

FATORES QUE INFLUENCIAM A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE COBRE (II) NO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE

Factors that influence copper (II) adsorption capacity by green coconut shell powder

João Vitor Fernandes Espasandin*; Lorrane de Souza Chaves; Márcia Angélica Fernandes e Silva Neves; Sérgio de Souza Henrique Junior.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis.

*Autor para correspondência: joaoespasandin@hotmail.com

Recebido em: 03/10/2019, Aceito em: 06/12/2019, Publicado em: 21/12/2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.155-169>

RESUMO

Um grande problema ambiental é a geração de efluentes contaminados com metais tóxicos. Uma alternativa viável ao seu tratamento é a bioadsorção, como o uso da casca de coco verde. Este trabalho avaliou a capacidade de adsorção de íons de cobre (II) em solução aquosa, utilizando a casca do coco como adsorvente. Primeiramente, a casca foi tratada com água e com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Após o tratamento, foi colocada em contato com solução padrão de cobre II, onde se realizou um planejamento fatorial completo 2³. Os melhores resultados foram obtidos pelo tratamento com NaOH.

Palavras-chave: Casca de coco, Bioadsorção, Íons cobre (II).

ABSTRACT

A major environmental problem is the generation of effluents contaminated with toxic metals. A viable alternative to its treatment is biosorption, such as the use of green coconut shell. This work evaluated the adsorption capacity of copper (II) ions in aqueous solution, using coconut shell as adsorbent. First, the shell was treated with water and 0.1 mol.L⁻¹ NaOH solution. After treatment, it was placed in contact with standard copper solution II, where a complete factorial design was performed 2³. The best results were obtained by NaOH treatment.

Keywords: Coconut Shell, Biosorption, Cooper (II) ions.

INTRODUÇÃO

A partir da década de 1980, a relação entre meio ambiente e indústria tomou novos conformes com a implantação da Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), Lei nº 9396/1999, além de outras regulamentações. Segundo Raulino (2011), um dos grandes problemas ambientais são os efluentes gerados pelas indústrias, onde muitos contêm metais tóxicos. Os metais não são degradáveis, podendo se acumular em todo meio ambiente. Tais efluentes precisam ser tratados, evitando que esses metais entrem em um complexo ecossistema (LEMOS et al., 2008). Pois,

estando disponíveis em grandes quantidades no meio ambiente, plantas e animais terão esses metais em sua alimentação, que seguirá todos os níveis tróficos da cadeia alimentar, colocando em risco, assim, a saúde dos seres humanos.

A contaminação do meio ambiente por metais tóxicos é resultado principalmente de atividades industriais como mineral, eletrodeposição, processamento de metais, geração de energia, indústria nuclear e operações especiais (PINO, 2005; SOUSA, 2007; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante do planeta, sendo a sua principal fonte natural na forma de minério calcopirita (CuFeS_2), também encontrado em outros minérios, como sulfetos e carbonatos. É muito utilizado nas indústrias de eletrodeposição, por causa da sua alta condutividade, em dutos de água, devido sua inércia química em ligas metálicas e na agricultura como fungicida, tornando essas atividades as principais fontes de contaminação por cobre (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007).

A toxicidade dos metais pesados depende da forma química do elemento. São perigosos nas suas formas catiônicas ou ligados a cadeias carbônicas curtas. O mecanismo de ação tóxica dos metais pesados deriva da formação de complexos com grupos funcionais das enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas importantes ao ser humano (BAIRD, 2002 apud RAULINO, 2011).

Devido à pressão pública e meios de comunicação, os governos, incluindo o Brasil, vêm introduzido e aplicando regulamentações mais rígidas em relação aos descartes de metais, especialmente para as operações industriais (RAULINO, 2011). O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução número 430 de 13 de maio de 2011, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste metal seja de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

A adsorção utilizando materiais de baixo custo, conhecidos como biossorventes, é uma alternativa economicamente atrativa para potenciais tratamentos na remoção e recuperação de metais pesados. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo, quando necessita de pouco processamento, ou seja, ser um material abundante na natureza, ou subproduto, ou resíduo de operações industriais ou agrícolas (RAULINO, 2011).

Pino (2005), Raulino (2011) e Sousa (2007) dialogam sobre a biossorção como um processo de remoção passiva, onde um adsorvente sólido de origem natural ou seus derivados, chamados biomateriais, são usados na retenção de contaminantes em meio aquoso, mesmo naqueles mais diluídos. Esse processo se dá por interações físico-química, rápidas e reversíveis, existente entre os grupos funcionais (acetamidos, carbonilas, fenóis, sulfidrilas, carboxilas, hidroxilas, fosfato, álcoois, amidos, aminos e ésteres) presentes na superfície do material e o íon metálico por meio de diferentes mecanismos (quelação dos metais, complexação, coordenação, adsorção, microprecipitação e troca iônica) (PINO, 2005; SCHNEIDER, 1995; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008). O processo de biossorção é afetado 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; SCHNEIDER, 1995; SOUSA, 2007).

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

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde. No período de 1990 a 2015, a área cultivada no país cresceu 12,3%, fazendo com que a produção do fruto aumentasse 143,2%, gerando, cada vez mais, resíduos sólidos, principalmente nas praias brasileiras (BRAINER, 2018).

Além desse volume de resíduos gerado, o tempo de decomposição total da fibra da casca do coco verde leva mais de oito anos. (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002; MARTINS; JUNIOR, 2011; ROSA et al., 2001; SENHORAS, 2003). Logo, a utilização do pó da casca de coco verde como bioissorvente de metais tóxicos, para o tratamento de efluentes, é uma forma de aproveitamento viável (SOUSA, 2007).

