

UTILIZAÇÃO DO PERICARPO DE COCO VERDE (*Cocos nucifera* L. - ARECACEAE) PARA A REMOÇÃO DE RESÍDUOS DE ÍONS CROMO (VI) EM SOLUÇÕES AQUOSAS.

Utilization of green coconut pericarp (*Cocos nucifera* L. - Arecaceae) to remove chromium (VI) ions residues in aqueous solutions.

Victor Hugo Paes de Magalhães e Márcia Angelica Fernandes e Silva Neves*

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis, RJ. Rua Lúcio Tavares, 1045, Nova Cidade, Nilópolis. CEP: 26530-060. E-mail: marcia.neves@ifrj.edu.br.

RESUMO

Três variáveis foram analisadas neste trabalho para avaliar a capacidade de adsorção de íons cromo (VI) quando a casca de coco verde é utilizada como adsorvente: granulometria do adsorvente, a razão entre a massa de adsorvente e o volume de solução do adsorbato (dose) e a ativação do material adsorvente. Os resultados foram obtidos por Espectrometria de Absorção Molecular UV-visível. O pó da casca de coco verde “*in natura*” apresentou o melhor resultado (96,4%) em uma dose de 100 g/L.

Palavras-chave: Biossorção, *Cocos nucifera*, íon cromo.

ABSTRACT

Three variables were analyzed in this study to evaluate the adsorption capacity of chromium (VI) when the coconut husk is used as adsorbent, the adsorbent particle size, the ratio of the amount of adsorbent and the volume of solution containing the chromium ions and treatment of the adsorbent material. The results were obtained by molecular UV-visible absorption spectrometry. The powder of the coconut husk “*in natura*” presented the best result (95,4%) in the sample of of 100 g/L.

Keywords: Biosorption, *Cocos nucifera*, chromium ion.

INTRODUÇÃO

O “coco verde”, nome vulgar dado à drupa que constitui o fruto da espécie *Cocos nucifera* L. (Arecaceae), é típico da região tropical do planeta e se caracteriza por possuir um pericarpo rígido, popularmente chamado de “casca”, sendo constituído por três regiões: exocarpo (parte externa e lisa do fruto), mesocarpo (parte fibrosa e espessa) e endocarpo (região lenhosa) (SOUZA *et al.*, 2007). O pericarpo (“casca”) do fruto maduro tem extensa aplicação na preparação de carvão ativado, produção de tapetes e estofamentos e o pó proveniente da mesma região é usado como substrato para plantas, pois apresenta alta porosidade e grande potencial de retenção de umidade, conferindo à esse substrato características adequadas para ser utilizado no cultivo agrícola. Já a semente é utilizada mundialmente, no estado final de maturação, para a produção de óleo de coco, para a obtenção da “água de coco”, dentre outros produtos. A “casca” do coco verde, antes da

maturação completa, corresponde a 85% do peso bruto do fruto e apresenta alta umidade, o que desfavorece a aplicabilidade das fibras nos processos em que normalmente a casca do fruto maduro é utilizada, e esse resíduo é, então, descartado (ROSA *et al.*, 2001).

A quantidade de “casca” de coco gerada pela agroindústria é maior do que a capacidade natural de degradação da biomassa e, dessa forma, um grande problema de poluição ambiental é gerado, visto que, normalmente, esses resíduos são depositados em lugares inadequados. (HUAMÁN-PINO, 2005). Em virtude desse cenário, inúmeras pesquisas acerca da utilização do coco verde estão sendo realizadas, na tentativa de conseguir o aproveitamento de todas as partes do fruto.

Na área da química de alimentos, uma pesquisa sobre a análise quantitativa de voláteis no óleo de coco transesterificado por microextração em fase sólida, no modo headspace, e cromatografia gasosa, revela que o óleo de coco, produzido a partir da polpa da semente, é um material capaz de produzir ésteres naturais de ácido octanóico a partir de uma reação de transesterificação. (JINGCAN *et al.*, 2011).

Além do uso da porção carnosa da semente para produzir óleo de coco, essa polpa também é utilizada na medicina popular da Malásia para o tratamento contra malária e febre. A polpa é seca e macerada com metanol, produzindo então o extrato metanólico. A análise fitoquímica desse extrato revelou a presença de terpenóides, taninos, esteróides e glicosídeos (AL-ADHROEYA *et al.*, 2011).

