

UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA PARA TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS POR ADSORÇÃO

Mitiko Yamaura, Milena Rodrigues Boniolo, Raquel Almeida Monteiro - IPEN/USP, Faculdades Oswaldo Cruz e IPEN/USP (myamaura@ipen.br)

Orientadora: Mitiko Yamaura - IPEN (myamaura@ipen.br)

Apoio: CNPq

Palavras-chave: biomassa, rejeito radiotóxico, tratamento de efluentes

Muitas indústrias nucleares, universidades, hospitais e usinas de mineração produzem grandes volumes de rejeito líquido radioativo e não sabem como tratá-los o que resulta em um estoque considerável. O presente trabalho consistiu em avaliar a viabilidade de utilização da palha de coco como adsorvente de íons de tório presentes em efluentes radioativos. Trata-se de uma contribuição para um processo de tratamento alternativo e econômico destes rejeitos reduzindo seu volume, simplificando a estocagem final e minimizando os riscos de contaminação para o meio ambiente. Os experimentos de adsorção dos íons metálicos foram realizados por método @batch@, no qual 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. O sobrenadante foi separadp para controle analítico de íons de tório por espectrofotometria. Estudaram-se a capacidade de adsorção de íons Th(IV), variando-se o pH de 2 a 10 e os modelos de isotermas de adsorção Freundlich e Langmuir. A máxima adsorção de íons Th(IV) pela palha de coco ocorreu em pH 8. 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. Mais investigações continuam sendo estudadas como a influência de outros íons, presença de complexantes, estudos de desorção bem como os estudos com rejeito radioativo real.

Introdução

Muitas indústrias nucleares, universidades, hospitais e usinas de mineração produzem grandes volumes de rejeito líquido radioativo e não sabem como tratá-los o que resulta em um estoque considerável.

O presente trabalho consistiu em avaliar a viabilidade de utilização da palha de coco como adsorvente de íons de tório presentes em efluentes radioativos. Trata-se de uma contribuição para um processo de tratamento alternativo e econômico destes rejeitos reduzindo seu volume, simplificando a estocagem final e minimizando os riscos de contaminação para o meio ambiente.

Métodos

Os experimentos de adsorção dos íons metálicos foram realizados por método @batch@, no qual 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. O sobrenadante foi separado para controle analítico de íons de tório por espectrofotometria.

Estudaram-se a capacidade de adsorção de íons Th(IV), variando-se o pH de 2 a 10 e os modelos de isotermas de adsorção Freundlich e Langmuir.

Resultados

A máxima adsorção de íons Th(IV) pela palha de coco ocorreu em pH 8. 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.

Conclusão

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. Mais investigações continuam sendo estudadas como a influência de outros íons, presença de complexantes, estudos de desorção bem como os estudos com rejeito radioativo real.

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 adsorvente 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].

O coco, além de ser uma fruta abundante em nosso país, possui inúmeras aplicações na medicina. Recomenda-se no tratamento de enfermidades da bexiga, como calmante, oxidante, diurético, depurativo do sangue, além de ser 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 acumulado provocam um impacto ambiental.

Existem na literatura, estudos com a casca do coco modificada quimicamente para adsorver os íons metálicos como As(III), Cr(VI) e Cd(II) significando uma alternativa de tratamento de efluentes em relação aos processos existentes e visando a diminuição do impacto ambiental causado por esse tipo de resíduo. O tratamento de rejeitos radiotóxicos com palha de coco ainda é pouco estudado.

O tório é um elemento radioativo natural encontrado nas areias monazíticas juntamente com as 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 de Th (IV) pela palha de coco com o objetivo de utilizá-la no processo de tratamento dos efluentes provenientes de indústrias de mineração e nucleares, hospitais e universidade como por exemplo o nitrato de tório acumulado 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 três 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 absorvância 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:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i \text{ é a concentração inicial de íons Th(IV) na fase aquosa, antes do equilíbrio e,} \\ C_f \text{ é a concentração de íons Th(IV) na fase aquosa, após o equilíbrio.} \end{array} \right.$$

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), a 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).

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

Onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{eq} \text{ é a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg/g)} \\ C_{eq} \text{ é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L)} \end{array} \right.$$

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 $1/n$.

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

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).

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

Onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} Q \text{ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g),} \\ K_L \text{ é a constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção.} \end{array} \right.$$

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.