A casca é composta principalmente de lignina e de celulose e pequena quantidade de hemicelulose, fração que é prontamente atacada por microorganismos. Além de cloreto de sódio, cloreto de potássio e taninos, que são compostos fenólicos solúveis em água (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002; RAULINO, 2011; ROSA, 2001).

Com isso, o pó da casca do verde aparece como um bioissorvente de grande potencial, visando o tratamento de efluentes e a reutilização de um resíduo sólido em abundância (SOUSA, 2007). Todavia, faz-se necessário um pré-tratamento nessa biomassa para redução de interferentes, uma vez que ela é um material lignocelulósico (RAULINO, 2011; ROSA et al., 2001).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade da casca de coco verde (*Cocos nucifera L.*), resíduo agrícola, após tratamento adequado, no processo de bioissorção de íons cobre (II), através de planejamento de experimentos utilizando um planejamento fatorial completo.

MATERIAS

Preparou-se a partir do hidróxido de sódio PA e ácido nítrico PA (solução a 53,0% e densidade a 20°C: mín. 1,300 g/cm³), soluções com concentração de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹, respectivamente. Foi preparado também solução estoque de 200 mg.L⁻¹ de cobre (II) a partir de Cu(NO₃)₂.3H₂O PA, que foi então usada para o preparo das soluções de 100 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹.

MÉTODOS: PARTE EXPERIMENTAL

Análise Granulométrica

Inicialmente, a casca de coco já triturada, recebida de doação da empresa Coco Verde Reciclado, RJ, foi separada em diferentes faixas granulométricas utilizando um peneirador automático, com peneiras de 10 mesh (1700 µm), 18 mesh (1000 µm), 42 mesh (355 µm), 100 mesh (150 µm) e 200 mesh (75 µm), obtendo-se a maior faixa granulométrica entre 18-42 mesh.

Pré-tratamento da casca de coco

Com a faixa granulométrica de 18-42 mesh, foram feitos os pré-tratamentos, que consistiu em deixar a casca de coco em contato solução ácida (HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹), solução básica (NaOH 0,1 mol.L⁻¹) e neutra (H₂O destilada), seguindo o procedimento descrito por Sousa *et. al.* (2007). Num erlenmeyer, foi pesado uma massa de casca do coco e acrescentado um volume de solução ácida, solução básica ou água, mantendo a razão de 1 g de casca de coco para cada 15 mL de solução. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados no shaker automático a uma velocidade de 140 rpm durante 3 horas a temperatura de 25° C.

Após esta etapa, a casca de coco foi lavada com água por diversas vezes, segundo metodologia seguida em Gu (2009) e seca em estufa a 60°C por 24 horas.

Planejamento fatorial completo

Um planejamento de experimentos fatorial completo em dois níveis e três fatores foi realizado neste trabalho para cada pré-tratamento feito na casca de coco. Sendo os fatores estudados: tempo de contato, concentração inicial de Cu^{2+} na solução e razão casca de coco/volume de solução, tendo um planejamento fatorial 2^k , sendo $k = 3$, realizando, assim, 8 experimentos para cada pré-tratamento estudado. O ponto central (PC) foi feito em triplicata, pois torna-se possível avaliar a significância dos efeitos, sendo possível, através dele, calcular a variância (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). A resposta do planejamento de experimentos avaliada foi a capacidade de adsorção (Q) e então através do Microsoft Office Excel foi feito todos os cálculos estatísticos, sendo possível visualizar os efeitos positivos e negativos que influenciaram o processo, e obter os gráficos de superfície de resposta. A Tabela 1 ilustra o planejamento fatorial realizado para cada pré-tratamento feito na casca de coco.

Tabela 1. Planejamento fatorial completo para o pré-tratamento na casca de coco.

Experimento	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{inicial}}$ (mg.L^{-1})	Casca/ Volume (g/mL)	Temp o (h)
1	100	1 / 25	3
2	100	1 / 50	6
3	200	1 / 25	3
4	200	1 / 50	6
5	100	1 / 25	6
6	100	1 / 50	3
7	200	1 / 25	6
8	200	1 / 50	3
PC1	150	1 / 37,5	4,5
PC2	150	1 / 37,5	4,5
PC3	150	1 / 37,5	4,5

PC = Ponto Central

As concentrações iniciais estudadas foram 100 mg.L^{-1} para o nível (-1) e 200 mg.L^{-1} para o nível (+1). Enquanto que para a razão massa de casca de coco/volume foi de 1/25 no nível (-1) e 1/50 no nível (+1). Para o tempo de contato foi estudado 3 h para o nível (-1) e 6 h para o nível (+1).

Os ensaios, em batelada, foram feitos em erlenmeyers de 500 mL, onde foi pesada uma massa de 1 g de casca de coco pré-tratada e foram adicionados 25,0 mL ou 50,0 mL da solução de 200 mg.L^{-1} ou 100 mg.L^{-1} de Cu^{+2} . O erlenmeyer foi colocado no shaker a uma agitação de 140 rpm por 3 horas ou 6 horas. A resposta para este planejamento fatorial foi avaliar como a capacidade de retenção de íons cobre era influenciada por esses fatores. Essa resposta foi obtida através do cálculo de Q , descrito por COONEY (1999); MCKAY (1996), que é a capacidade de adsorção de um metal por um material, conforme a Equação 1:

$$Q.W = V.(C_o - C_e) \quad \text{Equação 1}$$

Sendo Q é a capacidade de adsorção (mg do metal/g do adsorvente), W a massa do adsorvente (g), V é o volume da solução (L) e C_0 e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio.

