



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó  
da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**

Aluna: Graziela Salvador

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

Florianópolis  
Novembro/2009

**Graziela Salvador**

**Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**

Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial da disciplina de Estágio Supervisionado (QMC 5512) sob orientação do Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávere.

**Orientador: Valfredo Tadeu de Fávere.**

Florianópolis  
Novembro/2009

**Graziela Salvador**

**Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**

---

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente  
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávere.

---

Prof. Me. Arlindo Cristiano Felipe

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Alessandra da Silva Furtado

Florianópolis  
novembro/2009

Dedico este trabalho a minha  
família que sempre esteve ao  
meu lado.

## **Agradecimentos**

- A Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui;
- A minha família, por tudo;
- Ao meu namorado Thiago, pelo carinho e companheirismo;
- Ao professor Dr. Valfredo Tadeu de Fávère, pela orientação e confiança depositada em mim, tornando possível a realização deste trabalho;
- Ao departamento de Química e a todos os professores que contribuíram com meu aprendizado;
- A Universidade Federal de Santa Catarina;
- Aos amigos e colegas do QUITTECH, especialmente ao Rogério;
- A todos os amigos que fiz durante o curso;
- Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>iv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>5</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
2.1. Contaminação por metais	6
2.2. Cobre	6
2.3. Adsorventes não convencionais e de baixo custo	8
2.4. Pó da casca e coco verde como adsorvente	9
2.5. Adsorção	13
2.5.1. <i>Tipos de adsorção</i>	13
2.6. Cinética de adsorção	14
2.7. Isotermas de adsorção	15
2.7.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	16
2.7.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	18
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
3.1. Objetivo Geral	19
3.2. Objetivos específicos	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>20</b>
4.1. Instrumentação	20
4.2. Material	20
4.3. Soluções	20
4.4. Metodologia	21
4.4.1. <i>Ativação do material adsorvente com NaOH</i>	21
4.4.2. <i>Efeito do pH</i>	21
4.4.3. <i>Cinética de adsorção</i>	22
4.4.4. <i>Isoterma de adsorção</i>	22
4.4.5. <i>Estudos de dessorção</i>	22
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>24</b>
5.1. Efeito do pH	24
5.2. Cinética de adsorção	25
5.3. Isoterma de adsorção	28
5.4. Estudos de adsorção	30
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>32</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>33</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama do logaritmo da concentração C (em mol L <sup>-1</sup> ) em função do pH, para as espécies de cobre (II)	<b>7</b>
<b>Figura 2.</b> Estrutura molecular da celulose ( n=GP, grau de polimerização)	<b>10</b>
<b>Figura 3.</b> Estrutura geral da lignina	<b>11</b>
<b>Figura 4.</b> Espectro infravermelho do pó da casca de coco	<b>12</b>
<b>Figura 5.</b> Formas comuns de uma isoterma de adsorção	<b>16</b>
<b>Figura 6.</b> Efeito do pH na adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH	<b>24</b>
<b>Figura 7.</b> Quantidade adsorvida de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH em função do tempo	<b>25</b>
<b>Figura 8.</b> Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para soluções de cobre (II) adsorvido pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH	<b>27</b>
<b>Figura 9.</b> Isotermas de adsorção de cobre (II), pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH	<b>28</b>
<b>Figura 10.</b> Linearizações, conforme modelo de Langmuir, da isoterma de adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH	<b>29</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Caracterização química típica da casca de coco verde	<b>9</b>
<b>Tabela 2.</b> Composição química do pó e da fibra de coco verde	<b>10</b>
<b>Tabela 3.</b> Freqüência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó de casca de coco verde	<b>11</b>
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros operacionais utilizados para a quantificação de cobre (II) por meio da técnica de FAAS	<b>20</b>
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética para o cobre (II) adsorvidos pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH	<b>26</b>
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudo segunda-ordem testado para adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH	<b>27</b>
<b>Tabela 7.</b> Equações lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich testados na adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH	<b>29</b>
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de adsorção obtidos com o modelo de Langmuir para o cobre (II) adsorvido pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH	<b>30</b>
<b>Tabela 9.</b> Dessorção do íon cobre (II) no adsorvente estudado	<b>30</b>

## RESUMO

A poluição por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. O uso de biomassas como adsorvente para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Dentro deste contexto surge a casca de coco verde, que pode ser utilizada como adsorvente apresentando como uma vantagem o baixo custo do material. O objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi determinar a capacidade de adsorção de cobre (II) pela casca de coco verde tratada com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. No processo de adsorção foram avaliados o efeito do pH na adsorção, o mecanismo cinético de adsorção, o equilíbrio de adsorção, e a dessorção do metal. Observou-se que a adsorção de cobre (II) é dependente do pH da solução e a quantidade máxima adsorvida ocorreu em pH 6,0. O estudo cinético revelou que o equilíbrio foi atingido em 9 horas. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, em suas formas linearizadas, foram testados para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção. Verificou-se que o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que melhor correlacionou os dados experimentais. Obtiveram-se boas percentagens de remoção para o cobre (II), sendo que, em concentrações iniciais inferiores a 100 mg g<sup>-1</sup> foram obtidas percentagens de remoção entre 40 a 96,1%. Para a interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção, foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A análise dos resultados permitiu concluir que o modelo de isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais para o sistema estudado. A capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) observada para o adsorvente foi de 13,04 mg g<sup>-1</sup>. O estudo de dessorção do íon metálico cobre (II), foi realizado com soluções eluentes de HNO<sub>3</sub> e EDTA em diferentes concentrações, e revelou que a melhor performance de dessorção de cobre (II) ocorreu com solução de EDTA. Os resultados apresentados mostram que a casca de coco verde apresenta as características apropriadas para o processo de adsorção de cobre (II) e que pode ser utilizada como uma alternativa de descontaminação de efluentes.

*Palavras-chave: Adsorção; cobre (II); casca de coco verde; adsorvente.*

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde e a região Nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 75% da produção nacional.<sup>1</sup> Um dos principais problemas ambientais é a geração de resíduos sólidos, pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa lixo (cascas). Este problema se agrava principalmente nos centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação.<sup>2,3</sup>

Atualmente têm sido realizados esforços para encontrar novas aplicações economicamente viáveis para o uso das cascas de coco verde. Neste contexto, a utilização das cascas de coco verde como adsorvente para tratar efluentes contaminados é uma aplicação viável, devido à abundância e o baixo custo deste material.<sup>1</sup>

É importante destacar que a utilização de adsorventes a partir de resíduos agrícolas tais como casca de arroz, de laranja, de coco, talo da uva e outros, tem despertado a atenção da comunidade científica, pois poderia contribuir para o desenvolvimento de tecnologias limpas. Deste modo, o uso desses biomateriais como adsorventes, surge como uma alternativa promissora e de grande interesse para o tratamento de efluentes industriais contendo metais em solução.<sup>4,5</sup>

A crescente aplicação da regulamentação ambiental e dos limites de efluentes industriais descartados exige métodos eficazes de purificação e descontaminação destes efluentes. Do ponto de vista analítico, é conhecido que a extração em fase sólida (adsorção) é uma técnica atrativa para a remoção de determinados tipos de poluentes das águas, especialmente aqueles que não são facilmente biodegradáveis, como os metais. O processo de adsorção tem como grande vantagem sobre os outros processos, por ser econômico, eficaz e gerar pouco resíduo, fácil recuperação dos metais adsorvidos e possibilidade de reutilização do adsorvente.<sup>6</sup>

Portanto, o objetivo principal deste trabalho de conclusão de curso é estudar a adsorção de cobre (II), utilizando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com NaOH.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Contaminação por metais**

Diversos efluentes industriais contendo metais pesados tóxicos têm sido descartados no meio ambiente. Uma vez lançados no ambiente, os cátions de alguns metais pesados podem ser acumulados através da cadeia alimentar, mesmo que presentes em baixas concentrações nos efluentes, tornando-se fatores de concentração perigosos em peixes e animais que, posteriormente, são consumidos pelo homem.

