



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

**CARACTERÍSTICAS DE ADSORÇÃO DE ÍONS RADIOTÓXICOS POR UM RESÍDUO
NATURAL**

**Mitiko Yamaura
Raquel Almeida Monteiro
Milena Rodrigues Boniolo**

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



CARACTERÍSTICAS DE ADSORÇÃO DE ÍONS RADIOTÓXICOS POR UM RESÍDUO NATURAL

Mitiko Yamaura², Raquel Almeida Monteiro³, Milena Rodrigues Boniolo³

Resumo

O presente trabalho consistiu em avaliar a viabilidade de utilização da palha de coco como adsorvente de íons de tório presentes em efluentes radioativos. Estudou-se a capacidade de adsorção de íons Th(IV), variando-se o pH de 2 a 10. Estudaram-se os modelos de isotermas de adsorção Freundlich e Langmuir. Utilizou-se o método "batch". Os resultados encontrados foram bastante promissores, de forma que considerando a grande quantidade de palha de coco disponível, a sua utilização como adsorvente de íons metálicos representa uma alternativa econômica ao uso de trocadores iônicos para o tratamento de efluentes e visa a diminuição do impacto ambiental causado por esse tipo de biomassa residual.

Palavras-chave: resíduo natural, palha de coco, tratamento de efluente radioativo, isotermas

2. Pesquisadora, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, Centro de Química e Meio Ambiente, e-mail: myamaura@ipen.br, tel: (011)3816-9334

3. Iniciação Científica, Faculdades Oswaldo Cruz, SP

Introdução

A crescente preocupação da sociedade com questões ambientais conduz a programas de pesquisa visando o aproveitamento da biomassa, fonte natural renovável, para o tratamento de efluentes industriais e radioativos. Por causa do baixo custo, abundância e sendo material biodegradável e sustentável, a biomassa residual proveniente como sub-produto de atividades agrícolas, tem sido estudada e utilizada não só como adsorventes de metais e compostos orgânicos [1, 2, 3, 4, 5, 6] como também introduzida na composição para fabricação de concretos, tijolos, polímeros e cerâmicas a fim de reduzir os custos e obter propriedades mecânicas superiores ao do material original [7, 8].

A casca do coco é um resíduo natural muito utilizada na confecção de objetos artesanais como tapetes, cordas, redes, cadeiras, bolsas, colares, caixas, enfeites, vasos e chapéus. Devido ao seu baixo poder calorífico (PCS = 1.340 kcal/kg), não é utilizada para gerar energia como o bagaço de cana-de-açúcar (PCS = 2.250 kcal/kg) ou a palha de arroz (PCS = 3.500 kcal/kg) e o seu consumo somente como objetos artesanais é mínimo, de forma que, grandes quantidades desse material fibroso acumulados provocam um impacto ambiental.

Existem na literatura, estudos com a casca do coco modificados quimicamente para adsorver os íons metálicos. Manju e colaboradores [9] trataram a casca do coco com ácido sulfúrico concentrado, a quente, e incorporaram íons de cobre. Obtiveram um adsorvente com alta eficiência de remoção de íons As(III) de águas industriais. S. Babel e T. A. Kurniawan [10] obtiveram um carvão ativado da casca de coco e o modificaram com quitosana e agentes oxidantes. O adsorvente obtido apresentou um aumento significativo na capacidade de remoção de Cr(VI) em relação ao carvão ativado sem o tratamento. Kadirvelu e Namasivayam [11] obtiveram, também, um adsorvente de carbono ativado a partir da casca de coco e verificaram a retenção do Cd(II) e obtiveram resultados satisfatórios. O uso da casca do coco como adsorvente de íons metálicos significa uma alternativa econômica de tratamento de efluentes em relação aos processos existentes e visa a diminuição do impacto ambiental causado por esse tipo de resíduo.

O tório é um elemento radioativo natural encontrado nas areias monazíticas juntamente com os terras raras e utilizado, principalmente, na fabricação de eletrodos para lâmpadas de descarga, em liga com tungstênio ou com o níquel. Por vários anos o IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) processou a purificação de nitrato de tório a partir da sua forma sulfato proveniente da monazita [12]. Do processo de purificação, geraram-se grandes volumes de efluente contendo resíduo do elemento radioativo, os quais estão estocados sob a forma de hidróxido [13]. No presente trabalho estudou-se o comportamento de adsorção de íons Th(IV) pela palha de coco com o objetivo de utilizá-la no processo de tratamento do efluente proveniente da purificação de nitrato de tório acumulados nas instalações do IPEN.