No ponto central, realizado em triplicata, utilizou-se uma solução de íons chumbo de 150 mg.L⁻¹, o volume da solução de 37,5 mL e tempo de contato de 4,5 horas.

Caracterização

A concentração de íons Cu (II) que permanece em solução foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) com chama. Para cobre, as condições otimizadas foram: comprimento de onda de 324,8nm, largura da fenda de 1,3nm, altura do queimador de 7,5 mm, vazão do gás oxidante de 15L/min e do combustível de 2,2 L.min⁻¹ (ar-acetileno). A casca de coco foi avaliada por Espectrometria no Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação Granulométrica

A superfície de contato entre o adsorvente e o adsorvato desempenha um importante papel no fenômeno da adsorção, assim como o tamanho da partícula adsorvente (RAO et al., 2002; RAULINO, 2011; TARLEY; ARRUDA, 2003). Partículas menores apresentam maior adsorção de íons metálicos em um adsorvente sólido por apresentarem maior superfície de contato. Todavia, partículas maiores também apresentam um bom nível de adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas (PINO, 2006; RAULINO, 2011; TARLEY; ARRUDA, 2003).

Neste trabalho, a casca de coco foi separada em diferentes faixas granulométricas, obtendo os resultados apresentados na Figura 1. Pode-se observar que quase metade do material está situado na faixa granulométrica de 18 a 42 mesh. Assim, devido a maior disponibilidade de material nessa faixa granulométrica, esta foi utilizada para os estudos de adsorção.

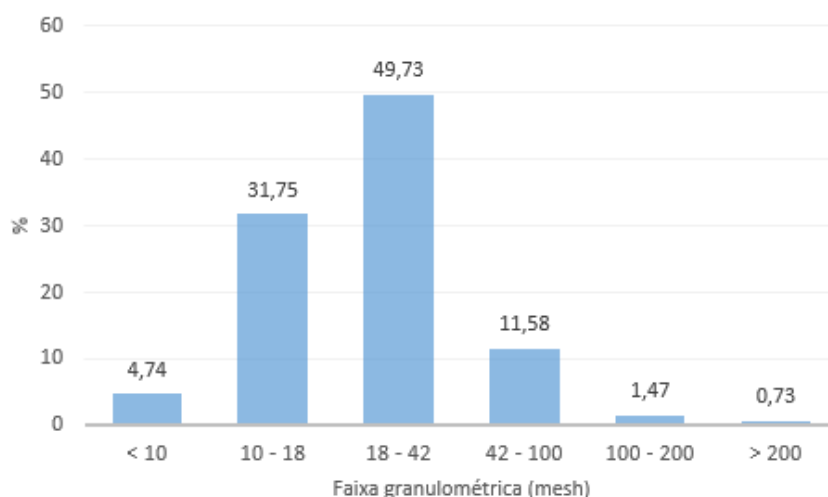


Figura 1. Percentual de obtenção das faixas granulométricas da casca de coco verde.

Resultados a partir do planejamento fatorial

A partir da técnica de absorção atômica, foi possível determinar a concentração de íons cobre (II) remanescentes em solução após cada experimento. Conhecendo a concentração inicial de íons cobre (II) em solução e a concentração de íons cobre (II) que permanece em solução, foi feito o cálculo da capacidade de adsorção (Q) para cada pré-tratamento realizado, através da Equação 1. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Capacidades de adsorção (Q) de Cu^{+2} obtidas através do planejamento fatorial usando diferentes pré-tratamentos.

Experimento	H_2O Q (mg/g)	$\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Q (mg/g)	$\text{HNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Q (mg/g)
1	2,336	2,051	2,010
2	4,188	4,625	3,399
3	4,553	4,533	3,290
4	7,113	9,132	7,434
5	2,276	2,317	2,048
6	4,370	4,488	3,589
7	4,508	4,666	3,964
8	7,445	9,175	7,600
PC1	4,935	5,172	4,756
PC2	4,956	5,231	5,321
PC3	5,038	5,112	5,317

Foram também calculados os percentuais de íons cobre (II) retidos na casca de coco em cada experimento de cada pré-tratamento, a fim de auxiliar a visualização do quanto que foi adsorvido de cobre (II), conforme Tabela 3.

Tabela 3. Percentual de retenção de Cu^{+2} nos diferentes pré-tratamentos.

Experimento	H_2O (%) Cu^{+2}	$\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (%) Cu^{+2}	$\text{HNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (%) Cu^{+2}
1	97,04	85,22	83,55
2	90,17	95,92	70,52
3	94,90	96,67	70,27
4	74,23	95,08	77,44
5	94,33	96,48	85,45
6	93,99	96,12	76,97
7	93,44	96,25	81,95
8	77,56	95,75	79,32
PC1	92,48	96,12	88,45
PC2	92,24	96,53	98,12
PC3	92,15	94,51	98,27

Com base nesses resultados, conclui-se que o tratamento com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ apresenta a maior retenção dos íons cobre (II) em soluções aquosas. Raulino (2011) e Sousa (2007) concluíram também que esta solução básica foi a que mais reteve íons metálicos, incluindo Cu^{+2} , na casca de coco. Segundo Gurgel (2007) e Salvador; Laus; Fávere (2009), a explicação se deve porque quando o material celulósico (a fibra da casca de coco verde) é submetido ao tratamento com NaOH , os

compostos fenólicos solúveis presentes na fibra celulósica são removidos, provavelmente são extraídos por hidrólise alcalina, deixando os sítios ativos mais disponíveis, melhorando, assim, a adsorção.

