminui com o tempo.

Tabela 23. Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementar de batelada e coluna. Condições: 100mg/L em pH 5,0.

Íon metálico	Q (mg/g)	
	Batelada	coluna
Pb ⁺²	3,07	54,62
Ni ⁺²	2,98	16,34
Cd ⁺²	3,63	37,78
Zn ⁺²	0,753	17,08
Cu ⁺²	5,35	41,36

5.2.4 Curva de ruptura multielementar

A curva de ruptura multielementar (100mg/L em pH 5,0) obtida para a remoção dos íons metálicos é mostrada na Figura 43. A avaliação das curvas de ruptura mostrou que a coluna satura com um volume de aproximadamente 270mL de solução para o íon metálico Pb⁺², 80mL para o íon Ni⁺², 90mL para os íons Cd⁺² e Zn⁺² e para o íon Cu⁺² 250mL (Tabela 24).

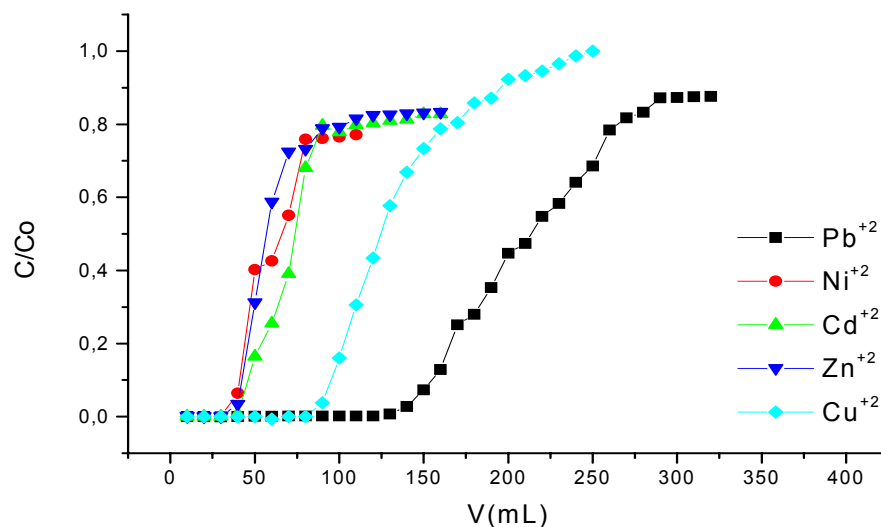


Figura 43. Curva de ruptura multielementar no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1MolL⁻¹/3h. Condições: solução multielementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (± 28⁰C).

Os resultados de volume de saturação obtidos para multisistema são menores que os obtidos para monossistema, indicando que uma maior quantidade de efluente pode ser tratado quando a solução é monoelementar e que o efeito competição está presente para todos os íons metálicos.

Tabela 24. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multielementar 100mg/L; pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10cm; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Pb^{+2}	5	87,11	150	270	120	2
Ni^{+2}	5	75,9	40	80	40	2
Cd^{+2}	5	79,6	40	90	50	2
Zn^{+2}	5	78,8	40	90	50	2
Cu^{+2}	5	95	90	250	160	2

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos, foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_f , t_b , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado na Tabela 25.

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) é máximo para o íon Pb^{+2} (135min) e mínimo para Ni^{+2} (40min), enquanto que os íons Cu^{+2} , Zn^{+2} e Cd^{+2} situa-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_b) encontra-se entre 20-80min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situa-se entre 12-40min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do “breakpoint”, de continuar removendo soluto da solução é 0,500; 0,316; 0,500; 0,394 e 0,500 para Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$.

As observações mencionadas acima fornecem uma relação direta entre o comprimento da zona de adsorção (δ) e o percentual de saturação no ponto de ruptura quando $C/C_0 = 0,5$. Os resultados revelam que a maior percentagem de

saturação é obtida para o íon Pb^{+2} com um menor comprimento da zona de adsorção, enquanto que para os demais íons a presença de um maior comprimento da zona de adsorção verificou-se baixos valores de saturação. Gupta, *et al.* (1997) relata que as menores zonas de adsorção(δ) darão as melhores percentagens de remoção, quando sua capacidade fracional (f) for grande.

Tabela 25. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Íon metálico	t_x (min.)	t_δ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	% Saturação
Pb^{+2}	135	60	30,0	0,500	5,73	71,00
Ni^{+2}	40	20	13,68	0,316	7,59	48,08
Cd^{+2}	45	25	12,49	0,500	7,68	61,60
Zn^{+2}	45	25	15,15	0,394	8,37	49,19
Cu^{+2}	125	80	40,00	0,500	9,41	52,95

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada pela Equação 24 do item 3.9 quando $C/C_0 = 0,5$. Os valores das capacidades de adsorção do sistema de batelada e coluna são mostrados na Tabela 26. Nesta foi verificado que a capacidade de adsorção da coluna apresentou melhor performance que a capacidade de adsorção do sistema de batelada. Gupta *et al.* (2000) relata que uma maior capacidade de adsorção nas operações de colunas é estabelecida por um aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção que passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração nos experimentos de batelada diminui com o tempo.

Tabela 26. Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas multielementar de batelada e coluna. Condições: 100mg/L em pH 5,0.

Íon metálico	Q (mg/g)	
	Batelada	coluna
Pb ⁺²	7,61	17,9
Ni ⁺²	1,68	3,12
Cd ⁺²	4,48	11,96
Zn ⁺²	4,16	7,32
Cu ⁺²	2,06	20,26

Os resultados de capacidade de adsorção obtidos com o pó da casca de coco verde tratado na adsorção de metais tóxicos, para os sistemas de leito fixo multielementar e monoelementar, foram comparados com diferentes biomassas utilizadas para tratamento de soluções aquosas contendo metais tóxicos (Tabela 27). Nesta, podemos verificar a viabilidade e o potencial de uso do pó da casca de coco verde tratado como um material de fonte renovável e de baixo custo para uso no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, uma comparação direta entre os adsorventes é difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais.

