



Otimização do sistema para avaliação da remoção de íons Cd(II) e Pb(II) em águas utilizando cascas de coco seco (*Cocos nucifera* L.) como adsorvente.

Lucas Gomes Corrêa¹ (IC)*, Cleide Sandra Tavares Araújo (PQ)¹.

lucasgomes7.correa@hotmail.

¹ UEG - Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo

Resumo:

O cádmio e o chumbo são metais amplamente utilizados em vários setores industriais. O coco seco (*Cocos nucifera* L.) é difundido naturalmente no globo terrestre. A facilidade de produção, baixo custo e alta disponibilidade são outras vantagens apresentadas por esse tipo de material. As fibras de coco seco “*in natura*” foram lavadas, secas, trituradas, peneiradas e acondicionadas em frascos de polietileno à temperatura ambiente. Para a otimização do sistema foram avaliadas as variáveis: pH, massa do adsorvente e tempo de contato a partir de soluções individuais dos metais de interesse através de diluições sucessivas de soluções padrões de Cd(II) e Pb(II) 1000 mg.L⁻¹ de grau analítico. Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS), foi utilizada para a quantificação dos íons após o tratamento. A caracterização do material foi realizada através de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Os espectros de infravermelho sinalizaram a presença de grupos hidroxilas, carbonilas, amidas e radicais orgânicos. Os resultados das imagens obtidas no MEV mostraram interstícios passíveis de interação íon metálico. Pode-se concluir que o material apresenta potencialidade para adsorver íons metálicos.

Palavras-chave: Remoção. Cádmio. Chumbo. Coco (*Cocos nucifera* L.)

Introdução

Processos industriais que envolvem a utilização da água nas etapas de produção geram grandes quantidades de efluentes com vários tipos de contaminantes (BANDEIRA, 2007). Destacam-se os íons metálicos que são contaminantes preocupantes, pois possuem grande toxicidade aos seres vivos, tendo como exemplos os íons Cd(II), Ni(II) e Pb(II) (MÓDENES et al., 2013).

O Cádmio é um metal tóxico que não participa de nenhuma atividade funcional metabólica, o Chumbo é um elemento amplamente utilizado em vários setores



industriais (FRANCHI et al., 2011). Ambos são elementos não essenciais à vida humana, sem funções fisiológicas conhecidas no organismo, sendo que plantas e os animais podem absorver esse metal tornando-se fontes de contaminação (SOUZA et al., 2010).

Várias técnicas têm sido utilizadas para a remoção de íons metálicos em águas, tais como filtração por membrana, troca iônica, tratamento eletroquímico entre outras (XIAO et al., 2012). Porém são técnicas que envolvem alto custo, dessa forma, usa-se de métodos como a adsorção com materiais naturais que possui uma alta eficiência no processo de remoção de íons metálicos (FERREIRA et al., 2015).

Adsorventes são materiais porosos que possuem a capacidade de remoção, retendo a fase sólido presente no líquido, tendo a característica de reter íons metálico tóxicos compreendidos na solução de forma que o metal acumula-se na exterioridade do adsorvente. A efetividade da adsorção será mais alta se maior for a área superficial do adsorvente (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

Quando trata-se do uso de materiais naturais na técnica de adsorção, os resultados apresentam maior eficiência de retenção, portanto, além do baixo custo que proporcionam estes materiais naturais oferecem opções para seu aproveitamento, o que limita o impacto ao meio ambiente (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013). Dentre os adsorventes naturais, aqueles não produzidos sinteticamente, podendo ser de origem mineral ou não, destacam-se os lignocelulósicos, materiais compostos principalmente por lignina e celulose, como resíduos de soja, arroz, coco entre outros que são subprodutos agroindustriais cuja abundância e características renováveis, propiciam grande interesse no uso destes materiais (REYES; PERALTA- ZAMORA; DURÁN, 1998).

