



Adsorção de Níquel pelas Fibras de Coco Verde

Raquel A. Monteiro¹, Mitiko Yamaura¹, Marycel E. B. Cotrim¹, Maria Aparecida F. Pires¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes 2242, São Paulo -SP, Brasil, CEP: 0550-800, Tel. (11) 3133-9340, e-mail: quequell@hotmail.com

Resumo: Neste trabalho apresenta-se a eficiência de adsorção da palha de coco na remoção de íons de Ni do meio aquoso. O estudo foi realizado por ensaio em batelada. Estudaram-se a influência do pH 3 a 8, o tempo de agitação, a velocidade de agitação e a dose do biossorvente. Obteve-se a isoterma de adsorção que foi analisada segundo o modelo de Langmuir e Freundlich. A isoterma de equilíbrio apresentou maior correspondência com o modelo de Freundlich. A energia livre de Gibbs foi calculada a partir da constante de Langmuir e indicou um processo de adsorção física. Os resultados foram promissores mostrando que a utilização de fibras de coco como adsorvente de íons de Ni pode ser uma alternativa econômica em relação ao tratamento de águas residuárias convencionais.

Abstract: This paper presents the adsorption efficiency of coir pith for the removal of Ni ions from the aqueous medium. The study was conducted by batch method. The influence of pH from 3 to 8, the agitation time, the agitation speed and the biosorbent dose were investigated. The adsorption isotherm was analyzed according to the Langmuir and Freundlich models. The equilibrium isotherm showed higher correlation to the Freundlich model. The Gibbs free energy was calculated from the Langmuir constant and it was found a process of physical adsorption. The results were promising showing that the use of coir pith as adsorbent of Ni ions can be an economic alternative in relation to conventional wastewater treatment.

Introdução

O rápido aumento das atividades industriais e conseqüentemente a poluição gerada por seus processos têm causado sérios problemas ambientais, entre estes, o descarte de metais pesados para o meio ambiente. Os metais possibilitaram ao homem vencer muitas dificuldades e facultaram-lhe grande poder. Determinados metais podem ser bioacumulados, ou seja, são absorvidos pelos seres vivos de uma determinada cadeia alimentar e a sua concentração aumenta à medida que se avança no sentido do elo final da cadeia, podendo essa concentração atingir níveis perigosos. O homem, geralmente é o elo final de muitas cadeias alimentares e alguns desses metais podem se acumular nos rins, no sistema nervoso central e no fígado afetando o correto funcionamento desses órgãos, podendo causar lesões irreversíveis e até a morte. A poluição de natureza inorgânica, oriunda de efluentes contendo principalmente metais pesados, é um dos mais sérios problemas na área ambiental e são introduzidos nas águas residuárias pelas indústrias de baterias, de fertilizantes, de ligas metálicas, de petróleo, pelos pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos, entre outras. O consumo mundial de níquel para galvanoplastia, incluindo o níquel consumido como sais de banhos eletrolíticos, é de aproximadamente 82000 toneladas e responde por 11 a 12% do consumo total de níquel (Mello, 2005). Vários métodos físico-químicos, tais como precipitação, oxidação ou redução

química, tratamentos eletroquímicos, separação por membranas, evaporação, troca iônica, têm sido amplamente utilizados para a remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais. Estes processos além de caros, muitas vezes são ineficientes para a remoção de metais, dependendo da concentração do mesmo no efluente e apresentam o problema do resíduo final que será descartado. Desta forma a bioissorção de metais pesados por biomassa tem se tornado uma alternativa potencial aos métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes, sendo aplicada com sucesso na remoção de metais pesados tais como chumbo, cádmio e níquel (Santos, 2005). Os materiais que promovem a bioissorção são chamados de bioissorventes e podem ser rejeitos de indústrias fermentativas ou a biomassa (Pino, 2005).

Neste trabalho apresentam-se as fibras de coco como um bioissorvente alternativo para o tratamento de efluentes contendo níquel. Assim, avaliou-se o processo de adsorção com relação ao pH, tempo de agitação, velocidade de agitação e dose do bioissorvente. Estudou-se a isoterma de equilíbrio de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

O processo de separação por bioissorção, para o tratamento de efluentes, possui reconhecidas vantagens sobre os métodos de tratamento convencionais, uma vez que a biomassa poder ser reutilizada, os metais podem ser removidos da solução e assim recuperados (Faust *et al.*, 1987), os tempos de operação são pequenos após o equilíbrio ser alcançado e não existe a produção de compostos secundários tóxicos. O bioissorvente usado e carregado com os metais pode ser incinerado em temperaturas moderadas e depositado em aterros reduzindo o volume do efluente original convertido em estado sólido. Os recursos naturais estão cada vez mais escassos. No atual ritmo industrial, a reciclagem e reutilização dos bens minerais são cada vez mais necessárias, visto que as fontes dos mesmos são não-renováveis.

