

I-208 – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE DIVERSOS TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS NO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE PARA REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES AQUOSOS

Maria do Socorro Pinheiro da Silva⁽¹⁾

Mestranda em Química pela Universidade Federal do Ceará.

Giselle Santiago Cabral Raulino

Doutoranda em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Sarah de Abreu Moreira

Doutoranda em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Carla Bastos Vidal

Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC.

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Doutor em Química pela USP. Professor adjunto da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Humberto Monte, S/N – Campus do Pici – Bloco 939 - Fortaleza - CE - CEP: 60455-760 - Brasil - Tel: (85) 3366 9042 - e-mail: spinheiro@ufc.br

RESUMO

As principais fontes de poluição por metais tóxicos são aquelas provenientes dos efluentes industriais, da mineração e das lavouras. Estudos mostram que utilização de resíduos provenientes da agroindústria na remoção de metais tóxicos vem sendo utilizados com resultados satisfatórios. Neste trabalho a influência de diversos tratamentos no pó da casca do coco verde foram estudados (água fria, água quente, solução de NaOH e solução de albumina) na remoção dos metais tóxicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Também foram analisados os parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica, cor e DQO nas “águas de lavagens” oriundas dos tratamentos efetuados no pó da casca do coco verde. Verificou-se que os tratamentos com NaOH e albumina obtiveram melhores resultados na capacidades de adsorção para todos os metais estudados, respectivamente embora suas “águas de lavagens” terem apresentado características físico-químicas em maior desacordo com a legislação pertinente (PORTARIA DA SEMACE N.º154/2002) em relação ao descarte dos mesmos, classificados como efluentes industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, metais tóxicos, bagaço da casca do coco verde.

INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento desordenado das cidades, várias atividades antrópicas, principalmente as industriais, têm consumido recursos naturais e gerado resíduos que contêm substâncias perigosas e tóxicas que afetam intensamente o meio ambiente (SINGHAL, MEHROTRA, 1991).

De acordo com a Organização dos Estados Americanos (OEA), as indústrias que mais contaminam o meio ambiente são as dos setores de mineração e metalurgia, que lançam diariamente grandes volumes de gases, resíduos aquosos ou sólidos, contendo elementos de toxicidade variada. (SINGHAL, MEHROTRA, 1991). Dentre esses resíduos gerados, destacam-se os metais tóxicos ou metais pesados. Tais espécies químicas são não degradáveis, podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade e são altamente móveis, tornando-se muito difícil acompanhar o destino destas espécies metálicas depois de introduzidas no ecossistema (BAIRD, 2002; TARLEY; ARRUDA, 2003a; AGUIAR PALERMO; NOVAES, 2002; PINO, 2005; SUD *et al.*, 2008; VOLESKY, 2001)

A remoção destes poluentes provenientes de diversas fontes é realizada através de métodos convencionais de tratamentos físico-químicos, tais como: coagulação, floculação, precipitação, filtração, adsorção com carvão ozonização e troca iônica. No entanto, tais métodos são bastante onerosos e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação (BANDYOPADHYAY, BISWAS, 1998). Além disso, estes tratamentos geram resíduos sólidos (lodo) que são armazenados e estocados, constituindo outro problema ambiental gravíssimo. (BAILEY *et al.*, 1998; GURGEL, 2007).

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). O aumento do consumo de água do coco verde e a sua vocação natural para industrialização vêm causando problemas de disposição final do resíduo gerado, ou seja, as cascas dos frutos do coco são enviadas para lixões e aterros sanitários (ROSA *et al.*, 2001). Assim, a utilização do pó da casca de coco verde como biossorvente de metais tóxicos, para o tratamento de efluentes, é uma forma de aproveitamento viável e útil tanto na reutilização de resíduos sólidos quanto no tratamento de efluentes (SOUSA, 2007). É importante salientar, no entanto, que algumas vezes esses materiais necessitam de pré-tratamentos, com a finalidade de remover compostos fenólicos, por conferirem cor à água (BAILEY *et al.*, 1998).

Diante do cenário exposto, o presente trabalho teve como objetivo, avaliar a influencia de diversos tratamentos físico-químicos realizados no pó da casca do coco verde na remoção de metais tóxicos, fazendo-se do uso de uma amostra sintética multielementar contendo os íons Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} .