Material e métodos

Preparação da palha de coco: utilizou-se a espessa camada fibrosa (mesocarpo) do coco verde, a qual foi parcialmente picada no liquidificador, com

uma porção de água. Os fiapos obtidos foram lavados 3 vezes com água. Deixou-se secar à temperatura ambiente. Obtiveram-se as fibras de palha de coco.

Adsorção de íons Th(IV): Os experimentos de adsorção dos íons metálicos foram realizados por método “batch”. Agitaram-se mecanicamente 50 mg de palha de coco com 2 mL de solução de nitrato de Th(IV), durante 20 min, até atingir o equilíbrio. Separou-se o sobrenadante e realizou-se o controle analítico de íons de tório remanescente por espectrofotometria. Por diferença de absorbância do tório da solução alimentadora e do sobrenadante, determinou-se a quantidade de tório adsorvido pela palha de coco. Todos os experimentos foram realizados em duplicada e à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

A percentagem de adsorção foi determinada segundo a equação (1):

$$\% \text{ adsorção} = (C_i - C_f) / C_i * 100 \quad (1)$$

onde C_i é a concentração inicial de íons Th(IV) na fase aquosa, antes do equilíbrio e C_f é a concentração de íons Th(IV) na fase aquosa, após o equilíbrio.

Isotermas de Freundlich e Langmuir: As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. Geralmente, os resultados são expressos em uma curva de concentração de quantidade do soluto adsorvido (mg/g) com a concentração remanescente na solução (mg/L), à uma temperatura constante.

Existem vários modelos publicados em literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Freundlich e Langmuir são os mais usados para caracterizar as isotermas aplicadas em tratamento de água e efluentes [14].

A isoterma de Freundlich supõe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto. O modelo baseia-se no conceito que os íons são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente, como descrito pela equação (2).

$$q_{\text{eq}} = K_f C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (2)$$

onde:

q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg/g)

C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L)

K_f e $1/n$ são constantes de Freundlich e são indicadores de capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. Um valor de $1/n$ menor do que 1 indica que a adsorção é favorável. Da equação linearizada (3) determinam-se o valor de K_f e $1/n$.

$$\log q_{\text{eq}} = \log K_f + 1/n \log C_{\text{eq}} \quad (3)$$

No modelo de Langmuir, a adsorção aumenta linearmente com o aumento de concentração do soluto e aproxima-se de um valor constante devido ao número limitado de sítios de adsorção. O modelo é descrito pela equação (4).

$$q_{eq} = \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

onde:

Q é a capacidade máxima de adsorção (mg/g),

K_L é a constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção.

A equação (4) pode ser rearranjada e representada pela sua forma linear, a equação (5), e as constantes de capacidade máxima de adsorção (Q) e de Langmuir (K_L) podem ser determinadas pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente.

$$C_{eq} / q_{eq} = 1/Q K_L + C_{eq} / Q \quad (5)$$

Uma outra característica da isoterma é expressa pela constante adimensional chamada de parâmetro de equilíbrio R [15] definida pela equação (6). O valor de R entre 0 e 1 indica adsorção favorável.

$$R = 1/(1 + K_L C_0) \quad (6)$$

onde: C_0 é o maior valor estudado de concentração inicial do soluto.

Determinação de íons de Th(IV) por espectrofotometria: O controle analítico de íons de Th(IV) foi realizado no espectrofotômetro de UV-visível, mod. B582, Micronal, utilizando o método de Arsenazo III [16]. Uma alíquota de amostra contendo de 5 a 60 μg de Th(IV) foi colocada em um balão de 5 mL. Adicionaram-se 1,5 mL de arsenazo III a 0,06% e alíquotas de ácido nítrico 0,5 mol/L para ajustar o pH final no intervalo de 1 a 2 [17]. Completou-se com água destilada. Preparou-se o branco nas mesmas condições, entretanto, sem a alíquota de amostra. Realizou-se a leitura de absorvância do complexo Th(IV)-arsenazoIII no comprimento de onda igual a 662 nm. Os resultados obtidos são a média de análises realizadas em triplicata de cada amostra.