Materiais e Métodos

Preparação do bioissorvente

Utilizou-se de espessa camada fibrosa do coco verde, Figura 1, a qual foi parcialmente picada no liquidificador, com uma porção de água.

Os fiapos obtidos mostrados na Figura 2 foram lavados 3 vezes com água. Deixou-se secar à temperatura ambiente. Obtiveram-se as fibras de 2 a 3mm de palha de coco que foram moídas em um triturador CHOPPER HE 275 e peneiradas em peneira granulométrica. Obteve-se, assim, o pó de palha de coco de 80 mesh.



Figura 1: Coco verde



Figura 2: Fibras do coco verde

Experimentos de bioadsorção

Ensaio em batelada

Uma alíquota de 3mL de cada solução de íons metálicos Ni²⁺ foi colocada em contato com 0,050g de palha de coco, em um frasco de 10mL. Os frascos foram agitados em agitador modelo Q225M da QUIMIS durante 60 minutos, centrifugados durante 20 minutos e a solução sobrenadante foi separada por filtração. Realizaram-se as análises das soluções de Ni por espectrometria de emissão com fonte de plasma. Por diferença das concentrações das soluções inicial e sobrenadante, determinou-se a concentração do íon adsorvido pela palha de coco.

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata e à temperatura ambiente (25 ± 3°C).

Estudos das variáveis de adsorção

Estudaram-se as seguintes variáveis segundo o procedimento descrito no item ensaio em batelada: pH, tempo de agitação, velocidade de agitação e dose do bioadsorvente.

A potencialidade de adsorção foi avaliada pela porcentagem de remoção (% rem) de íons de Ni calculada pela Equação 1:

$$\% \text{ rem} = (C_o - C)/C_o \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Sendo: C_o = Concentração de íons de níquel (g.L⁻¹) na solução inicial, antes do equilíbrio.
 C = Concentração de íons de níquel (g.L⁻¹) no sobrenadante, no equilíbrio.

Modelos de isotermas de adsorção

O processo de adsorção no intervalo de 0,05 g.L⁻¹ a 0,5 g.L⁻¹, foi representado por meio de isoterma de equilíbrio que relaciona diretamente a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade de adsorbato adsorvido, no equilíbrio. A isoterma de equilíbrio foi ajustada segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich (Nogueira e Nascimento, 2005).

O modelo de Langmuir é descrito na Equação 2:

$$Q_{\text{eq}} = QK_L C_{\text{eq}} / (1 + K_L C_{\text{eq}}) \quad \text{equação (2)}$$

Sendo:

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg.g⁻¹)

C_{eq} = concentração de equilíbrio da solução (mg.L⁻¹)

Q = capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹), é relacionada à área do adsorvente

K_L = constante de Langmuir (L.mg⁻¹) relacionada à energia de adsorção (ΔG_{ads})

A equação acima pode ser rearranjada e representada pela sua forma linear, Equação 3. As constantes de capacidade máxima de adsorção (Q) e de Langmuir (K_L) foram determinadas pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente.

$$C_{\text{eq}} / Q_{\text{eq}} = C_{\text{eq}} / Q + 1/Q K_L \quad \text{equação (3)}$$

O modelo de Freundlich é representado pela Equação 4 :

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{equação (4)}$$

Sendo:

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg.g^{-1})

C_{eq} = concentração de equilíbrio da solução (mg.L^{-1})

K_F = constante de Freundlich, indica a capacidade de adsorção.

$1/n$ = intensidade de adsorção

A partir de sua forma linear, Equação 5, determinaram-se as constantes K_F e $1/n$.

$$\log Q_{eq} = 1/n \cdot \log C_{eq} + \log K_F \quad \text{equação (5)}$$

Se $1/n$ é menor que 1, a adsorção é favorável.

Energia Livre de Gibbs

A partir da constante de Langmuir, K_L , determinou-se a energia livre de Gibbs, Equação 6 (Liu, 2005):

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_L \quad \text{equação (6)}$$

Sendo:

R = constante universal dos gases perfeitos $8,314 \text{ J. mol.K}^{-1}$

T = temperatura absoluta em kelvin (K)

K_L = constante de Langmuir (convertido em mol de Ni^{2+})

Resultados e Discussão

Influência do pH na adsorção de íons Ni^{2+}

Neste estudo, prepararam-se soluções de níquel mantendo-se a concentração constante e variando-se o pH.

