

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Biomassa

4.1.1. Análise Granulométrica do Pó de Casca de Coco

O pó de casca de coco empregado neste estudo é um material homogêneo. A análise granulométrica da amostra é apresentada na Tabela 14. Observou-se que todo o material passou na peneira de #16 sendo, portanto, o tamanho da maior partícula inferior a 1mm. A presença de partículas finas obriga a utilização de papel de malha fechada nas filtrações durante os ensaios de remoção.

Tabela 14 – Distribuição granulométrica do pó de casca de coco verde.

Malha Tyler #	Tamanho (mm)	% retido
+24	> 0,707	59,00
+28	0,707 a 0,595	7,67
+32	0,595 a 0,5	6,78
+48	0,5 a 0,297	11,50
+65	0,297 a 0,21	6,49
+150	0,21 a 0,105	5,60
+200	0,105 a 0,074	1,77
+325	0,074 a 0,044	0,74
-325	< 0,044	0,44

4.1.2. Determinação do Potencial Zeta

Objetivando o melhor entendimento do comportamento das partículas do pó da casca de coco, foram realizadas medições do potencial zeta para determinar a carga da superfície da partícula. A Figura 10 apresenta os

resultados obtidos das medições deste parâmetro na presença de cloreto de potássio como eletrólito, nas concentrações de 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M em diferentes valores de pH e com um tamanho de partícula entre 0,074 e 0,044 mm.

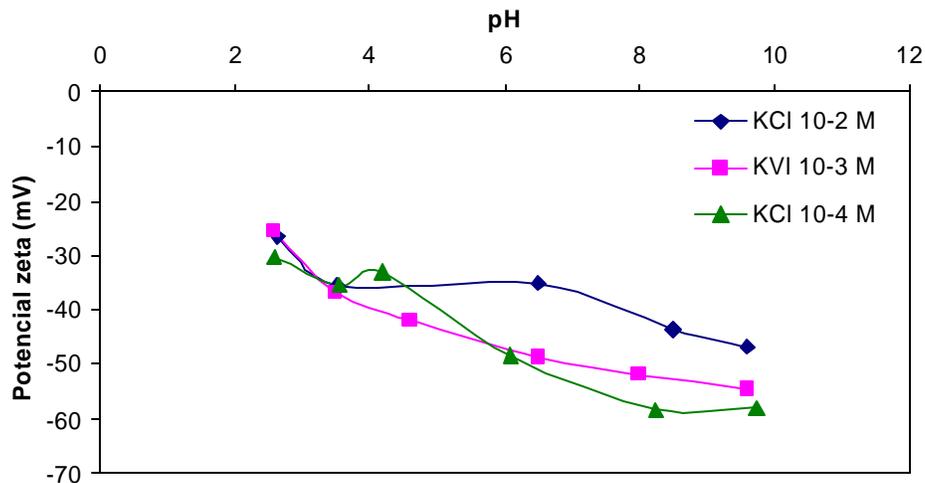


Figura 10 - Medição do potencial zeta do pó da casca de coco, na presença de KCl.

O potencial da casca de coco apresenta valores negativos, de 20 a 60 mV para a faixa de pH avaliado 2 a 10. Nestes valores de pH o valor do potencial diminui, indicando que a carga negativa da superfície da casca aumenta com o aumento da alcalinidade da solução. Este efeito é causado pela ionização dos grupos carboxilas a altos valores de pH [18].

A superfície da biomassa é composta principalmente de carboidratos que conferem uma carga negativa à superfície da biomassa devido à dissociação dos grupos funcionais presentes [6].

A dissociação dos grupos funcionais é dependente do pH, a valores maiores de pH uma maior quantidade de grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas, encontram-se dissociados, e com carga negativa, tendo assim uma afinidade maior pelos cátions [9]. Visto que na casca de coco, carboxilas e hidroxilas são os grupos funcionais que estão presentes, se explica a variação do potencial zeta em função do pH.

O pH do sistema influencia na magnitude do potencial zeta devido à adsorção dos íons de hidrogênio e hidroxila [18]. Uma discreta diminuição na magnitude do potencial zeta também é observada quando a concentração do eletrólito aumenta. Esta diminuição está associada ao efeito de compressão da dupla camada elétrica e ao aumento de contra-íons, causados pelo aumento da força iônica do sistema [18].

4.1.3. Análises de MEV e EDS

O coco é uma matéria orgânica constituída principalmente por carbono, oxigênio e hidrogênio, porém, outros elementos estão presentes na sua composição. As microfotografias realizadas com o MEV são apresentadas na Figura 11.

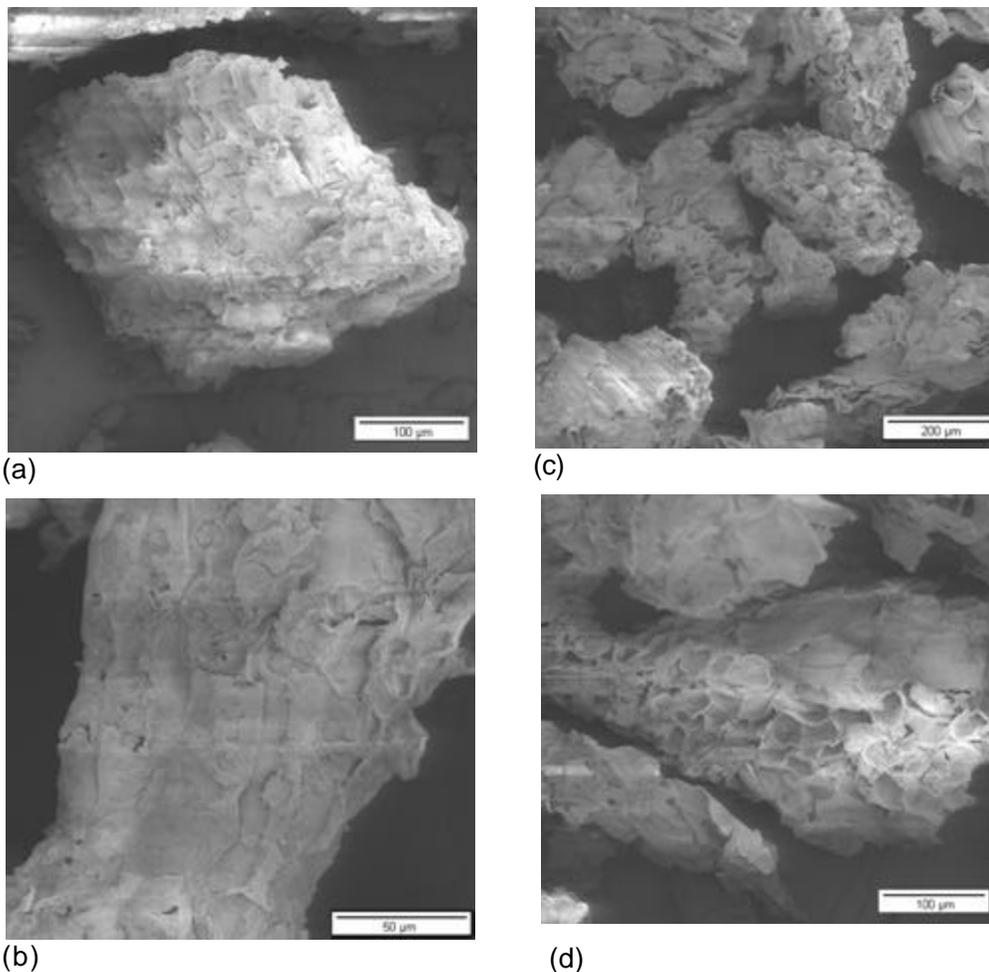


Figura 11 – Microfotografias de partículas de pó ce casca de coco (a) 200X , (b) 500X (c) 100X e (d) 200X.

A morfologia porosa da casca de coco facilita a remoção dos metais em solução, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais nas diferentes partes deste material. As microfotografias foram feitas em partículas numa faixa granulométrica entre 0,297 e 0,21 mm

Full scale = 1.63 k counts

Cursor: 6.1675 keV

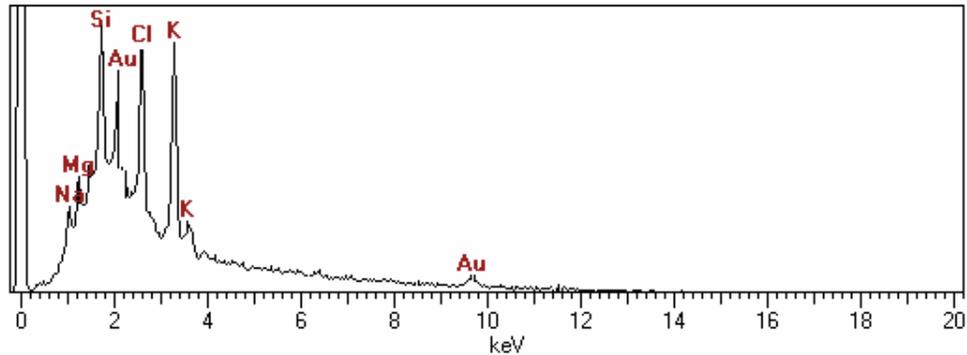


Figura 12 - EDS da partícula de casca de coco apresentada na Figura 11 (a)

Full scale = 2.34 k counts

Cursor: 5.4475 keV

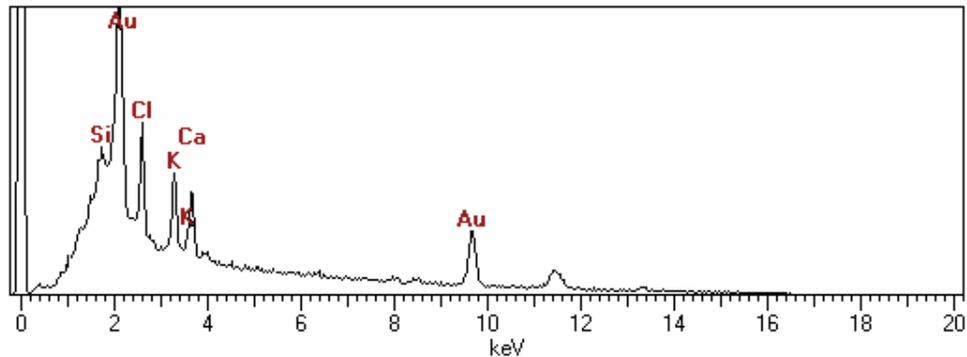


Figura 13 – EDS da partícula de casca de coco apresentada na Figura 11(d)

Nas análises de EDS apresentados pode-se observar as bandas representativas dos elementos Cl, K, Mg e Na, espécies naturais presentes na casca de coco, que podem influenciar em processos de troca iônica. Observa-se também uma grande quantidade de silício, provavelmente devido à um grande conteúdo de SiO_2 o que implica em um material com uma boa resistência mecânica e um teor de cinzas elevado [84].