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é difundido naturalmente no globo terrestre, ocorrendo em praticamente todos os continentes, a facilidade de obtenção, baixo custo e alta disponibilidade são vantagens adicionais apresentadas por este material. Em virtude desta dispersão e adaptabilidade, seu cultivo e sua utilização se dão de forma expressiva, com uma gama de produtos e subprodutos, tanto na forma “*in natura*” quanto industrializada (MARTINS, JESUS JÚNIOR, 2011). O uso

das fibras do coco como material adsorvente para íons metálicos em águas tem sido bastante investigado devido os seus diversos benefícios além dos citados anteriormente, como a possibilidade de remediar ambientes aquosos contaminados com diversos íons metálicos tóxicos através de métodos simples e de baixo custo (COSTA; MENDONÇA; JUNIOR, 2017).

Material e Métodos

As fibras do mesocarpo seco de *Cocos nucifera* L. “*in natura*” e sem nenhum tratamento químico foram obtidas no comércio local da cidade de Anápolis-GO. As fibras foram separadas, lavadas com água deionizada, secas em estufa com circulação de ar por um período de 48 horas à 40°C, trituradas em moinho de facas, peneiradas com tamanho de partículas de 100 a 115 mesh e acondicionadas em frascos de polietileno à temperatura ambiente.

Para a otimização das variáveis pH, massa do adsorvente e tempo de contato foram preparadas soluções individuais dos metais de interesse através de diluições sucessivas a partir de soluções padrão de Cd(II) e Pb(II), ambas de grau analítico com concentração 1000 mg.L⁻¹, afim de avaliar a capacidade de remoção do contaminante.

As vidrarias foram calibradas, limpas e colocadas em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10 % por um período de 24 horas, enxaguadas com água destilada e secas à temperatura ambiente. O ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando potenciômetro microprocessado, com soluções de Hidróxido de sódio NaOH e ácido nítrico HNO₃ ambas de concentração 0,3 mol L⁻¹.

Utilizou-se o método univariado para a otimização das variáveis, onde cada uma é avaliada por vez. As variáveis que foram avaliadas são: pH do meio (3, 5, 7, 8 e 9), massa do adsorvente (25, 50, 100 e 200 mg) e tempo de contato (5, 10, 20 e 40 minutos). As soluções de Cd(II) e Pb(II) foram agitadas com a respectiva massa de adsorvente e tempo determinados, à temperatura ambiente, em frascos de polietileno e agitador magnético. Em seguida filtrou-se as soluções em sistema de filtração simples. Com o sobrenadante realizou-se uma análise por Espectroscopia



de Absorção Atômica por Chama (FAAS), para a quantificação de íons Cd (II) e Pb(II).

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no material adsorvente, a fibra do coco devidamente seca e triturada, foi misturada com uma porção de brometo de potássio (KBr) em uma proporção de 1:100 (m/m), para o preparo de uma pastilha para a realização da análise em aparelho espectrofotômetro modelo FTIR-1605. A faixa espectral utilizada variou de 4000 a 400 cm^{-1} .

A estrutura superficial das fibras do coco, foram avaliadas a partir de um microscópio eletrônico de varredura modelo TM-3030. As amostras foram colocadas em fitas de carbono, para posterior análise no equipamento.

Para determinar o pH_{pcz} primeiramente foi preparado uma solução de NaCl 0,01M. Em seguida 50 mL dessa solução foram adicionados em tubos de polietileno. Onze valores de pH foram utilizados e o experimento foi realizado em duplicata, dessa forma 22 tubos foram necessários. Em seguida, foram ajustados o pH das soluções em potenciômetro 0400 - MT, os valores utilizados foram de 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Posteriormente adicionou-se em cada tubo 0,2 g do coco triturado, logo os frascos foram agitados em um agitador eletrônico por 48 horas, por fim foi medido o pH das soluções pós agitação. O pH_{pcz} foi calculado a partir da média dos valores de pH final subtraído pelo valor de pH inicial para a construção do gráfico.

