

BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO CASCA DE COCO COMO BIOSORVENTE¹

Gabriela Huamán Pino²,
Luciana Maria Souza de Mesquita³,
Gustavo Adolfo Saavedra Pinto⁴,
Mauricio Leonardo Torem⁵.

Resumo

Na procura por novas alternativas para a remoção de metais pesados, os produtos biológicos apresentam-se com grande potencial de aplicação. A biossorção tem adquirido importância nos últimos anos devido ao seu baixo custo e bom desempenho. Neste trabalho é avaliada a capacidade de adsorção da casca de coco como biossorvente na remoção de metais pesados. A capacidade de adsorção foi estudada por meio de experimentos em batelada, onde foram avaliados os parâmetros concentração inicial de metal e pH do meio, utilizando soluções sintéticas de diferentes espécies metálicas (As^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+}). Os resultados obtidos foram avaliados utilizando isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A capacidade de adsorção de metais pesados pela casca de coco foi bastante representativa para as seguintes espécies metálicas: Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} . Foram observadas remoções da ordem de 82% a 98%, para uma concentração inicial de 20 ppm da espécie metálica.

Palavras-chave: Biossorção; Metais pesados; Efluentes líquidos.

¹ Trabalho apresentado no **60º CONGRESSO ANUAL DA ABM**. Belo Horizonte – Brasil, 25 a 28 de Julho.

² Eng. Química, Aluna de Mestrado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

³ Eng. Química, DSc., Professor Visitante do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

⁴ Químico, DSc., Pesquisador do Laboratório de Bioprocessos da EMBRAPA Agroindústria Tropical. Fortaleza, CE.

⁵ Eng. Metalúrgico, DSc., Professor Associado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

INTRODUÇÃO

O acelerado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas, com o notável aumento no consumo de toda sorte de recursos naturais, tem provocado graves problemas ambientais. O novo desafio é tornar compatível o desenvolvimento industrial com a preservação da natureza. Para isso são necessários: desenvolvimento de novos processos de exploração dos recursos naturais, modificação nos processos industriais existentes ou criação de processos inteiramente novos, bem como de novas técnicas de tratamento e aproveitamento de resíduos e efluentes.

Os metais pesados, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, uma vez que são elementos tóxicos e poluentes não-biodegradáveis liberados no meio ambiente como resultado, principalmente, de atividades industriais, de mineração e também atividades agrícolas (VÉGLIO et. al., 2003, CAZINHARES et. al. 2000).

No caso dos efluentes líquidos, os tratamentos convencionais utilizados na remoção de metais pesados são a precipitação, a coagulação, a redução, a troca iônica e a adsorção. No entanto, a aplicação de tais processos é, em alguns casos, inadequada devido a aspectos técnicos e econômicos. O processo de precipitação, por exemplo, não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas ($< 1\text{mg/L}$), além de sempre gerar um rejeito de difícil tratamento. Já o processo que emprega a troca iônica é bastante efetivo, no entanto, requer o uso de resinas que apresentam custo elevado.

A remoção de metais (sob forma catiônica ou aniônica) baseado em técnicas de sorção, especificamente empregando biomassa (biossorção), vem se apresentando como uma alternativa promissora para a resolução do problema, em decorrência da afinidade natural que compostos biológicos (biomassas) têm por elementos metálicos (ATKINSON et al, 1998; VOLESKY, 1990). A biossorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de características como o preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de detoxificar grande volume de efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica.

Os materiais de origem biológica (biomassas) passíveis de serem empregados como biossorventes devem ter as seguintes características: possuir capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos; apresentar seletividade frente a diferentes espécies metálicas; ser passível de regeneração e ter baixo custo. Dentre os diversos materiais estudados estão os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou industriais (cascas, bagaço, sementes), onde a remoção do metal pela biomassa ou biossorvente pode ocorrer via complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e/ou precipitação inorgânica (VOLESKY, 2003). A efetividade de um biossorvente vai depender do pH da solução, da espécie metálica e da faixa de concentração em que se encontra dissolvido, do sistema operacional empregado e da composição do efluente, dentre outros fatores.

O presente trabalho trata de um estudo preliminar sobre a utilização da casca do coco verde (*Cocos nucifera*), um resíduo industrial ou lixo urbano da orla marítima, como material bioissorvente de metais pesados. A utilização do coco verde (*Cocos nucifera*) como material sorvente apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de lignina, cerca de 35-45%, e celulose, cerca de 23-43 % (CARRIJO et al. 2002). A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados (GABALLAH et al, 1994; GABALLAH et al., 1997; HUNT, 1986).