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e soluções

Neste trabalho foram utilizadas soluções estoque de 100 mg.L^{-1} de íons metálicos que foram preparadas a partir de seus respectivos sais: $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ e $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de grau analítico MERCK (São Paulo, Brasil).

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. O pó obtido foi lavado e posto para secar à temperatura ambiente (ROSA *et al.*, 2004; CARRIJO *et al.*, 2002).

A faixa granulométrica de 60-99, devido sua facilidade de obtenção e operação para o desenvolvimento do trabalho (SOUSA, 2007).

Tratamentos físico-químicos

Os tratamentos no pó da casca do coco verde foram executados com as seguintes soluções:

- Água deionizada fria (temperatura ambiente) (T1),
- Água deionizada na temperatura de 60°C (T2),
- Albumina na concentração de 40g.L^{-1} (T3),
- NaOH na concentração de $0,1\text{ Mol.L}^{-1}$ (T4).

As amostras de pó foram postas em contato com as soluções de tratamento por 3 horas em béqueres de 500 ml, obedecendo à seguinte proporção: 20 g do pó para 200 ml de solução.

Após o período de 3 horas o pó foi filtrado e lavado com água destilada até que sua água de lavagem permanecesse com uma coloração o mais clara possível. As águas de lavagens foram guardadas, identificadas verificadas o volume das mesmas e feitas as seguintes análises físico-químicas: pH, condutividade elétrica, cor e DQO. Após a lavagem o pó tratado foi seco em estufa a temperatura de 60°C .

Efeito do tratamento físico-químico na capacidade de adsorção

A fim de estimar a capacidade de adsorção do material adsorvente tratado, foram realizados experimentos em batelada em triplicata, onde 0,4 g do material tratado e 10 mL de solução sintética multielementar (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) na concentração de 100 mg.L^{-1} em pH 5,0 foram mantidos sob agitação (175 RPM) à temperatura ambiente durante 3 horas (SOUSA, 2007). Então, foram filtradas em papel de filtro quantitativo

(marca: QUANTY – faixa preta, diâmetro de 11 cm). A determinação da concentração residual dos íons metálicos foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA – VARIAN Modelo: AA24OFS com sistemas de lâmpadas de cátodo oco). 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.

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

Onde, Q é a capacidade de adsorção (mg/g);

C_o e C_e são as concentrações (mg.L⁻¹) do soluto na solução inicial e em equilíbrio;

V é o volume da solução (L);

W a massa do adsorvente (g).

RESULTADOS

Na Tabela 1, encontram-se as capacidades de adsorção do bagaço de coco submetido a diversos tratamentos físico-químicos e na Figura 1 podem ser observados os percentuais de remoção dos metais submetidos aos quatro tratamentos. No geral as amostras tratadas com albumina (T3) e NaOH (T4) obtiveram melhores resultados na remoção dos íons metálicos, ao passo que a amostra tratada com água quente apresentou os menores valores de capacidade de adsorção para todos os metais. Pode-se observar também que a capacidade de adsorção (Q) para o Cu^{2+} e Pb^{2+} praticamente não sofrem influência pelos diversos tratamentos, ao passo que zinco e níquel têm suas capacidades aumentadas quando submetidas aos tratamentos T3 e T4. O tratamento T4 foi o que apresentou melhor eficiência de remoção, segundo a figura 1, para todos os metais estudados e menor efeito competição entre os metais e os sítios de adsorção. Sousa (2007) estudando a capacidade de adsorção do material bruto e tratado com NaOH 0,1 Mol.L⁻¹ para os mesmos metais, observou também uma melhoria na capacidade de adsorção desse material.

O processo de adsorção depende das características do adsorvente (área superficial, grupos funcionais presentes na superfície) (SOUSA, 2007). O bagaço de coco contém altos teores de lignina e celulose as quais possuem grupos hidroxila, metóxi e carboxílicos. Quando o material celulósico é submetido ao tratamento T4, os compostos fenólicos solúveis presentes na fibra celulósica são removidos e os sítios ativos ficam mais disponíveis, melhorando a adsorção (GURGEL, 2007; SALVADOR *et al.*, 2009).