Resultados e Discussão

Para as mesmas concentrações de 10 mg L^{-1} , soluções de íons Cd(II) e Pb(II) foram preparadas para a realização do estudo da remoção em relação ao pH do meio. Desse modo, obteve-se os seguintes valores de porcentagem de remoção, apresentados na Tabela 1 (a e b):

Tabela 1. Efeito da variação do pH na remoção de íons Pb(II) e Cd(II) em águas

pH do meio	Amostra	Padrão	% de remoção	pH do meio	Amostra	Padrão	% de remoção
3	0,056	0,184	69,57	3	0,971	1,024	5,20
5	0,033	0,134	75,16	5	0,630	1,080	14,07
7	0,015	0,099	84,25	7	0,845	1,055	19,90
8	0,012	0,128	90,16	8	0,774	1,078	28,20
9	0,001	0,126	98,89	9	0,632	1,061	40,40

(a) Remoção de íons Pb(II)

(b) Remoção de íons Cd(II)

Fonte: O autor.

A menor porcentagem de remoção para os valores de pH 3 e 5 possivelmente está associada a presença de prótons H^+ na solução, possibilitando a concorrência pelos sítios de remoção com os íons metálicos presentes. A elevados valores de pH note-se maiores valores de remoção provavelmente pela precipitação do metal ocorrer concomitantemente à interação com o adsorvente. O pH escolhido como ótimo foi o 7, afim de evitar tais situações, além de ser um valor neutro adequando às normas ambientais para descarte de efluentes.

Para verificar a massa ótima do material para posterior utilização na verificação da capacidade máxima de adsorção os valores utilizados foram: 25, 50, 100 e 200 mg. Onde obteve-se os seguintes resultados, Tabela 2 (a e b):

Tabela 2. Efeito da variação da massa na remoção de íons Pb(II) e Cd(II) em águas

Massa (mg)	Absorbância	Padrão	% de remoção	Massa (mg)	Absorbância	Padrão	% de remoção
25	0,596	0,885	32,60	25	0,0276	0,097	71,55
50	0,482	0,885	45,60	50	0,0155	0,097	84,54
100	0,273	0,885	69,15	100	0,0120	0,097	87,63
200	0,191	0,885	78,40	200	0,0050	0,097	94,85

(a) Remoção de íons Cd(II)

(b) Remoção de íons Pb(II)

Fonte: O autor.

Os resultados mostraram que para massas maiores do adsorvente, a porcentagem de remoção de íons Cd(II) e Pb(II) também foram maiores, porém em um valor pouco significativo de diferença especialmente para valores maiores de 50 mg. Considerando os valores de porcentagem de remoção obtidos neste



experimento, a massa escolhida foi 25 mg, pois a mesma garantirá um custo menor no procedimento, além de reduzir o impacto ambiental gerado pelo resíduo, porque é um quantidade menor.

Outra variável estudada foi o tempo de contato que o adsorvente esteve em solução, dessa forma os valores utilizados foram: 5, 10, 20 e 40 min., como mostrado a seguir, Tabela 3 (a e b):

Tabela 3. Efeito da variação do tempo na remoção de íons Pb(II) e Cd(II) em águas.

Tempo (min.)	Absorbância	Padrão	% de remoção	Tempo (min.)	Absorbância	Padrão	% de remoção
5	0,523	0,925	43,4	5	0,0133	0,022	39,55
10	0,519	0,925	43,9	10	0,0086	0,022	60,91
20	0,503	0,925	45,6	20	0,0060	0,022	68,19
40	0,484	0,925	47,6	40	0,0066	0,022	70,00

(a) Remoção de íons Cd(II)