Resultados e Discussão

Estudo da influência de pH na adsorção de íons de Th. Realizaram-se os experimentos em batch com soluções de nitrato de Th(IV) 0,24 g/mL variando-se o pH no intervalo de 2 a 10. O pH da solução foi ajustado com soluções diluídas de ácido nítrico e/ou hidróxido de sódio. A *Figura 1* mostra o comportamento de adsorção com o aumento de pH. De acordo com a curva obtida verificou-se que a adsorção aumentou com o aumento de pH e atingiu um valor máximo em pH igual a 8. Em pH acima de 8, a adsorção diminuiu. Esse comportamento mostrou que tanto os íons H^+ quanto OH^- competem com a adsorção de íons Th(IV) pelos sítios ativos presentes na palha de coco. A máxima adsorção encontrada, em um único estágio de contatação, foi de 88%.

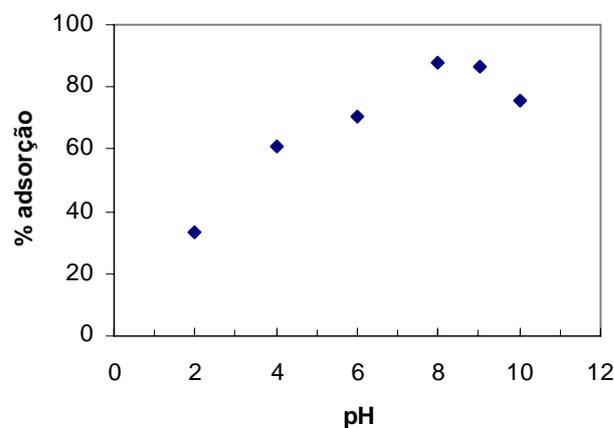


Figura 1. Influência do pH na adsorção de Th(IV) pela palha de coco. [Th] = 0,24 g/mL

Isotermas de adsorção. Verificou-se a isoterma de adsorção do Th(IV) pela palha variando-se a concentração da solução inicial de 60 a 1200 mg/L, em pH 8. Como mostra a Figura 2, observou-se um aumento linear de quantidade de Th adsorvido até 10 mg/g. Acima desse valor, o aumento de Th adsorvido ocorreu em menor proporção observando-se o início da saturação de sítios ativos da palha de coco.

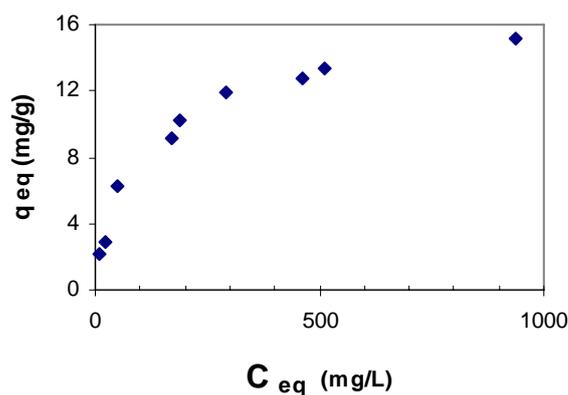


Figura 2. Isoterma de adsorção de Th(IV), em pH 8.

As isotermas de Freundlich e de Langmuir foram aplicados para os dados experimentais de adsorção de equilíbrio. Comparando as duas isotermas, Figuras 3 e 4, verificou-se que a adsorção segue o modelo de isoterma de Langmuir (Tabela 1). O coeficiente de correlação obtido foi igual a 0,993 para o modelo de Langmuir e igual a 0,958 para o modelo de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 16,4 mg/g de palha de coco. O valor do parâmetro de

equilíbrio R sempre será entre 0 e 1, para qualquer que seja a concentração inicial de Th, isto é, a adsorção pela palha de coco é sempre um processo favorável. O modelo de Freundlich também indicou que o processo de adsorção é favorável visto que o parâmetro $1/n$ apresentou um valor menor do que 1. Como não foi encontrado na literatura científica, referências quanto à adsorção de Th(IV) pela palha de coco, a *Tabela 2* mostra os valores de capacidade de adsorção de Cd(II) em outros adsorventes provenientes de biomassa vegetal, para comparação.