Os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg). Os metais podem estar presentes como íons-livres ou complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas.

Metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando várias doenças. Além disso, são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais.

Diante do caráter tóxico por parte de alguns metais, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o descarte de efluentes. No Brasil, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, nos corpos de água de classe 1 a 8, desde que atendam às condições dispostas na resolução, e não venha a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.<sup>7</sup>

### **2.2. Cobre**

O cobre é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre com cerca de 0,007%, sendo largamente empregado em indústria elétrica, automobilística, de galvanoplastia, de fertilizantes, em atividades de mineração, refino de metais, na fabricação de tubulações de água, de utensílios domésticos, monumentos, entre outras aplicações. Aproximadamente 40% da produção anual de cobre são consumidas na preparação de ligas, principalmente, com zinco, estanho, alumínio e níquel.

O cobre também é um contaminante ambiental, tendo como principais fontes os resíduos industriais, resíduos da mineração, os algicidas (ex.:  $\text{CuSO}_4$ ) utilizados nos lagos e na incineração de materiais que contêm este metal.

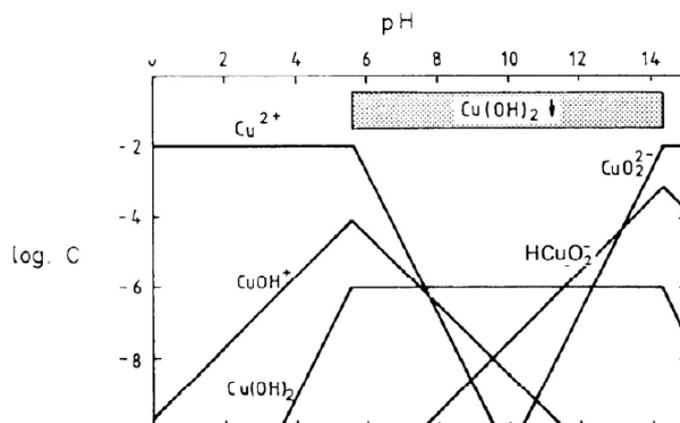
O cobre é um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano, porém, sua necessidade ocorre em pequenas quantidades (250 mg), assim, sua ingestão em quantidades elevadas passa a ser prejudicial ao organismo. Quanto mais esse elemento catalisa a formação de radicais livres tanto mais ele é tóxico.

O efeito nocivo mais pronunciado do excesso de cobre é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação motora e deteriorização mental progressiva.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um nível máximo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  em água potável, mesmo valor adotado na União Européia. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) tem estabelecido um limite de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ , contudo, a exposição em níveis superiores ao limite máximo, em curtos períodos, pode causar distúrbios gastrointestinais e, em longos períodos, causa danos aos rins e ao fígado.

No meio aquático, o cobre pode inibir o crescimento e o desenvolvimento natural de plantas e organismos, além de apresentar toxicidade em baixas concentrações.<sup>8</sup>

O cobre é um cátion que em soluções ácidas se encontra como cátion livre. O diagrama de espécie do cobre (II) em função do pH está ilustrado na Figura 1. Nela observa-se que até pH 5,5 no qual tem início a precipitação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , as espécies predominantes são  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{CuOH}^+$ . Em pH muito alto, o hidróxido se dissolve e origina os ânions solúveis  $\text{CuO}_2^{2-}$  e  $\text{HCuO}_2^-$ .<sup>9</sup>



**Figura 4.** Diagrama do logaritmo da concentração C (em  $\text{mol L}^{-1}$ ) em função do pH, para as espécies de cobre (II).<sup>9</sup>

### **2.3. Adsorventes não convencionais e de baixo custo**

A descarga de metais pesados no meio aquático é um grave problema de poluição que afeta a qualidade da água e todas as formas de vida presentes nela.

Geralmente, os métodos convencionais empregados para a remoção de metais pesados a partir de águas contaminadas incluem a precipitação química, troca iônica, separação por membrana, oxidação e redução.<sup>10,11</sup> No entanto, estes processos têm significativas desvantagens, tais como remoção incompleta dos metais, equipamentos caros e geração de lamas tóxicas ou outros produtos que requerem processos de eliminação adequados. Essas tecnologias usuais também podem ser ineficazes ou extremamente dispendiosas quando as concentrações iniciais do metal estão no intervalo de 10 – 100 mg L<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Por estas razões, vários estudos têm sido direcionados na busca de materiais de baixo custo que atuem como adsorventes para remover metais em águas residuais.<sup>13</sup>

Os estudos envolvendo biomassas para a remoção de metais pesados de soluções aquosas tiveram seu início na década de 80. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, baseados na capacidade de captação das biomassas ou seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações.<sup>14</sup>

Recentemente, biomateriais tais como fungos, leveduras, bactérias e algas e resíduos provenientes da indústria e da agricultura têm se mostrado promissores como adsorventes.<sup>13,15</sup>

A adsorção que emprega adsorventes sólidos é amplamente utilizada para remover certas espécies de poluentes químicos de águas. O processo de adsorção proporciona uma alternativa atraente para o tratamento de águas contaminadas, principalmente se o adsorvente for barato e não requerer um passo adicional de pré-tratamento antes da sua aplicação. Materiais naturais e resíduos da indústria e da agricultura são geralmente classificados como adsorventes de baixo custo por causa da sua produção e disponibilidade local. Esses materiais tornaram-se muito populares no processo de remoção e de recuperação de metais pesados.<sup>16</sup>

É importante notar que a capacidade de adsorção dos adsorventes varia, dependendo das características dos materiais, a extensão das alterações químicas, e a

concentração de adsorvato. Assim certas modificações nos adsorventes também podem melhorar a afinidade e a capacidade de adsorção.<sup>17</sup>

#### 2.4. Pó da casca de coco verde como adsorvente

O coco é cultivado e utilizado na Índia e na Ásia continental há pelo menos 3000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa. As regiões de maior produção de coco são: o arquipélago malaio, os países do sudoeste da Ásia, a Índia, Sri Lanka, ilhas do Pacífico e países sul e centro-americanos.<sup>14</sup>

Nos últimos anos a produção de coco tem incrementado em 68% só no estado de São Paulo, pela comercialização de água de coco, que representa 1,4% do consumo de bebidas no Brasil. Este fato traz um sério problema ambiental, pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa lixo (cascas). Este problema se agrava principalmente nos centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação. Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é também importante sob o ponto de vista ambiental.<sup>2,3</sup>

Visando oferecer alternativas para minimizar a quantidade de resíduos sólidos gerados pela casca de coco verde, há relatos na literatura da sua utilização como adsorvente de corantes e principalmente metais, devido à presença de alguns grupos funcionais, os quais têm afinidades por íons metálicos.<sup>13</sup>

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas, etc. Na Tabela 1 observam-se os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde proveniente do Estado do Ceará, realizada nos laboratórios da Embrapa.<sup>3</sup>

**Tabela 1.** Caracterização química típica da casca de coco verde.

N	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Cu	Zn	Mn	M.O.
g kg <sup>-1</sup>						mg kg <sup>-1</sup>				
6,52	1,42	11,5	6,80	1,79	12,5	1,97	6,6	31,8	23,3	72,58