Tabela 1 – Capacidade de adsorção média (Q_M) do bagaço de coco submetido a diversos tratamentos físico-químicos.

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO MÉDIA – Q_M (mg.g ⁻¹)					
Tratamentos	Metais				
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
T1	2,45	2,20	2,30	2,47	2,16
T2	2,31	2,03	1,94	2,48	1,95
T3	2,45	2,41	2,39	2,45	2,39
T4	2,47	2,48	2,45	2,49	2,47

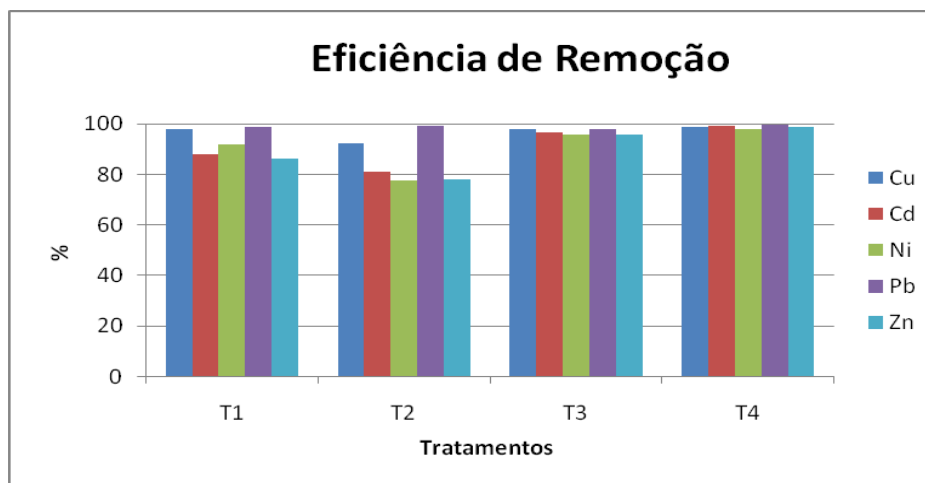


Figura 1 – Eficiência de remoção dos metais submetidos aos tratamentos T1, T2, T3 e T4. Condições: C_0 : 100 mg.L⁻¹, massa do adsorvente: 0,4 g, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

Na tabela 2, encontram-se os resultados obtidos dos parâmetros analisados nas águas de lavagem de cada tratamento físico-químico realizado no bagaço de coco:

Tabela 2 – Resultados dos parâmetros físico-químicos efetuados nas “águas de lavagem” dos diversos tratamentos do bagaço.

TRAT.	pH	COND. (Us/cm ⁻¹)	COR (Pt-Co)	DQO (mg.L ⁻¹)	VOLUME (ml)
T1	5,75	503,0	545,0	130,62	1300,0
T2	5,62	604,0	803,0	291,61	1000,0
T3	6,26	2480,0	1340,0	5686,57	1350,0
T4	6,85	943,0	2580,0	383,33	1830,0

Na Tabela 2, encontram-se os resultados obtidos dos parâmetros analisados nas águas de lavagem de cada tratamento físico-químico realizado no bagaço de coco. Podemos ver pela Tabela 2 que o pH permanece na faixa da neutralidade. Para os tratamentos T1 a T3, esse resultado já era esperado já que a água e a solução de albumina não apresentam substâncias ácidas ou básicas em sua composição. Já no tratamento T4, o resultado obtido indica que houve reação entre a hidroxila presente em solução e o material lignocelulósico, acarretando num decréscimo do pH na água de lavagem final, além da diluição feita quando se lava o material com água após tratamento com hidróxido de sódio.

Quanto à cor, o tratamento T4 obteve o maior valor, comparado aos outros tratamentos. Mais um indicativo de que ocorreu reação entre o hidróxido de sódio e os compostos presentes no material lignocelulósico. A ação dos compostos alcalinos nesse tipo de material pode ocorrer através da desestruturação dos complexos lignocelulósicos, solubilizando a hemicelulose e expandindo a fração fibrosa, além de extrair os materiais orgânicos como os taninos (FILHO *et al.*, 2003; ASADI *et al.*, 2007). Como consequência, o volume gasto para lavagem do material submetido ao tratamento T4 foi maior que os demais, já que a cor liberada foi maior.