4.2. Ensaio de Biossorção

4.2.1. Efeito do pH

Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassas, visto que a especiação do metal na solução é dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor [51,92].

Para determinar a influência do pH no processo de biossorção foram realizados experimentos a diferentes valores de pH, utilizando uma concentração constante de biomassa. A Figura 14 e a Figura 17 apresentam a capacidade de adsorção do pó de casca de coco em função do pH, para Cd (II), Cr (III) Cr (VI), e As (V), Ni, Zn respectivamente. Os resultados obtidos mostram diferentes capacidades de remoção para as diferentes espécies metálicas.

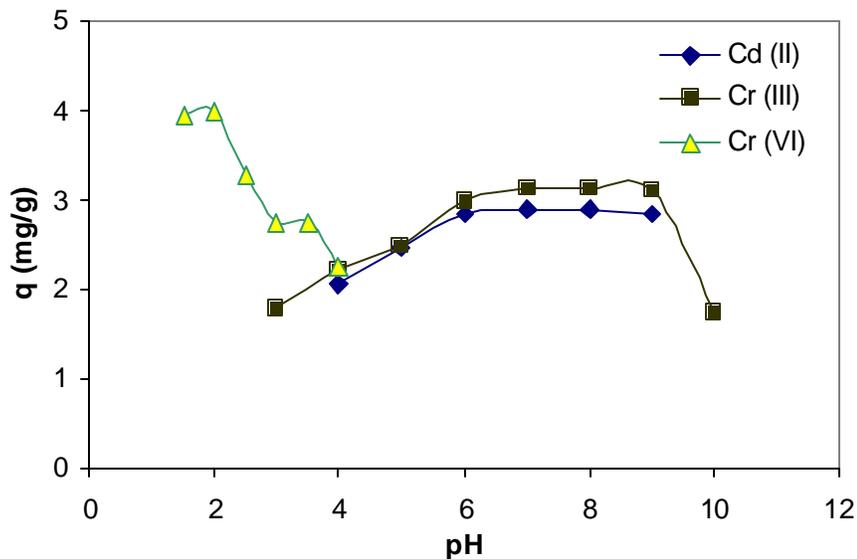


Figura 14 – Capacidade de adsorção do pó de casca de coco verde em função do pH para o cádmio, cromo (III) e cromo (VI), $C_o = 20$ ppm. $\omega = 175$ rpm, $C_{biomassa} = 5$ g/L, $PS = 200-297 \mu m$.

Podemos observar que para o cromo (III) há um crescente aumento na adsorção para faixa de pH entre 3 e 6. A partir de pH 6 se mantém constante até

o valor de pH 9. A partir deste valor há uma queda na remoção atribuída a precipitação de cromo (III) sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ como pode ser visto no diagrama de especiação da Figura 15 [60]. Esses resultados indicam que a faixa ideal para a remoção do cromo (III) pelo pó de casca de coco encontra-se entre 6 e 9.

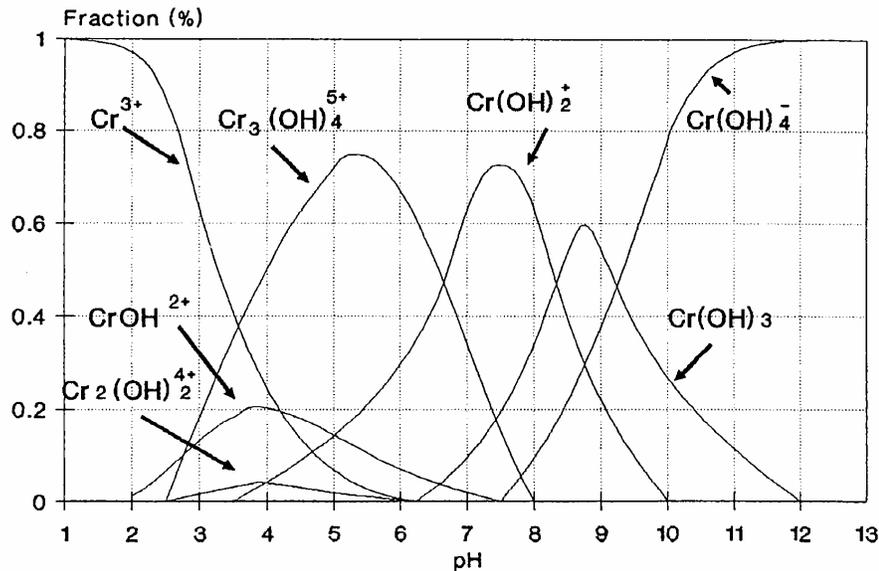


Figura 15 – Diagrama de especiação do cromo (III) para uma concentração de 10 mg/L [60].

Em relação ao cádmio, pode-se observar que há um aumento na adsorção com o incremento do pH, até atingir o valor de pH igual a 6. A partir deste valor a adsorção se mantém praticamente constante até um valor de pH 9. Acima deste valor, a espécie predominante passa a ser o $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [33,76], sendo esperada uma queda da remoção do cádmio devido à sua precipitação, como pode ser observado no diagrama de especiação das espécies do cádmio em função do pH na Figura 16, de forma análoga à observada para o cromo (III).

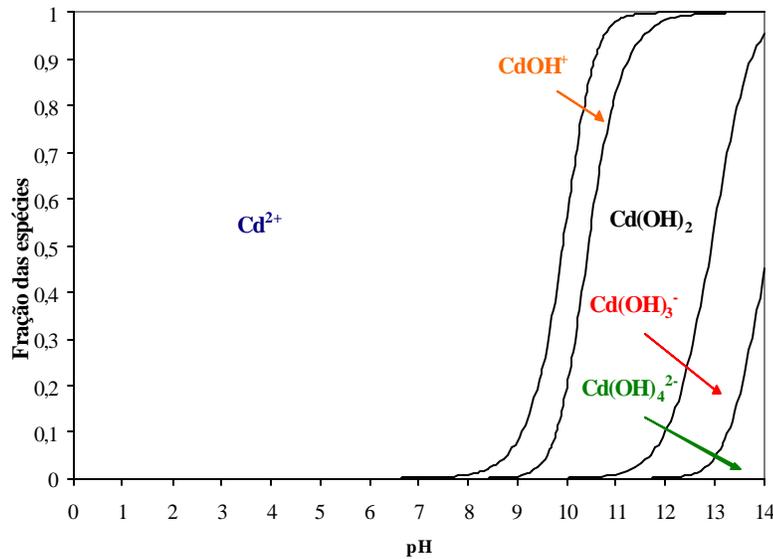


Figura 16 – Diagrama de distribuição de espécies químicas do cádmio para uma concentração de 20 mg/L [76].

Com o cromo (VI) a melhor adsorção foi observada em valor de pH igual 2. Neste valor de pH as espécies predominantes na solução são: CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ [33]. A partir do valor de pH igual a 2,5 a remoção diminui, atingindo valores mais baixos. A redução da capacidade de adsorção da casca de coco com relação ao Cr (VI), pelo aumento do valor do pH é devido à redução de solubilidade da espécie metálica [30].

De acordo com os dados obtidos na curva de potencial zeta para a casca de coco (Figura 10), não seria esperada uma interação entre a biomassa e o cromo (VI). No entanto, dependendo das condições de pH e da espécie predominante na solução, o cromo pode reagir com a celulose, hemicelulose ou lignina. Dados na literatura indicam que o Cr (VI) é reduzido a Cr (III), alguns autores assumem que só uma parte do Cr (VI) é reduzida, enquanto outros assumem que a redução é completa, com a redução da espécie metálica espera-se a oxidação da biomassa, estas interações conduzem à diminuição das ligações C-OH e C-O-C e o incremento das ligações C=O e COOH [33].

Na literatura podem ser encontrados diferentes dados sobre a influência do pH na biossorção. Eles indicam a maneira como o pH altera a biossorção dos íons dos metais dependendo do tipo do adsorvente (biomassa) e do tipo do adsorvato (íons do metal) [67].

Na adsorção do cádmio por acácia observa-se um aumento da adsorção com o incremento do pH na faixa de 3 a 5. Este fato pode ser explicado pela competição dos íons pelos sítios ativos da superfície e pelos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa [30,68]. O pH ótimo para a biossorção do cromo (VI) e para o cádmio por *Ochrobactrum anthropi* foi 2,0 e 8,0, respectivamente. Para a biossorção do cádmio por *Pseudomonas aeruginosa*, o pH, onde se encontrou melhor adsorção, foi 6,0. O melhor pH para a adsorção do cádmio por *Sphingonomas paucimobilis* foi na faixa de 5,0 a 6,0 e o melhor pH para a adsorção do mesmo metal por fungos foi 8,0. [29,56]. Na adsorção de cádmio pelo carvão produzido a partir de casca de amendoim a faixa ótima de pH encontrada foi de 2 a 3, enquanto que para o carvão de casca de coco a faixa de pH, correspondente à remoção máxima é de 4,5 a 9,5; embora a partir do pH 3 a percentagem do metal removido já seja próxima a 100% para uma concentração inicial de 20 ppm. Para a biossorção do cromo (VI) por algas verdes da espécie *Spirogyra* o pH ótimo foi 2,0. [35,67].

Nos experimentos posteriores, optou-se por utilizar o valor do pH de 2 para o cromo (VI) e o valor de pH de 7 para o cromo (III) e para o cádmio. No caso do cromo (III) e do cádmio este valor, além de ser propício para a remoção, também facilita o posterior descarte do efluente segundo as regulamentações nacionais e internacionais (EPA, CONAMA) [19].

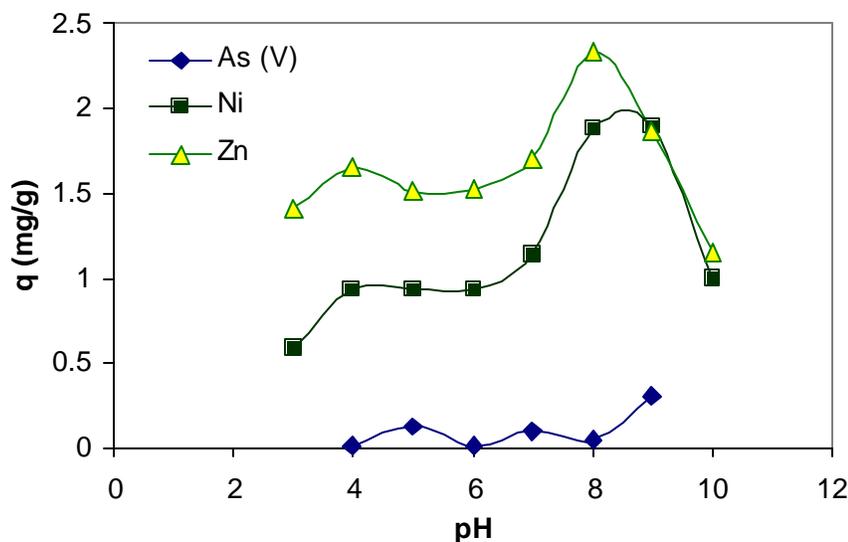


Figura 17 – Capacidade de adsorção do pó da casca de coco verde em função do pH para o arsênio, níquel e zinco $\omega=175$ rpm, $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, PS=200-297 μ m, $C_o=20$ mg/L

Na Figura 17, podemos observar que a capacidade de remoção para As (V), Ni, e Zn são inferiores quando comparadas com as obtidas para Cd (II), Cr (III) e Cr (VI), resultados apresentados na Figura 14.