<sup>1</sup> M.O. Matéria orgânica em percentagem

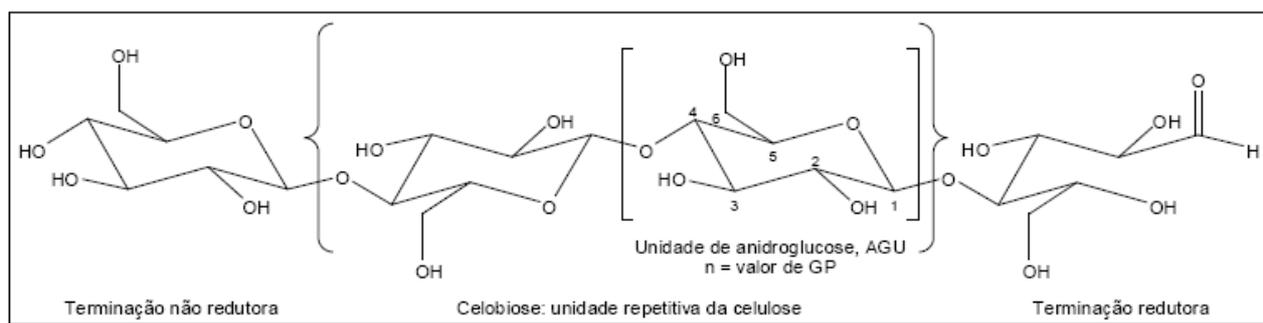
A utilização do coco verde como material adsorvente, apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina, cerca de 35 - 45%, e celulose, cerca de 23 - 43 % e estas substâncias possuem grupos hidroxila, metoxi e carboxílicos os quais são prováveis sítios de adsorção de metais.<sup>2,12</sup>

Na Tabela 2 apresenta-se a composição química da casca e da fibra do coco.<sup>18</sup>

**Tabela 2.** Composição química do pó e da fibra de coco verde.

Composição química								
Tipo de fibra	Lignina	Cinza	Glicose	L-Arabinose	Galactose	L-Ramose	Xilose	Manose
Pó de coco	35,72	-	25,91	0,29	0,32	0,21	23,93	0
Fibra de coco	33,50	-	34,87	0,05	0,36	0,16	16,98	0,12

A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados.<sup>14</sup> A celulose é definida como um polímero de cadeia de glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose. A lignina é uma substância que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas, a combinação das duas confere as plantas resistências e flexibilidade.<sup>14</sup>

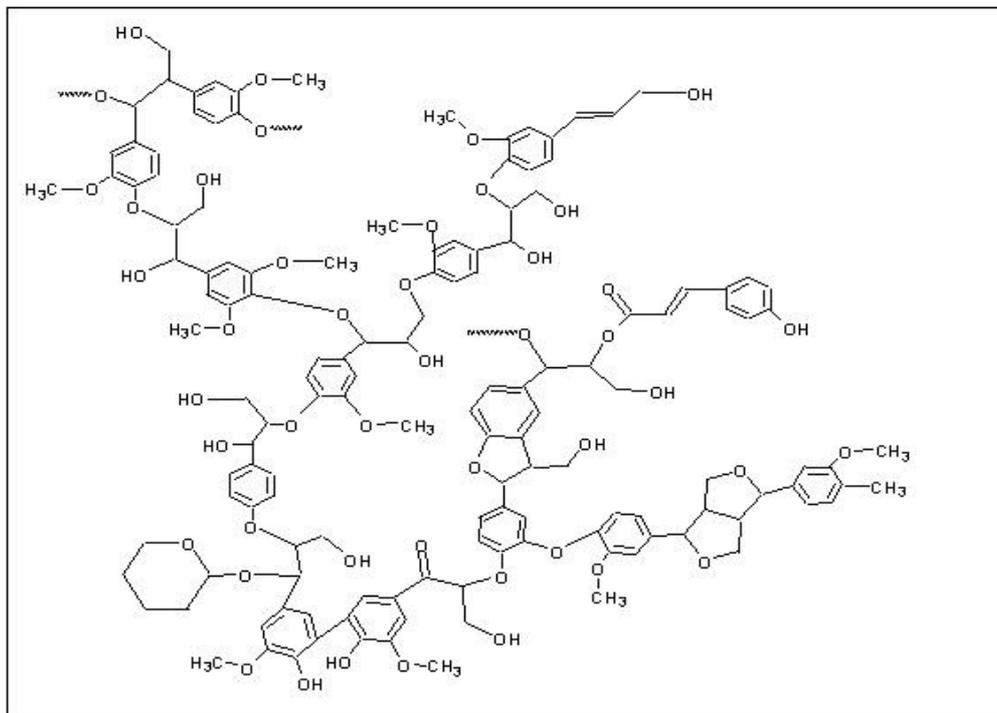


**Figura 5.** Estrutura molecular da celulose ( n=GP, grau de polimerização).

A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades características: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (OH).<sup>17</sup>

Já a lignina é um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, e possui uma alta capacidade de adsorção devido à presença de poliálcoois grupos fenólicos sobre a sua

superfície, onde aparentemente ocorre a troca iônica com os cátions metálicos formando um quelato.<sup>17,15</sup>



**Figura 6.** Estrutura geral da lignina.

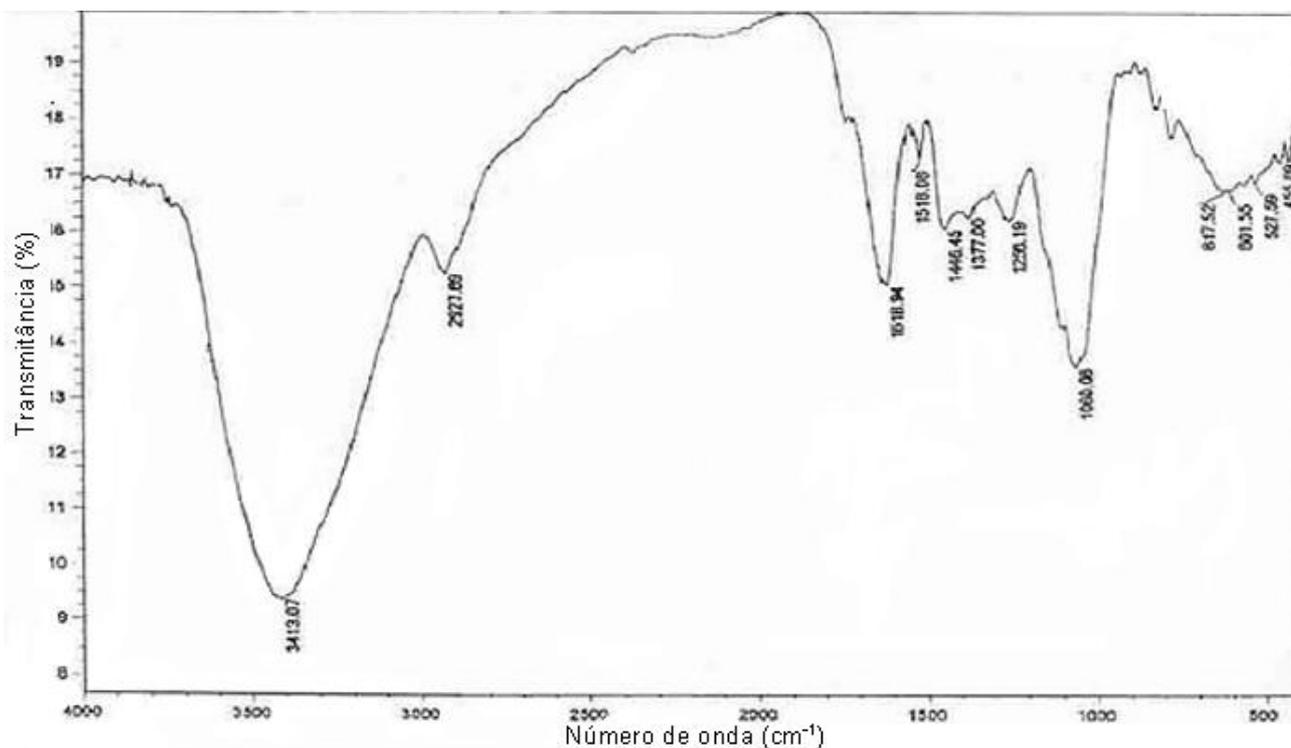
A capacidade de remoção de metais pelas fibras de coco depende da composição química da sua superfície, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela adsorção.