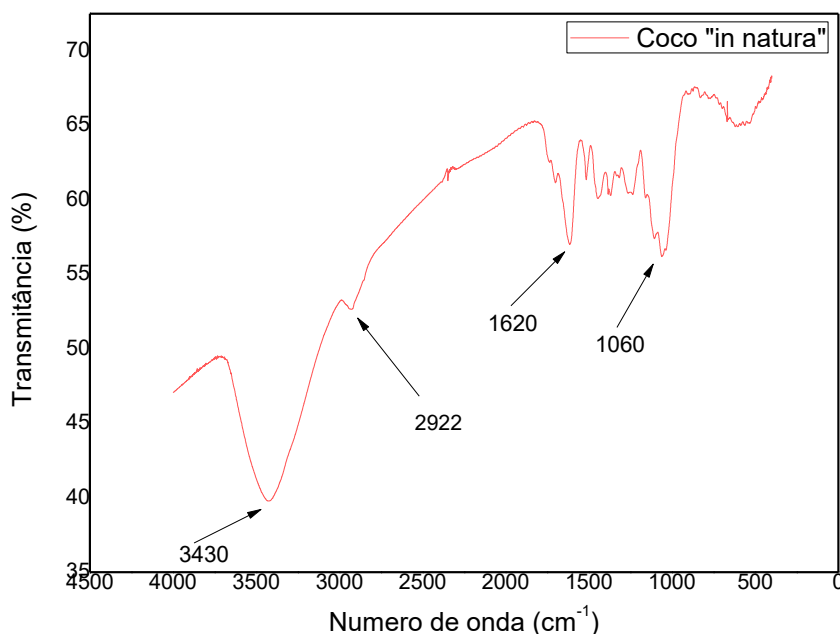
(b) Remoção de íons Pb(II)

Fonte: O autor.

O tempo de agitação escolhido como o melhor foi o de 20 minutos, que mostrou um remoção maior que em 5 e 10 minutos e que garante um menor gasto energético se comparado com o tempo de 40 minutos, o que diminui os custos do processo.

Com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes nas fibras trituradas de coco seco (*Cocos nucifera* L.), realizou-se a análise do seu espectro de infravermelho. Isso permitiu verificar a presença de grupos funcionais com alta densidade eletrônica presentes tais como ligações duplas de carbono, carbonilas, hidroxilas entre outros, com capacidade de interação com o material adsorvente nos processos adsorptivos. As figuras a seguir mostra o espectro obtido com as respectivas bandas antes do processo de contato do material com a solução de íons Cd(II) e Pb(II), Figura 1 coco “*in natura*”, Figura 1:

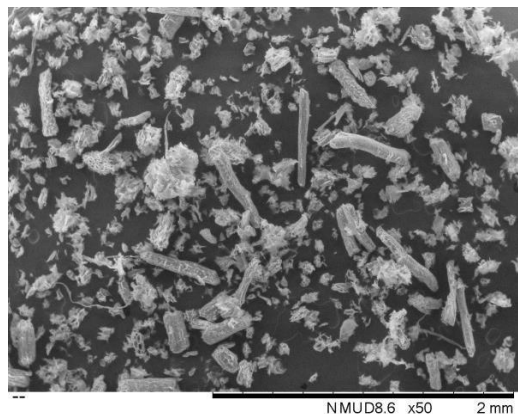
Figura 1. Espectro do infravermelho para o coco seco “*in natura*” triturado



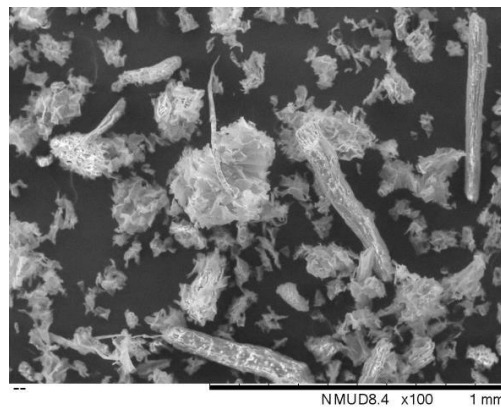
A banda cujo número de onda está localizado em 3430 cm^{-1} , pode ser atribuída a estiramentos O-H, presente na composição da celulose e principalmente da lignina, principais compostos presentes na fibra do coco. Encontra-se nesse região estiramentos N-H devido a presença de proteínas na superfície do material. Na região onde o número de onda é 1620 cm^{-1} , tem-se ligações duplas de carbono, C=C e estiramentos de carbonilas C=O. Na região com o valor de número de onda cujo valor é 1060 cm^{-1} , pode-se atribuir tal resultado a grupos CH_2 assimétricos, nota-se que na região entre os valores de 1620 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} há bandas sobrepostas (STUART, 2004). Tais grupos são encontrados na composição do material vegetal, como a lignina e a celulose, relacionando as bandas com a presença destes compostos em material lignocelulósico (NETO, 2012).