Podemos observar um comportamento semelhante para o Ni, e Zn, apresentando um ligeiro incremento entre pH 3 e 4 passando a uma sorção constante entre os valores de pH de 4 e 6, e um aumento entre 6 e 8, para pH acima de 8 a remoção cai rapidamente para ambas espécies metálicas. No caso do níquel, esta queda é devido a sua precipitação como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [68] e no caso do zinco a queda é devido a sua precipitação como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [76]. Os resultados experimentais obtidos para o Ni e Zn apresentam uma capacidade de adsorção inferior quando comparada com as obtidas pela casca de coco para o Cd, Cr (III) ou Cr (VI), apesar de, no caso do Zn, este apresentar-se sob forma catiônica na faixa de pH avaliada, como pode ser observado na Figura 18.

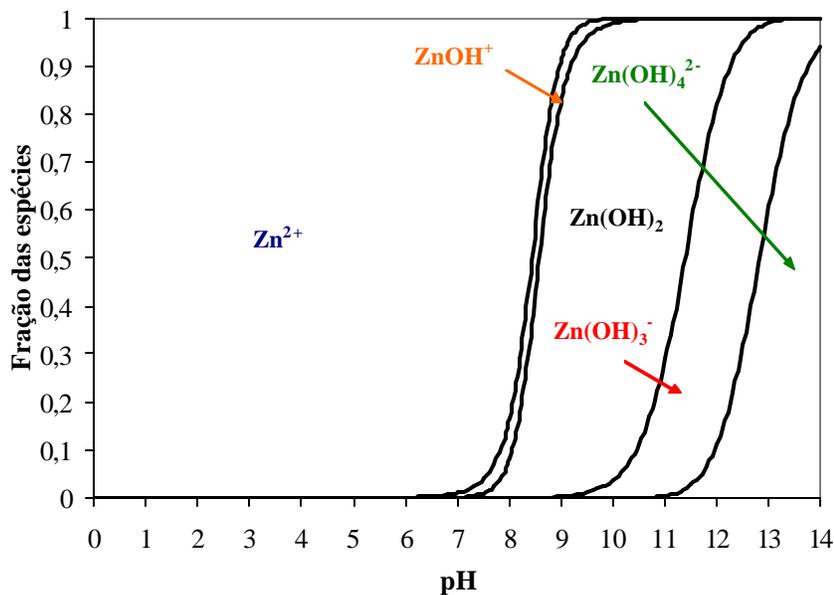


Figura 18 – Diagrama de especiação do zinco para uma concentração de 20 mg/L [76].

Diversos dados na literatura reportam alguns resultados para a biossorção de níquel e zinco. Geralmente os biossorventes apresentam uma baixa capacidade de adsorção para estes metais em comparação com outras espécies metálicas. A capacidade máxima de adsorção para níquel e zinco reportado para o *Rhizopus arrhizus* foi na faixa de 19,47 a 38,94 mg/g e 4,55 a 24,7mg/g respectivamente. A biossorção realizada para o zinco, utilizando como

biossorvente um fungo, apresentou uma capacidade de adsorção numa faixa de 5,85 a 9,75 mg/g com um K_{ads} na faixa de $9,2 \cdot 10^{-4}$ a 0,002 L/mg. Para a biossorção de níquel pelas algas *Padina sp*, *Sargassum*, *Ulva* e *Gracillaria* se obtiveram melhores resultados apresentando uma capacidade de adsorção de 37,17; 35,99; 17,11 e 16,52 mg/g respectivamente, e para a biossorção de zinco pelas mesmas algas a capacidade de adsorção foi de 52,65; 32,5; 35,1 e 26,0 mg/g respectivamente [80].

Como dito anteriormente, o pH afeta a disponibilidade dos íons das espécies metálicas presentes na solução. Na Figura 19 apresenta-se o diagrama de especiação do As (V) onde podemos observar que na faixa de pH testada as espécies predominantes são $(HAsO_4)^{2-}$ e $(H_2AsO_4)^{-}$. Espera-se que estes anions interajam fortemente com sítios ativos com uma carga positiva [51].

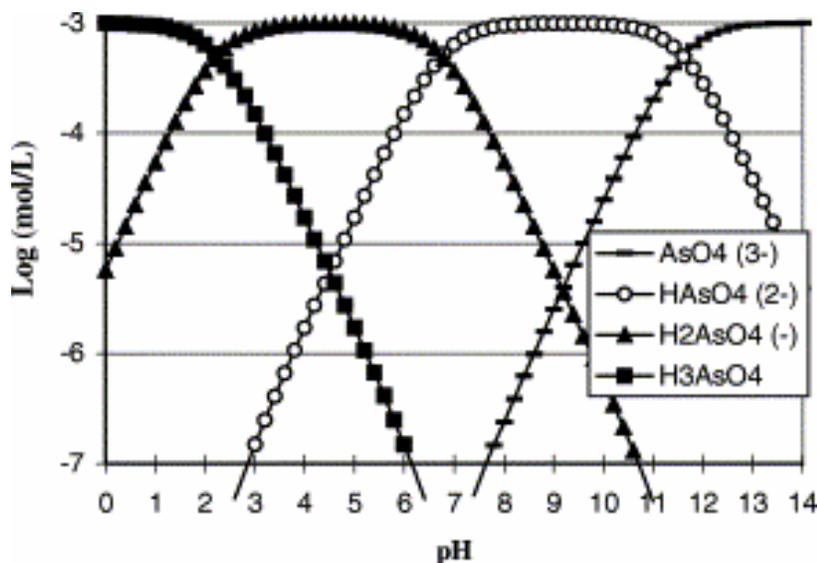


Figura 19 – Diagrama de especiação do arsênio (V) predito pelo MINEQL⁺ [51].

Conforme o pH aumenta, a quantidade de espécies negativas do As (V) também aumentam. As diferentes interações entre a biomassa e os íons presentes na solução são afetadas pelo pH devido à natureza das interações químicas de cada espécie metálica, e estão relacionadas com a carga da superfície da biomassa. As medições de potencial zeta realizadas (Figura 10) mostram que a carga da superfície das partículas do pó da casca de coco é negativa, assim como as espécies aniônicas predominantes do As (V). Portanto, uma interação de caráter eletrostático fica desfavorecida.

Os resultados apresentados mostram claramente a importância do pH no processo de remoção de metais por biomassa. O pH afeta a solubilidade dos metais e a ionização dos grupos funcionais presentes na superfície, a sua influência é devida a uma competição entre os íons do metal e os íons H^+ presentes em solução pelos sítios ativos da superfície da biomassa. Além disso, a dependência da captura de íons pela biomassa em função do pH pode ser justificada pela associação e dissociação de alguns grupos funcionais presentes, como as carboxilas. É sabido que, em baixos valores de pH, a maioria dos grupos carboxila não se encontram dissociados, não podendo unir-se aos íons dos metais em solução, embora possam participar de reações de complexação. Quando o valor do pH aumenta uma maior quantidade de grupos funcionais (carboxilas) encontra-se com cargas negativas e podem atrair os íons de carga positiva [18,67,79].

4.2.2. Efeito do Tamanho de Partícula

Outro parâmetro estudado para a biossorção foi o tamanho de partícula do pó de casca de coco, já que este parâmetro apresenta uma forte influência no custo de operação de um processo. É sabido que vários materiais têm uma melhor capacidade de adsorção com um tamanho de partícula menor, conseqüentemente, a superfície de contato entre o sorvente e a fase líquida (solvente) também tem um papel importante neste processo [84].

Para a determinação da influência do tamanho de partícula na eficiência de remoção dos íons, foram realizados ensaios para diversas faixas de granulometria. Os tamanhos de partículas variaram entre 0,3 a 0,044 mm e foi utilizada uma concentração de biomassa de 5 g/L, sendo o pH ajustado em 7 para o cádmio e cromo (III) e em 2 para o cromo (VI). O tempo de contato foi de 2 horas e a concentração inicial de 100 ppm para todas as espécies metálicas.

Tabela 15 – Efeito do tamanho de partícula na biossorção de Cd, Cr (III) e Cr (VI) utilizando casca de coco.

Faixa de tamanho de partícula (mm)	% Remoção		
	Cádmio (II)	Cromo (III)	Cromo (VI)
0.297 a 0.200	98.222	89.451	74.808
0.210 a 0.105	82.436	83.367	90.033
0.105 a 0.070	82.181	73.265	88.514
0.074 a 0.044	81.809	68.571	88.842

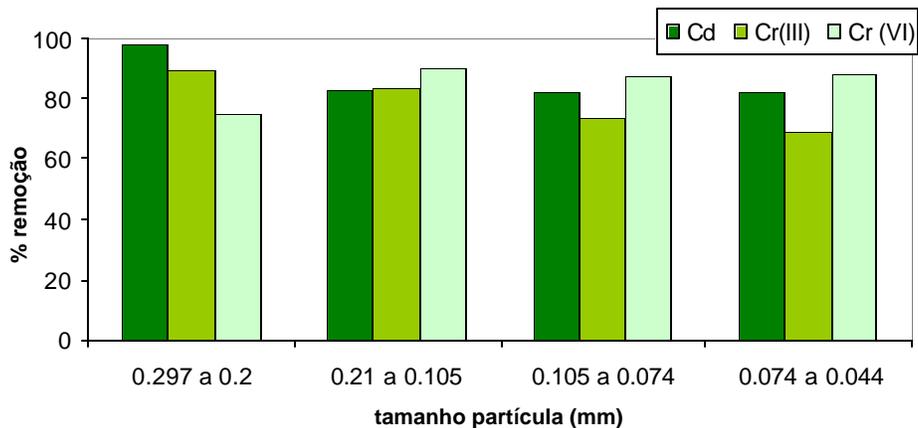


Figura 20 – Percentagem de remoção dos íons Cd, Cr (III), e Cr (VI) pela casca de coco, $C_o = 100$ ppm, $\omega = 175$ rpm, $C_{\text{biomassa}} = 5$ g/L.