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

A SEMACE (PORTARIA N.º154/2002) estabelece um pH entre 5,0 e 9,0 e DQO abaixo de 200mg.L⁻¹ para descarte de efluentes industriais. Seria então necessário ainda um tratamento para redução de DQO da “água de lavagem” proveniente do tratamento T4 para que o mesmo pudesse ser descartado em um corpo hídrico. Considerando-se apenas o pH ambos estariam enquadrados para descarte. Ao compararmos os tratamento T1 e T4, considerando-se os parâmetros físico-químicos e as capacidades de adsorção (Tabelas 1 e 2 e Figura 1), foi possível notar que lavar o bagaço de coco apenas com água pode ser vantajoso, pois utiliza-se menor volume

de água na lavagem do material, menos cor é liberada assim como a DQO é menor. Além disso, não há diferença significativa na capacidade de adsorção dos dois tratamentos, indicando que o tratamento T1 é o mais adequado para o adsorvente, nesse estudo.

CONCLUSÕES

Os tratamentos físico-químicos T4 e T3 (NaOH e albumina, respectivamente) obtiveram melhores resultados na capacidades de adsorção para todos os metais estudados, embora suas “águas de lavagens” terem apresentado características físico-químicas em maior desacordo com a legislação pertinente (PORTARIA DA SEMACE N.º 154/2002) em relação ao descarte dos mesmos, classificados como efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. ASADI, F.; SHARIATMADARI, H.; MIRGHAFARI, N. Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 451 – 458, 2007.
3. BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, p. 2469-2479, 1998.
4. BAIRD, C. *Química Ambiental*. Editora Bookman, Porto Alegre, 2002.
5. 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.
6. BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. F. Determinação do Teor de Taninos na Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). *Proc. Interamer. Soc. Trop. Hort.* v. 47, p. 25-27, 2003.
7. 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.
8. FILHO, J. M. P.; VIEIRA, E. L.; SILVA A. M. A.; CEZAR, M. F.; AMORIM, F. U. Efeito do Tratamento com Hidróxido de Sódio sobre a Fração Fibrosa, Digestibilidade e Tanino do Feno de Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*. Wild). *Revista Brasileira Zootecnia*, v.32, n.1, p.70-76, 2003.
9. GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. *Materials and Design*, v. 30, p. 3931–3934, 2009.
10. GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil*, 2007.
11. 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.
12. 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.
13. 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 Cu²⁺ ion. *Journal Hazardous Materials*, B85, p. 301-315, 2001.
14. 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.
15. 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.
16. 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. Pós – graduação em Química, 2006. *Dissertação de Mestrado*, 73p.
17. ROSA, M. F.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A. A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R. V. Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 4 p (Comunicado Técnico, 61), 2001.

18. ROSA, M. F.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MATTOS, A. L. A.; BEZERRA, F. C.; CRISOSTÓMO, L. A.; ARAÚJO, A. M.; ABREU, F. A. P.; VERAS, L. G. C.; SILVA, J. T. Resúmenes de la 50ª Reunión de la Sociedad Interamericana de Horticultura Tropical, La Mercedes de Guácimo, Costa Rica, 2004.
19. SALVADOR, G.; LAUS R.; FÁVERE, V. T. Adsorção de cobre(II) pela casca de coco verde condicionada com solução de NaOH. XVII Encontro de Química da Região Sul (17SBQSul). Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.
20. 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.
21. SINGHAL, R.K.; MEHROTRA, A.K. Process for the treatment of effluents on the mining. In: 2ND International Conference on Environmental Issues and Management of Waste in Energy And Mineral Production, may 30 - june 2,1992, Calgary Canada. Proceerf/ngs...Canada,1991. p 1-12. solutions using sea nodule residue. Colloids and surfaces A, v. 237, p. 133-140, 2004.
22. SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casaca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. Química Nova, v. 30, p. 1153 – 1157, 2007.
23. SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. Bioresource technology, v. 99, p. 6017 – 6027, 2008.
24. SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ (SEMACE – PORTARIA 154/2002). http://www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95 .Acessado em 26 de março de 2010.
25. TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidade e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluente de laboratório. Analytica, v. 2, p. 25 – 31, 2003a.
26. VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy, v. 59, p. 203-216, 2001.