Na Tabela 3 apresentam-se as freqüências das bandas de alguns grupos funcionais presentes na biomassa, para dar uma idéia da sua natureza.<sup>14</sup>

**Tabela 3.** Freqüência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó de casca de coco verde.

<b>Freqüência (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos funcionais</b>
3433,1	-OH , -NH
2927,7	-CH
2360,7	-CH
1654,3	-COO <sup>-</sup> , -C=O
1542,9	-COO <sup>-</sup> , C—C
1049,2	-C—O, -C—N, -P=O, -P—OH, P—O—C

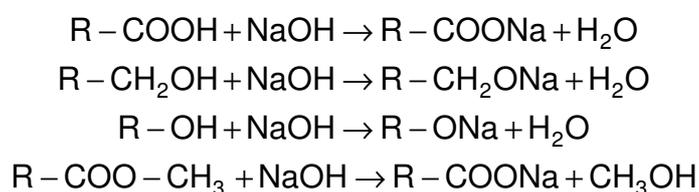
A Figura 4 apresenta o espectro infravermelho da casca de coco verde. A banda em  $3378\text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração axial O-H, de álcool ou fenol; as bandas em  $1518$  e  $1609\text{ cm}^{-1}$  é devida a vibração C-C de anel aromático e a banda em  $1055\text{ cm}^{-1}$  é devida a vibração axial de C-O. É importante notar que não aparecem bandas em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ ; isso indica que aldeídos, cetonas e ésteres estão ausentes ou abaixo do limite de detecção.<sup>14</sup>



**Figura 4.** Espectro infravermelho do pó da casca de coco.<sup>14</sup>

Como dito anteriormente, as propriedades e a capacidade de adsorção dos materiais carbonáceos dependem fortemente da sua origem, mas elas podem ser alteradas, em certa medida, pela sua modificação química. Foi observado na literatura que estudos realizados com o tratamento prévio na superfície do coco com hidróxido de sódio possibilitou uma melhoria na sua capacidade de adsorção.<sup>16,19</sup>

A modificação das fibras pelo tratamento com NaOH são apresentadas seguindo as reações químicas abaixo:



A hidrólise com hidróxido de sódio aumenta os sítios de adsorção da fibra do coco em função da formação dos grupos  $R-COO^-$ ,  $R-CH_2O^-$  e  $R-O^-$  nos quais ocorrem uma provável interação com o metal. Sendo assim, é possível que o mecanismo de adsorção de metais seja uma quimissorção e esta pode ser confirmada por dessorção com ácido.<sup>13</sup>

## 2.5. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações nas indústrias. Ela envolve o contato de uma fase líquida com uma fase rígida e permanente que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química.<sup>20</sup>

### 2.5.1. Tipos de Adsorção

De forma geral, se identificam 2 tipos de adsorção: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química. Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e pode se ter situações intermediárias.<sup>21</sup>

**Fisiossorção:** As interações que se têm entre o adsorvente e o adsorvato são de tipo Van der Waals, que são ligações fracas é um processo reversível.<sup>21</sup>

**Quimiossorção:** As interações entre adsorvente e adsorvato são ligações químicas (mais fortes). A formação de ligações químicas durante o processo de adsorção faz com que este seja mais seletivo, dependendo da natureza das substâncias envolvidas.<sup>21</sup>

## 2.6. Cinética de adsorção

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental.<sup>24</sup>

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, sendo que vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. A cinética permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção.<sup>24</sup>

A cinética de adsorção pode ser analisada com modelos simples. Dentre alguns dos modelos simples mais utilizados destacam-se aqueles que consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa como o de Lagergren, pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem. O termo “pseudo” tem sido empregado nas equações de primeira e segunda ordens com o intuito de distinguir a equação cinética baseada na concentração de uma solução a partir da capacidade de adsorção de adsorventes sólidos.<sup>8</sup>

A equação de pseudo primeira-ordem está representada na equação (1):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação (1)}$$

Em que

$k_1$  é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem;

$q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  e

$q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Após a integração e aplicação das condições iniciais  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtém-se a equação (2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação (2)}$$

Pelo gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$ , os coeficientes angular e linear fornecem os valores de  $k_1$  e  $q_e$ , respectivamente.<sup>8</sup>

A equação de pseudo segunda-ordem pode ser expressa pela equação (3), onde  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem:

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação (3)}$$

Quando integra-se a equação (3) e aplicam-se as mesmas condições iniciais utilizadas na equação (1), obtém-se a equação (4), a qual pode ser escrita na forma equivalente da equação (5):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad \text{Equação (4)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Equação (5)}$$

A última equação permite a obtenção dos valores de  $k_2$  e  $q_e$  a partir do intercepto e da inclinação do gráfico de  $t/q_t$  vs  $t$ , mas não existe a necessidade de se conhecer previamente qualquer parâmetro. De posse dos valores de  $k_2$  e  $q_e$ , é possível obter a velocidade de adsorção inicial ( $h$ ), por meio da equação (6):

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad \text{Equação (6)}$$

Além dos modelos já citados, ainda existem aqueles que consideram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula. De acordo com esse modelo, a aproximação fracional para mudanças no equilíbrio ocorre de acordo com a função  $(Dt/r^2)^{1/2}$ , em que  $r$  é o raio da partícula e  $D$  indica a difusão do soluto na partícula.<sup>8</sup>

A partir da linearização dessa função, pode-se determinar a velocidade inicial de difusão intrapartícula por meio do gráfico de  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  na equação (7):

$$q_t = k_i \cdot \sqrt{t} \quad \text{Equação (7)}$$

Existem evidências de que a primeira etapa no processo de adsorção refere-se à adsorção na superfície externa (etapa instantânea), enquanto na segunda etapa, a velocidade da difusão intrapartícula é controlada e a adsorção gradativa; já a terceira etapa representa o estágio final de equilíbrio, no qual a difusão intrapartícula começa a diminuir lentamente devido às baixas concentrações do adsorvato na solução.<sup>8</sup>

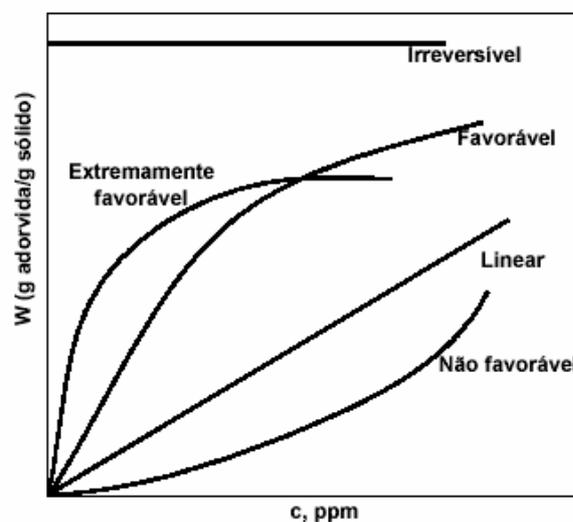
## 2.7. Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade adsorvida baseia-se em um balanço de massa do sistema de adsorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da capacidade da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações.<sup>14</sup>

Os estudos de equilíbrio fornecem informação sobre a capacidade de remoção do adsorvato. As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as

propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelo adsorvato. O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do adsorvato.<sup>14</sup>

Em um experimento de adsorção pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ) e a quantidade de material adsorvido ( $q$  em  $\text{mg g}^{-1}$ ). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 5, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.<sup>22</sup>



**Figura 5.** Formas comuns de uma isoterma de adsorção

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.<sup>22</sup>

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução. As mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich.