Tabela 27. Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado para sistemas de leito fixo.

Adsorvente	Q(mg/g)					pH	Fluxo (mL/min)	Altura do leito (cm)	Referência
	Pb^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}				
Casca de coco verde tratada sol. monoelementar	54,62	16,34	37,78	17,08	41,36	5	2	10	Presente trabalho
Casca de coco verde tratada sol. multielementar	17,9	3,12	11,96	7,32	20,26	5	2	10	Presente trabalho
Carvão ativo de resíduo de fertilizante	1110,6	-	-	-	-	4,0	-	7	Gupta <i>et al.</i> , 1997
<i>Sargassum muticum</i>	-	-	88	-	-	3,5-4,5	5	13	Lodeiro <i>et al.</i> , 2006
Carvão ativo modificado com SDDC	-	-	-	9,9	38	-	2	20	Monser e Adhoum, 2002
Zeolita de óxido de manganês	1,117	-	-	-	0,125	5,0	5,45	15	Han <i>et al.</i> , 2006
Biomassa de fungo	10,05	1,08	3,60	-	2,89	5-7	3	24,5	Kappor e Viraraghavan, 1998
Resíduo de chá	65	-	-	-	48	5-6	20	10	Amarasinghe e Williams, 2007

5.3 Curva de ruptura para amostra real de efluente

O mesmo procedimento realizado na solução sintética multi e simples foi realizado com uma amostra real oriunda de empresas de galvanoplastia constituída por: Ni^{+2} (2,787ppm); Zn^{+2} (98,02ppm) e Cu^{+2} (320,4ppm). As Figuras 44 e 45 mostram as curvas de ruptura obtidas para as remoções dos íons metálicos numa amostra de efluente real em pH 1,14 e pH 5,0. A avaliação destas curvas de ruptura mostra que a coluna satura com um volume de aproximadamente 30mL de solução para todos os íons metálicos (Ni^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) para um pH 1,14. Entretanto, quando este pH é corrigido para 5,0, verifica-se que a coluna satura com um volume de 70mL para Ni^{+2} , 90mL para Zn^{+2} e 200mL para o íon Cu^{+2} (Tabelas 28 e 29). Os resultados obtidos indicam que a adsorção dos íons metálicos é bastante sensível às mudanças de pH e que uma maior quantidade de solução pode ser tratada quando o pH da amostra é corrigido para 5,0.

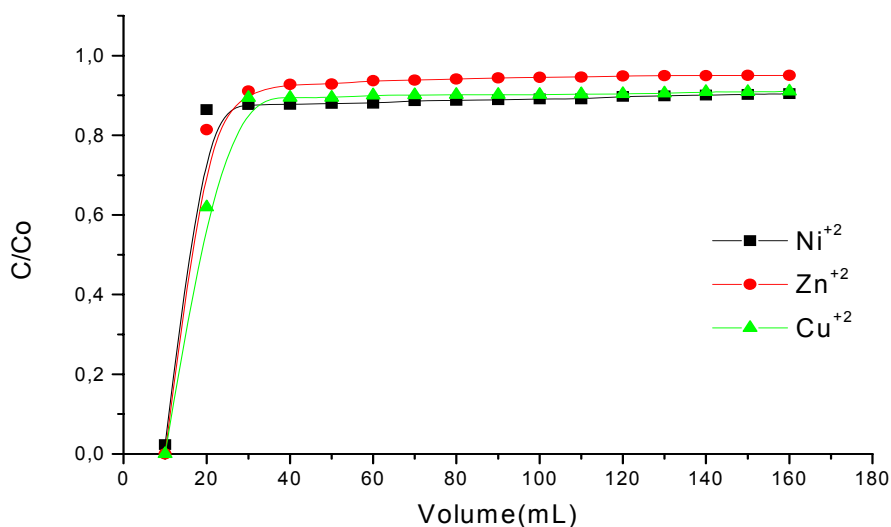


Figura 44. Curva de ruptura para amostra real no pó da casca de coco verde tratado com NaOH $0,1\text{MolL}^{-1}/3\text{h}$. Condições: pH 1,14; fluxo $2,0\text{ mL/min}$; altura do leito $10,0\text{cm}$; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

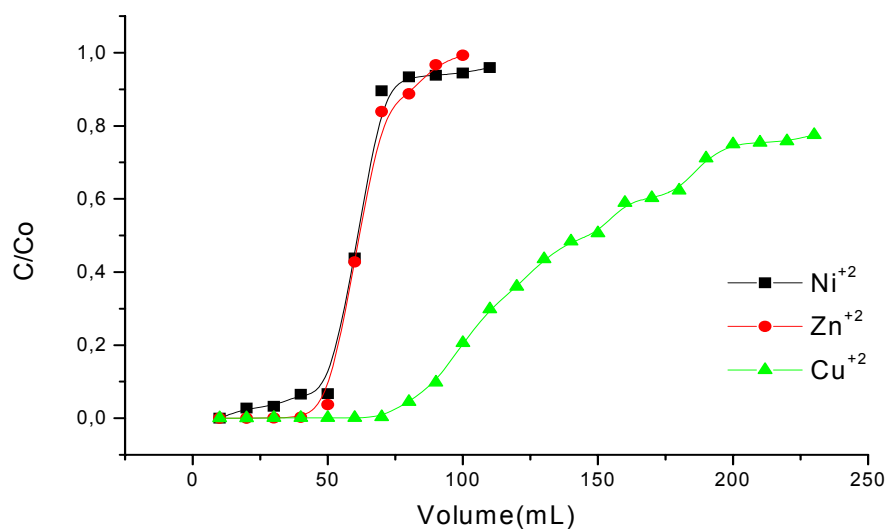


Figura 45. Curva de ruptura para amostra real no pó da casca de coco verde tratado com $\text{NaOH } 0,1\text{MolL}^{-1}/3\text{h}$. Condições: pH 5,0; fluxo 2,0 mL/min; altura do leito 10,0cm; temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Tabela 28. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para uma amostra real de efluente em pH 1,14.

