

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material Biossorvente

O pó de casca de coco (*Cocos nucifera*) empregado como material biossorvente foi fornecido pelo Laboratório de Bioprocessos da Embrapa Agroindústria Tropical, localizado na cidade de Fortaleza, Ceará. O material foi obtido através da dilaceração, secagem, moagem, classificação, lavagem e secagem da casca de coco de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 8, a operação de secagem após a dilaceração e antes de a casca ser submetida à moagem é realizada por quatro dias, visando a redução da umidade inicial de 85% para valores em torno de 15% a 20% [72].

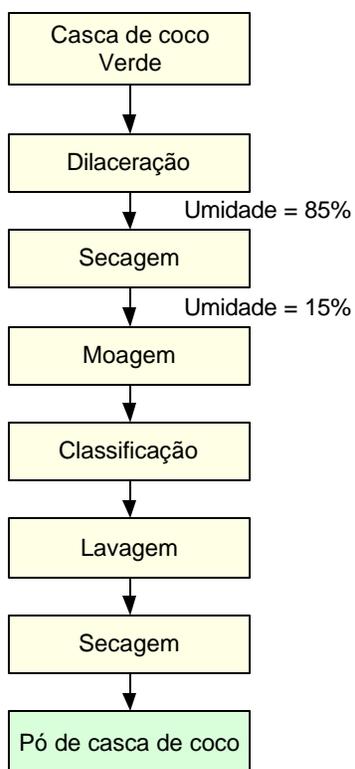


Figura 8 - Fluxograma das etapas de obtenção do pó de casca de coco verde realizadas pela EMBRAPA [72]

Na Figura 9 é apresentado o material seco utilizado como bioissorvente neste trabalho.



Figura 9– Pó de casca de coco verde obtido segundo o fluxograma da Figura 8.

3.2. Soluções

Todos os sais para o preparo das soluções padrão foram pesados em balança analítica Digimed KN500, dissolvidos em água destilada e deionizada e guardados em frascos até sua utilização. As soluções para utilização nos ensaios de remoção foram preparadas por diluição da solução padrão em água destilada e deionizada no dia da sua utilização.

3.2.1. Solução de Arsênio

A solução estoque de 100 ppm foi preparada a partir do reagente arseniato de sódio, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma, com 99% pureza.

3.2.2. Solução de Cádmi

Foi preparada uma solução de estoque de 1000 ppm de cádmio a partir do reagente sulfato de cádmio $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ quimicamente puro, Riedel-dehaën. Esta solução foi guardada em um frasco até utilização.

3.2.3. Solução de Cromo

Para as análises de Cr (III), foi preparado um padrão de 1000 ppm de cromo, sendo utilizado o nitrato de cromo (III) nonahidratado, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, P.A. da Vetec. Para as análises de cromo (VI) foi preparado um padrão de 1000 ppm a partir do óxido de cromo (VI), CrO_3 com 99% de pureza da Merk. Ambas as soluções foram guardadas em frascos de vidro até utilização.

3.2.4. Solução de Níquel

Foi preparado um padrão de 1000 ppm de níquel a partir de cloreto de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, P.A. da Vetec. A solução foi guardada até utilização.

3.2.5. Solução de Zinco

Para as análises de zinco foi utilizado o cloreto de zinco ZnCl_2 , P.A. da Vetec, sendo preparada uma solução padrão de 1000 ppm.

3.2.6. Soluções para o ajuste do pH

Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções 0,01N, 0,1N e 1N de NaOH e HCl. Estas soluções de estoque foram preparadas a partir de reagentes P.A.

3.3. Experimentos de Biossorção

Todos os experimentos de biossorção foram realizados em batelada, utilizando frascos *Erlenmeyers* de 500 mL. O sistema composto de 100 ml de solução do metal e biomassa foi mantido sob agitação em *Shaker* a uma velocidade de 175 rpm, por um período de 120 minutos a uma temperatura constante de 27°C. Após este período foi realizada a separação da biomassa carregada através de filtração. O filtrado foi levado para as análises de absorção atômica e a biomassa carregada com os íons armazenada para uma caracterização após o processo de biossorção. A concentração de biomassa empregada em todos os ensaios foi de 5 g/L.

3.3.1. Experimentos com Variação do pH

Nos experimentos com variação do pH, foi utilizado um medidor de pH marca Analion modelo HI 0850. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HCl 1 N, 0,1N e 0,01N. Somente o pH inicial foi ajustado, não sendo feitas correções ao longo do processo de remoção. O tamanho de partícula empregado foi de 0,297 a 0,2 mm.

3.3.2. Experimentos com Variação do Tamanho de Partícula

Para estudar o efeito da variação do tamanho de partícula do pó da casca de coco foram feitos experimentos mantendo-se constante o pH da solução, o volume da solução, o tempo de agitação e a concentração inicial da solução. O tamanho de partícula variou numa faixa de 0,044 mm a 0,297 mm.