### 2.7.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir descreve a adsorção para sítios homogêneos de um adsorvente, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. O modelo

de Langmuir prediz que a adsorção ocorre de maneira uniforme sobre os sítios específicos do adsorvente, uma vez que um adsorvato ocupa um sítio e nenhuma outra adsorção pode ter lugar neste sítio, dessa forma um valor de saturação é atingido. Forças intermoleculares diminuem rapidamente com a distância e assim o modelo prevê a cobertura de uma monocamada aonde o adsorvente tem uma quantidade finita de adsorvato.<sup>23</sup>

Logo, a isoterma de Langmuir faz uma estimativa da máxima adsorção e ela assume uma monocamada de adsorção.<sup>10</sup>

A isoterma de Langmuir pode ser determinada pela equação:

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_{\text{ads}} C}{1 + K_{\text{ads}} C} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde

$q$  é a quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$q_{\text{máx}}$  é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C$  é a concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$K_{\text{ads}}$  é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{L mmol}^{-1}$ ).

Os valores de  $K_{\text{ads}}$  e  $q_{\text{máx}}$  podem ser determinados graficamente colocando a equação 8 na forma linear:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_{\text{ads}}} + \frac{C}{q_{\text{máx}}} \quad \text{Equação (9)}$$

A representação gráfica de  $C/q$  vs  $C$  é uma função linear, cuja inclinação é igual a  $1/q_{\text{máx}}$  e a interseção com o eixo  $C/q$  igual a  $1/q_{\text{máx}} \cdot K_{\text{ads}}$ .<sup>8</sup>

Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular  $q_{\text{máx}}$  que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção  $K_{\text{ads}}$ .<sup>22</sup>

## 2.7.2. Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. Esta isoterma sugere que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta à medida que também aumenta a concentração do adsorvato na solução.<sup>13</sup>

A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f C^{1/n} \quad \text{Equação (10)}$$

Onde

$q$  é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C$  é a quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$K_f$  e  $n$  são constantes.

A Equação 10 é freqüentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmos a ambos lados da equação temos:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad \text{Equação (11)}$$

A representação gráfica de  $\log q$  contra  $\log C$  é uma função linear, cuja inclinação é igual a  $1/n$  e na interseção com o eixo  $\log q$  é igual a  $\log K_f$ . Portanto através do coeficiente angular da reta podemos calcular  $n$  e através do coeficiente linear podemos calcular o valor de  $K_f$ .

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Estudar a eficiência da adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde ativada com NaOH.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- ✓ Ativar o pó da casca de coco verde (adsorvente) com NaOH para melhorar a afinidade e capacidade de adsorção de cobre (II).
- ✓ Estudar o efeito do pH na adsorção de cobre (II).
- ✓ Testar os modelos cinéticos de adsorção de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula para definir o mecanismo de adsorção.
- ✓ Estimar a afinidade e capacidade de adsorção do adsorvente empregando as isotermas de Langmuir e Freundlich para interpretação dos dados experimentais.
- ✓ Realizar estudos de dessorção do íon metálico para se determinar o melhor eluente, visando à possibilidade de reutilização do material adsorvente.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Instrumentação

Para a determinação das concentrações de cobre (II) nos experimentos de adsorção, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Varian Spectra AA 50, com atomizador com chama de ar-acetileno, sem corretor de fundo, taxa de aspiração 6,0 mL min<sup>-1</sup> e lâmpadas de catodo oco (Hitachi) para o íon metálico cobre (II). A calibração para o monitoramento da sensibilidade do aparelho, para o metal, foi feita de maneira constante, a partir de soluções padronizadas nas concentrações específicas recomendadas pelo fabricante.

Alguns dos parâmetros operacionais utilizados nas análises de cobre (II) encontram-se listados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros operacionais utilizados para a quantificação de cobre (II) por meio da técnica de FAAS

Elemento	$\lambda$ (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Combustível	Oxidante
Cu	324,8	0,5	4,0	Acetileno	ar

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se pHmetro Corning-Analyzer 350 e eletrodo de vidro combinado. Os experimentos em batelada foram realizados em mini-shaker Marconi - MA 832, com agitação e temperatura controladas.

### 4.2. Material

O coco verde utilizado nos estudos de adsorção é procedente da Bahia e distribuído para a grande Florianópolis pelo Ceasa de São José, Santa Catarina.

O pó da casca de coco verde foi obtido através da dilaceração, secagem a temperatura ambiente e moagem.

### 4.3. Soluções

A ativação do material adsorvente foi efetuada com uma solução de NaOH (CRQ) 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

As soluções padrão de cobre (II) foram preparadas a partir de diluição apropriada de solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>, provenientes de ampolas Titrisol<sup>®</sup> adquiridas da Merck.

Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções 0,01 mol L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e HCl. Estas soluções estoque foram preparadas a partir de reagentes P.A.

O processo de dessorção foi efetuado com soluções de ácido nítrico (Synth) em que as concentrações utilizadas foram 0,01 mol L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 1 mol L<sup>-1</sup>. Também no processo de dessorção foi utilizadas soluções de EDTA (F. Maia) em concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 0,01 mol L<sup>-1</sup>, 0,001 mol L<sup>-1</sup>.

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, sendo utilizada água destilada para o preparo de todas as soluções e nos experimentos de adsorção.

As vidrarias de laboratório utilizadas foram lavadas com detergente neutro, enxaguadas com água potável, mantidas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) durante 24 horas e finalmente lavadas com água destilada.

#### **4.4. Metodologia**

##### **4.1.1. Ativação do material adsorvente com NaOH**

O pó da casca de coco verde foi obtido conforme descrito anteriormente, e para sua ativação foi colocado em contato com uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob temperatura ambiente e agitação constante, durante 24 horas. Posteriormente o material foi lavado com água destilada e secado à temperatura ambiente.

##### **4.1.2. Efeito do pH**

Uma massa de aproximadamente 0,3 mg de adsorvente foi colocada em contato com 50 mL de solução de cobre (II) numa concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. O pH da solução foi ajustado na faixa de 1,0 – 6,0 com soluções de NaOH/HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 1 mol L<sup>-1</sup> e o sistema foi colocado num shaker sob agitação constante (200 rpm) e temperatura de 25°C por 24 horas. Somente o pH inicial foi ajustado, não sendo feitas correções ao longo do processo de remoção. A concentração remanescente de íons metálicos nas alíquotas coletadas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS). Determinou-se a quantidade adsorvida pela diferença entre a concentração inicial e final empregando a equação abaixo:

$$q_e = (C_i - C_f) \frac{V}{W} \quad \text{Equação (12)}$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_i$  é a concentração inicial em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $C_f$  é a concentração final em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  é volume da solução em litros e  $W$  é a massa de adsorvente em gramas.

#### **4.1.3. Cinética de adsorção**

O tempo necessário para o sistema sólido atingir as condições de equilíbrio foram determinadas pelo processo de batelada, colocando-se 150 mg do material adsorvente em contato com 200 mL de solução de cobre (II)  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , ajustado no pH ótimo de adsorção, sob temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e sob agitação de 200 rpm por 72 horas. Esse período de agitação foi estipulado de modo a garantir que o equilíbrio de adsorção seja atingido dentro desse intervalo de tempo.