Como se pode observar na Tabela 15 há uma diminuição na adsorção com o decréscimo do tamanho de partícula para os íons de Cd e Cr (III). O mesmo não é observado para o Cr (VI) que apresenta um ligeiro incremento na adsorção com a diminuição do tamanho de partícula.

É importante ressaltar que a forma e superfície das partículas influenciam na adsorção. Partículas maiores com formas esféricas, em geral, apresentam uma maior adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas. Neste caso a maior adsorção nestas partículas é atribuída à transferência de massa para dentro das partículas do sorvente. Quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção na superfície da partícula, observa-se uma maior adsorção em partículas menores [48,84].

De acordo com as microfotografias obtidas pelo MEV, as amostras analisadas apresentam diferentes morfologias, algumas mostram uma superfície porosa contendo furos tubulares grandes distribuídos em toda a superfície e algumas fibras com superfícies lisas, como pode observar-se na Figura 11. Portanto, as diferentes morfologias da casca de coco facilitam a adsorção dos íons metálicos das diferentes espécies presentes na solução [51,84].

A partir dos resultados obtidos com os experimentos em diferentes valores de pH e tamanho de partícula, podemos sugerir que os mecanismos de remoção são diferentes para Cr (VI) em relação ao Cr (III) e ao Cd.

4.2.3. MEV e EDS

Com o objetivo de verificar a presença de íons metálicos na casca de coco, foram realizadas análises com o microscópio eletrônico de varredura MEV e EDS após a bioadsorção. As amostras analisadas no MEV apresentavam um tamanho de partícula entre 200 a 297 μ m.

As microfotografias das partículas de casca de coco a diferentes aumentos carregadas com os íons de Cr (III) Cd e Cr (VI) podem ser observadas na Figura 21 , Figura 23 e na Figura 25, respectivamente. Pode-se observar que aparentemente não existe uma diferença significativa na superfície das partículas carregadas com os íons metálicos, em relação à superfície do pó da casca de coco que não sofreu o processo de bioadsorção. No entanto, nas análises de EDS, podemos observar as bandas representativas dos íons de Cd, Cr (III), Cr (VI), comprovando a sua presença nas partículas do pó de casca de coco após o processo de bioadsorção. Observa-se também a ausência das bandas dos elementos de Na, Cl, e K, presentes naturalmente no pó de casca de coco, indicando uma possível troca iônica entre estes elementos na superfície das partículas. A banda do ouro aparece no EDS, uma vez que a metalização das amostras foi realizada com este elemento.

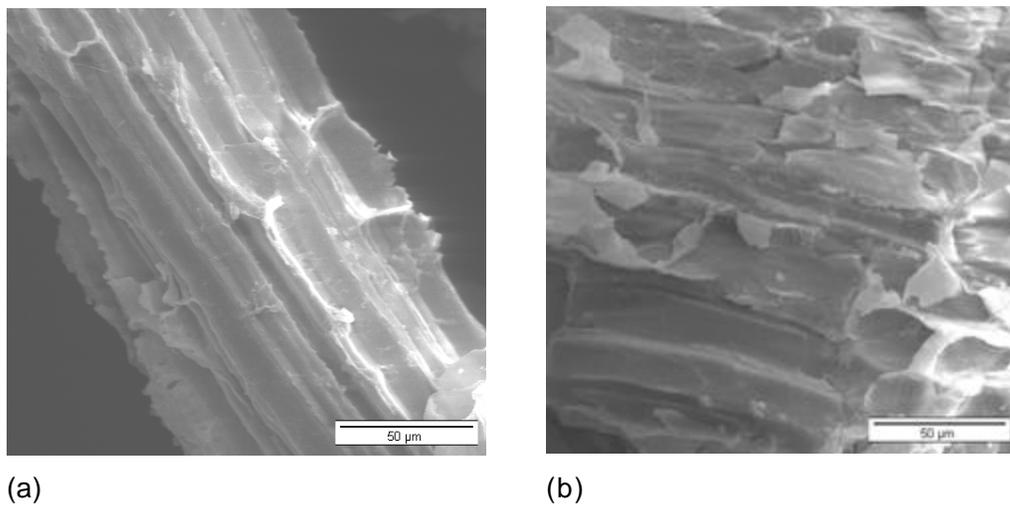


Figura 21 – Microfotografias de partículas de casca de coco carregadas com íons Cr (III)
(a) 500X e (b) 500X

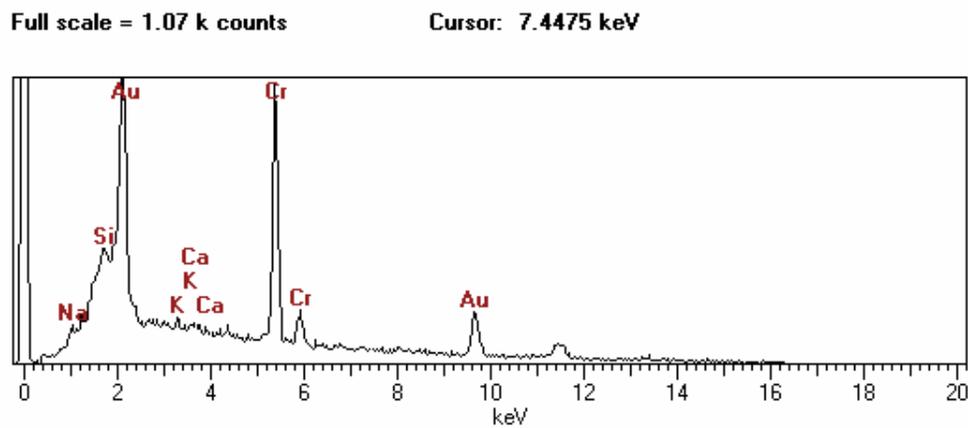


Figura 22 – EDS da partícula de casca de coco carregada com íons de Cr (III)
apresentada na Figura 21.

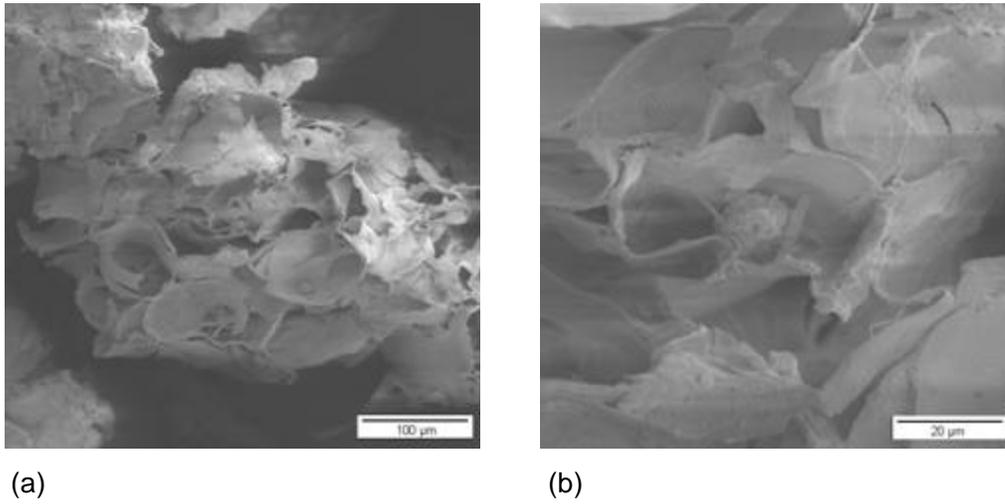


Figura 23 - Microfotografias de partículas de casca de coco carregadas com íons Cd (II)
(a) 200X e (b) 1000X

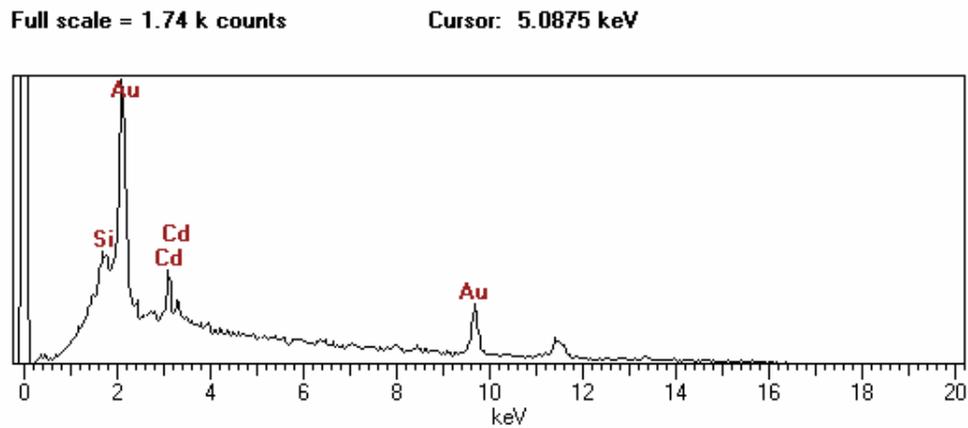
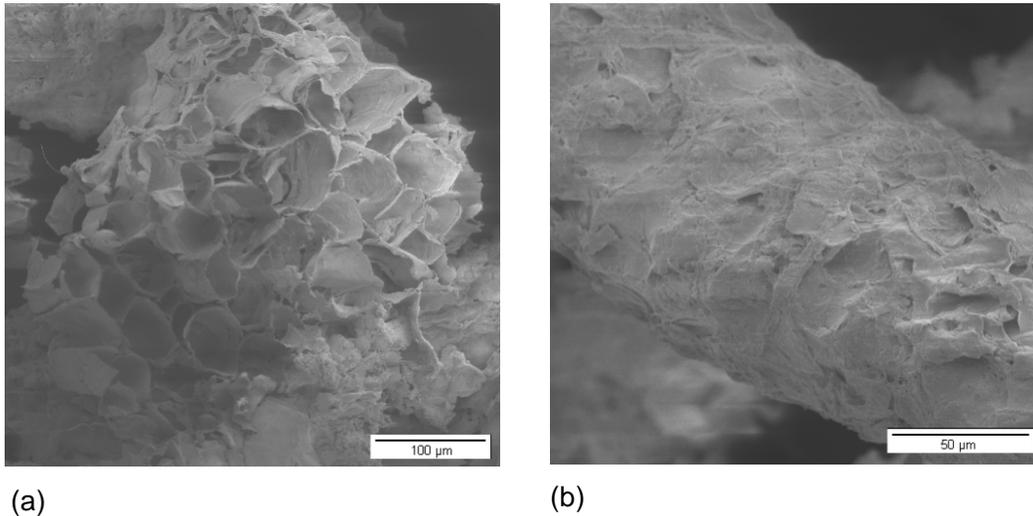


Figura 24 - EDS da partícula de casca de coco carregada com íons de cádmio apresentada na Figura 23.