Para cada pré-tratamento feito, foi avaliado também a influência dos fatores estudados. Através do uso da ferramenta Excel foi possível calcular os coeficientes para descrever o modelo que melhor representa quais os fatores que afetam a adsorção de íons Cu^{+2} na casca de coco pré-tratada. E então avaliar quais fatores estudados apresentaram influência na retenção.

Pré-tratamento em H_2O

Os resultados da capacidade de adsorção foram a resposta tratada nesse trabalho em função das variáveis escolhidas. A Figura 2, mostra a influência dos três fatores estudados para a adsorção do íon cobre (II), sendo H_2O o pré-tratamento físico-químico estudado nesse item. Onde b_1 , b_2 e b_3 são os coeficientes para as variáveis x_1 (razão massa da casca de coco verde pelo volume de solução do Cu^{+2}), x_2 (tempo de contato do Cu^{+2} com a casca do coco) e x_3 (concentração de íons cobre (II)), e b_{12} , b_{13} e b_{23} são os coeficientes para as interações x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 , e b_{123} o coeficiente para interação x_{123} .

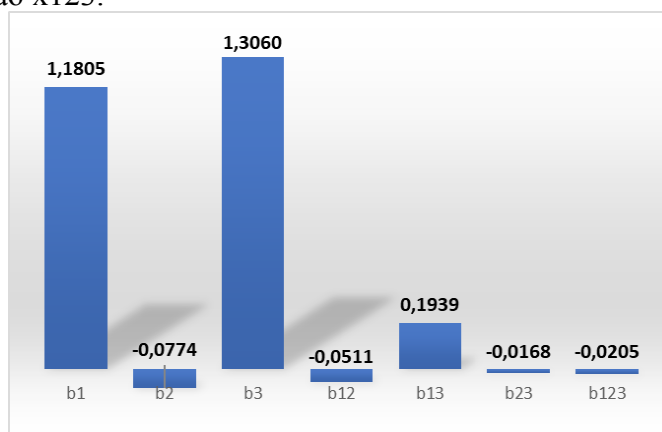


Figura 2. Influência dos fatores na adsorção de íons Cu^{+2} , com H_2O como pré-tratamento.

Com base nos resultados, pode-se observar que os fatores que influenciaram a adsorção dos íons de cobre (II) são a razão entre a massa de casca de coco e volume de solução do metal, a concentração do íon metálico e até a combinação destes dois fatores; não havendo interferência do tempo de contato, nem das outras combinações, podendo-se realizar novos ensaios sem variar o tempo.

Para comprovar que o tempo de contato não influencia, construíram-se dois gráficos de superfície de resposta (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Um utilizado para o nível de menor valor para o tempo ($X_2 = -1$), mostrado na Figura 3, e outro utilizando para o nível de maior valor para o tempo ($X_2 = +1$), conforme o Figura 4.

Como pode ser visto nas Figuras 3 e 4, a seguir, ao se fazer os estudos em 3h ($X_2 = -1$) e 6 h ($X_2 = +1$), o comportamento observado foi idêntico para os dois tempos estudados. Logo, conforme apresentado na Figura 2, essa variável não influenciou na capacidade de adsorção de íons cobre (II) em solução aquosa quando foi feito o pré-tratamento em água. Mas ainda assim, foi possível observar no gráfico de superfície 3D que com o aumento da variável X_1 (razão casca de coco/volume de solução) e aumento da variável X_3 (concentração de cobre (II)) ocorreu um aumento da capacidade de adsorção de íons cobre (II) para o pré-tratamento estudado.

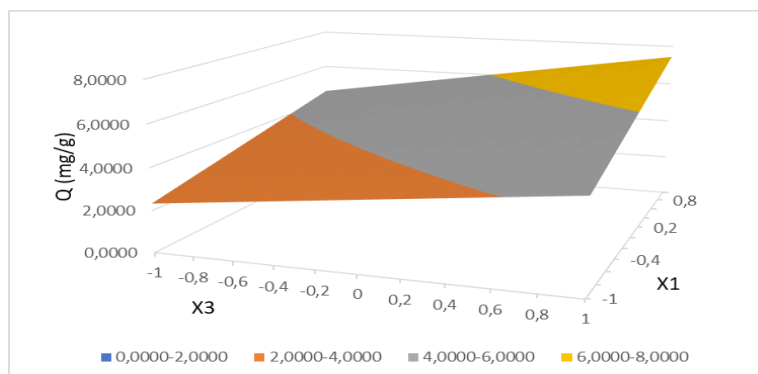


Figura 3. Efeito das variáveis concentração de cobre (II) e razão casca de coco/volume da solução para um tempo de contato de 3h ($X_2 = -1$), usando a casca de coco tratada com água.

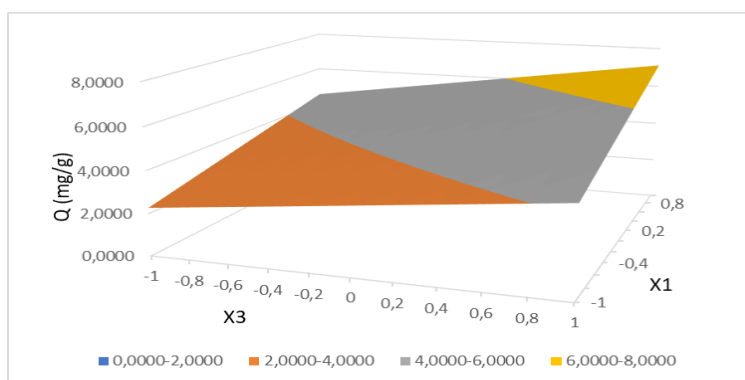


Figura 4. Tendência a partir do nível de maior valor ($X_2 = +1$).