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Amostras

O pó de casca de coco (*Cocos nucifera*) foi fornecido pelo Laboratório de Bioprocessos da EMBRAPA Agroindústria Tropical (Fortaleza, Ceará), após as seguintes etapas de processamento: dilaceração, moagem, classificação, lavagem e secagem. Todos os experimentos foram feitos com um tamanho de partícula entre 200 μ m a 290 μ m e as soluções de As⁵⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺, foram preparadas com água destilada e deionizada utilizando como reagentes Na₂HAsO₄.7H₂O, Cr(NO₃)₃.9H₂O, CrO₃, e CdSO₄ 8/3 H₂O, respectivamente, fornecidos pela Merck.

Experimentos de Bioissorção

Nos experimentos de bioissorção cerca de 0,5 gramas de pó de casca de coco (200 μ m a 290 μ m) foram adicionados a 100 ml das diferentes soluções contendo as espécies metálicas, em frascos *Erlenmeyers*, os quais foram agitados em *shaker* por duas horas a 175 rpm e temperatura de 27 °C.

Uma primeira série de experimentos de bioissorção foi realizada com as espécies metálicas As⁵⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺, com concentração inicial de 20 mg L⁻¹, onde foi avaliada a influência do pH inicial. Neste ensaio foi determinado o pH ótimo para a bioissorção dos diferentes íons metálicos. Numa segunda série de experimentos a concentração inicial do metal foi avaliada, onde se estudou concentrações variando de 20 a 1000 mg L⁻¹. Com os dados obtidos foram construídas as isotermas de adsorção.

Em cada série de experimentos as amostras foram filtradas, para retirar toda a casca de coco, e proceder as análises químicas de determinação da concentração final das espécies metálicas. Soluções de NaOH e HCl em concentrações de 1 N, 0,1 N e 0,01 N foram utilizadas para ajustar o pH inicial das soluções.

As análises químicas para quantificação das espécies metálicas foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin-Elmer. As medições de pH foram obtidas utilizando um medidor de pH marca Analion modelo HI 0850.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da Capacidade de Biossorção em Função do pH

Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, visto que a especiação do metal na solução é dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor (VOLESKY, 2003). A Figura 1 apresenta o efeito do pH inicial na remoção das diferentes espécies metálicas utilizando *Cocos nucifera* como biossorvente. Diferentes faixas de pH foram empregadas em função da predominância das diferentes espécies metálicas avaliadas.

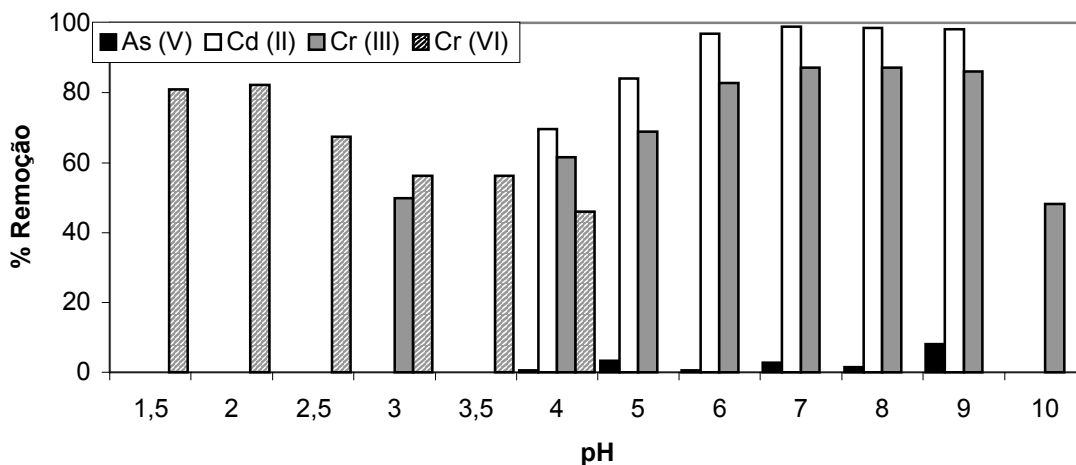


Figura 1. Percentagem de remoção dos diferentes íons em função do pH. $C_o = 20 \text{ mg/l}$ $\omega = 175 \text{ rpm}$, $C_{\text{biomassa}} = 5 \text{ g/l}$, $PS = 200\text{-}297 \mu\text{m}$, Tempo de contato = 2 horas.