Em intervalos de tempos pré determinados foram retiradas alíquotas de 200  $\mu\text{L}$ , colocadas em balões volumétricos e avolumados com ácido nítrico 1% (v/v). A quantidade de íons cobre (II) remanescentes em solução foi determinada por FAAS. Os dados obtidos foram aplicados de acordo com item 2.6.

#### **4.1.4. Isotherma de adsorção**

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e sob agitação de 200 rpm, em que aproximadamente 150 mg de adsorvente foram colocados em vários frascos fechados, contendo 50 mL de solução de cobre (II) com concentrações de 20, 40, 60, 80, 100, 150, 250, 300, 400  $\text{mg L}^{-1}$  e ajustados em pH adequado. Em 12 horas, após ter atingido o equilíbrio de adsorção, alíquotas foram retiradas e colocadas em balões volumétricos, avolumados com ácido nítrico 1% (v/v) para determinar a concentração remanescente dos íons cobre (II) por FAAS. Os modelos avaliados foram os de Langmuir e Freundlich, de acordo com as equações apresentadas nos itens 2.7.1 e 2.7.2 respectivamente.

#### **4.1.5. Estudos de Dessorção**

Aproximadamente 150 mg do material adsorvente foi adicionado a 200 mL de solução metálica de cobre (II) ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), previamente ajustada no pH ótimo de adsorção, e mantida sob agitação constante por 72 horas. Uma alíquota foi coletada e colocada em um balão volumétrico, avolumada com ácido nítrico 1% para determinação da concentração remanescente dos íons cobre (II) por FAAS. Em seguida, foram feitas a filtração e a lavagem do material com água destilada para remover o metal não adsorvido. Posteriormente, aproximadamente 20 mg do material adsorvente carregado com cobre (II)

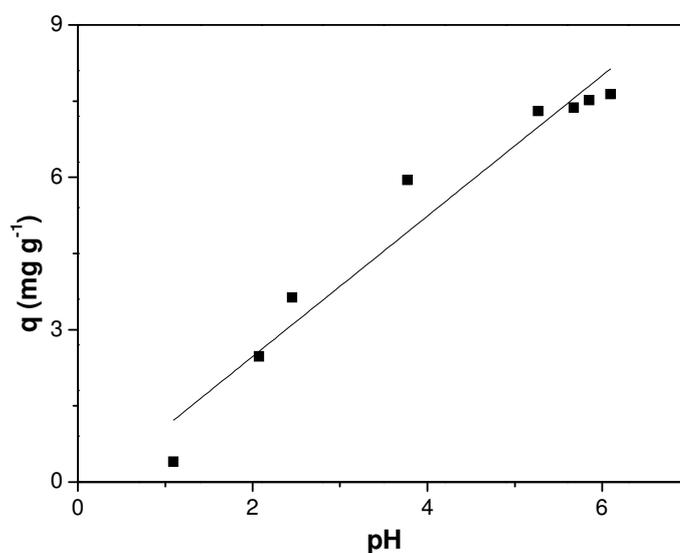
foi colocado em contato com 25 mL de soluções de EDTA (0,001; 0,01; 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e de ácido nítrico (0,01; 0,1; 1 mol L<sup>-1</sup>) a uma temperatura de 25°C e sob agitação de 200 rpm por 12 horas. A quantidade desorvida de cobre (II) foi determinada por FAAS, e expressa em termos percentuais de acordo com a expressão:

$$\text{Dessorção(\%)} = \frac{\text{quantidade de Cu(II) liberado}}{\text{quantidade de Cu(II) adsorvido}} \times 100 \quad \text{Equação (13)}$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Efeito do pH

Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pelos adsorventes. Para determinar a influência do pH no processo de adsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH, utilizando uma concentração constante de adsorvente e do metal. A Figura 6 apresenta a capacidade de adsorção do pó de casca de coco verde tratada com NaOH em função do pH, para o cobre (II).<sup>14</sup>



**Figura 6.** Efeito do pH na adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH.

Os resultados obtidos mostram que a quantidade adsorvida foi dependente do pH da solução, sendo que a mesma aumenta com o aumento do pH. Este resultado já era esperado, uma vez que, em pH elevado os sítios ácidos do adsorvente estão desprotonados, favorecendo a interação do metal com os sítios ativos da superfície do adsorvente. Verificou-se que o pH ótimo de adsorção de cobre (II) ocorreu em pH 6,0.

Os baixos valores de adsorção em pH ácido devem-se à competição entre o próton ( $H^+$ ) e os íons metálicos pelos sítios de adsorção do adsorvente.<sup>8</sup>

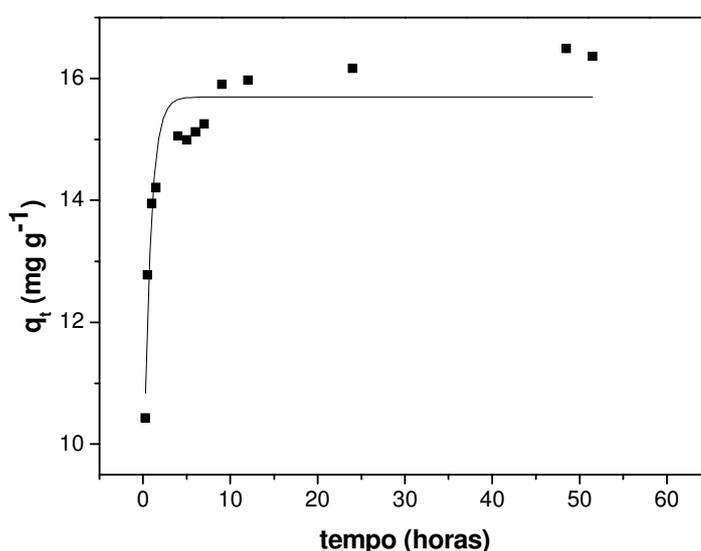
A concentração de cobre (II) utilizada neste experimento foi de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Nesta concentração o cobre começa a precipitar aproximadamente em pH 6,3, justificando a

escolha até pH 6,0. Em valores de pH mais altos (solução básica), a precipitação do hidróxido de cobre (II) acontece simultaneamente com a adsorção de íons cobre (II), afetando o valor interpretado para a capacidade de adsorção.<sup>25</sup>

## 5.2. Cinética de adsorção

Utilizando o pH ótimo de adsorção (em torno de 6,0), foram realizadas cinéticas de adsorção a fim de se determinar o tempo para o sistema atingir o equilíbrio.

Uma maneira de analisar o comportamento cinético demonstrado pelo material adsorvente em questão é por meio do gráfico da quantidade adsorvida de cobre (II) ( $q_t$ ) em função do tempo de contato, conforme exemplificado na Figura 7.



**Figura 7.** Quantidade adsorvida de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH em função do tempo.

Foi observado um rápido crescimento da quantidade adsorvida de cobre pelo pó da casca de coco tratado nas primeiras horas, o qual pode ser atribuído a um excesso de sítios de adsorção disponíveis na superfície capazes de se ligarem aos íons cobre. Em torno de 9 horas houve uma maior estabilidade da quantidade adsorvida do metal pelo adsorvente.