Cada solução foi colocada em contato com a palha de coco e verificou-se a influência de pH no processo de adsorção. Os resultados de porcentagem de remoção estão ilustrados na Figura 3 onde observa-se que a adsorção de íons Ni^{2+} pela palha de coco variou com o pH do meio.

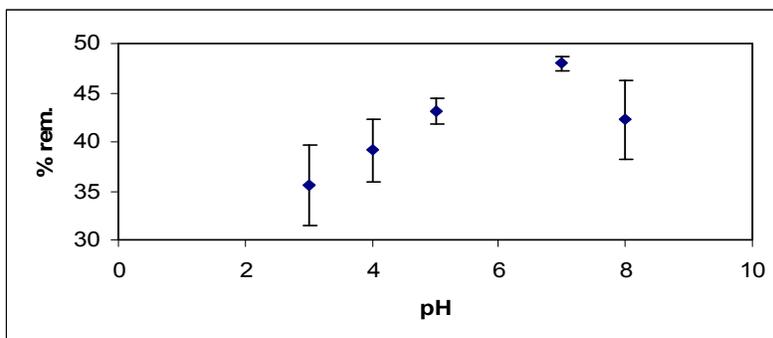


Figura 3: Porcentagem de remoção de íons de Ni pelas fibras de palha de coco, em soluções de pH diferentes.

A adsorção foi favorecida à medida que aumentou-se o pH. Esse comportamento sugere a adsorção dos íons Ni^{2+} pelos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) presentes na estrutura química da palha de coco.

Em meio ácido, de pH baixo, os íons H^+ competem com os íons de Ni^{2+} pelos grupos hidroxila e carbonila, de forma que a adsorção é menor. Quanto maior o valor de pH menor a quantidade de íon H^+ na solução portanto menor competição com os íons de Ni^{2+} pelo OH e C=O aumentando a adsorção dos mesmos.

Tempo de equilíbrio e velocidade de agitação

Este estudo envolve a relação de dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação para a determinação do tempo de equilíbrio. A concentração do adsorbato que permanece na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais remoção de adsorbato da solução. A partir deste ponto a quantidade que está sendo adsorvida pelo biossorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo. O tempo para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio.

Neste estudo foi fixado a massa do biossorvente em 50mg e variou-se o tempo de agitação entre 5 e 90 minutos. Os experimentos foram realizados em soluções de Ni $0,1\text{g.L}^{-1}$ de pH 5 e com velocidade de agitação de 300 rpm. Os resultados são apresentados na Figura 4.

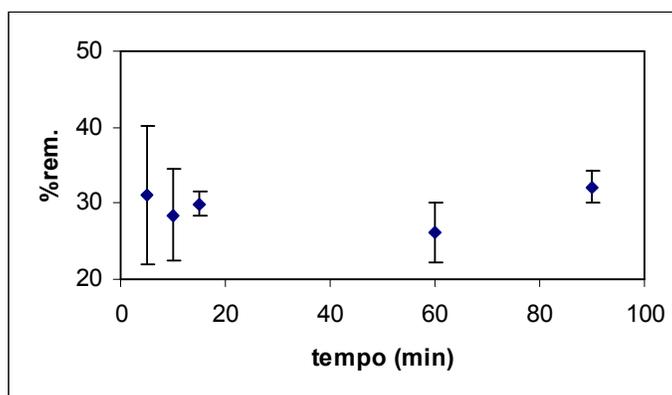


Figura 4: Porcentagem de remoção de íons Ni^{2+} , variando-se o tempo de agitação da solução.

Os estudos cinéticos mostram que a adsorção é rápida atingindo o equilíbrio nos primeiros 5 minutos de agitação.

O estudo de influência da velocidade de agitação foi realizado no intervalo de 300rpm a 460rpm. Com uma solução de íons de níquel $0,1\text{g.L}^{-1}$ de pH 5, uma dose de adsorbente de 50 mg e tempo de equilíbrio de 10 min, estudaram-se quatro velocidades de agitação. A agitação é necessária para que ocorra uma homogeneização na superfície de contato. Os resultados encontram-se na Figura 5 sendo possível observar que devido a rápida cinética, a velocidade de agitação manteve-se praticamente constante.