Podemos observar que para o Cr^{3+} , na faixa de pH entre 4 e 6 há um aumento na remoção, que passa de 61% para 82%. Para faixa de pH entre 7 e 9, a adsorção apresenta um ligeiro incremento, com remoções da ordem de 88%. A partir de pH igual a 9 há uma queda na remoção atribuída a precipitação de Cr^{3+} sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (GABALLAH, 1997). Esses resultados indicam que a faixa ideal para a remoção do Cr^{3+} por biomassa de *Cocos nucifera* encontra-se entre 6 e 9. No caso do cádmio, em valores de pH entre 4 e 5, a remoção é de 80%. Para faixa de pH entre 6 e 9 a remoção atinge valores superiores à 95%, sendo observada uma queda da remoção para valores de pH superiores a 9, onde a espécie predominante do cádmio é $\text{Cd}(\text{OH})_2$, tendo lugar a precipitação do cádmio (GABALLAH et al., 1997).

Para o Cr^{6+} a melhor percentagem de remoção foi observada em valor de pH igual 2 ocorrendo uma remoção superior a 80%. Neste valor de pH as espécies predominantes na solução são: CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (GABALLAH et al., 1997). A partir do valor de pH igual a 2,5 a remoção diminui, atingindo valores de cerca de 68%.

No caso do As^{5+} , os resultados apresentados na Figura 1 mostram que o pó da casca de coco não apresenta afinidade pela espécie metálica, refletindo uma baixíssima remoção, com valores máximos de 8%.

Os resultados apresentados mostram claramente a importância do pH no processo de remoção de metais por biomassa. A influência do pH na biossorção de íons metálicos se dá pela competição entre os íons do metal e os íons H^+ presentes em solução pelos sítios ativos da superfície da biomassa. A dependência da captura de íons pela biomassa em função do pH pode justificar-se pela associação e dissociação de alguns grupos funcionais presentes, como as carboxilas em *Cocus nucífera*. É conhecido que em baixos valores de pH, a maioria dos grupos carboxila não se encontram dissociados, não podendo unir-se aos íons dos metais em solução, embora possam participar de reações de complexação. Quando o valor do pH aumenta uma maior quantidade de grupos funcionais (carboxilas) encontra-se com cargas negativas e podem atrair os íons de carga positiva (CHUBAR et al., 2004; SELATNIA et al., 2004).

Isotermas de Adsorção

Nos experimentos de biossorção visando a construção das isotermas optou-se por utilizar os valores de pH mais adequados obtidos nos experimentos anteriormente discutido, a saber: Cr^{3+} - pH 7; Cr^{6+} - pH 2 e Cd^{2+} - pH 7. Foram determinados os parâmetros da biossorção utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1907)

A isoterma de Langmuir é utilizada para uma sorção em monocamada na superfície da partícula, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a biossorção, e é representada pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{\max} b C_f}{1 + b C_f} \quad (1)$$

Onde:

q - quantidade de adsorvato (íon) retido no sólido (mg/g);

q_{\max} - parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g);

K_{ads} - constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (mg/l ou mmol/l);

C - concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/l).

Linearizando a Equação 1, obtemos

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (2)$$

A isoterma de Freundlich está baseada na sorção em superfícies heterogêneas, e é dada pela equação:

$$q = K_f C^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

q - quantidade de adsorvato (íon) retido no sólido (mg/g)

C - concentração de equilíbrio do adsorvato.

K_f e n - são constantes.

Linearizando a Equação 3, obtemos

$$\log q = \log kf + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

Os dados obtidos para cada espécie metálica em função de sua concentração inicial são apresentados nas Figuras 2 e 3, onde são mostrados as linearizações das isotermas de Langmuir e Freundlich para cada espécie, de acordo com as Equações 2 e 4, respectivamente. As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir das isotermas e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 1.

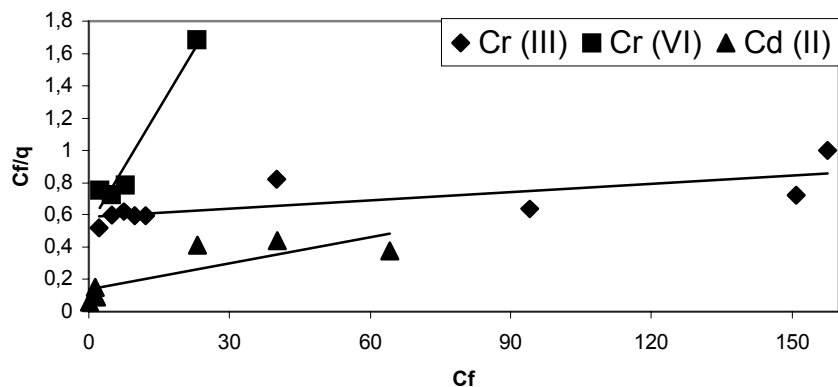


Figura 2. Linearização das isotermas de Langmuir para o Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , à partir da Equação 2. Condições experimentais: Temperatura 27°C $\omega=175$ rpm; $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L; PS=200-297 μm ; Cr^{3+} pH=7, Cr^{6+} pH =2 e Cd^{2+} pH=7.