(a)

(b)

Figura 25 - Microfotografias de partículas de casca de coco carregadas com íons Cr (VI)
(a) 200X e (b) 500X

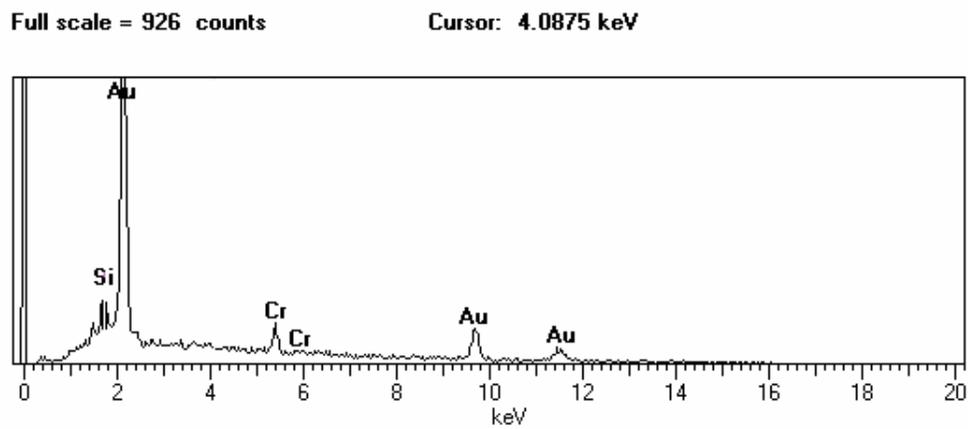


Figura 26 - EDS da partícula de casca de coco carregada com íons de Cr (VI)
apresentada na Figura 25.

4.2.4. Variação da Concentração Inicial dos Metais

Foram realizados experimentos onde a capacidade de remoção da biomassa foi observada em diferentes concentrações iniciais de Cd (II), Cr (III) e Cr (VI). As concentrações iniciais testadas se situaram na faixa de 15 a 2000 mg/L para o Cr (III) e para o Cd (II) e de 15 a 100 mg/L para o Cr (VI), foi empregada uma biomassa com tamanho de partícula entre 297 e 200 μm , na concentração de 5 g/L. O tempo de contato foi de 2 horas e o pH da solução foi ajustado em 7 para o cádmio e cromo (III) e em 2 para o cromo (VI). Os resultados obtidos para o cádmio, cromo (III) e cromo (VI) são apresentados na Figura 27, Figura 28 e na Figura 29 respectivamente.

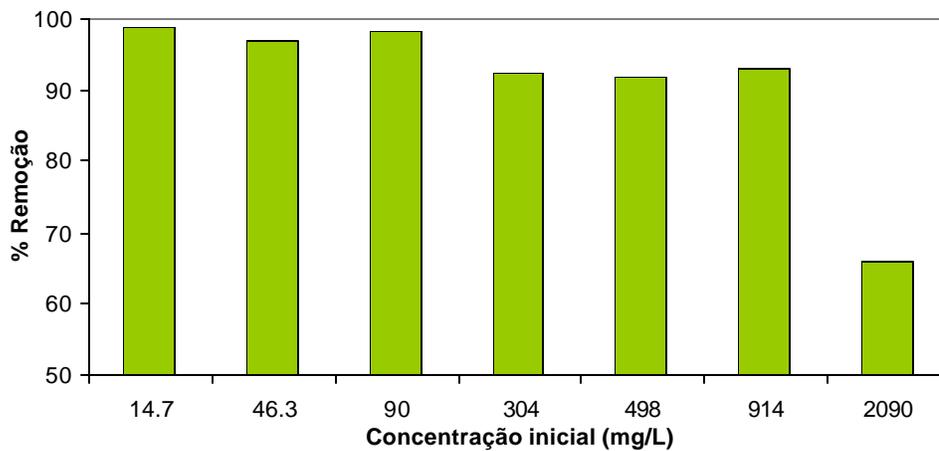


Figura 27 - Percentagem de remoção de Cd em função da concentração inicial, pH = 7, $\omega=175$ rpm, $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, PS=200-297 μm

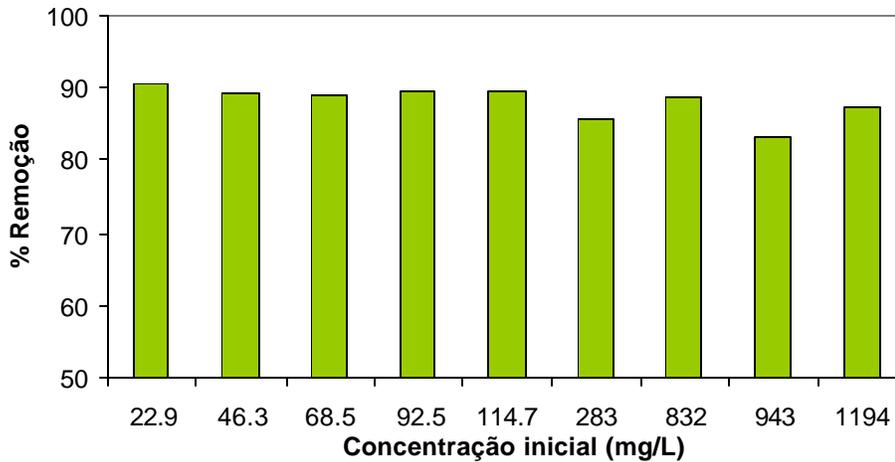


Figura 28 – Percentagem de remoção de Cr (III) em função da concentração inicial, pH = 7, $w = 175$ rpm, $C_{\text{biomassa}} = 5$ g/L, PS = 200 -297 μm

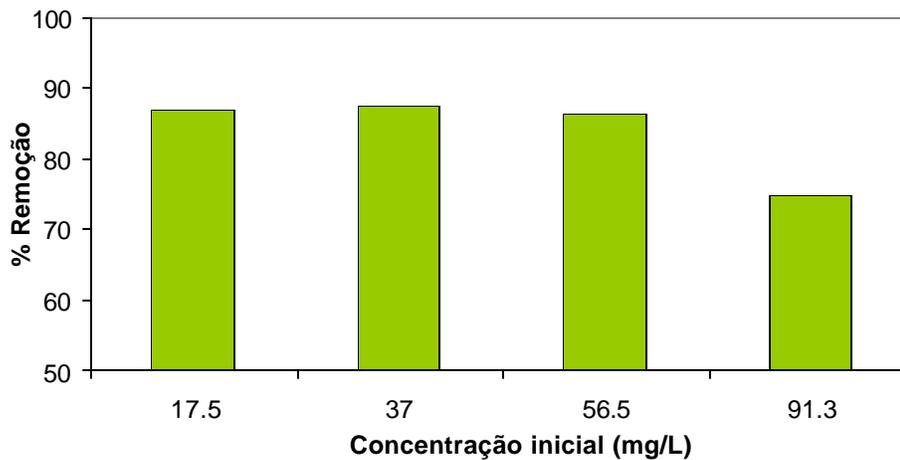


Figura 29 - Percentagem de remoção de Cr (VI) em função da concentração inicial, pH = 2, $\omega = 175$ rpm, $C_{\text{biomassa}} = 5$ g/L, PS = 200-297 μm .

Como pode ser observado, a eficiência da biossorção da casca de coco diminui com o aumento na concentração inicial dos íons na solução. Observa-se na Figura 27 que para o Cd, em concentrações de até 900 ppm, a eficiência na remoção se situa em torno de 90%, enquanto que em concentrações superiores a 2000 ppm a eficiência na remoção sofre uma queda, chegando a 65%. No caso do Cr (III), na Figura 28 observa-se que a percentagem de remoção se situa na faixa de 80% a 90% é superior a 84% em todas as concentrações avaliadas.

Na Figura 29 mostra-se os resultados obtidos para o Cr(VI). A percentagem de remoção se situa em torno de 85% para concentrações de até 60 mg/L. Para uma concentração superior a 90 mg/L de Cr(VI) foi obtida uma eficiência de remoção superior a 70%.

Os dados obtidos mostram a elevada capacidade de carga da biomassa em relação ao Cr (III) e o Cd, quando comparado com o Cr (VI) Tabela 16. A concentração inicial da solução fornece informações que se utilizaram para o processo de biossorção em escala piloto. Como pode observar-se na Tabela 16 a capacidade de adsorção da biomassa se incrementa com o incremento da concentração inicial dos íons das espécies metálicas enquanto que a percentagem de remoção diminui, isto é devido a que em baixas concentrações iniciais das espécies metálicas presentes na solução, a proporção entre a quantidade de sítios ativos na biomassa e os íons é elevada. Quando a concentração inicial de íons aumenta, os sítios ativos na superfície são saturados rapidamente, portanto, a eficiência na remoção diminui com o aumento da concentração inicial dos íons [15].

Tabela 16 – Efeito da concentração inicial dos íons na biossorção.

Cádmio			Cromo (III)			Cromo (VI)		
C_o	q	%	C_o	q	%	C_o	q	%
mg/L	mg/g	Remoção	mg/L	mg/g	Remoção	mg/L	mg/g	Remoção
14.7	2.90	98.84	22.9	4.15	90.61	17.5	3.04	86.85
46.3	8.99	97.11	46.3	8.27	89.30	37	6.46	87.29
90.0	17.67	98.20	68.5	12.19	88.97	56.5	9.76	86.37
304.0	56.18	92.40	92.5	16.54	89.40	91.3	13.66	74.80
498.0	91.56	91.93	114.7	20.51	89.40			
914.0	169.97	92.98	283	48.60	85.86			
2090.0	276.30	66.10	832	147.59	88.69			
			943	157.10	83.29			
			1194	208.62	87.36			

4.2.5. Isotermas de adsorção

Os estudos de equilíbrio da biossorção dos metais pesados foram processados utilizando modelos de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir [46] e Freundlich [29] que descrevem o

equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa (q) e os íons que ficam na solução (C), a uma temperatura constante.

O modelo de Langmuir considera a sorção em monocamada na superfície, com um número definido de lugares disponíveis, e obedece a seguinte equação:

$$q = \frac{q_{\max} K_{ads} C}{(1 + K_{ads} C)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde q_{\max} é a máxima quantidade dos íons do metal por unidade de peso da biomassa para formar uma monocamada na superfície em mg/g, e K_{ads} é a constante relativa à afinidade dos lugares disponíveis na superfície com os íons do metal em L/mg.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas, conforme a equação:

$$q = K_f C^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

Onde K_f é um indicador da capacidade de adsorção (L/g) e n representa a intensidade de adsorção (adimensional)

As isotermas são caracterizadas por alguns valores que representam as propriedades da superfície e a afinidade do sorvente pela biomassa; sendo utilizadas para avaliar a capacidade de adsorção da biomassa.

Para cada modelo, as concentrações iniciais dos íons variaram entre 20 a 1000 mg/L para Cd (II) e Cr (III), e de 20 a 100 mg/L para Cr (VI), a concentração da biomassa foi mantida constante em 5 g/L, sendo o valor do pH ótimo determinado em experimentos anteriores. Todos os experimentos foram realizados à temperatura constante de 27°C.