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

Onde:

$$\left\{ C_o \text{ é o maior valor estudado de concentração inicial do soluto.} \right.$$

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 absorbância do complexo Th(IV)-arsenazo(III) 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 em pH ácido os íons H^+ em excesso provocam hidrólise dos sítios ativos (OH^-), já em pH maior que 8 haverá competição pelos íons de Th(IV) pois tanto a palha de coco como o meio conterão as hidroxilas. A máxima adsorção encontrada, em um único estágio de contatação, foi de 88%.

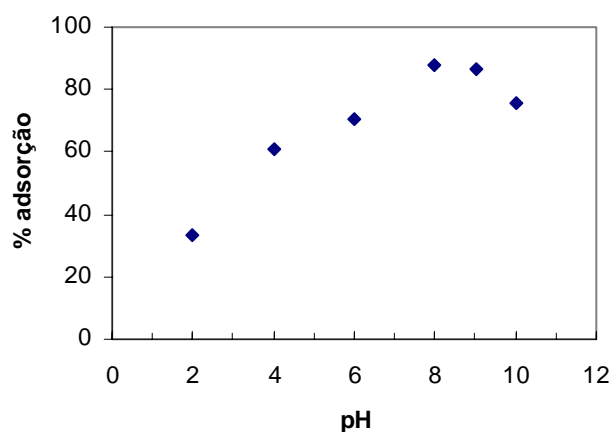


Figura 1. Influência do pH na adsorção de Th (IV) pela palha de coco. [Th] = 0,24 g/mL

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.

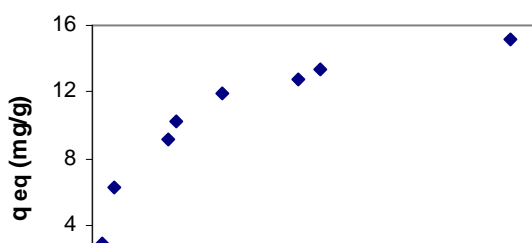


Figura 2. Isoterma de adsorção de Th(IV), em pH 8.

As isotermas de Freundlich e de Langmuir foram aplicadas 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.

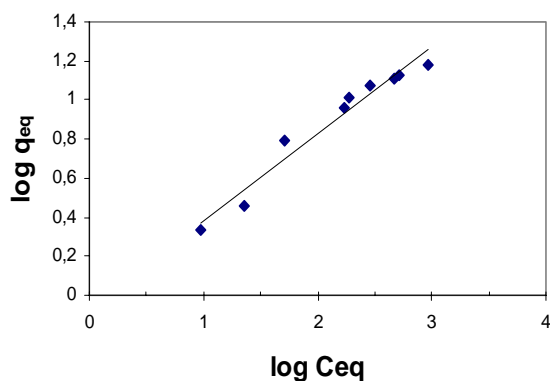


Figura 3. Isoterma de Freundlich para o Th(IV).

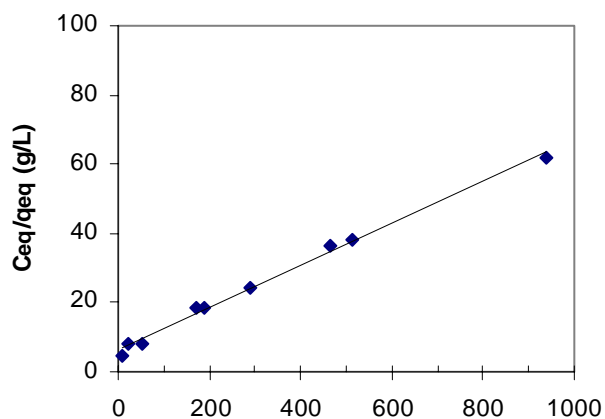


Figura 4. Isoterma de Langmuir para o Th(IV).

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_o igual a 1200 mg/L. $R = 1/(1 + 0,0097C_o)$

Conclusão

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.

Em soluções de pH menor e maior do que 8, a adsorção diminuiu porque em pH ácido os íons H⁺ em excesso provocam hidrólise dos sítios ativos (OH⁻), já em pH maior que 8 haverá competição pelos íons de Th(IV) pois tanto a palha de coco como o meio conterão as hidroxilas.

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 encontrada a capacidade máxima de adsorção igual a 16,4 mg de tório por grama de palha de coco.

A palha de coco mostrou ser um adsorvente ideal na remoção de íons de tório de efluentes radioativos aquosos. O seu uso para o desenvolvimento de um processo requer mais investigações tais como a influência de outros íons, presença de agentes 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.