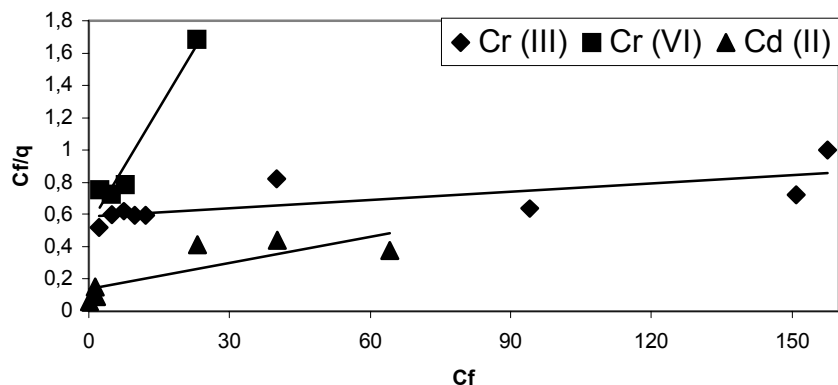


Figura 3. Linearização das isothermas de Freundlich para o Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} , à partir da Equação 4. Condições experimentais: Temperatura $27\text{ }^\circ\text{C}$ $\omega=175\text{ rpm}$; $C_{\text{biomassa}}=5\text{ g/L}$; $\text{PS}=200\text{-}297\mu\text{m}$; Cr^{3+} $\text{pH}=7$, Cr^{6+} $\text{pH}=2$ e Cd^{2+} $\text{pH}=7$.

Tabela 1. Constantes de adsorção do Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+} na casca de coco.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b	R^2	Kf	n	R^2
Cd^{2+}	295,81	0,019	0,986	9,780	1,748	0,962
Cr^{3+}	580,45	0,003	0,679	2,048	1,113	0,992
Cr^{6+}	20,55	0,091	0,955	4,182	1,567	0,909

Os valores apresentados na Tabela 1 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para as espécies Cd^{2+} e Cr^{6+} , como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados. Os valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos pelo modelo para estas espécies metálicas refletem a capacidade de carga destes metais pela biomassa, refletindo uma elevada capacidade para o Cd^{2+} , que apresentou um valor de 295 mg/g.

Para o modelo de Freundlich, observa-se um bom ajuste dos dados experimentais para todas as espécies avaliadas, como mostra os valores de R^2 , em particular para Cr^{3+} . Os valores elevados das constantes k_f e n (constantes de Freundlich) mostram uma fácil adsorção dos metais pela casca de coco. O valor de n que é relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos na biomassa, é representado pelos valores: 1,748 para o Cd^{2+} ; 1,113 para o Cr^{3+} e 1,567 para o Cr^{6+} , portanto, valores maiores à unidade, indicando que os íons das espécies presentes são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas (ZOUBOULIS, 2004).

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir é o que representa melhor os dados experimentais para o Cd^{2+} e para o Cr^{6+} , enquanto que o modelo de Freundlich melhor representa a adsorção de Cr^{3+} pelo pó da casca de coco verde. Isto sugere a ocorrência da biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem co-existir sob as condições experimentais testadas (ZOUBOULIS et al., 2004; OZDEMIR et al., 2004)

CONCLUSÕES

Os experimentos realizados mostraram uma elevada capacidade de remoção de Cr^{3+} (87%), Cr^{6+} (82,%) e Cd^{2+} (98,8) pelo pó da casca de coco verde, não sendo o mesmo observado para As^{5+} (8%). A importância do pH na remoção dos metais ficou constatada, sendo observados os seguintes valores ótimos de pH: Cr^{3+} - pH 7; Cr^{6+} - pH 2 e Cd^{2+} - pH 7.

A aplicação dos dados obtidos aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich mostrou que as isotermas de adsorção obtidas para os íons de Cr^{6+} e Cd^{2+} foram satisfatórias para ambos modelos, e para Cr^{3+} apenas para o modelo de Freundlich, nas condições experimentais testadas. Isto sugere a ocorrência da biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem co-existir sob as condições experimentais testadas.

Os resultados preliminares apresentados neste trabalho mostram a possibilidade de utilização da casca de coco como material biossorvente, sendo uma boa opção para o tratamento de efluentes líquidos, já que esta biomassa é um resíduo produzido em grandes quantidades, cerca de 400 mil toneladas anuais, que requer o desenvolvimento de novas formas de aproveitamento.