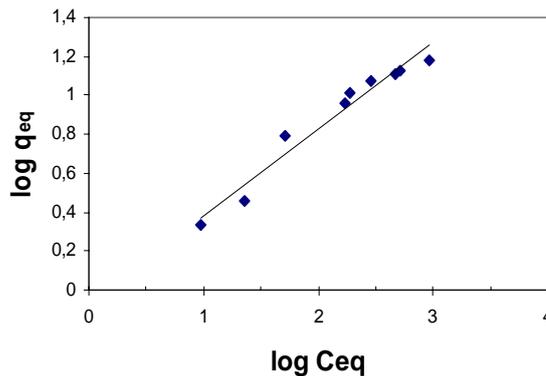


Figura 3. Isoterma de Freundlich para o Th(IV).

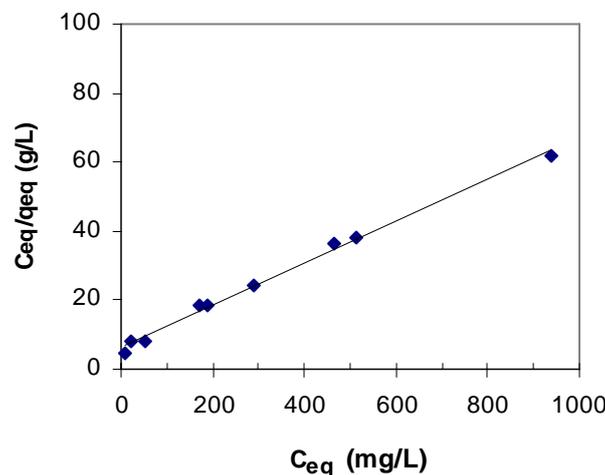


Figura 4. Isoterma de Langmuir para o Th(IV).

Tabela 1. Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de Th(IV) na palha de coco, em pH8.

Th(IV)	Q (mg/g)	K_L (L/mg)	K_f	$1/n$	R^*	r^2
Langmuir	16,4	0,0097	---	----	0,079	0,993

Freundlich	---	----	0,856	0,447	----	0,958
------------	-----	------	-------	-------	------	-------

* para C_0 igual a 1200 mg/L. $R = 1/(1 + 0,0097C_0)$

Tabela 2. Capacidade de adsorção de Cd(II) em diferentes biomassas.

biomassa	q (mg/g)	referência
palha de coco ativada	93,2	11
carbono ativado granular	11,1	18
líquen	46,6	19
turfa	21,1	20

Conclusão

A palha de coco mostrou ser um adsorvente promissor na remoção de íons de tório de efluentes radioativos aquosos. A máxima adsorção de íons Th(IV) pela palha de coco ocorreu em pH 8. Em soluções de pH menor e maior do que 8, a adsorção diminuiu. A presença de íons H^+ e OH^- competem com os íons Th(IV), sugerindo uma adsorção de troca iônica. Provavelmente, o grupo funcional hidroxila ou um outro sítio ativo negativo é o responsável pela adsorção. O aumento de íons H^+ neutralizou maior número de sítios ativos reduzindo o número de sítios disponíveis, e portanto, diminuiu a adsorção de íons Th(IV). Por outro lado, como os íons Th(IV) são hidrolisáveis formando a espécie $Th(OH)_4$ na presença de OH^- , a adsorção também diminuiu com o aumento de íons OH^- . Em pH acima de 8, observaram-se os processos de adsorção e hidrólise. O modelo de isoterma de Langmuir aplicou-se melhor aos dados experimentais de adsorção do que o modelo de Freundlich. Apresentou um número limitado de sítios ativos e foi encontrado a capacidade máxima de adsorção igual a 16,4 mg de tório por grama de palha de coco.

Os resultados encontrados foram bastante promissores, de forma que considerando a grande quantidade de palha de coco disponível, a sua utilização como adsorvente de íons metálicos representa uma alternativa econômica ao uso de trocadores iônicos para o tratamento de efluentes e visa a diminuição do impacto ambiental causado por esse tipo de biomassa residual. Entretanto, o seu uso para o desenvolvimento de um processo requer mais investigações tais como a influência de outros íons, presença de complexantes, estudos de desorção bem como os estudos com rejeito radioativo real.