Pré-tratamento em NaOH 0,1 mol.L⁻¹

A Figura 5 mostra a influência dos três fatores estudados para a adsorção dos íons cobre (II), sendo NaOH 0,1 mol.L⁻¹ o pré-tratamento físico-químico.

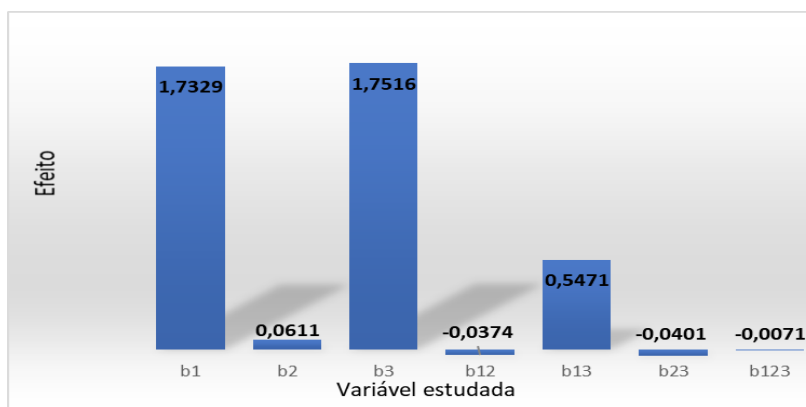


Figura 5. Influência dos fatores na adsorção de íons Cu^{2+} , com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ como pré-tratamento.

Assim como a batelada usando água, a adsorção utilizando NaOH 0,1 mol.L⁻¹ teve como fatores que influenciam: a razão massa/volume de solução do íon metálico, a concentração do íon metálico e a combinação destes dois fatores; enquanto que o tempo de contato e as demais combinações de fatores não influenciam. Tal como no item anterior, foram construídos dois gráficos de superfície de resposta para comprovar que o tempo de contato não influenciou. Um utilizando o nível de menor valor para o tempo ($X_2 = -1$), mostrado na Figura 6, e outro utilizando o nível de maior valor para o tempo ($X_2 = +1$), conforme mostra a Figura 7.

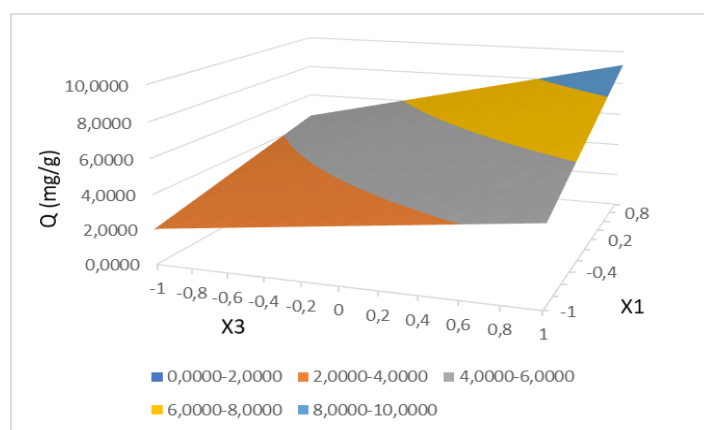


Figura 6. Tendência a partir do nível de menor valor ($X_2 = -1$).

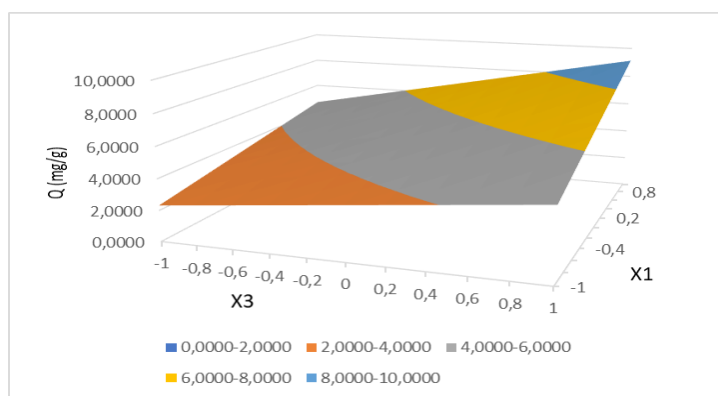


Figura 7. Tendência a partir do nível de maior valor ($X_2 = +1$).

Como pode ser visto nas Figuras 6 e 7, ao se fazer os estudos em 3h ($X_2 = -1$) e 6 h ($X_2 = +1$) com o pré-tratamento em hidróxido de sódio, o comportamento observado foi idêntico para os dois tempos estudados, semelhante ao verificado quando se fez o pré-tratamento em água. Esses resultados colaboraram com os resultados apresentados no Figura 5, onde a variável X_2 (tempo de contato) não influencia na capacidade de adsorção de íons cobre (II) em solução aquosa quando foi feito o pré-tratamento em hidróxido de sódio. Mas ainda assim, foi possível observar no gráfico de superfície 3D que com o aumento da variável X_1 (razão casca de coco/volume de solução) e aumento da variável X_3 (concentração de cobre (II)) ocorreu um aumento da capacidade de adsorção de íons cobre (II) para o pré-tratamento estudado.