A fibra da “casca de coco” é bastante utilizada em processos de adsorção. Em alguns trabalhos, a biomassa é usada como material principal para o processo de adsorção e em outras é usada para potencializar a capacidade de adsorção de outros materiais. Uma pesquisa sobre a imobilização da enzima lactase por adsorção, pela casca de coco verde, e sua posterior aplicação na degradação de corantes despejados em efluentes, por indústrias têxteis, mostrou que este é um procedimento barato e completamente viável para o objetivo proposto, já que dentre as técnicas de imobilização de enzimas, a adsorção física baseada na bioafinidade dos materiais é um processo simples que dispensa posterior tratamento do biossorvente e este ainda pode ser reutilizado após a dessorção da enzima desativada. (CRISTOVÃO *et al.*, 2011)

O uso da “casca” do coco como material adsorvente é um dos principais focos de estudo sobre a aplicação da biomassa para a descontaminação de efluentes líquidos por metais pesados gerados pelas indústrias químicas. Quando preparadas na proporção 30% de fibra e 70% de pó, podem ser utilizadas para preparar placas de isolamento térmico. O diferencial do uso desse material, na produção dessas placas, é que o uso de ligas sintéticas (resinas de formaldeído, por exemplo) que são prejudiciais ao ambiente e a saúde do ser humano é dispensado, pois a biomassa é rica em lignina e grupos fenólicos que desempenham a mesma função das resinas sintéticas. (PANYAKAEW & FOTIOS, 2007).

Há também estudos a cerca do aproveitamento das fibras da “casca” de coco para a obtenção de nanopartículas de celulose ou nanocristais. Os nanocristais podem ser utilizados para reforçar matrizes poliméricas, melhorando o desempenho dos polímeros. (ROSA *et al.*, 2012).

Biomassa, termo referido anteriormente, é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, classificada em natural, produzida e residual. As biomassas residuais, especificamente, podem ser acumuladores de metais muito eficientes. Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos, podem-se citar as partes ou tecidos específicos de vegetais: cascas, bagaço ou sementes (BENVINDO-DA-LUZ *et al.*, 2002). No que se refere aos metais, outro grave problema ambiental presente no cotidiano é a contaminação de solos e ambientes aquáticos por metais pesados lançados, em grande quantidade, no meio ambiente. Metais pesados são agentes tóxicos bioacumuláveis que podem afetar todas as formas de vida dependendo da dose e de sua forma química (BENVINDO-DA-LUZ

et al., 2002; CHANDRA *et al.*, 2003). A toxidez dos metais pesados é muito alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (LENNTECH, 2010).

O cromo, objeto de estudo desta pesquisa, pode ser encontrado em animais, gases vulcânicos, solos, rochas, e suas formas mais usuais são o cromo elementar, cromo (III) e cromo (VI). O cromo (III) é encontrado naturalmente no ambiente e é essencial para a vida, em determinada quantidade, pois sua falta no organismo humano pode ocasionar doenças cardiovasculares, transtornos de metabolismo e diabetes. Já o cromo VI é um carcinógeno humano reconhecido e é, normalmente, produzido em processos industriais, assim como o cromo elementar (LENNTECH, *loc. cit.*).

De acordo com a resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357, art. 34, o limite máximo de lançamento desse metal provenientes de qualquer fonte poluidora, direta ou indiretamente, nos corpos de água é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Como normalmente as biomassas, dentre muitas outras características, apresentam a capacidade de adsorção de íons metálicos, em virtude dos constituintes químicos que possuem em suas estruturas, utilizá-las para tratar os efluentes é uma alternativa para ajudar na solução do problema ambiental relacionado a contaminação de efluentes por metais pesados. Dessa maneira, esse trabalho teve como objetivo utilizar o pericarpo (“casca”) de coco verde (*Cocos nucifera* L.) como material biossorvente de íons cromo VI, propondo uma alternativa para tratamento de resíduos gerados em laboratórios de química, avaliando as variáveis: efeito da granulometria, tratamento da casca de coco verde, efeito da concentração da biomassa.

MATERIAL E MÉTODOS

A “casca” de coco verde (biomassa utilizada neste trabalho) foi doada pela EMBRAPA-CE, peneirada em diferentes frações e classificadas como pó, fibra e grânulo.

Uma solução estoque de cromo (VI) 500 mg.L^{-1} foi preparada a partir do sal dicromato de potássio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, procedência analyticals, para o estudo de adsorção de íons cromo hexavalente na biomassa. A partir dessa solução, fez-se uma diluição a fim de se obter uma solução padrão de cromo (VI) a 5 mg.L^{-1} para que fosse utilizada na construção da curva analítica. Solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução tampão de fosfato de potássio monobásico (H_2KPO_4) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foram utilizadas para o tratamento de ativação da casca de coco verde. Acetona PA, ácido acético glacial e 1,5-difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) (procedência Vetec Química), foram utilizados para o preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida a 1% m/v. E por fim, o ácido sulfúrico comercial (Proquimios) foi utilizado para ajustar o pH no estudo da adsorção. As concentrações de íons cromo (VI) em solução foram determinadas por espectrometria de absorção molecular UV-Visível, modelo SP1105, Biosystems.