NOMENCLATURA

C_0 : Concentração inicial dos íons

ω : Velocidade de agitação.

C_{biomassa} : Concentração de biomassa

PS: Tamanho de partícula

q: quantidade de adsorvato (íon) retido no sólido (mg/g)

q_{max} : Parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g).

K_{ads} : Constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (mg/l ou mmol/l)

C: concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/l).

K_f e n : São constantes de Freundlich.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Atkinson, B.W.; Bux, B. ; Kasan, H. C. Considerations for Application of Biosorption Technology to Remediate Metal-contaminated Industrial Effluents. **Water SA**, vol. 24, nº 2, april 1998.
2. Cañizares, V. R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. **Revista Latinoamericana de microbiología**, v 42, p. 131-143, 2000.
3. Carrijo, O.A.; Liz, R.S. Makishima, N.; Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola, **Horticultura Brasileira**, Brasilia, v 20, p 533-535 dezembro 2002
4. Chubar, N., Carvalho, J.R., Neiva, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces**, v. 230, p. 57-65, 2004.
5. Freundlich, H.; Ueber die Adsorption in Loesungen. Z.; **phisik. Chem.** v. 57, p. 385-470, 1907.
6. Gaballah, I.; Goy, D.; Allain, E.; Kilbertus, G.; Thauront, J.; Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, p. 13-23, 1997.
7. Gaballah, I.; Kilbertus, G.; Elimination of As, Hg and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, In: Misra, M. (ed.), **Separation process: Heavy metals , Ions and minerals**, The minerals, Metals & Materials society, 1994.
8. Gaballah, I.; Kilbertus, G.; Recovery of heavy metal ions through decontamination of sytethic solutions and industrial effluents using modified barks, **Journal of Geochemical Exploration**, v 62, p 241-286, 1998
9. Hunt, S. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications, In: **Immobilization of Ions by Bio-sorption**, Ed. H. Eccles and S. Hunt, Ellis Horwood Limited publishers, 1986.
10. Langmuir, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem.. Soc.**; v. 40, p. 1361-1403, 1918;
11. Loukidou, M.X., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D., Matis, K.A. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, **Colloids and Surfaces**, v. 242, p. 93-104, 2004.
12. Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F., Cosar, T. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and coper (II) by *Pantoea sp.* **TEM18, Chemical Engineering Journal**, v. 102, p. 249-253, 2004.
13. Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Kertous, L., Mansouri Y. Biosoprion of Cd⁺² from aqueous solution by a NaOh-treated bacterial dead *Streptomyces Rimosus* biomass. **Hidrometallurgy**, v. 75, p. 11-24, 2004.
14. Veglio, F., Esposito, A., Reverberi, A.P. Standarisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study, **Process Biochemistry**, v. 38, p. 953-961, 2003.
15. Volesky, B. **Biosorption of Heavy Metals**, Volesky, B. (Ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 pgs, 1990.
16. Volesky, B. **Sorption and Biosorption** , BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 pgs, 2004.

BIOSORPTION OF HEAVY METAL USING COCONUT FIBERS AS A BIOSORBENT¹

Gabriela Huamán Pino²,
Luciana Maria Souza de Mesquita³,
Gustavo Adolfo Saavedra Pinto⁴,
Mauricio Leonardo Torem⁵.

Abstract

The biosorption has acquired importance in the last years due its low cost and good performance. In this work is evaluated the adsorption capacity of the coconut fibers in biosorption process for different heavy metal species. The adsorption capacity was studied by batch experiments, using synthetic solutions of different metal species (As^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cd^{2+}). The interactions between some variables of the process like concentration of the metal, and pH of the solution had been studied. The results had been evaluated using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The adsorption capacity of coconut fibers for heavy metals was representative for the following metallic species: Cr^{3+} , Cr^{6+} and Cd^{2+} . Removals of the 90% and 99%, had been observed for an initial metal concentration of 20 ppm of the metallic species.

Key-words: Biosorption; Heavy metals; Wastewater.

¹ Trabalho apresentado no **60º CONGRESSO ANUAL DA ABM**. Belo Horizonte – Brasil, 25 a 28 de Julho.

² Eng. Química, Aluna de Mestrado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

³ Eng. Química, DSc., Professor Visitante do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

⁴ Químico, DSc., Pesquisador do Laboratório de Bioprocessos da EMBRAPA Agroindústria Tropical. Fortaleza, CE.

⁵ Eng. Metalúrgico, DSc., Professor Associado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.