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula foram testados neste

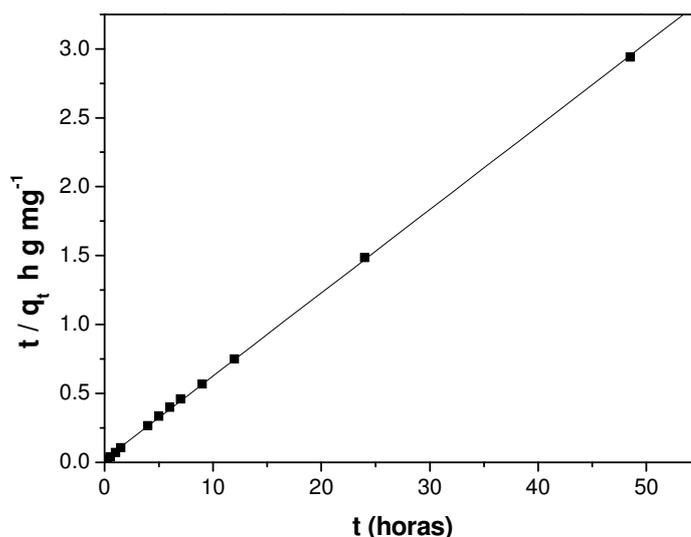
estudo. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção, deste modo a validade destes modelos foi testada pela linearização da curva e parâmetros da equação:  $\log(q - q_t)$  vs  $t$  para o modelo da pseudo primeira-ordem,  $t/q_t$  vs  $t$  para o modelo de pseudo-segunda ordem e  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  para a difusão intrapartícula. A avaliação quantitativa requer que o coeficiente de correlação de cada modelo seja comparado. Os parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos e as curvas lineares obtidas estão apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética para o cobre (II) adsorvidos pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH.

Modelo de cinética	Equação da reta
Pseudo primeira-ordem	$Y = 0,52456 - 0,11272 X$ (R= 0,815)
Pseudo segunda-ordem	$Y = 0,02192 + 0,06042 X$ (R= 0,999)
Difusão intrapartícula	$Y = 13,65424 + 0,51354 X$ (R= 0,703)

Os dados cinéticos de adsorção foram melhor ajustados com o uso do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a qual forneceu o melhor coeficiente de correlação (R = 0,999). Isto indica que esse é o modelo mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Uma vez que o modelo de pseudo segunda-ordem leva em consideração a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente; o mesmo propõe que a velocidade de adsorção seja dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio, assinalando a quimissorção como etapa determinante do mecanismo cinético.<sup>8,14</sup>

A Figura 8 ilustra o gráfico linear ( $t/q_t$  versus  $t$ ) obtido pela equação de pseudo segunda-ordem.



**Figura 8.** Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para soluções de cobre (II) adsorvido pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH.

A partir dos valores dos coeficientes linear e angular obtido da equação de pseudo segunda-ordem apresentada na Tabela 5, foram calculados os parâmetros cinéticos de constante de velocidade ( $k_2$ ), a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) e a velocidade de adsorção inicial ( $h$ ).

Na Tabela 6, encontram-se agrupados os parâmetros cinéticos calculados para o modelo de pseudo segunda-ordem. É importante salientar que nos experimentos de cinética, quando  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) atinge valor constante em função do tempo e alcança o equilíbrio, é possível determinar o valor da quantidade adsorvida do íon metálico no equilíbrio ( $q_{e,\text{exp.}}$ ), não por meio de modelos matemáticos, mas sim diretamente dos dados experimentais registrados.

**Tabela 6.** Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudo segunda-ordem testado para adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH.

Pseudo-segunda ordem			
$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	$q_{e,\text{exp.}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e,\text{calc.}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
0,166	15,91	16,55	45,47

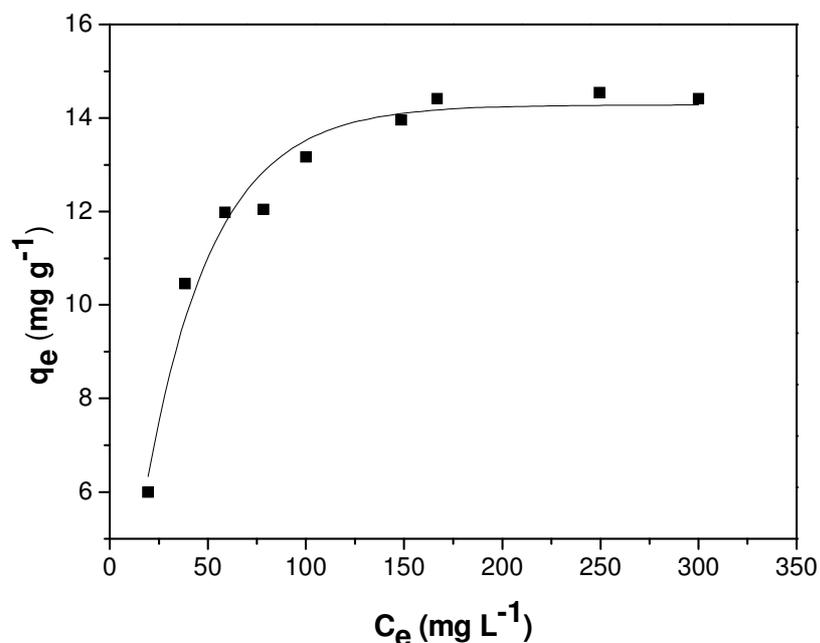
A partir da análise dos dados da Tabela 6, observou-se uma boa concordância entre o valor de  $q_e$  obtido experimentalmente ( $q_{e,exp.}$ ) e aqueles obtidos pelo modelo de pseudo segunda-ordem ( $q_{e,calc.}$ ). O desvio obtido para o cobre (II) foi de 3,8%.

### 5.3. Isoterma de adsorção

O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

A Figura 9 representa a relação entre a quantidade de cobre (II) adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ), sobre a superfície do pó de coco verde tratado com NaOH, e a concentração de equilíbrio desse íon remanescente na fase aquosa ( $C_e$ ).

Foi observado que a quantidade adsorvida dos íons metálicos na superfície do adsorvente aumenta com a concentração de equilíbrio dos mesmos em solução, levando progressivamente à saturação da superfície do adsorvente em elevadas concentrações. O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. O formato inicial da curva indica que, na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para o adsorvato encontrar um sítio vazio.<sup>14</sup>

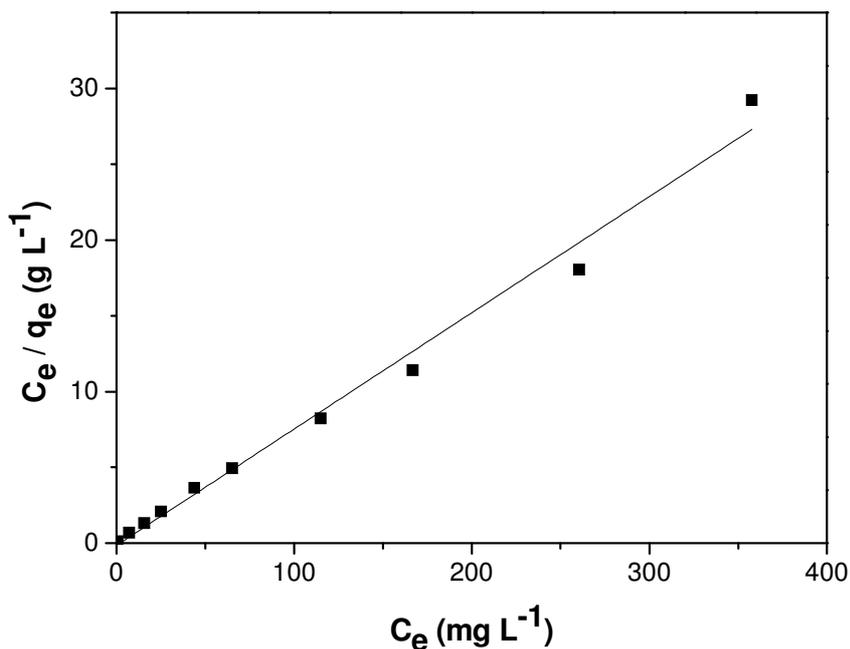


**Figura 9.** Isotermas de adsorção de cobre (II), pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH.

Os dados experimentais de adsorção foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, cujas equações nas formas linearizadas (Eqs. 9 e 11) são as mais empregadas em estudos de adsorção em solução. Na Tabela 7, encontram-se representadas as equações lineares, juntamente com seus coeficientes de correlação (R), obtidas com os modelos de Langmuir e Freundlich a partir dos gráficos de  $C_e / q_e$  vs  $C_e$  e  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ , respectivamente.