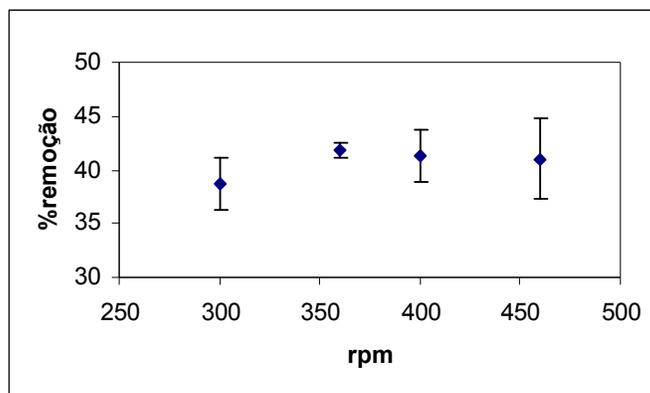


Figura 5: Porcentagem de remoção de íons Ni^{2+} , variando-se a velocidade de agitação.

Estudo da variação da dose do biossorvente

Neste estudo a dose do biossorvente (g.L^{-1}) foi definida como a quantidade de palha de coco em contato com um certo volume de solução de níquel. Variou-se a quantidade de palha de 5 mg a 70 mg em um volume de 3 mL de solução de níquel de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, pH 5. Utilizou-se o tempo de agitação de 10 min. Os resultados encontram-se na Figura 6.

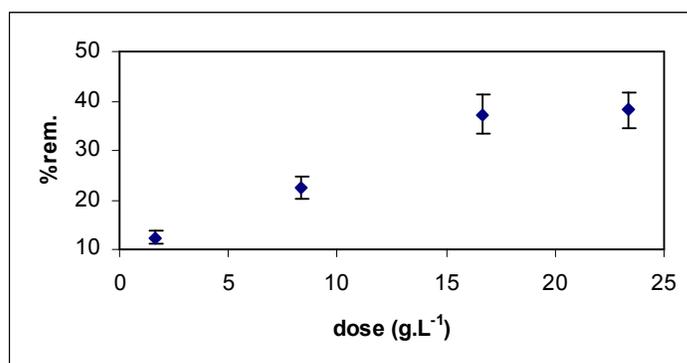


Figura 6: Porcentagem de remoção de íons Ni^{2+} , variando-se a dose de palha de coco.

Com os resultados apresentados é possível observar que quanto maior a dose de palha de coco, maior a porcentagem de remoção dos íons Ni^{2+} , porém com uma variação muito pequena. A partir de $16,7 \text{ g.L}^{-1}$ a remoção tende a tornar-se constante, atingindo seu equilíbrio.

Modelos de Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção do íon Ni^{2+} na palha de coco foi conduzida no intervalo de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 5. O modelo de Langmuir supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios ativos, sendo que cada sítio pode ser ocupado por um adsorbato. A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. A adsorção é proporcional à concentração do adsorbato até que aproxima-se de um valor constante devido à saturação dos sítios de adsorção finitos.

A Figura 7 mostra a isoterma linearizadas de Langmuir obtida:

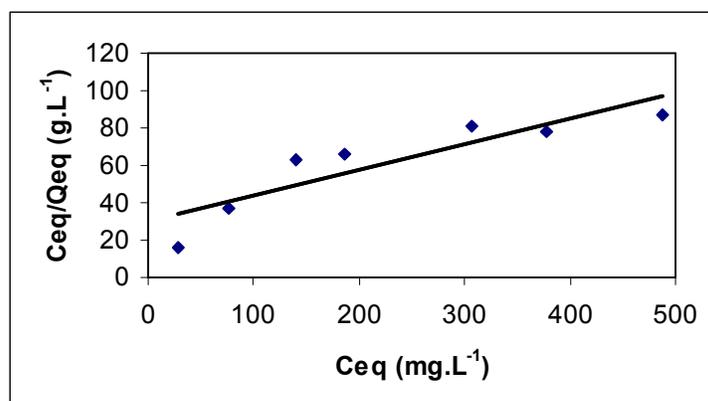


Figura 7: Modelo de isoterma de Langmuir para os íons de Ni^{2+} a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ em palha de coco.

A isoterma de Freundlich conhecida como isoterma linear, supõe um número infinito de sítios de adsorção, os íons de soluto são adicionados à superfície do adsorvente “infinidamente”, formando múltiplas camadas (Faust *et al.*, 1987). Este modelo considera a não uniformidade da superfície e interações com o adsorbato adsorvido.