As figuras a seguir apresentam os resultados para a microscopia eletrônica de varredura para diferentes valores de ampliação, Figura 2 (a) 50X, (b) 100X, (c) 300X e (d) 500X.

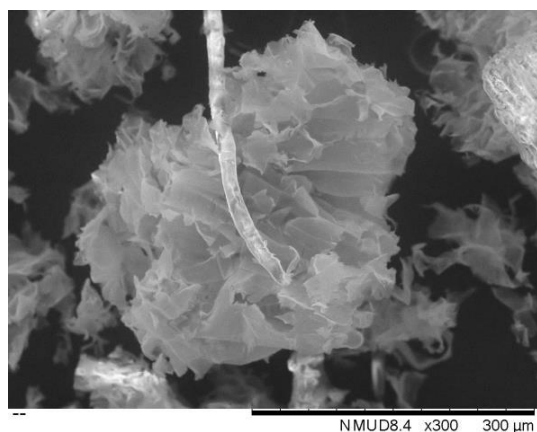
Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da casca de coco “*in natura*” com ampliações de (a) 50X, (b) 100X, (c) 300X e (d) 500X



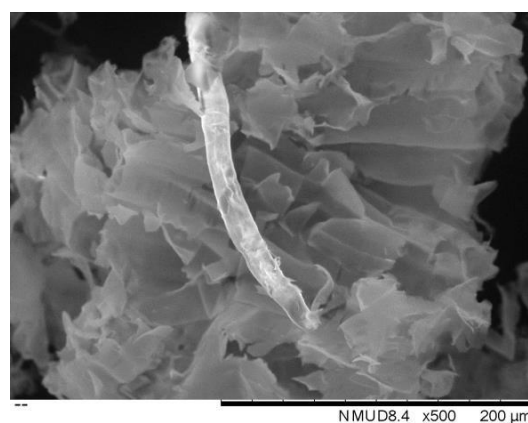
(a)



(b)



(c)

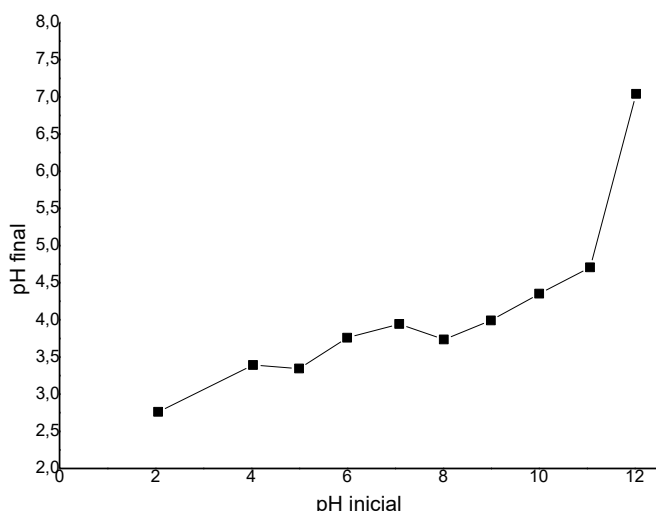


(d)

Tais imagens mostram uma característica heterogênea da superfície do material, devido a presença de interstícios com possibilidades de retenção de espécies tais como íons metálicos. As deformação no exterior possibilitam as fibras do coco uma qualidade favorável a remoção de íons metálicos.