Preparação da biomassa

A “casca” de coco verde foi separada utilizando-se três peneiras (padrão ABNT) em faixas granulométricas entre 10 e 230 mesh (2,00mm – 0,063mm). Toda a biomassa foi usada *in natura* no estudo de adsorção e uma porção da fração com a maior superfície de contato (pó) foi ativada com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 3 horas e posteriormente lavadas com água destilada e solução tampão para ajuste de pH 6 e, então, colocadas para secar a 25°C .

Avaliação da capacidade de adsorção em relação à granulometria do adsorvente

Em balança analítica pesou-se uma quantidade de biomassa apropriada e adicionou-se 20,00 mL de solução estoque de cromo (VI) a 500 mg.L^{-1} , de modo a obter uma razão adsorvente/solução de 100 g.L^{-1} . Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma agitação constante em um homogeneizador (“Shaker”) durante 2 horas, já que de acordo com a literatura, o processo de agitação é fundamental para facilitar a capacidade de adsorção de íons metálicos pela biomassa em processos de adsorção em batelada. (HUAMÁN-PINO, 2005)

Depois de retiradas do shaker, ocorreu o processo de filtração à vácuo utilizando membrana de $0,45 \mu\text{m}$. Desses filtrados retirou-se uma alíquota de 0,50 mL com pipeta automática, ajustou-se o pH (1,0), transferiu-se os filtrados para balões volumétricos a fim de que a amostra fosse diluída em 100 vezes. Em seguida, foram adicionados 2,0mL de 1,5-difenilcarbazida, e deixou reagir por 10 minutos, até a formação de cor, e então foram realizadas as medições no espectrofotômetro em 540nm. (CLESCERI *et al.*, 1998 *apud* BABEL & KURNIAWAN, 2004).

Avaliação da capacidade de adsorção em relação à razão casca de coco/ solução de cromo (dose)

Em cinco erlenmeyers foram pesadas diferentes massas de pó da casca de coco para verificar a influência da relação biomassa/solução de cromo no processo de biossorção. Em seguida, adicionou-se 20,00 mL da solução estoque de cromo (500 mg.L^{-1}) em cada erlenmeyer, estabelecendo doses de 30 g.L^{-1} ; 50 g.L^{-1} e 100 g.L^{-1} . As amostras foram levadas ao Shaker por duas horas a uma velocidade constante conforme o primeiro procedimento e em seguida filtradas à vácuo em membrana de $0,45 \mu\text{m}$. Desses filtrados retirou-se uma alíquota de 0,50 mL com pipeta automática, ajustou-se o pH (1,0), transferiu-se os filtrados para balões volumétricos a fim de que a amostra fosse diluída em 100 vezes. Em seguida, adicionou-se 2,0mL de 1,5-difenilcarbazida, deixando reagir por 10 minutos, até a formação de cor, e foram realizadas as medições no espectrofotômetro em 540nm. (BABEL & KURNIAWAN, 2004)

Avaliação da capacidade de adsorção em relação à ativação da casca de coco verde

Em balança analítica, pesou-se massa adequada de pó da “casca” do coco verde e adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ deixando a mistura em contato por 3 horas. Após este procedimento, foi realizada a filtração à vácuo, lavagem com solução tampão (pH 6) e com água destilada.

Posteriormente, colocou-se massa adequada de casca de coco verde em pó em contato com 20 mL da solução estoque de cromo em um erlenmeyer, atingindo uma dose de 30 g.L^{-1} e submeteu-se a agitação constante por 2 horas (HUAMÁN-PINO, 2005). Desse filtrado, retirou-se uma alíquota de 0,50 mL com pipeta automática, ajustou-se o pH (1,0), transferiu-se o filtrado para balão volumétrico a fim de que a amostra fosse diluída em 100 vezes. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de 1,5-difenilcarbazida, deixando reagir por 10 minutos, até a formação de cor e foi realizada a leitura no espectrofotômetro em 540nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da capacidade de adsorção em relação à granulometria do adsorvente

A fim de atestar a melhor capacidade de adsorção da biomassa com maior superfície de contato, que é amplamente difundido na literatura, foi realizada a avaliação da capacidade de adsorção da biomassa em três frações diferentes: pó, casca e grânulo. A Figura 1 apresenta o percentual de íons cromo VI adsorvidos pelas três frações da casca de coco verde utilizadas.