A Figura 30, Figura 31 e a Figura 32 apresentam as isotermas de adsorção para Cd, Cr (III) e Cr (VI) respectivamente,

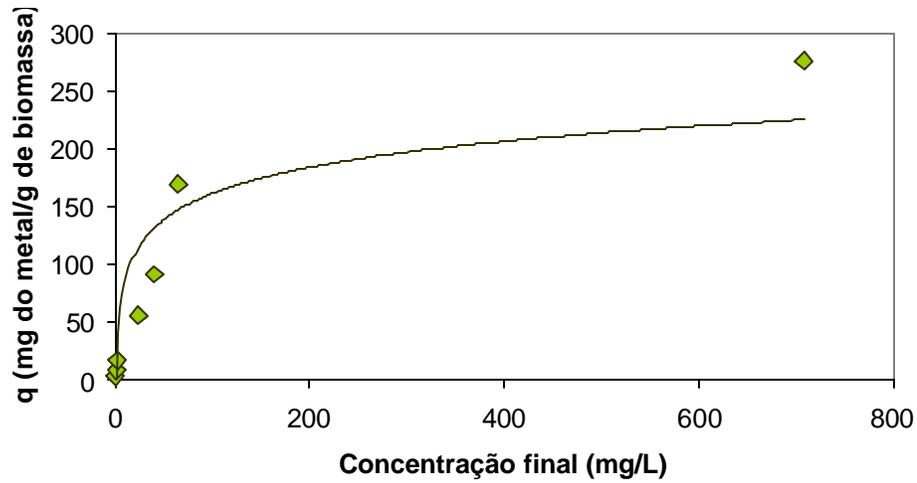


Figura 30 – Isoterma de adsorção para o Cd, pH = 7, $\omega=175$ rpm, $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, PS=200-297 μm , T=27°C.

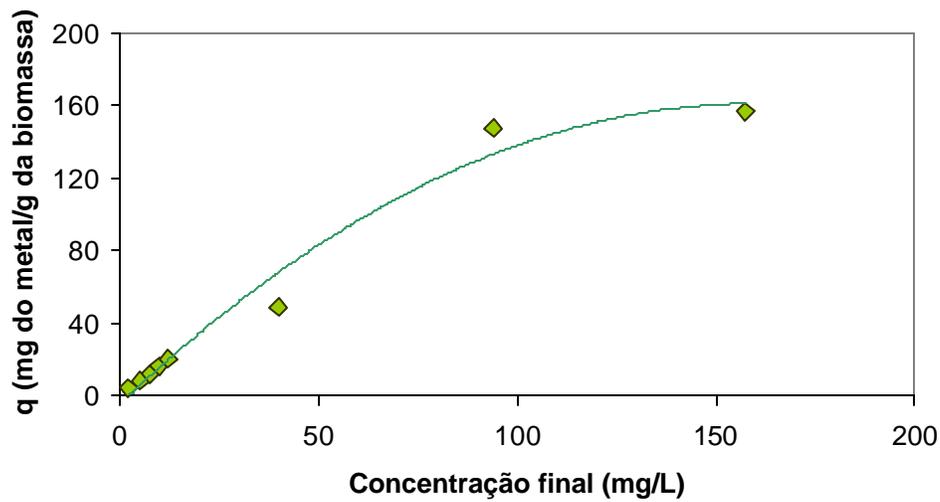


Figura 31 – Isoterma de adsorção para o Cr (III), pH = 7, $\omega=175$ rpm, $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, PS=200-297 μm , T=27°C.

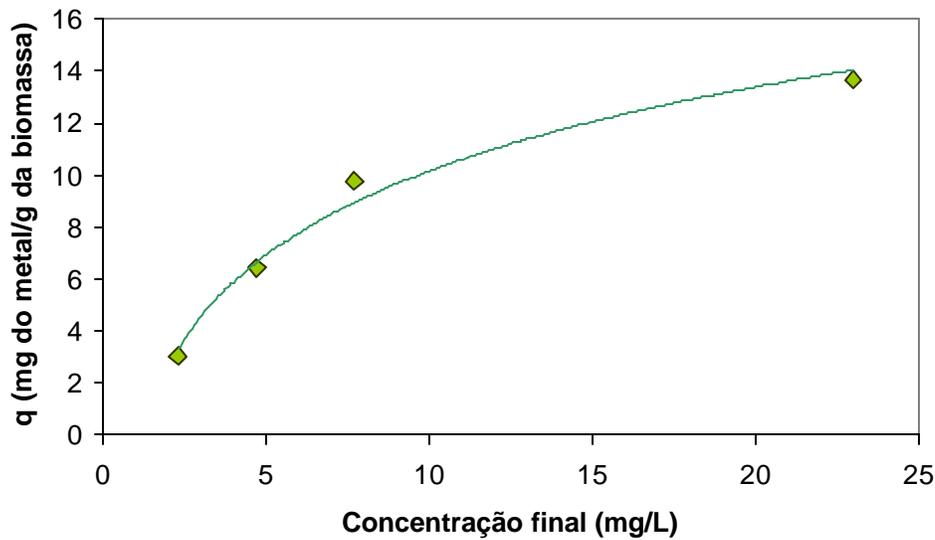


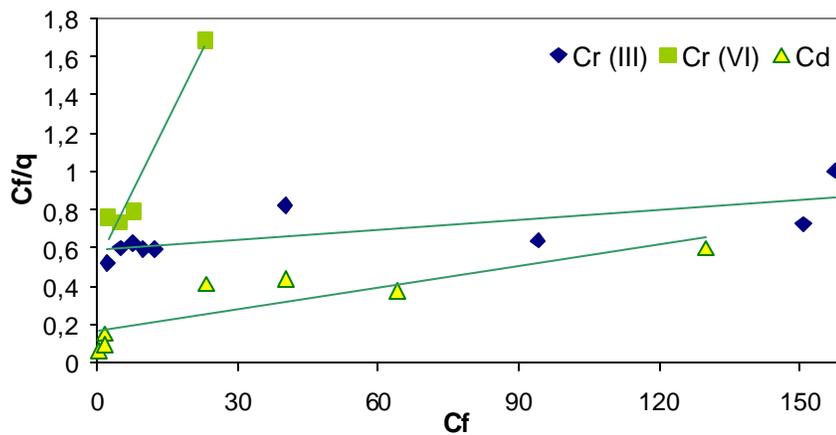
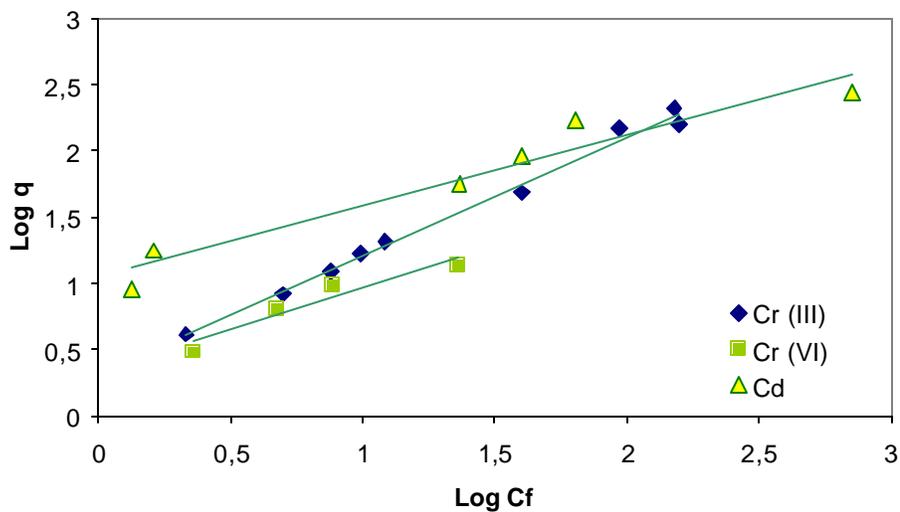
Figura 32 – Isoterma de adsorção para o Cr (VI) pH = 2, $\omega=175$ rpm, $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, PS=200-297 μm , T=27°C.

Comparando as figuras anteriores das isotermas com a Figura 6 que apresenta os formatos das isotermas, segundo a classificação de Giles, verifica-se que as isotermas para a remoção de Cd, Cr (III), e Cr (VI), assemelham-se ao tipo L. O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. O formato inicial das curvas L indica que, na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, fica cada vez mais difícil para as espécies do adsorvato (íons metálicos) encontrarem um sítio vazio [35].

Os dados experimentais apresentados na Figura 30, Figura 31 e na Figura 32 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, através das equações linearizadas dos modelos, Equação 5 e Equação 7, respectivamente. As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir das isotermas e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 17 e as isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich para cada metal são apresentadas na Figura 33 e na Figura 34 respectivamente.

Tabela 17 – Constantes de adsorção do Cd, Cr (III) e Cr (VI) no pó da casca de coco

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_{ads} (L/mg)	R^2	K_f (L/mg)	n	R^2
Cd	295,81	0,019	0,986	9,780	1,748	0,962
Cr (III)	580,45	0,003	0,679	2,048	1,113	0,992
Cr (VI)	20,55	0,091	0,955	4,182	1,567	0,909

Figura 33 - Linearização da isoterma de Langmuir para Cd, Cr (III) e Cr (VI) pela casca de coco, condições: pH = 7, $\omega=175$ rpm, $C_{biomassa}=5$ g/L, PS=200-297 μ mFigura 34 – Linearização da isoterma de Freundlich para Cd, Cr (III) e Cr (VI) pela casca de coco, condições: pH = 7, $\omega=175$ rpm, $C_{biomassa}=5$ g/L, PS=200-297 μ m

Os valores apresentados na Tabela 17 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para as espécies Cd (II) e Cr (VI), como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados.

Os valores de q_{max} obtidos pelo modelo para Cd (II) e Cr (III) refletem a capacidade de carga destas espécies metálicas pela biomassa, refletindo uma elevada capacidade para o Cd (II), que apresentou um valor de 295 mg/g.

Para o modelo de Freundlich, observa-se um bom ajuste dos dados experimentais para todas as espécies avaliadas, como mostra os valores de R^2 , em particular para Cr (III) que apresentou um coeficiente de correlação de 0,992. Os valores elevados das constantes K_f e n (constantes de Freundlich) mostram uma fácil adsorção dos metais pela casca de coco. O valor de n que é relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos na biomassa, é representado pelos valores: 1,748 para o Cd (II); 1,113 para o Cr (III) e 1,567 para o Cr (VI), sendo todos eles, valores maiores que a unidade, indicando que os íons das espécies presentes são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas [50].