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Ni^{+2}	0,066	2,44	10	30	20	2
Zn^{+2}	0,001	89,29	10	30	20	2
Cu^{+2}	0,096	286,44	10	30	20	2

Tabela 29. Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para uma amostra real de efluente em pH 5,0.

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Ni^{+2}	0,187	2,49	50	70	20	2
Zn^{+2}	3,65	94,7	50	90	40	2
Cu^{+2}	14,45	240,13	80	200	140	2

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos, foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_f , t_δ , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado nas Tabelas 30 e 31.

Os resultados obtidos a partir das curvas de ruptura dos elementos contidos na amostra real mostraram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) é de 15min para amostra de pH 1,14 e entre 35-100min para amostra de pH 5,0. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) e o tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) são de 10min e 5min, para amostra de pH 1,14 e 10-60min e 5-30min para amostra de pH 5,0, respectivamente. A capacidade de adsorção da amostra real aumenta para 0,132mg/g; 5,96mg/g e 42,50mg/g para os íons Ni^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} respectivamente, quando o pH da solução é corrigido para 5,0. O percentual de saturação da amostra de pH 1,14 ficou em torno de 50% para todos os íons metálicos, enquanto que a amostra com pH corrigido para 5,0 apresentou 83,42% de saturação para Ni^{+2} ; 71,45% para Zn^{+2} e 56,40% para o Cu^{+2} . Este aumento na capacidade de adsorção e no percentual de saturação observado na amostra real com pH ajustado para 5,0 é devido à redução do efeito competição dos íons H^+ com os íons metálicos em solução pelos sítios ativos do adsorvente (Han *et al.*, 2006).

Tabela 30. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f , δ , Q e o percentual de saturação (%S) da coluna para amostra de real de efluente em pH 1,14.

Íon metálico	t_x (min.)	t_δ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	Q (mg/g)	% S
Ni^{+2}	15	10	5,00	0,500	10,0	0,056	50,00
Zn^{+2}	15	10	5,00	0,500	10,0	1,98	50,15
Cu^{+2}	15	10	4,99	0,500	9,99	4,92	50,05

Tabela 31. Parâmetros t_x , t_f , t_δ , f , δ , Q e o percentual de saturação (%S) da coluna para amostra de real de efluente em pH 5,0.

Íon metálico	t_x (min.)	t_δ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	Q (mg/g)	% S
Ni^{+2}	35	10	4,98	0,502	3,33	0,132	83,42
Zn^{+2}	45	20	10	0,500	5,71	5,96	71,45
Cu^{+2}	100	60	30,36	0,494	8,62	42,50	56,40

5.4 Regeneração do adsorvente

A recuperação (dessorção) dos metais retidos no adsorvente da coluna foi inicialmente investigada testando-se os eluentes HNO_3 1,0Mol.L⁻¹ e HCl 1,0Mol.L⁻¹ e os resultados encontram-se apresentados nas Figuras 46 e 47. De acordo com Vijayaraghavan *et al.* (2006) considera-se um bom eluente aquele que consegue retirar todo o soluto adsorvido na coluna no menor volume possível. Os resultados obtidos para os eluentes HNO_3 1,0Mol.L⁻¹ e HCl 1,0Mol.L⁻¹ na remoção dos íons metálicos apresentaram performances de eficiências semelhantes. Tanto o HNO_3 1,0Mol.L⁻¹ como HCl 1,0Mol.L⁻¹ eluem todos os metais tóxicos com 50mL de solução. Assim, o eluente HNO_3 1,0Mol.L⁻¹ foi adotado para os estudos de regeneração da coluna.

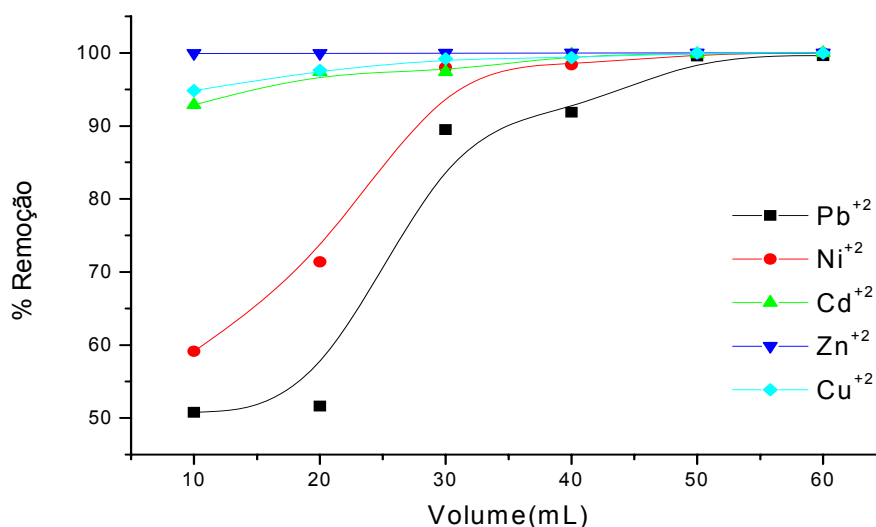


Figura 46. Percentagem de dessorção dos íons metálicos na coluna utilizando o HNO_3 1,0Mol.L⁻¹ como eluente.