Pré-tratamento em HNO_3 1,0 mol.L⁻¹

A avaliação da adsorção utilizando HNO_3 1,0 mol.L⁻¹ como pré-tratamento físico-químico foi esquematizada na Figura 8, mostrando a influência dos três fatores estudados para a adsorção dos íons do metal tóxico.

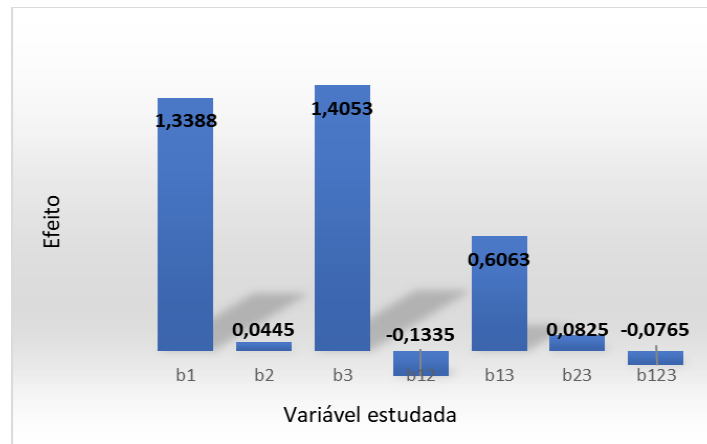


Figura 8. Influência dos fatores na adsorção de íons Cu^{+2} , com HNO_3 1,0 mol.L⁻¹ como pré-tratamento.

Mais uma vez os fatores que influenciaram no processo de adsorção do metal pesado foram a razão de massa/volume de solução do íon, a concentração do íon e a combinação desses dois fatores; sendo o tempo de contato e os restantes das combinações não interferiram nesse processo.

As Figuras 9 e 10 foram construídos para comprovar que o tempo não influi no processo de adsorção do íon de cobre (II).

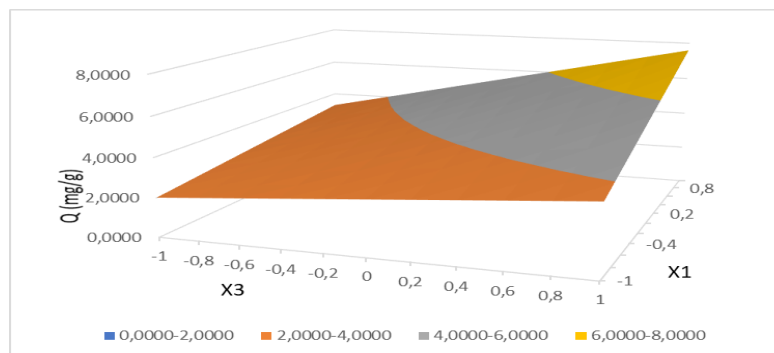


Figura 9. Tendência a partir do nível de menor valor ($X_2 = -1$).

Como pode ser visto nas Figuras 9 e 10, os estudos em 3h ($X_2 = -1$) e 6 h ($X_2 = +1$) com o pré-tratamento em ácido nítrico não apresentou variação no gráfico para os dois tempos estudados. Esses resultados também foram observados nos dois outros pré-tratamentos. Esses resultados colaboraram com os resultados apresentados na Figura 8, onde a variável X_2 (tempo de contato)

não influenciou na capacidade de adsorção de íons cobre (II) em solução aquosa quando foi feito o pré-tratamento em ácido nítrico. No gráfico de superfície 3D foi possível ainda observar que com o aumento da variável X1 (razão casca de coco/volume de solução) e aumento da variável X3 (concentração de cobre (II)) ocorreu um aumento da capacidade de adsorção de íons cobre (II) para o pré-tratamento estudado.

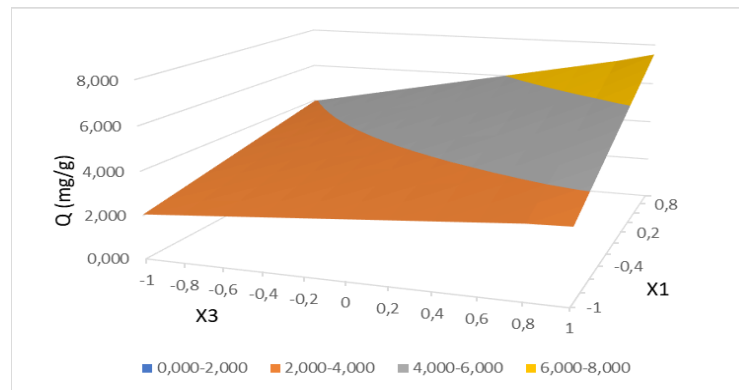


Figura 10. Tendência a partir do nível de maior valor ($X_2 = +1$).

Caracterização da casca de coco verde por espectroscopia de Infravermelho (IV)

A partir da técnica de Espectroscopia de Infravermelho (IV), foi possível avaliar as bandas da casca de coco virgem, ou seja, sem nenhum tipo de pré-tratamento físico-químico. A Figura 11 mostra o espectro de IV.