Conforme pode ser observado, o pó da “casca” do coco verde reteve 96,4% de íons metálicos, a fibra 92,6% e o grânulo 93,5%, ratificando os resultados apresentados na literatura (SOUZA *et al.*, 2007). Dessa forma, todo o desenvolvimento do trabalho a partir dessa etapa foi realizado utilizando somente o pó da “casca” de coco.

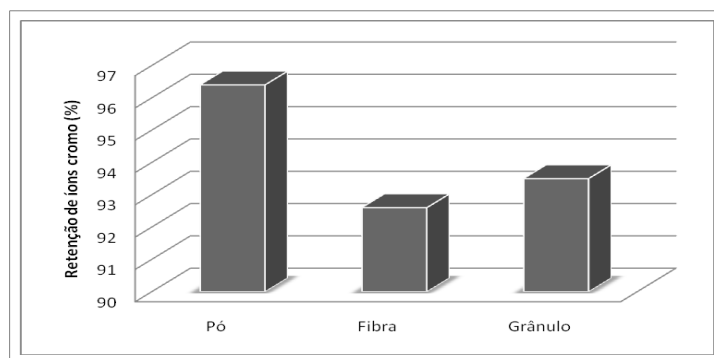


Figura 1. Efeito da granulometria no processo de biossorção.

Avaliação da capacidade de adsorção em relação à razão casca de coco/solução de cromo (dose).

Três diferentes razões entre a massa da casca de coco verde e o volume de solução sintética de cromo foram estudadas, 30g de casca de coco/L de solução sintética de cromo; 50g de casca de coco/L de solução sintética de cromo e 100g de casca de coco/L de solução sintética de cromo.

O percentual de adsorção de íons cromo da dose de 30 g.L⁻¹ foi de 43,1%, ocorrendo um aumento percentual de 23,8% no processo de adsorção de íons cromo quando a dose foi aumentada para 50 g.L⁻¹ e de 52% ao usar-se a dose de 100 g.L⁻¹, conforme apresentado na Figura 2. Os resultados foram obtidos pela técnica de espectrometria de absorção molecular UV-Visível. Portanto, pôde-se observar que a razão de casca de coco/solução de cromo influencia no processo de adsorção, isto é, para doses de até 100 g.L⁻¹, quanto maior a quantidade de biomassa em relação a determinado volume, maior é a capacidade de retenção de íons cromo pela casca de coco verde indicando que o aumento da massa da casca de coco disponibiliza maior quantidade de sítios ativos na biomassa promovendo melhor eficiência de remoção de íons metálicos, neste trabalho.

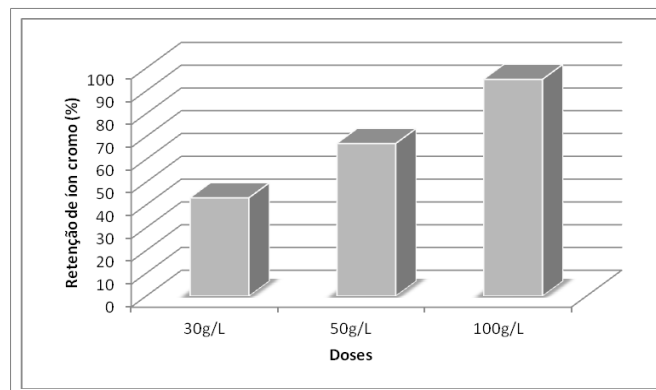


Figura 2 – Efeito da razão “casca” de coco/ solução de cromo.

Avaliação da capacidade de adsorção em relação à ativação da casca de coco verde

O resultado dessa etapa foi obtido através da comparação do percentual de cromo retido pela amostra “*in natura*” fixando a razão massa da casca de coco/ solução sintética de cromo.

O pó da casca de coco verde tratado (ativado com NaOH 1,0 mol.L⁻¹) reteve 33,63% (Figura 3) contra 43,1 % para a biomassa não ativada. Assim sendo comprova-se que a casca “*in natura*” apresentou maior potencial no processo de adsorção de íons cromo VI. É importante evidenciar que o uso da menor dose para efeito comparativo desta variável visava melhorar a capacidade de adsorção de íons metálicos na dose com menor porcentagem de retenção.