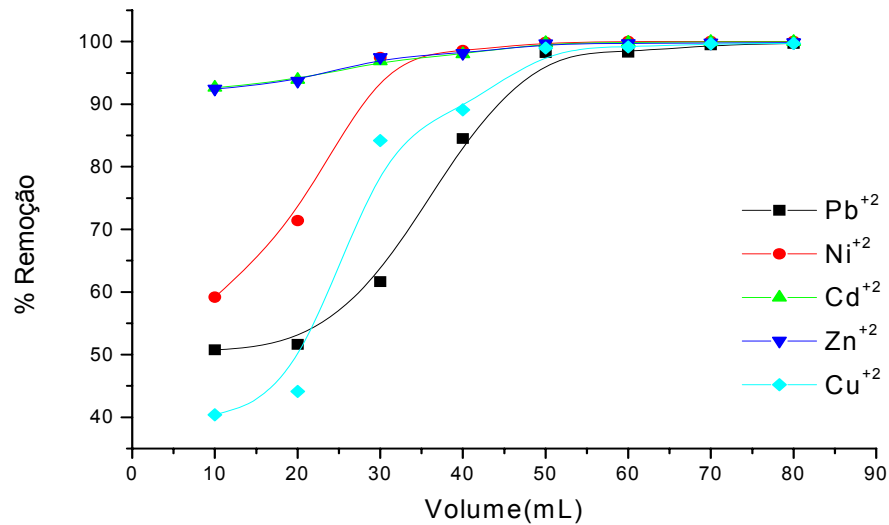


Figura 47. Percentagem de dessorção dos íons metálicos na coluna utilizando o HCl 1,0Mol.L⁻¹ como eluente.

5.5 Ciclos de reutilização da coluna

Após o estudo de adsorção-dessorção, foram realizados ensaios para verificar a reciclagem da coluna. Para isso, foram analisados cinco ciclos de adsorção em uma mesma coluna. Os resultados são mostrados na Figura 48 e observa-se que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo, pois a partir do segundo ciclo há perda na eficiência de remoção para todos os metais tóxicos. Através do gráfico verifica-se que a capacidade de remoção cai mais de 50% para o Pb²⁺; 70% para o Ni²⁺; 67% para o Cd²⁺; 76% para o Zn²⁺ e 75% para o Cu²⁺ do primeiro ao quinto ciclo.

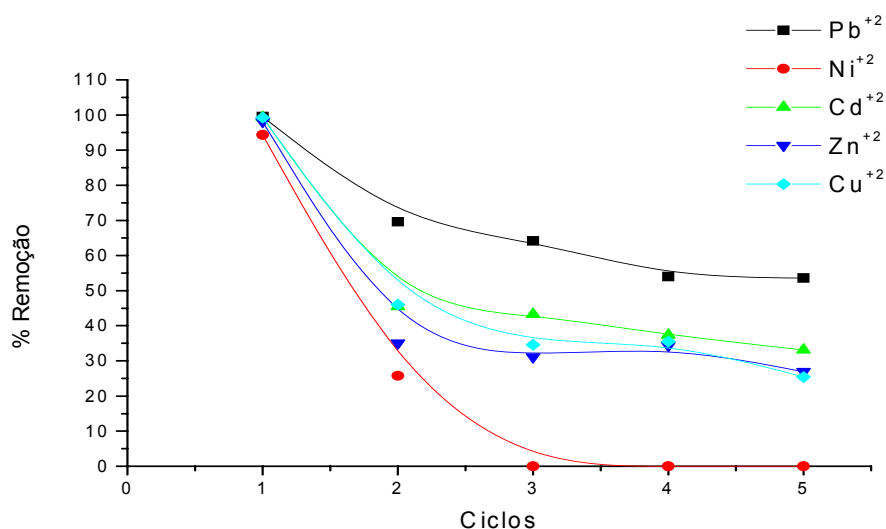


Figura 48. Eficiência de remoção dos metais em função do número de ciclos de utilização da coluna contendo pó de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹.

5.6 Caracterização da biomassa

5.6.1 Análise elementar (CHN)

A composição química da casca de coco verde contém um alto teor de lignina (35-45%), celulose (23-43%) e hemicelulose (3-12%), o que dá a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente (Carrijo *et al.*, 2002).

A análise elementar do pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1mol L⁻¹/3h e não tratado de mesma granulometria (60-99 mesh) é mostrada na Tabela 32. Nesta, observa-se que as estruturas do adsorvente não tratado e tratado são constituídas principalmente de carbono e oxigênio.

O material bruto após tratamento básico mostra modificações na sua composição elementar para oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. O teor de carbono no adsorvente permanece inalterado. As variações observadas no pó da casca de coco verde para oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, se dão provavelmente, devido às interações entre os íons OH⁻ e alguns constituintes lignocelulósicos do material (ácidos lignínicos e fenólicos, grupos funcionais carboxílicos, carbonílicos,

aldeídos e ésteres), que favorecem a um aumento na capacidade de adsorção do material tratado com NaOH 0,1mol.L⁻¹/3h (Rocha, 1995).

Tabela 32. Análise elementar do pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1mol.L⁻¹/ 3h e não tratado (60-99 mesh).