3.3.3. Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados experimentos de biossorção a temperatura constante de 27°C. Para o cádmio foi utilizada uma faixa de concentração de 15 a 2000 ppm, para o cromo (III) foram utilizadas concentrações iniciais na faixa de 20 a 1200 ppm, e para o caso do cromo (VI) as concentrações iniciais utilizadas foram na faixa de 20 a 90 ppm.

Os modelos avaliados foram os de Langmuir e Freundlich, de acordo com as equações apresentadas nos itens 2.6.3 e 2.6.4.respectivamente. A faixa de tamanho de partícula utilizada foi de 0,297 a 0,20 mm.

3.4. Determinações Analíticas

3.4.1. Determinação das Concentrações dos Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os teores de todas as espécies metálicas: arsênio, cromo, cádmio, níquel e zinco, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica para as análises quantitativas e qualitativas. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento e, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. A espectrofotometria de absorção atômica é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas.

O equipamento utilizado para as análises de espectrofotometria foi o Atomic absorption spectrophotometer da Perkin Elmer modelo 3300. Os padrões utilizados para fazer as curvas de calibração e os comprimentos de onda de cada metal são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições operacionais do espectrofotômetro.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Padrões (ppm)
Arsênio	193,7	2; 4; 6; 8.
Cádmio	228,8	1,5; 2; 6; 12.
Cromo	357,9	2; 4; 6; 8.
Níquel	232,0	2; 6; 7; 12.
Zinco	213,9	1; 2; 3; 6.

3.4.2. Determinação do Potencial Zeta

A determinação do potencial zeta, através do método de mobilidade eletroforética consiste em medir, em meio líquido, a velocidade das partículas carregadas quando se aplica um campo elétrico externo.

Para medir a mobilidade das partículas utiliza-se como princípio básico o espalhamento de luz das partículas em resposta a um feixe de luz aplicado através de uma fonte externa. O feixe de luz, gerado por um raio laser de um determinado comprimento e intensidade, atravessa as paredes da célula e o meio líquido onde se encontram as partículas. As partículas que se encontram dentro da célula são iluminadas pelo feixe de luz incidente espalhando uma determinada quantidade de luz proporcional ao seu movimento. A partir dos

dados coletados, determina-se a frequência de espalhamento, de onde, após um tratamento matemático obtém-se a mobilidade e o potencial zeta.

Para a determinação do potencial zeta se utilizou como eletrólito indiferente o KCl, nas concentrações de 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M. O tamanho de partícula empregado foi de 0,074 a 0,044 mm e o equipamento utilizado foi o Zeta Máster da Malvern.

As medidas foram realizadas colocando-se 0,1 g da biomassa carregada com cada espécie metálica em uma solução de KCl. Em seguida ajustou-se o pH desta suspensão para o valor desejado empregando-se HCl ou NaOH, conforme necessário. As leituras foram geradas retirando-se 30 ml da suspensão e introduzida no equipamento com auxílio de uma seringa.

3.5. Caracterização por MEV e EDS

A caracterização da biossorção dos átomos dos metais pesados no pó de casca de coco foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao EDS. Este equipamento gera imagens em preto e branco, com aumento de até 2×10^5 vezes da morfologia externa de uma amostra e da sua composição, nas quais o contraste decorre basicamente das diferenças topográficas apresentadas pela superfície da amostra. A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons sobre a superfície da amostra promove a emissão de elétrons secundários retroespalhados e absorvidos assim como de raios X característicos.

Ao MEV pode ser acoplado um sistema EDS (Energy Dispersive System) o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras a partir da emissão de raios X característicos, sendo o limite de detecção da ordem de 0,5%.

As amostras que não são condutoras de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material

condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica.

As amostras analisadas no MEV/EDS foram preparadas a partir de concentrações iniciais de 100 ppm para o cromo (VI) e de 1000 ppm para o cromo (III) e para o cádmio. Foram escolhidas as concentrações mais altas empregadas nos experimentos de bioissorção para facilitar a determinação dos metais, uma vez que a sensibilidade da técnica é baixa. As amostras foram submetidas ao processo de bioissorção e, após a filtração, o pó de casca de coco foi seco numa estufa a 50°C por 24 horas, sendo logo então metalizadas. As análises de MEV/EDS foram realizadas no microscópio eletrônico Digital Scanning Microscope DSN 960 Zeiss.

3.6. Experimentos para Determinar a Cinética do Processo

Para determinar a ordem do processo de bioissorção, os experimentos foram realizados no valor ótimo de pH, conforme determinado em experimentos anteriores. Os seguintes tempos de bioissorção foram avaliados: 5, 10, 15, 25, 50 e 120 minutos. Os dados obtidos foram aplicados de acordo com o item 2.8.