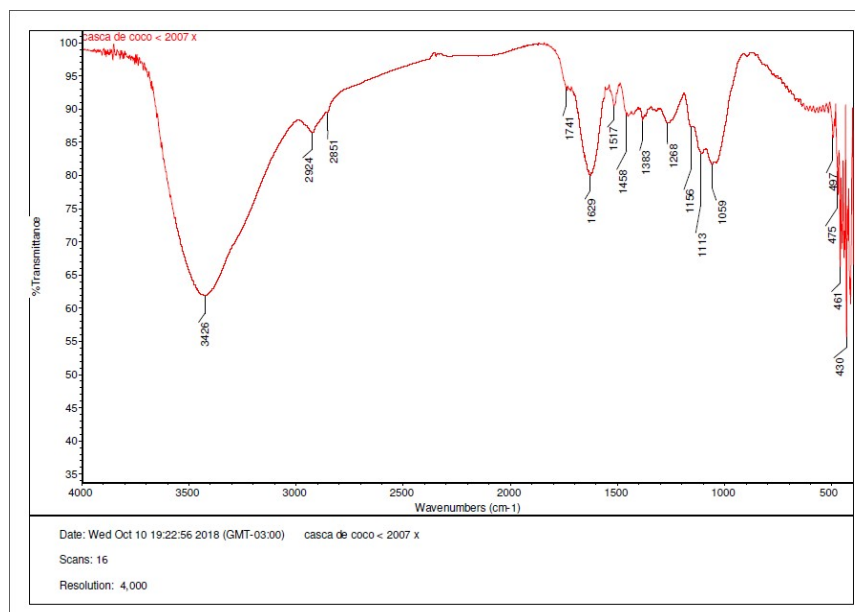


Figura 11. Espectro de IV da casca de coco verde virgem.

A Tabela 4 compara os picos apresentados no infravermelho da casca de coco utilizada neste trabalho com os resultados apresentados por Pino (2005) e Sousa (2007), confirmando os grupos funcionais predominantemente encontrados na casca de coco.

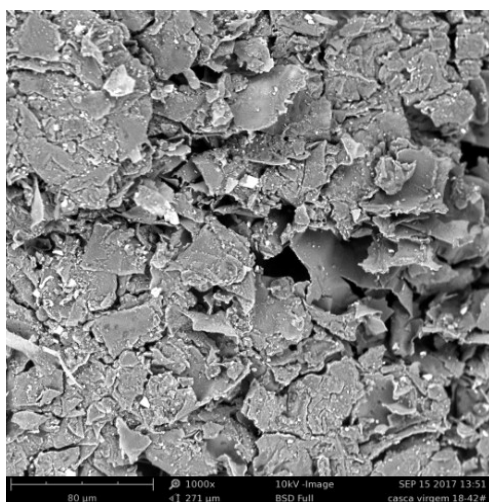
Tabela 4. Comparativo entre as frequências dos grupos funcionais da bibliografia e a obtida.

FREQUÊNCIA (cm ⁻¹) – PINO (2005); SOUSA (2007)	GRUPOS FUNCIONAIS	FREQUÊNCIA OBTIDA (cm ⁻¹)
3433,1	-OH, -NH	3426,0
2927,7	-CH	2924,0
2360,7	-CH	-
1654,3	-COO-, -C=O	1629,0
1542,9	-COO-C-C	1517,0
1049,2	-C-O, -C-N, -P=O, P-OH, P-O-C	1059,0

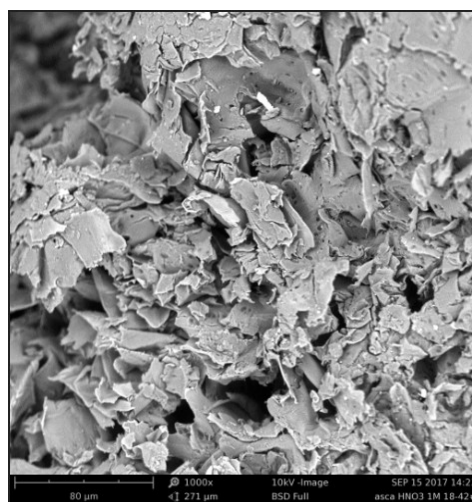
As bandas obtidas foram satisfatórias, levando-se em conta o comparativo com a bibliografia, atendendo a todas as frequências de quase todos os grupos funcionais, uma vez que o bagaço de coco contém altos teores de lignina e celulose, apresentando grupos hidroxila, metóxi e carboxílicos (GURGEL, 2007; RAULINO, 2011). Com essa técnica foi possível confirmar que o material recebido de doação era realmente resíduo de casca de coco, recebido após trituração na empresa de origem.

Caracterização da casca de coco verde por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os materiais brutos e pré-tratados com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹ e água destilada foram analisados através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), podendo-se verificar as características morfológicas do adsorvente na Figura 12.



(a)



(b)