A Figura 8 mostra a isoterma linearizada de Freundlich obtida:

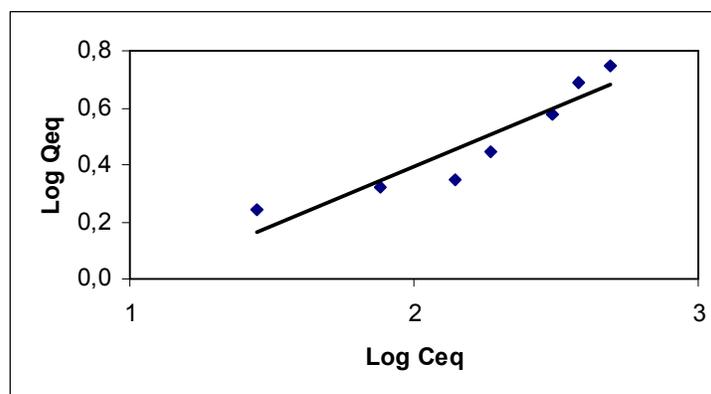


Figura 8: Modelo de isoterma de Freundlich para os íons Ni^{2+} a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ em palha de coco.

Os valores da capacidade, da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção ($1/n$) e da constante de Freundlich (K_F), foram determinados a partir das retas obtidas e estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de níquel na palha de coco, em pH5.

Modelo	Q (mg.g^{-1})	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	$K_F(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	1/n	r^2
Langmuir	6,2	0,0087	---	----	0,8890
Freundlich	---	----	0,4397	0,3943	0,9415

Pelo modelo de Freundlich observou-se que o valor de $1/n$ é menor que 1, portanto o processo de adsorção de níquel pela palha de coco é um fenômeno favorável.

Entre os dois modelos de isoterma de adsorção, comparando-se os valores de coeficiente de correlação r^2 , verificou-se que o modelo de Freundlich correlacionou-se melhor ao comportamento de adsorção de níquel pela palha de coco.

Com a equação linearizada de Langmuir estimou-se a capacidade máxima de remoção dos íons Ni^{2+} pela palha de coco.

Energia Livre de Gibbs

Sabendo o valor da energia livre de Gibbs, identificou-se o processo de adsorção estudado, se adsorção química ou física. Valores de ΔG° maiores que 20 kJ, indicam adsorção química. Já valores inferiores, indicam que o processo de adsorção corresponde à adsorção física.

As reações são espontâneas quando seu valor de ΔG é negativo.

Com o valor de K_L estimou-se a energia livre de Gibbs de acordo com a Equação 6, segundo a referência 4.

O valor obtido foi -15 kJ mol^{-1} , indicando portanto, que o processo é espontâneo e físico, à temperatura de 25°C .

Conclusões

A palha de coco sendo uma biomassa residual abundante torna-se uma opção alternativa de baixo custo e que respeita o desenvolvimento sustentável e ecoeficiente.

Verificou-se que o processo de adsorção de íons Ni^{2+} é influenciado pelo pH da solução. Uma remoção maior que 47% foi obtida em pH 7.

No estudo de dose de biossorvente, constatou-se que a remoção de níquel pela palha de coco aumenta com o aumento da dose, atingindo equilíbrio e tornando-se constante em $16,7 \text{ g.L}^{-1}$.

O estudo do tempo de equilíbrio e velocidade de agitação mostram que devido a rápida cinética de adsorção o equilíbrio dinâmico entre os íons adsorvidos e desorvidos ocorre nos primeiros 5 minutos de agitação e não há influência na remoção de íons de níquel aumentando-se a velocidade de agitação.

No intervalo de concentração estudado, a adsorção de níquel na palha de coco correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi 6 mg de níquel por grama de palha de coco, segundo o modelo de Langmuir.

A energia livre de Gibbs descreveu o processo de adsorção física e espontânea para remoção de íons de Ni pela palha de coco.

Um outro aspecto importante é a reutilização tanto da biomassa e dos metais adsorvidos que podem ser recuperados pelo simples processo de desorção junto a adição de soluções ácidas, resultando assim em redução do volume de rejeito.

Agradecimentos

Ao CNPq e a CNEN pelo auxílio financeiro e bolsa concedidos.

Referências

Faust, S. D.; Aly, O. M., *Butterworths Heinemann*, 1987.

Nogueira, M., Nascimento, R., in *Anais do II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica*, João Pessoa, 2005.

Mello, N. T. in *Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande, p. 18-23, 2005.

Liu, Y., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274, 34-36, 2006.

Pino, H. A. G. Tese de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, 2005.

Santos, E.G. in *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D Petróleo e Gás*, Salvador, p. 2-5, 2005.