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir é o que representa melhor os dados experimentais para o Cd e para o Cr (VI), enquanto que o modelo de Freundlich melhor representa a adsorção de Cr (III) pelo pó da casca de coco. Isto sugere a ocorrência da biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem coexistir sob as condições experimentais testadas. Porém, a total biossorção dos íons também pode envolver diferentes mecanismos, como troca iônica, complexação e atração eletrostática [50,67].

O desempenho de vários biossorventes tem sido testado na remoção de diferentes íons metálicos, para o modelo de Langmuir foram encontrados diferentes valores de capacidade de adsorção, por exemplo de um grupo de nove algas marinhas o valor de q_{max} foi reportado principalmente nas faixas de 238,05-302,22; 69,26-81,97; e 92,17-130,38 mg/g para chumbo, cobre e cádmio respectivamente. Os valores de K_{ads} foram na faixa de $7,97 \times 10^{-5}$ - $2,83 \times 10^{-5}$; $9,6 \times 10^{-5}$ - $2,44 \times 10^{-4}$ e $3,73 \times 10^{-5}$ - $5,33 \times 10^{-5}$ L/mg respectivamente. Seis diferentes espécies de algas *Sargassum* apresentaram uma capacidade de adsorção na

faixa de 50,83-59,09 mg/g para o cobre e 74,18-101,16 mg/g para o cádmio. Os valores correspondentes de K_{ads} para o cobre e cádmio são na faixa entre $6,54 \times 10^{-5}$ - $1,44 \times 10^{-4}$ e $4,6 \times 10^{-5}$ - $1,91 \times 10^{-4}$ L/mg respectivamente. Em um outro grupo de oito algas marinhas o valor de q_{max} encontra-se numa faixa de 41,1-285,66 mg/g para o chumbo [80].

A magnitude dos parâmetros obtidos das isotermas ajuda a determinar a capacidade de adsorção dos diferentes bioadsorventes, embora fazer uma direta comparação entre os bioadsorventes seja difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais. Utilizando os resultados do modelo de Langmuir apresentamos na Tabela 18 uma comparação entre diferentes bioadsorventes para o cromo (VI) [50].

Nos dados apresentados podemos observar que a capacidade de adsorção para o Cr (VI) é bastante variável, em função do material bioadsorvente empregado.

Tabela 18 – Comparação na capacidade de remoção entre diferentes bioadsorventes para o Cr(VI) (modelo de Langmuir) [50].

Bioadsorvente	q_{max} (mg/L)	pH	T(°C)	$C_{biomassa}$ (g/L)	C_o (mg/L)	Referência
<i>Cocos nucifera</i>	20,55	2	27	5	20-100	Este trabalho
<i>Aeromonas caviae</i>	124,46	2,5	20	1	5-350	[50]
<i>Chorella vulgaris</i>	24	2	25	1	25-250	[87]
<i>Zoogleria ramigera</i>	3	2	25	-	25-400	[87]
<i>Halimeda opuntia</i>	40	4,1	26	-	25-400	[87]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	62	2	25	1	25-400	[50]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	8,8	2	25	-	-	[87]
<i>Rhizopus nigrificans</i>	123,45	2	25	1	50-500	[81]
<i>Sargassum</i>	40	2	-	1	-	[50]
<i>Spirogyra</i>	14,7	2	18	5	1-25	[44]
<i>Pinus sylvestris</i>	201,81	1	25	1	50-300	[86]

A Tabela 19 mostra alguns resultados experimentais de vários bioadsorventes encontrados na literatura em comparação com a casca de coco para a remoção do cádmio [24].

Tabela 19 – Comparação da capacidade de remoção entre diferentes bio sorventes para o cádmio (modelo de Langmuir) [24].

Bio sorvente	q_{max} (meq/g)	pH	T(°C)	$C_{biomassa}$ (g/L)	C_o (mg/L)	Referência
<i>Cocos nucifera</i>	295,81	7	27	5	20-2000	Este trabalho
<i>Sphaerotilus natans</i>	43,84	6	25	1	0,5-1	[24]
<i>Casca de pino</i>	16,86	-	25	-	0-400	[4]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	42,71	6	25	1-2	0-250	[16]
<i>Sargassum fluitans</i>	101,72	4,5	25	-	-	[28]
<i>Ascophyllum nodosum</i>	56,2	4,5	25	-	0-350	[17]
<i>Streptomyces noursei</i>	3,37	6	30	3,5	1-110	[58]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	24,73	3,5	26	-	10-400	[39]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	26,97	6-7	-	3	10-600	[27]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,56	5	25	2	5,6	[95]
<i>Sargassum natans</i>	114,65	3,5	26	-	10-400	[95]
<i>Bactéria Gram-positiva</i>	18,55	6,6	30	0,2	10	[36]
<i>Bactéria Gram-negativa</i>	13,49	6,6	30	0,2	10	[36]
<i>Ascophilum nodosum</i>	195,01	4,9	26	2-5	10-600	[40]
<i>Arthrobacter globiformis</i>	0,17	7	20	0,6	1	[77]
<i>Arthrobacter viscosus</i>	0,56	7	20	0,6	1	[77]
<i>Alcaligenes sp.</i>	10,12	4-8	25	0,38	10	[59]

Com os dados apresentados podemos observar que a capacidade de adsorção da casca de coco para o cádmio é elevada (295,81 mg/g) em comparação com os outros bio sorven tes observados.

Tabela 20 – comparação da capacidade de remoção entre diferentes bio sorventes para o cromo (III) (modelo de Langmuir)

Bio sorvente	q_{max} (mg/g)	Referência
<i>Casca de coco</i>	580,45	Este trabalho
<i>Biomassa de Bacilos</i>	118	[92]
<i>Rhizopus Arrhizus</i>	31	[92]
<i>Candida Tropicalis</i>	4,6	[92]
<i>Streptomyces noursei</i>	1,8	[92]
<i>Penicillum chrysogenum</i>	0,33	[92]

Na Tabela 20 mostra-se alguns resultados experimentais de vários bio sorventes encontrados na literatura em comparação com a casca de coco para a remoção do cromo (III).

4.3. Cinética de Bioissorção de Cd

Os parâmetros cinéticos são necessários para determinar as melhores condições operacionais em um processo contínuo de remoção de íons. Para poder investigar os mecanismos da bioissorção, diferentes modelos cinéticos foram utilizados para testar os dados experimentais.

Neste trabalho foi determinada a ordem do processo de bioissorção somente para o cádmio que apresentou as melhores percentagens de remoção pela casca de coco, embora tenham sido observados bons resultados para o Cr (III) e Cr (VI). Foram relacionados os dados obtidos de concentração e tempo por meio do método de análise integral para obter a ordem do processo de bioissorção.

Na Figura 35 é apresentada a concentração de cádmio em solução em função do tempo no processo de bioissorção. Os testes foram realizados à temperatura de 27°C, com uma concentração inicial de cádmio de 80 ppm e uma concentração de biomassa de 5 g/L.

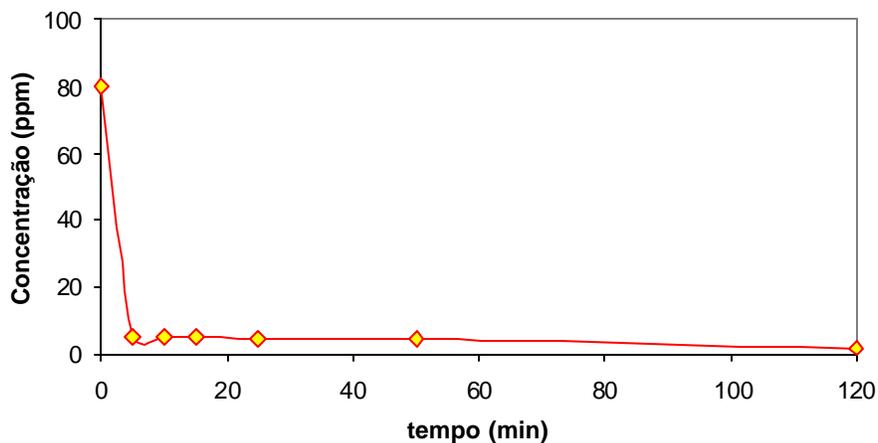


Figura 35 – Cinética da bioissorção do cádmio pelo pó de casca de coco, pH=7, $\omega=175$ rpm, $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, PS=297-200 μm

Os dados obtidos mostram uma rápida adsorção no início do processo, apresentando uma queda concentração do cádmio de 80 ppm a 5,1 ppm após 5 minutos de contato com a casca de coco, representando uma remoção de 93%. Após este período, a concentração de cádmio na solução apresenta uma ligeira

queda até 1,6 ppm atingindo uma percentagem de remoção de 98% para um tempo de 120 minutos. A rápida cinética observada tem uma importância prática, já que facilitaria a utilização de colunas de menor volume, assegurando uma boa eficiência e economia no processo.

O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio, além de ser vantajoso para o processo é considerado como um indicador de que a bioadsorção de cádmio pela casca de coco seja um processo controlado mais por reações químicas do que por um processo de difusão [50].

Resultados similares foram observados para outros processos de bioadsorção, onde a remoção do metal é devida às interações físico-químicas entre a biomassa e os íons metálicos presentes na solução [3].

No Brasil segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) o limite máximo de cádmio, para águas de classe II, é de $1\mu\text{g/L}$. Dada a rápida cinética observada, e com um tratamento em contínuo em colunas em série poderia se atingir os limites exigidos pela legislação vigente.

4.3.1. Análise pelo Método Integral

Foram realizados testes descritos na literatura, determinando a ordem do processo de bioadsorção para fenômenos de ordem zero, de primeira ordem e de segunda ordem [49]. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Dados utilizados na determinação da ordem do processo de bioadsorção, segundo o método integral. $\text{pH}=7$, $\omega=175$ rpm, $C_o=80$ mg/L $C_{\text{biomassa}}=5$ g/L, $\text{PS}=297$ - $200\ \mu\text{m}$

Tempo (min)	Concentração C_A (ppm)	X_A	$-\ln(1-X_A)$	$X_A/(1-X_A)$
0	80	0	0	0
5	5,1	0,936	2,753	14,686
10	4,9	0,939	2,793	15,327
15	4,8	0,940	2,813	15,667
25	4,7	0,941	2,834	16,021
50	4,4	0,945	2,900	17,182
120	1,6	0,980	3,912	49,000

Estas análises foram realizadas para as condições mais adequadas, nas quais observou-se uma maior percentagem de remoção do cádmio.

4.3.1.1. Teste para Ordem Zero

Para os testes de velocidade do fenômeno de adsorção do sorvato no sorvente como sendo de ordem zero, foi utilizada a seguinte equação:

$$X_A = \frac{k}{C_{A_0}} t \quad \text{Equação 30}$$

A representação gráfica da Equação 30 é apresentada na onde podemos observar que não se consegue um bom ajuste linear ($R^2 = 0,1406$), sendo, portanto, a ordem rejeitada.