Agradecimentos: Os autores agradecem a bolsa de iniciação científica/CNPq.

Referências bibliográficas

1. Chandra Seklar, K., A.R.K. Sastry, Kamala, C.T., Chary, N.S., Nageswara Rao, T., Vairamani, M. Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. J. Hazardous Materials, v. B108, n. 1-2, p. 111-117, 2004.

2. Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, v. 87, p. 129-132, 2003.
3. Gupta, V.K., Ali, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *J. Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 321-328, 2004.
4. Syna, N., Valix, M. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 421-427, 2003.
5. Lasko, C.L., Hurst, M.P. An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater, *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 3622-3626, 1999.
6. Kuman, P., Bara, S.S. Utilisation of agricultural wastes for decontaminating industrial/domestic waste waters from toxic metals, *Agricultural Wastes*, v. 4, n. 3, p. 213-223, 1982.
7. Beraldo, A. L., de Oliveira Roque, A.A. Argamassa de cimento, areia e casca de arroz. In: 1º Fórum das Universidades Públicas Paulistas, 18 a 20 de maio de 2003, São Pedro, S.P. Anais de Trabalhos Completos, São Paulo: ICTR, 2003, p. 323-337. 1 CD.
8. Pimentel, L.L., Camarini, G. Avaliação de Compósitos biomassa vegetal-cimento modificados por polímero, 1º Fórum das Universidades Públicas Paulistas, 18 a 20 de maio de 2003, São Pedro, S.P. Anais de Trabalhos Completos, São Paulo: ICTR, 2003, p. 770-784. 1 CD.
9. Manju, G.N., Raji, C., Anirudhan, T.S. Evaluatin of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Research*, v. 32, p. 3062-3070, 1998.
10. Babel, S., Kurniawan, T.A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, v. 54, p. 951-967, 2004.
11. Kadirvelu, K., Namasivayam, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 471-478, 2003.
12. Abrão, A., de Freitas, A.A., de Carvalho, F.M.S. Preparation of highly pure thorium nitrate via thorium sulfate and thorium peroxide. *J. Alloys and Compounds*, v. 323/324, p. 53-56, 2001.
13. Brandão Filho, D., Bassinello Hespagnol, E. C., Baba, Torres Miranda, S.L.E., de Araujo, J.A. Reaproveitamento do tório contido em resíduos provenientes da usina de purificação do tório. São Paulo: IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Pub-375, 1992.
14. Faust, S. D.; Aly, O. M. Adsorption Processes for water treatment. Boston, MA: Butterworths, 1987.
15. Weber, T.W., Chakravortl, R.K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.*, v. 20, n. 2, p.228-238, 1974.
16. Savvin, S.B. Analytical use of Arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta*, v. 8, p. 673-685, 1961.
17. Yamaura, M., Wada, L.Y. Castilho Ribeiro, F. Determinação espectrofotométrica de urânio(VI) com arsenazo III, em meio nítrico. In: 5 ENAN, 15-20 out., 2002, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: ABEN, 2002. 1 CD.
18. Periasamy, K., Namasivayam, C. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption



- rates and equilibrium studies. Industrial Engineering Chemistry Research, v. 33, p. 317-320, 1994.
19. Low, K.S., Lee, C.K., Cadmium uptake by the moss *Claymepers delstii*, Bioresource Technology, v. 38, p. 1-6, 1991.
20. McKay, G., Porte, J.F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. J. Chemical Technology and Biotechnology, v. 69, p. 309-320, 1997.

Abstract

This work describes the use of coconut coirpith as an adsorbent of ions thorium from radioactive effluents. Adsorption capacity of Th(IV) in the range of pH from 2 to 10 was studied. The adsorption data were investigated with the Freundlich and Langmuir isotherm models. The experiments were carried out by batch-mode. The results indicated that coconut coirpith is particularly applicable to the metal adsorption. So, it would be useful for the treatment of wastewater containing Th(IV) to use an agricultural by-products such as coirpith as an adsorbent. As coirpith is discarded as waste from coir processing industries, it is expected to be an economical alternative to conventional systems for the removal of toxic metals from industrial effluents.

Key-words: natural waste, coconuth coirpith, treatment of radioactive effluent, isotherms