Através da determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) pode-se determinar o valor onde o material apresenta carga elétrica neutra. Portanto qualquer valor acima, o material será carregado negativamente, apresentando capacidade de troca catiônica, enquanto valores abaixo do pH_{PCZ} dará ao material a capacidade de troca aniônica, devido ao material estar carregado positivamente (PERÉZ; CAMPOS; TEIXEIRA, 2017). A seguir a representação do pH_{PCZ} das fibras de coco, Figura 3:

Figura 3 – Ponto de Carga Zero das fibras de coco “*in natura*”



Como o pH_{PCZ} é determinado pela média dos valores que estão em uma mesma faixa de pH final, tem-se que o ponto de carga zero do coco seco é 3,69 já que os valores de pH entre os pontos 2 e 7 estão entorno de 3.

Considerações Finais

A porcentagem de remoção de íons $Cd(II)$ e $Pb(II)$ em águas, utilizando as fibras de coco seco, apesar de apresentar um resultado mediano, figura como uma alternativa quando trata-se do tratamento de águas contaminadas por tais compostos, uma vez que é um material de alta acessibilidade e baixo custo. Há também a possibilidade de concentrar resíduos líquidos no material sólido, que além de ocupar menor espaço possibilitando a facilidade de acondicionamento aumenta a segurança.

Agradecimentos

Ao programa institucional de bolsas de iniciação científica (PIBIC), concedida pelo Conselho Nacional de Pesquisa (CNPQ).

Ao programa de concessão da Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP), instituído pela lei estadual n. 18332/2013.

Referências

BANDEIRA, L.F.M. Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

COSTA, D. A.; MENDONÇA, R. H.; JUNIOR, M. M. W. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. Engenharia Sanitaria e Ambiental, p. 1–11, 2017.

FERREIRA, P. P. L. et al. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Ceramica, v. 61, p. 435–441, 2015.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos : uma revisão. EIXO, v. 2, n. 1, p. 39–52, 2013.

FRANCHI, M., MENEGÁRIO, A. A., GARCIA, A. L. B., CHAGAS, G. C., SILVA, M. V., PIÃO, A. C. S., GOVONE, J. S. Bioconcentration of Cd and Pb by the River Crab *Trichodactylus fluviatilis* (Crustacea: Decapoda). J. Braz. Chem. Soc., v.22, p. 230-238, 2011.

MARTINS, C.R., JESUS JÚNIOR, L.A. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional - Panorama 2010. Embrapa, Aracaju, Se, jun. 2011.

MÓDENES, A. N. et al. Removal of heavy metals Cd (II), Cu (II) and Zn (II) biosorption process by using the macrophyte *Eichhornia crassipes*. Rem: Revista Escola de Minas, v. 66, n. 3, p. 335–362, 2013.

NETO, V. DE O. S. et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. BioResources, v. 7, n. 2, p. 1504–1524, 2012.

PERÉZ, D. V.; CAMPOS, D. V. B.; TEIXEIRA, P. C. Ponto de carga zero (pcz). Manual de Métodos de Análise de Solo, 3ª edição, p. 249-254, 2017.

REYES, J.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Enzymatic hydrolysis of rice hull using cellulases . Effect of chemical and photochemical treatments. Química Nova, v. 21, n.2, p. 140–142, 1998.

SOUZA, M. C. B.; MANCEBO, A. C. A.; SANTOS, H. C. N.; COSTA, A. L. R.; TAITSON. P.; MOREIRA, M. F. R. Fatores ambientais e reprodução: metais. Jornal Brasileiro de Reprodução Assistida, v. 14, p. 38-42, 2010.

STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 244 p.

XIAO, Z.H. et al. Magnetically recoverable Ni carbon nanocomposites: Solid- state synthesis and the application as excellent adsorbents for heavy metal ions. Applied Surface Science, v. 263, p. 795-803, 2012.