Adsorvente	% C	% H	% N	% O
Bruto	42,59	5,098	0,8664	51,33
Tratado	42,43	4,893	0,8968	51,79

5.6.2 Análise de infravermelho

A análise de infravermelho para o pó da casca de coco verde tratado e não tratado é mostrada na Figura 49. As principais bandas observadas no adsorvente são mostradas na Tabela 33. O espectro de infravermelho do material tratado e não tratado mostrou a presença de picos fracos e fortes entre na região de 3448 – 607cm⁻¹, indicando a presença dentre outros, de carbonilas, carboxilas, fenóis, ésteres e polissacarídeos. As bandas de 3448 e 3415cm⁻¹ são características de estiramento axial de O-H de álcool ou fenol; as bandas em 2922 e 2924cm⁻¹, de grupos –CH; a banda de 1734cm⁻¹ é característica de grupos aldeídos e cetonas; as bandas de 1681 e 1653cm⁻¹ são bandas de carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres; as bandas em 1560 e 1520cm⁻¹ de amins e amidas; as bandas em 1423 e 1377cm⁻¹, de deformação axial de –CN de grupos aminos e amidas; as bandas em 1064 e 1039cm⁻¹, de grupos C-N e C-O e a banda em 897cm⁻¹, de estruturas de polissacarídeos.

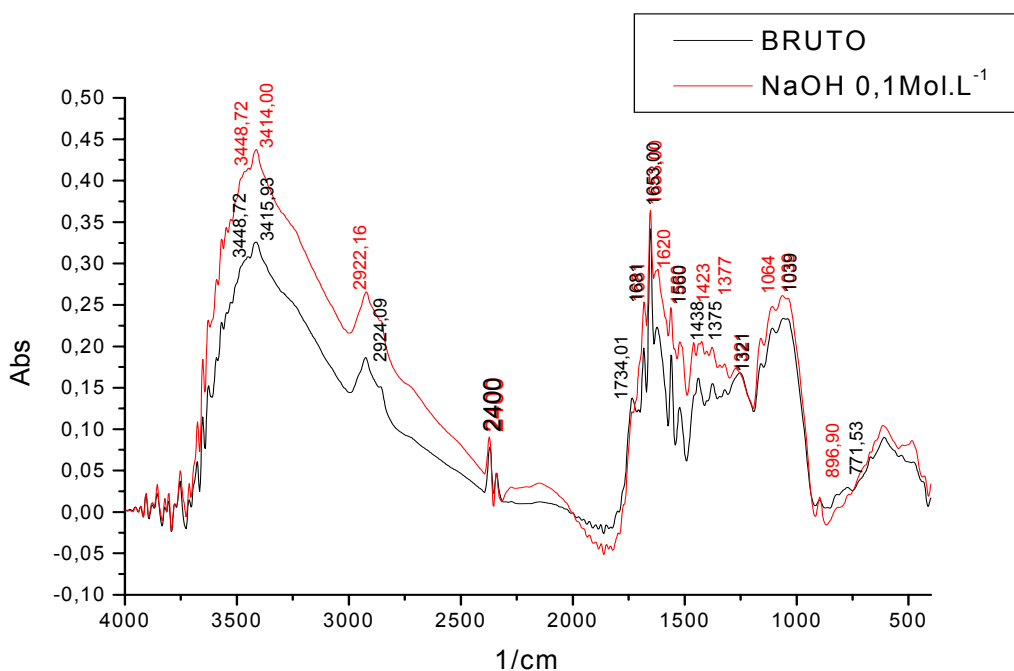


Figura 49. Espectro de infravermelho do pó da casca de coco verde tratado com NaOH e não tratado.

Tabela 33. Principais bandas do espectro de infravermelho observadas no pó da casca de coco verde tratado com NaOH e não tratado.

Frequência cm^{-1}	Grupos funcionais
3448 e 3415	Estiramento axial de OH de álcool ou fenol
2922 e 2924	Grupos -CH
1734	Grupos aldeídos e cetonas
1681 e 1653	Carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres
1560 e 1520	Aminas e amidas
1423 e 1377	Deformação axial de -CN de grupos aminos e amidas
1064 e 1039	Grupos C-N e C-O
897	Polissacarídeos

Os grupos funcionais observados no material tratado e não tratado são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos em solução. O estudo do efeito do tratamento químico dado ao pó das cascas de coco verde mostrou

que o tratamento básico dado ao material foi em geral melhor que os outros tratamentos. As bandas encontradas para o pó da casca de coco verde não tratado são muito semelhantes às relatadas por Pino (2005), estudando a bioadsorção de metais pesados no pó da casca de coco verde sem tratamento químico com uma faixa de tamanho de partícula de 0,297– 0,200mm (45-67mesh).

5.6.3 Análise de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

O material tratado com $\text{NaOH } 0,1\text{mol.L}^{-1}/ 3\text{h}$ e o material bruto, ambos com granulometria de 60-99mesh, foram analisados utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o intuito de verificar as características morfológicas do adsorvente (Figuras 50 e 51).

De um modo geral, observa-se que o material é extremamente poroso e apresenta uma superfície bastante irregular com furos tubulares distribuídos ao longo de toda superfície do adsorvente. Na Figura 50, pode-se observar que o material bruto é constituído por uma superfície porosa com diâmetro dos poros variando de 40-60 μm . Na Figura 51 observa-se que a superfície do material tratado é composta de poros com faixa de diâmetro menor que o material bruto, o que favorece a uma melhor retenção dos íons metálicos, devido a uma maior área superficial de contato.