**Tabela 7.** Equações lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich testados na adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratado com NaOH.

Isoterma	Equação	R
Langmuir	$Y = -0,142 + 0,077X$	0,987
Freundlich	$Y = -8,520 + 9,345X$	0,531



**Figura 10.** Linearizações, conforme modelo de Langmuir, da isoterma de adsorção de cobre (II) pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH.

A partir do coeficiente de correlação, a isoterma de Langmuir foi selecionada para determinar os parâmetros de adsorção. A constante de Langmuir ( $K_L$ ) e a capacidade de

adsorção máxima ( $q_m$ ), foram calculados e apresentados na Tabela 8. Os valores de capacidade de adsorção máxima calculada esta próxima daquela obtida experimentalmente no equilíbrio, apresentando desvio de 8,9%.

**Tabela 8.** Parâmetros de adsorção obtidos com o modelo de Langmuir para o cobre (II) adsorvido pelo pó da casca de coco verde tratada com NaOH.

<b>Parâmetros de Langmuir</b>		
$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )
14,20	-0,541	13,04

#### 5.4. Estudos de dessorção

A recuperação do analito retido no adsorvente bem como a possibilidade de reuso do adsorvente são fatores importantes e úteis para o processo de reciclagem do analito. Portanto, a dessorção do íon metálico cobre (II) adsorvido no pó de coco verde tratado com NaOH foi realizada visando não somente à recuperação desses íons metálicos, mas também à determinação do melhor eluente e à possibilidade de reutilização do material adsorvente em um novo ciclo de adsorção.

A Tabela 9 mostra as porcentagens de dessorção de cobre (II) obtidas com as soluções eluentes de HNO<sub>3</sub> e EDTA, em suas respectivas concentrações.

**Tabela 9.** Dessorção do íon cobre (II) no adsorvente estudado.

<b>Eluente</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dessorção (%)</b>
EDTA	0,001	41
	0,01	38,10
	0,1	36,34
HNO <sub>3</sub>	0,01	30,41
	0,1	34,16
	1	34,45

Nas condições experimentais não observou-se uma boa performance de dessorção de Cu(II). O melhor resultado numérico para a dessorção dos íons Cu(II) foi obtido com a solução de EDTA 0,001 mol.L<sup>-1</sup> (41%). Outros eluentes devem ser testados para se obter uma melhor eluição do Cu(II).

## 6. CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado as seguintes conclusões podem ser descritas:

O pó de casca de coco verde é um adsorvente eficaz e possui um bom potencial de adsorção de cobre (II). A eficiência do processo de remoção, para concentrações de 20 mg L<sup>-1</sup>, foi de 96,1%, gerando uma solução final com concentração de 0,731 mg L<sup>-1</sup>.

O pH é uma variável importante, que deve ser estudada para obter uma boa eficiência no processo de remoção. Através dos resultados foi possível observar que o processo de adsorção é dependente do pH da solução, sendo que o pH ótimo foi em 6,0.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi em torno de 9 horas e a equação de pseudo segunda-ordem promoveu a melhor correlação dos dados experimentais cinéticos de adsorção. Este modelo indicou que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química, e que a velocidade de adsorção do metal pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

Nos estudos da isoterma, observou-se que as curvas obtidas para a adsorção de íons cobre (II) se ajustaram melhor ao modelo proposto por Langmuir, mostrando um comportamento característico de adsorção em monocamada. Sendo a capacidade máxima de adsorção dos íons cobre (II) foi 14,2 mg g<sup>-1</sup>.

O estudo de dessorção do íon metálico cobre (II) realizado com soluções eluentes de HNO<sub>3</sub> e EDTA revela, em geral, uma melhor performance de dessorção de cobre (II) com solução de EDTA. O resultado indica que a dessorção de cobre (II) do material adsorvente não foi muito alta, porém estudos com outros eluentes pode aumentar o desempenho na dessorção do metal, possibilitando a reutilização do material adsorvente estudado.

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.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOUZA, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Quim. Nova**, vol. 30, n° 5, p. 1153-1157, 2007.
2. CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N.; Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola, **Horticultura brasileira**, Brasília, v. 20, p. 533-535, 2002.
3. ROSA, M. F. Et al.; Caracterização do pó de casca de coco verde usado como substrato agrícola, **Comunicado Técnico N°54**, p. 1-6, 2001. disponível em, [http://www.cnpq.br/publica/pub/ComTec/cot\\_54.pdf](http://www.cnpq.br/publica/pub/ComTec/cot_54.pdf), acesso em 21/09/2009.
4. TOREM, Mauricio Leonardo; et al. .Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **minerals Engineering**, v. 5, n. 19, p.380-387, 2006.
5. SEKAR, M; et al. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 2, n. 278, p.307-313, 2004.
6. BENASSI, J. C; et al. Evaluation of remediation of coal mining wastewater by chitosan microspheres using biomarkers. **Archives Of Environmental Contamination And Toxicology**, v. 4, n. 51, p.633-640, 2006.
7. PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela macrófita Egeria Densa**. 2002. 98 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2002.
8. VASCONCELOS, Helder Lopes. **Equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reativos (RA 2 E RL 16) e agente complexante (H2FMBME)**. 2008. 145 f. Tese (Doutor) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
9. BURRIEL, F. M.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H. **Química Analítica Cualitativa**. 4<sup>a</sup> ed., Madrid: Paraninfo S.A., 2001.

10. Parab, H.; et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. . **Process Biochemistry**, Amsterdam, Netherlands, vol.41, n° 3, p. 609-615, 2006.
11. Cai, J.; et al. Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, China, 2009. 21, 4, p. 534-538.
12. Boaventura,; et al. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modelling. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. 153, p. 493-501.
13. Suksabye, P.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Column study of chromium(VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. 160, 1, p. 56-62.
14. PINO, Gabriela Alejandra Huamán. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Ciência, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
15. Bailey, S. E.; et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, 33, 11, p. 2469-2479, 1999.
16. Janos, P.I; et al. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite). **Separation and Purification Technology**, 53, 3, p. 322-329, 2007.
17. Abel, S.; Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, 2003. 97, p. 219-243.
18. HAN, J. **Properties of non wood fibers**, disponível em <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/han98a.pdf>, acesso em 21/09/2009.
19. Parab, H.; et al. Esterified coir pith as an adsorbent for the removal of Co(II) from aqueous solution. **Bioresource Technology**, 99, 6, p. 2083-2086, 2008.
20. SANTOS, Fernanda Abreu Dos. **Uso das escamas da pinha da Araucaria angustifolia para biossorção de metais pesados de efluentes industriais de galvanoplastia**. 2007. 146 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Química, Departamento de Engenharia de Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

21. ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. vol 2, p. 230-231.

22. DORNELLAS DE BARROS, M.A.; et al.; Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, **Revista Tecnológica**, Ed especial, p.65- 72, 2000.

23. Hameed, B. H.; Mahmoud, D. K.; Ahmad, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. 158, 1, p. 65-72.

24. ALVES, Allani Christine Monteiro. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 69 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia de Tecnologia de Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

25. COELHO, Thalia Camila. **Estudos de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.