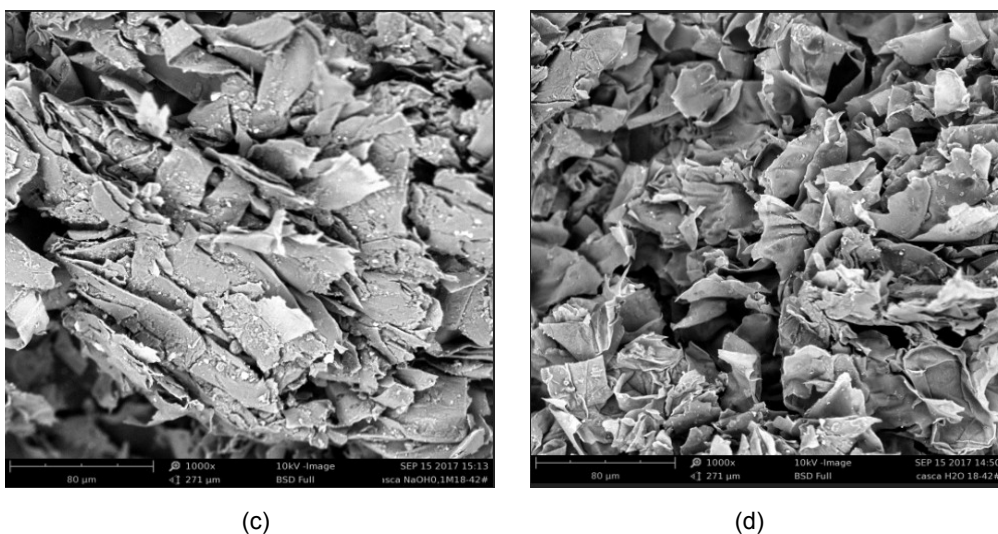


Figura 12. Superfície da casca de coco na faixa granulométrica de 18-42 mesh (aumento 1000x) (a) material bruto, (b) pré-tratado com HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) pré-tratado em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) pré-tratado com água.

Todas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura demonstram que a casca de coco apresenta uma porosidade, o que explica esse material ser utilizado para a adsorção de íons metálicos.

A casca de coco bruta (Figura 12a) mostra um material achatado e com baixa porosidade. Em meio ácido (Figura 12b), observa-se o colapso das paredes do material devido a sua desidratação, o que leva ao fechamento dos poros. Ao ser realizado o pré-tratamento em meio básico (Figura 12c), observa-se que esses poros se expandem, apresentando tamanhos maiores, o que pode ser explicado pelo aumento da turgidez, visto que as paredes são hidrofílicas. No caso do pré-tratamento em água, é visto que o material se comporta como a casca de coco pré-tratada em meio básico, ou seja, apresenta tamanhos de poros maiores (Figura 12d).

Com isso, pode-se justificar os melhores resultados de adsorção nos pré-tratamentos realizados em água e em meio básico quando comparados com o pré-tratamento em meio ácido.

CONCLUSÕES

Conforme os estudos bibliográficos e os resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que o melhor pré-tratamento para adsorção de íons de Cu^{+2} em soluções aquosas é a solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, devido à afinidade deste com os grupos funcionais do material celulósico da casca de coco verde, deixando os sítios ativos mais disponíveis, melhorando, assim, a adsorção. Grupos funcionais esses que foram explicitados no espectro de Infravermelho, como carbonila, carboxila e hidroxila. A partir do MEV, pode se perceber que o material é poroso, apresentando uma superfície irregular. É possível se justificar os melhores resultados com os pré-tratamentos em água e em NaOH , já que estes apresentaram os maiores tamanhos de poros.

A partir do planejamento fatorial completo utilizado para os três pré-tratamentos estabelecidos, avaliando três fatores em dois níveis, percebeu-se que os fatores que influenciam diretamente na retenção dos íons desse íon metálico são a concentração inicial do íon cobre (II) em solução e a razão entre a massa do bioissorvente (casca de coco)/ volume de solução do íon de cobre (II). Numa menor proporção, a combinação desses dois fatores também influenciou. O fator tempo, assim como o restante das combinações desses fatores, não influenciaram no processo de adsorção do íon metálico estudado, podendo-se realizar este processo no menor tempo estudado.

Assim o uso da casca de coco verde para adsorção do íon cobre (II) foi viável, sendo ainda de extrema importância para a sustentabilidade do meio ambiente, já que o bioissorvente utilizado neste trabalho é um resíduo agroindustrial gerado em grande quantidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Editora Bookman, Porto Alegre, Brasil, 2002.
- BRAINER, MSCP. Produção de coco: o Nordeste é destaque nacional. **Banco do Nordeste. Caderno Setorial ETENE**. ano 3, **61**, 25p., 2018.
- CARRIJO, OA; LIZ, RS; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira** **4**(20), 533 – 535, 2002.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011, p. 89. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acessado em 23/08/2018.
- COONEY, DO. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
- GASPAR, ATFS. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
- GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials and Design** **30**(1), 3931-3934, 2009.
- GURGEL, LVA. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina. Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV) e Cu (II)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2007.
- LEE, JD. **Química inorgânica não tão concisa**. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.
- LEMO, JLS; CARLOS, MC; FARIAS, YPTMM; SANTOS, RLC. Revisão acerca da utilização de microorganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados. Série Tecnológica Ambiental. Rio de Janeiro: **CETEM/MCT**, 65p, 2008.
- MARTINS, CR, JUNIOR, LAJ. “Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: panorama 2010”, **Documentos Embrapa** **164**, 32, 2011.
- MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.
- ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu⁺², Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺² em solução**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2000.
- PINO, GAH. **Bioadsorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- RAULINO, GSC **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca do coco verde**. Dissertação de mestrado do curso de pós-graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, 2011.
- ROSA, MF; ABREU, FAP; FURTADO, AAL; BRÍGIDO, AKL; NORÕES, ERV. Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. **Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical**, 4p (Comunicado Técnico, **61**), 2001.
- SALVADOR, G; LAURS, R; FÁVERE, VT. 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.
- SCHNEIDER, IAH. **Bioadsorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos**, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1995.
- SENHORAS, EM. **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.

- SOUSA, FW; OLIVEIRA, AG; ROSA, MF; MOREIRASA; CAVALCANTE, RM; NASCIMENTO, RF. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova** **30**, 1153 – 1157, 2007.
- SUD, D; MAHAJAN, G; KAUR, MP. Agricultural waste materials as potential adsorbents for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource technology** **99**, 6017 – 6027, 2008.
- TEÓFILO, RF; FERREIRA, MMC. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova** **29**(2), 338-350, 2006.