A capacidade de retenção dos íons pela biomassa ativada está relacionada às reações que ocorrem entre a solução utilizada para a ativação da casca de coco e os compostos presentes na superfície da biomassa. É válido ressaltar que os íons cromo VI presentes na solução se apresentam na forma aniônica e quando se ativa a biomassa com a solução de hidróxido de sódio, a superfície da casca de coco apresenta então sítios negativos em virtude da presença dos íons hidroxilas da base, assim sendo, a capacidade de adsorção de íons pela biomassa diminui, pois a biomassa e íons cromo apresentam cargas negativas. Outro fator que pode ser analisado futuramente é a ativação da “casca” de coco verde com substâncias ácidas.

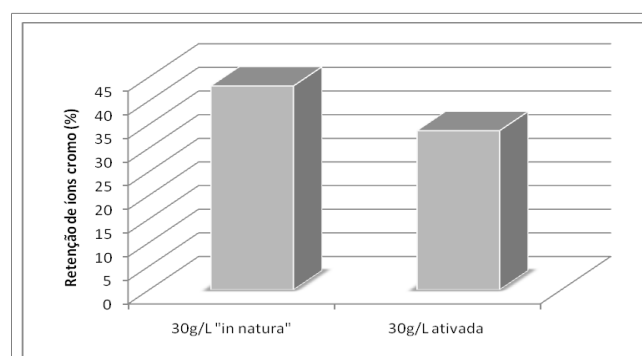


Figura 3. Efeito do tratamento da biomassa com NaOH (1 mol/L).

CONCLUSÕES

A utilização do pericarpo (“casca”) de *Cocos nucifera* como adsorvente de íons cromo, presente em resíduos gerados em laboratórios de Química, é uma alternativa viável e eficiente, tendo em vista a obtenção de resultados significativos pelo método proposto neste trabalho.

Os resultados revelaram que o efeito da granulometria, a ativação e o efeito da massa do adsorvente em relação ao volume do adsorbato, são fatores que influenciam o processo de biossorção de íons cromo VI. O pó da “casca” de coco verde “*in natura*” apresentou o melhor resultado quando utilizado em uma dose de 100 g/L.

Portanto, os resultados mostram que a utilização da “casca” de coco verde como material biossorvente é possível e que o método permite a descontaminação de efluentes com resíduos tóxicos industriais e provenientes de laboratórios de Química.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ADHROEYA AH; NORA, ZM; AL-MEKHLAFIA, HM; AMRANB, AA; MAHMUDA, R. Evaluation of the use of *Cocos nucifera* as antimalarial remedy in Malaysian folk medicine. **Journal of Ethnopharmacology**, **134**: 988-991, 2011.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, TA. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, **54**: 951-967, 2004.
- BENVINDO-DA-LUZ, A. *et al.* **Tratamento de minérios**, 3ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.
- CHANDRA, K; KAMALA, CT; CHARY, NS; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, **68**: 37 -45, 2003.
- CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 07/2012.
- CRISTOVÃO, RO; TAVARES, APM; BRIGIDAB, AI; LOUREIRO, JM; BOAVENTURA, RAR; MACEDO, EA; COELHO, MAZ. Immobilization of commercial laccase onto green coconut fiber by adsorption and its application for reactive textile dyes degradation; *Journal of molecular Catalysis B: Enzymatic*, **72**: 6-12, 2011.
- HUAMÁN-PINO, GA Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Rio de Janeiro, RJ: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2005. 113p.
- JINGCAN, S, YU, B; CURRAN, P; LIU, SQ. Quantitative analysis of volatiles in transesterified coconut oil by headspace- solid phase microextraction-gas chromatography- mass spectrometry. *Food Chemistry*, **129**: 1882-1888, 2011.
- LENNTech. Agua residual & purificación del aire. Holding B.V. Site institucional disponível em <http://www.lenntech.com/espanol/tablapeiodica.html>. Acessada em 09/2010.
- PAGNANELLI, F. *et al.*; Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, *Process Biochemistry*, **37**: 115 -124, 2001.
- PANYAKAEW, S; FOTIOS, S. New thermal insulation boards made from coconut husk and bagasse; *Energy and Buildings*, **43**: 1732-1739, 2011.
- ROSA MF; MEDEIROS, ES; IMAM, SH; MALMONGE, JA; MATTOSO, LHC. Nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanowhiskers de fibra de coco imaturo. *In: V Workshop de Rede de Tecnologia Aplicado ao Agronegócio*. Disponível em <http://www.embrapa.br/>. Acesso em 07/2012.
- SOUSA, FW; MOREIRA, SA; OLIVEIRA, AG; NASCIMENTO, RF; ROSA, MF. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, **30** (5): 1153-1157, 2007.
- TOZONI-REIS, MFC. **Educação ambiental: natureza, razão e história**. 2ª Ed. Campinas, SP: Autores associados, 2008.