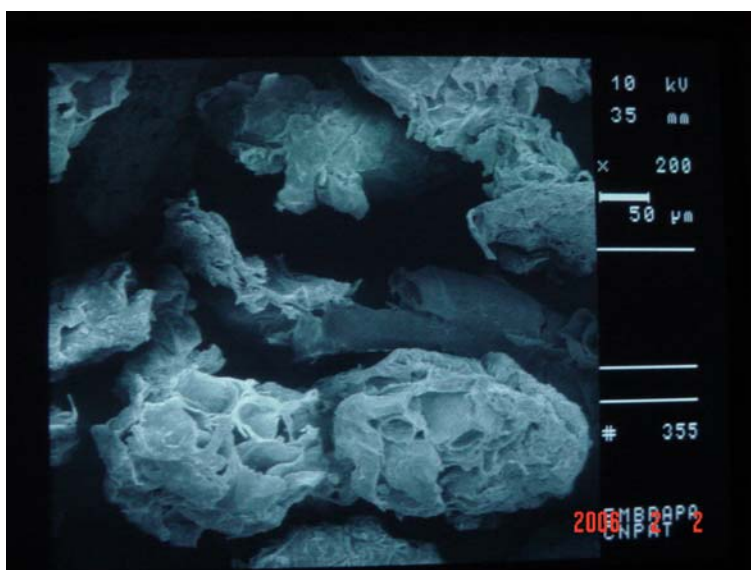


Figura 50. Superfície do material bruto de 60-99 mesh. Diâmetro dos poros igual a 40-60 μm (200X).



Figura 51. Superfície do material tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ de 60-99mesh. Diâmetro dos poros igual a 40-42μm (200X).

6.0 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicam que o pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1Mol.L⁻¹/3h apresenta características favoráveis ao seu uso como material adsorvedor dos íons tóxicos: Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺² e Cu⁺² em soluções aquosas.

O material bruto após tratamento básico sofre modificações na sua composição elementar.

A análise de infravermelho pode se verificar a presença de grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, fenóis, ésteres, polissacarídeos, hidroxila.

De um modo geral, observa-se que o material é extremamente poroso ao longo de toda superfície do adsorvente.

O estudo do efeito da granulometria mostrou que a faixa 60-99mesh é suficiente para a remoção dos íons metálicos em solução.

Uma concentração de 40g/L do material é suficiente para um máximo de remoção dos íons metálicos.

O pH ótimo para a remoção dos íons Pb⁺², Ni⁺², Zn⁺², Cd⁺² e Cu⁺² é pH 5,0.

O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 5 minutos (pH 5,0) e segue um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.

A análise das isotermas simples mostrou que o modelo de Langmuir descreveu adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Pb⁺², Cd⁺² e Cu⁺², enquanto que o íon Zn⁺² a isoterma de Freundlich. Em contrapartida, o íon Ni⁺² se ajusta bem a ambos os modelos de adsorção. Já para um sistema multi, observou-se que o efeito competição está presente para todos os metais e que modelo de Langmuir descreveu adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Pb⁺², Ni⁺² e Cd⁺², entretanto para Zn⁺² e Cu⁺² a isoterma de Freundlich melhor se ajustou.

Os estudos de coluna mostraram que uma velocidade de fluxo de 2mL/min e uma altura de 10cm do leito aumentaram o percentual de remoção para todos os metais tóxicos estudados.

As curvas de ruptura para os sistemas simples e multi revelaram que uma maior quantidade de efluente pode ser tratado quando a solução é monoelementar.

A aplicação do sistema de coluna numa amostra de efluente real mostraram que o percentual de remoção dos íons tóxicos aumenta quando o pH da solução é corrigido de 1,14 para 5,0.

No estudo de dessorção dos íons tóxicos no adsorvente utilizou-se o HNO_3 1,0Mol.L⁻¹. Os ensaios de reciclagem da coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo, pois a partir do segundo ciclo há perda na eficiência de remoção para todos os metais tóxicos.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade e otimização da pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Realizar o processo de adsorção com colunas em série e de maiores dimensões.
- Realizar ensaios de adsorção utilizando outros íons tóxicos como cromo.
- Testar o processo de bioadsorção para remoção de compostos orgânicos.
- Testar o processo de bioadsorção com outras soluções oriundas de curtumes, indústrias têxteis, entre outras.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agarwal, G. S.; Bhuptawat, H. K.; Chaudhari, S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. **Bioresource technology**, v. 97, p. 949-956, 2006.
2. Agrawal, A.; Sahu, K. K.; Pandey, B. D. Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue. **Colloids and surfaces A**, v. 237, p. 133-140, 2004.
3. 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.
4. Ajmal, M.; Khan, A.H.; Ahmad, S.; Ahmad, A. Role of sawdust in the removed of copper (II) from industrial wastes. **Water Research**, v. 32, p. 3085–3091, 1998.
5. Aksu, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 285–294, 2001.
6. Amarasinghe, B. M. W. P. K; Williams, R. A. Tea wasteas a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical engineering Journal*, v. XX, p. XX, 2007. Aceito 13 de janeiro de 2007.
7. Anunciado, T. R. Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005.
8. Ayyappan, R.; Sophia, A. C.; Swaminathan, K.; Sandhya, S. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1293–1299, 2005.
9. Babel, S.; Kurniawan, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, p. 951-967, 2004.
10. Babel, S.; Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a riview. **Journal of hazardous materials B**97, p. 219-243, 2003.

11. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
12. Bandyopadhyay, A.; Biswas, M. N. Removal of hexavalent chromium by synergism modified adsorption. **Indian J. Environ. Pollut.**, v.18, N. 9, p. 662–671, 1998.
13. Basci, N; Kocadagistan, E; Kocadagistan, B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. **Desalination**, v. 164, p. 135-140, 2004.
14. Becker, T.; Schlaak, M.; Strasdeit, H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives. **Reactive & Functional Polymers**, v. 44, p. 289–298, 2000.
15. Brown, P.; Jefcoat, I. A.; Parrish, D.; Gill, S.; Graham, E. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. **Adv. Environmental Research**, v. 4, p. 19-29, 2000.
16. 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.
17. Chandra, K.; Kamala, C. T.; Chary, N. S.; Anjaneyulu, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International journal of mineral processing**, v. 68, p. 37-45, 2003.
18. Chubar, N.; Carvalho, J. R.; Neiva, M. J. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 230, p. 57-65, 2004.
19. Cooney, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
20. Costa, A. C. A.; França, F. P. “Biosorption of zinc, cadmium and copper by a brown seaweed (*Sargassum sp.*) in a continuous fixed-bed laboratory reactor”. **Bioseparation**, v.3, p. 335-341, 1997.
21. Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**. v. 30, p. 38-70, 2005.
22. Dabrowski, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.

23. Deosarkar, S. P.; Pangarkar, V. G. Adsorptive separation and recovery of organics from PHBA and AS plant effluents. **Separation and purification technology**, v. 38, p. 241-254, 2004.
24. Farajzadeh, M. A.; Monji, A. B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. **Separation and purification technology**, v. 38, p. 97-207, 2004.
25. Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martinez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification technology**, v. 50, p. 132-140, 2006.
26. Gabai, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2000.
27. Gaspar, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
28. Gomes, L. M. B. Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes. **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
29. Gupta, V. K.; Ali, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fly ash – a sugar industry waste. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, p. 321-328, 2004.
30. Gupta, V. K.; Ali, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and purification technology**, v.18, p. 131-140, 2000.
31. Gupta, V. K.; Gupta, M.; Sharma, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- a aluminium industry waste. **Water research**, v. 35, p. 1125-1134, 2001.
32. Gupta, V. K.; Jain, C.K.; Ali, I.; Sharma, M.; Saini, V.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research**, v. 37, p. 4038–4044, 2003.

33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Hatzikioseyan, A.; Tsezos, M.; Mavituna, F. "Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors". **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 395-406, 2000.
37. Hayashi, A. M. Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
38. Horsfall, M. J.; Abia, A. A.; Spiff, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* cranz) tuber bark waste. **Bioresource technology**, v. 97, p. 283-291, 2006.
39. Ho, Y. S.; McKay, G. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water research**, v. 33, p. 578-584, 1999.
40. International Agency for Research on Cancer (IARC). The IARC Monographs Series: Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans, <http://monographs.iarc.fr/monoeval/grlist.html> . Acessado em 17 de outubro 2006.
41. 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.
42. Jr. Cavalcante, C. L. Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. **Tese submetida a concurso público para professor titular** do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Brasil, 1998.

43. 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.
44. Katsumata, H.; Kaneco, s.; Inomata, K.; Itoh, K.; Funasaka, K.; Masuyama, K.; Suzuki, T.; Ohta, K. Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials. **Journal of environmental management**, v. 69, p.187-191, 2003.
45. Kalyani, S.; Rao, P. S.; Krishnaiah, A. Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marie macroalgae as the sorbing biomass. **Chemosphere**, v. 57, p. 1225- 1229, 2004.
46. Kapoor, A.; Viraraghavan, T. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. **Water research note**, v. 32, p. 1968-1977, 1998.
47. 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^{2+} ion. **Journal hazardous materials B85**, p. 301-315, 2001.
48. Kumar, U.; Bandyopadhyay, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource technology**, v. 97, p. 104-109, 2006.
49. Kundu, S.; Gupta, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of colloid and interface science**, v. 290, p. 52-60, 2005.
50. Lacerda, M. R. B.; Passos, M. A. A.; Rodrigues, J. J. V.; Barreto, L. P. Característica físicas e químicas de substratos à base de pó de coco e resíduo de sisal para produção de mudas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* benth). **Revista árvore**, v. 30, p. 163-17, 2006.
51. Lee, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.
52. Leusch, A.; Volesky, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. **Journal of biotechnology**, v. 43, p. 1-10, 1995.

53. 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 A**, v. 242, p. 93 – 104, 2004.
54. Lodeiro, P.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E. The use of protonated *Sargassum muticum* biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. **Journal hazardous materials B** **137**, p. 244-253, 2006.
55. Maeda, S.; Ohki, A.; Saikoji, S.; Naka, K. Iron III hydroxide loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V. **Separation Science and technology**, v. 27, p. 681-689, 1992.
56. Malkoc, E.; Nuhoglu, Y. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. **Chemical engineering science**, v. 61, p. 4363-4372, 2006.
57. Masterton, W. L.; Slowinski, E. J.; Stanitski, C. L. **Principios de química**, 6th, editora Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1985.
58. Matos, A.T.; Fontes, M.P.F.; Jordão, C.P.; da Costa, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista brasileira de ciências do solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.
59. Mattuschka, B., Straube, G. Biosorption of metals by a waste biomass. **Journal Chem. Tech. Biotechnol.**, v.58, p.57-63, 1993.
60. McKay, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.
61. Meena, A. K.; Mishra, G. K.; Raí, P. K.; Rajagopal, C.; Nagar, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of hazardous materials B** **122**, p. 161-170, 2005.
62. Milhome, M. A. L. Estudo da adsorção de fenol em quitina e quitosana visando o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.
63. Ministério do Meio Ambiente. www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acessado em 15 de setembro de 2006.

64. Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, V. K. Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 135, p. 280-295, 2006.
65. Mohan, D.; Singh, K. P. Single-multi component adsorption of cadmium and zinc activated carbon derived from bagasse- an agricultural waste. **Water research**, v. 36, p. 2304-2318, 2002.
66. Mohan, D.; Chander, S. Single component and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons. **Colloids surf A**, v. 177, p. 183-196, 2001.
67. Monser, L.; Adhoum, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. **Separation purification technology**, v. 26, p. 137-146, 2002.
68. Moreira, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
69. Namasivayam, C.; Kavitha, D. Adsorption removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. **Journal of hazardous materials** B98, p. 257-274, 2003.
70. 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.
71. Neto, M. F.; Gheyi, H. R.; Holanda, J. S.; Medeiros, J. F.; Fernandes, P. D. Qualidade do fruto verde de coqueiro em função da irrigação com água salina. **Rev. bras. eng. agrícola ambiental**, v. 6, N.1, p. 69-75, 2002.
72. Ngah, W. S.; Endud, C. S.; Mayanar, R. Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, p. 81-190. 2002
73. Orhan, Y.; Buyukgungor, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Sci. Technol**, v. 28, p. 247-255. 1993
74. Ortiz, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.

75. Ozturk, A.; Artan, T.; Ayar, A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by *Strptomyces coelicolor* A3 (2). **Colloids and Surfaces B.**, v.34, p.105-111, 2004.
76. Pergher, S. B. C.; Caovilla, M.; Detoni, C. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. **Química Nova**, v. 28, p.397-401, 2005.
77. 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.
78. 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.
79. Pollard, S. J. T.; Fowler, G. D.; Sollars. C. J.; Perry, R.. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Sci. Total Environ.**, v.116, p.31–52, 1992.
80. Pradhan, S.; Shukla, S. S.; Dorris, K. L. Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. **Journal of hazardous materials**, v. 125, p.201-204, 2005.
81. Rao, M.; Parwate, A.V.; Bhole, A.G.; Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash . **Waste management**, v. 22, p. 821-830, 2002.
82. Rocha, G. J. M. Polimerização enzimática de lignina solúvel contida em um efluente proveniente da deslignificação alcalina de bagaço de cana. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, Brasil, 1995.
83. Rosa, M. F.; Figueiredo, M. C. B.; Mattos, A. L. A.; Bezerra, F. C.; Crisóstomo, L. A.; Araújo, A. M.; Abreu, F. A. P.; Veras, L. G. C.; Silva, J. T. **Resúmenes de la 50ª Reunión de la Sociedad Interamericana de Horticultura Tropical**, La Mercedes de Guácimo, Costa Rica, 2004.
84. Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Editora John Wiley & Sons, New York, 1984.

85. Saeed, A.; Akhter, M. W.; Iqbal, M.. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and purification technology**, v. 45, p. 25-31, 2005
86. Schake, A. R.; Avens, L. R.; Padilla, D. D.; Romero, D. A.; Worl, L. A. Magnetic separation for environmental metals remediation. **Separation of elements**, p.157-169, 1987.
87. 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.
88. Sekar, M.; Sakthi, V.; Rengaraj, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of colloid and interface science**, v. 279, p. 307 – 313, 2004.
89. Sekhar, K. C.; Kamala, C. T.; Chary, N. S.; Anjaneyulu, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **Int. J. Mineral processing**, v. 68, p. 37-45, 2003.
90. Shukla, S. S.; Yu, L. J.; Dorris, K. L.; Shukla, A. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. **Journal of hazardous materials B121**, p. 243-246, 2005.
91. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 3th, editora Guanabara dois S. A., Rio de Janeiro, 1979.
92. 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.
93. Skoog D. A., Holler f. J., Nieman T. A. **Principios de análisis instrumental**, 5th, editora Concepción Fernández Madrid, España, 1992.
94. Sohail, A.; Ali, S.I.; Khan, N.A.; Rao, R.A.K. Extraction of chromium from wastewater by adsorption. **Environ. Pollut. Control Journal**, v. 2, p. 27–31, 1999.
95. Sousa, F. W.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F. ; Moreira, S. A.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, *No prelo*.

96. Sousa, F. W.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F. ; Moreira, S. A. ; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais pesados. **VI Encontro de pesquisa e pós-graduação/ VI Encontro de iniciação científica e tecnológica do CEFET-CE**. Fortaleza, Brasil, 2006.
97. Sousa, F. W.; Oliveira, I. R. N.; Oliveira A. G.; Cavalcante, R.M.; Nascimento, R.F. Remoção de metais pesados de efluentes aquoso de processo galvanoplástico usando adsorventes naturais. **Resumos do VII curso-Taller Iberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental**, Fortaleza, Brasil, 2005.
98. Superintendência estadual do meio ambiente do Ceará (SEMACE). www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislação. Acessado em 12 de novembro de 2006.
99. Vázquez, G.; Álvarez, J. G.; Freire, S.; Lorenzo, M. L.; Antorrena, G. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated Pinus pinaster bark: kinetics and isotherms. **Bioresource technology**, v. 82, p. 247-251, 2002.
100. Veglio, F.; Esposito, A.; Reverberi, A. P. Standardization of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modeling study. **Process biochemistry**, v. 38, p. 953-961, 2003.
101. Vieira, R. H.; Volesky, B. Biosorption: a solution to pollution? **International microbiology**, v. 3, p. 17-24, 2000.
102. 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.
103. Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.
104. Vullo, D. L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. **Química Viva**, v. 2, 2003.
105. Williams, P. L.; James, R.C.; Roberts, S. M. **Principles of toxicology: environmental and industrial application**, 2th, editora John Wiley & Sons, New York, 2000.

106. Zhai, Y.; Wei, X.; Zeng, G.; Zhang, D.; Chu, K. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{+2} , Ni^{+2} in aqueous solutions. **Separation and purification technology**, v. 38, p. 191-196, 2004.
107. Zouboulis, A.I.; Loukidou, M.X.; Matis, K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, **Process Biochemistry**, v. 39, p. 909 -916, 2004.