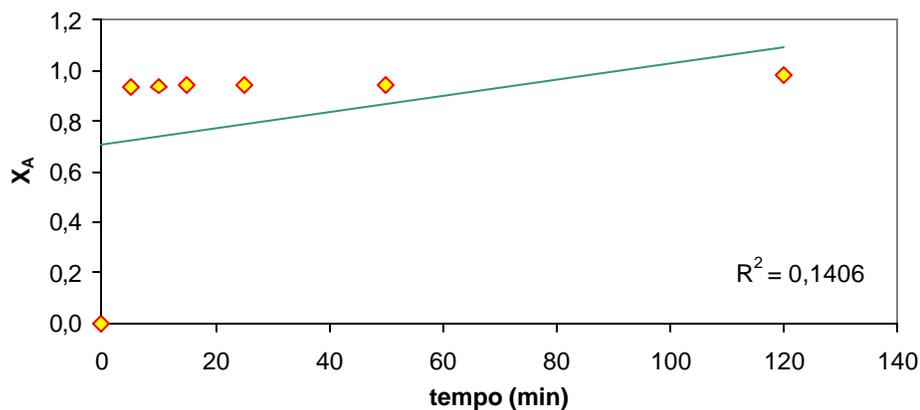


Figura 36 – Representação gráfica para teste de ordem zero para o processo de bioadsorção de Cd empregando biomassa de coco verde.

4.3.1.2. Teste para Primeira Ordem

O teste para velocidade do processo de bioadsorção de primeira ordem foi feito mediante a relação dos termos da Equação 31 no digrama apresentado na Figura 37.

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad \text{Equação 31}$$

Na Figura 37 apresenta-se um ajuste linear ($R^2=0,3905$) o qual ainda não representa um valor aceitável, portanto esta ordem não representa a cinética do processo.

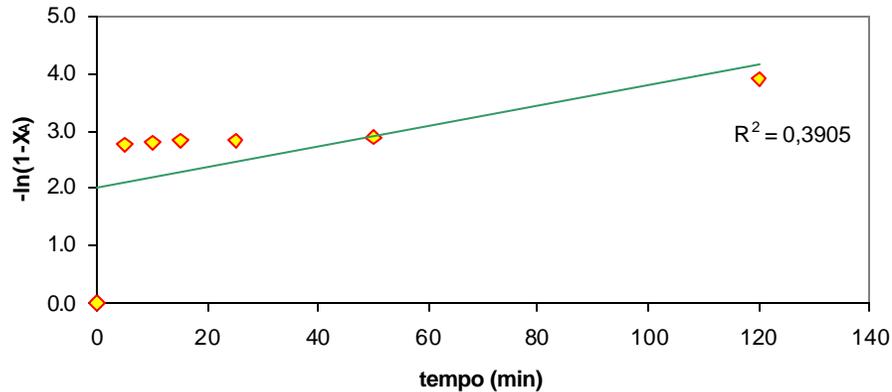


Figura 37 - Representação gráfica para teste de primeira ordem para o processo de bioadsorção de Cd empregando biomassa de coco verde.

4.3.1.3. Teste para Segunda Ordem

Para testar se a velocidade do processo é de segunda ordem forma relacionados em um diagrama os dois termos da Equação 32 obtendo-se a Figura 38

$$\frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0}t$$

Equação 32

Na Figura 38 é mostrado que o ajuste linear ($R^2=0,8723$) neste gráfico é maior que os obtidos com os testes anteriores, mas ainda o valor do R^2 não chega a valores aceitáveis para sugerir que o processo seja de segunda ordem.

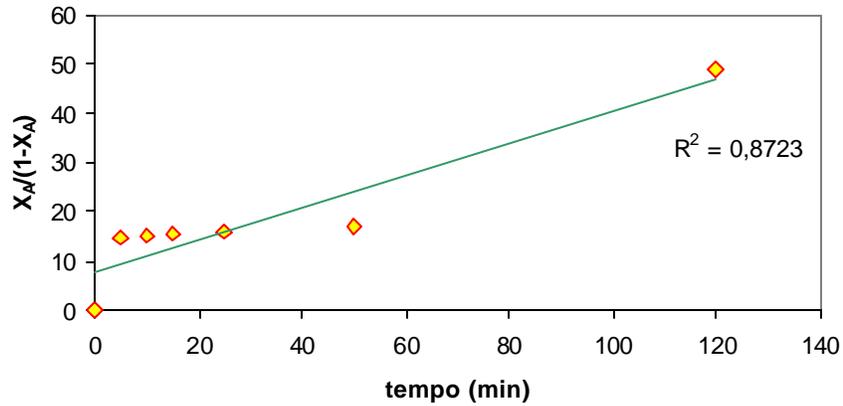


Figura 38 - Representação gráfica para teste de segunda ordem para o processo de bioissorção de Cd empregando biomassa de coco verde.

Muitos modelos matemáticos variando o grau de complexidade têm sido desenvolvidos para descrever a cinética da bioissorção de um metal num sistema em batelada. De acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem propostos por Langergren e de pseudo-segunda ordem proposto por Ho, várias reações baseadas em modelos de difusão foram testadas [50]. O modelo cinético selecionado será aquele que se ajuste melhor aos dados experimentais.

4.3.1.4. Modelo de Pseudo Primeira Ordem

Para analisar a cinética da bioissorção do cádmio segundo o modelo de pseudo-segunda ordem, o modelo de Langergren foi testado. A Figura 39 apresenta a linearização deste modelo segundo a Equação 25.

$$\log(q - q_t) = \log(q) - \frac{k}{2,303}t \quad \text{Equação 25}$$

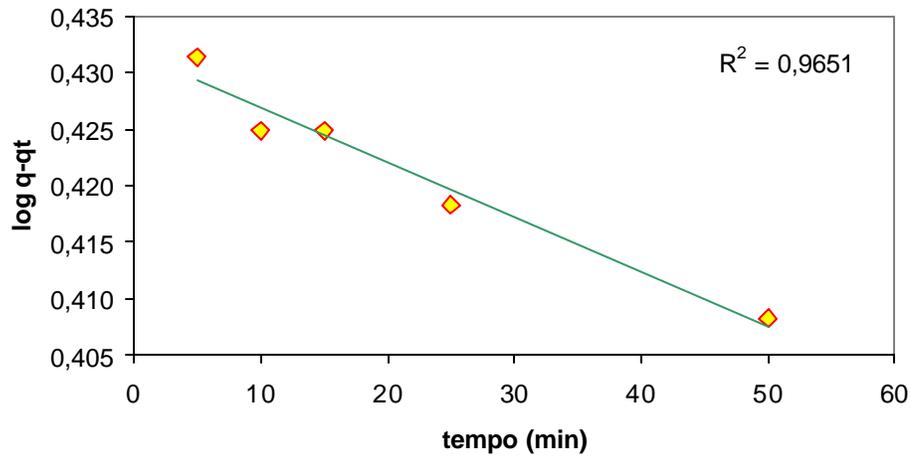


Figura 39 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de biossorção de Cd empregando biomassa de coco verde.

Na Figura 39 podemos observar que o ajuste linear ($R^2=0,9651$) apresenta um coeficiente de correlação aceitável, mesmo que os resultados experimentais desviem-se ligeiramente dos dados teóricos preditos pelo modelo.

4.3.1.5. Modelo de Pseudo Segunda Ordem

O modelo de pseudo segunda ordem foi avaliado para o processo de biossorção utilizando a Equação 29, os termos t/q_t e q são relacionados num gráfico, e são apresentados Figura 40.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t$$

Equação 29

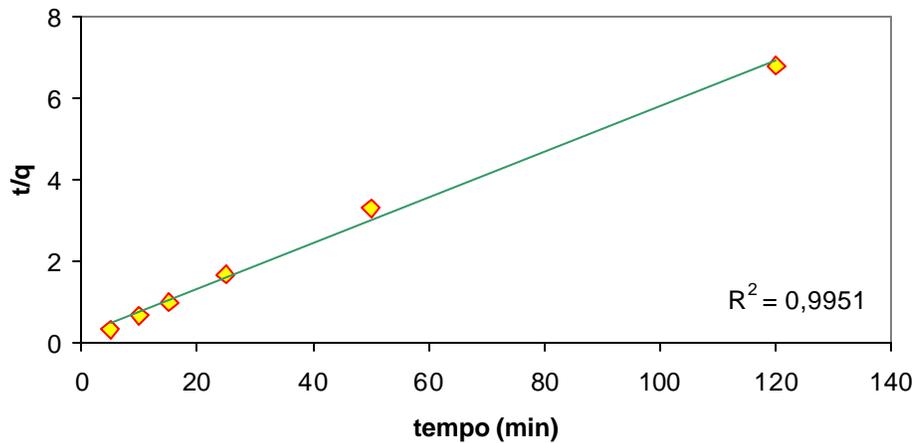


Figura 40 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de biossorção de Cd empregando biomassa de coco verde.

Como pode ser observado na Figura 40, o modelo de pseudo segunda ordem testado fornece uma descrição apropriada dos dados experimentais através do tempo, já que o coeficiente de correlação que representa o quanto os dados experimentais se ajustam ao modelo, apresenta um valor de 0,9951.

Os resultados obtidos para os parâmetros de k_1 e k_2 , q e R^2 segundo os modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem para remoção de Cd por pó de casca de coco verde.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			q experimental (mg/g)
$k_1 * 10^3$ (min^{-1})	q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2 * 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	
1,111	2,700	0,965	16,493	17,843	0,995	17,68

Os coeficientes de correlação linear obtidos para o modelo de pseudo primeira ordem foi menor em comparação com o obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem, e o valor teórico encontrado de q pelo modelo de pseudo primeira ordem não apresenta correlação com o valor de q obtido

experimentalmente, portanto, o processo de biossorção não corresponde ao modelo de pseudo primeira ordem

Com o modelo de pseudo segunda ordem, o coeficiente de correlação obtido com o ajuste linear ($R^2=0,9951$) foi maior que o obtido pelo modelo de pseudo primeira ordem, sendo os valores da constante de velocidade k_2 ($16,49 * 10^3 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e q ($17,8431 \text{ mg.g}^{-1}$) determinados a partir dos valores do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta ajustada, respectivamente. O valor de q obtido com o modelo de pseudo segunda ordem é muito próximo ao valor q que se obteve experimentalmente, ($17,68 \text{ mg/g}$). Estes resultados sugerem que o processo de biossorção do cádmio pelo pó da casca de coco segue uma cinética de pseudo segunda ordem [3].

A informação cinética encontrada tem um valor significativo para aplicações tecnológicas, já que determina alguns parâmetros para o desenho de equipamentos como a determinação do volume da coluna, a determinação do tempo de residência, etc.