



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE U, Th, Pb, Zn e Ni PELAS
FIBRAS DE COCO**

RAQUEL ALMEIDA MONTEIRO

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Mitiko Yamaura**

**SÃO PAULO
2009**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE U, Th, Pb, Zn e Ni PELAS
FIBRAS DE COCO**

RAQUEL ALMEIDA MONTEIRO

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia e
Ciências – Materiais**

**Orientadora:
Dra. Mitiko Yamaura**

SÃO PAULO

2009

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Mitiko Yamaura pelo incentivo, paciência, compreensão e dedicação com que orientou os estudos teóricos e práticos. Pela amizade, apoio e colaboração na elaboração deste trabalho.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN) e aos seus gerentes Dra. Maria Aparecida Faustino Pires e Dr. Paulo Ernesto Lainetti pela disponibilidade das instalações e laboratórios para a realização dos experimentos e desenvolvimento da pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar o mestrado.

Aos pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização.

A Dra Marycel Cotrin, Elias e Marta que contribuíram para as análises de metais.

Aos colegas da Divisão em especial Carolina e Amanda que contribuíram com importantes sugestões para realização deste trabalho.

À amiga Milena, pelo companheirismo e incentivo.

À CNEN e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE U, Th, Pb, Zn e Ni PELAS FIBRAS DE COCO

Raquel Almeida Monteiro

RESUMO

A biomassa residual proveniente de atividades agrícolas tem sido avaliada como bioissorvente de metais e compostos orgânicos devido às propriedades adsorptivas, ao baixo custo, abundância e ser uma fonte renovável. Neste trabalho apresenta-se a eficiência das fibras de coco como bioissorvente na remoção de íons de U, Th, Pb, Zn e Ni de meio aquoso. A fibra de coco é um sub-produto do coco, uma fonte natural renovável. O estudo foi realizado por ensaio em batelada. Estudaram-se a influência do pH 1 a 8, a dosagem das fibras de coco e o tempo de equilíbrio. Verificou-se que a adsorção aumenta com o aumento do pH e da dose. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever a isoterma de equilíbrio de adsorção. A cinética do processo foi analisada a partir dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Calculou-se a energia livre de Gibbs. No intervalo de concentração de 100 mg.L^{-1} a 500 mg.L^{-1} , o processo de adsorção foi melhor descrito pela equação de Langmuir para os íons Pb^{2+} e Zn^{2+} e Freundlich para os íons UO_2^{2+} , Th^{4+} e Ni^{2+} . A cinética foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O processo de bioissorção para remoção dos íons das soluções foi considerado espontâneo. Os resultados são promissores indicando perspectivas de aplicação das fibras de coco como bioissorvente de íons de U, Th, Pb, Zn e Ni em processos de tratamento de águas residuárias.

EVALUATION OF POTENTIAL OF ADSORPTION OF U, Th, Pb, Zn AND Ni BY THE COIR PITH.

Raquel Almeida Monteiro

ABSTRACT

The residual biomass from agricultural activities has been evaluated as biosorbent for metals and organic compounds from aqueous solutions, because of its adsorptive properties, low cost, abundance and to be a renewable resource. In this work, the efficiency of coir pith as biosorbent for the removal of U, Th, Pb, Zn e Ni ions from the aqueous solutions is presented. The coir pith is a by-product of the harvest of the coconut, a renewable natural source. The study was conducted by batch method. The influence of pH from 1 to 8, the dosage of the coir pith and the equilibrium time were studied. The adsorption of metal ions increased with the increase of pH and the dose. The Langmuir and Freundlich models were applied to describe the adsorption equilibrium isotherm. The kinetic process was studied using the pseudo-first order and pseudo-second order models. The Gibbs free energy was calculated. In the concentration range of 100 mg.L^{-1} – 500 mg.L^{-1} , the adsorption process was described better by the Langmuir equation for Pb^{2+} and Zn^{2+} ions and the Freundlich equation for UO_2^{2+} , Th^{4+} and Ni^{2+} ions, and represented by the pseudo-second order model. The biosorption process for removal of metal ions from the solutions was considered spontaneous. The results were promising, showing perspectives of application of coir pith as biosorbent of U, Th, Pb, Zn and Ni ions in wastewater treatment processes.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	3
2. OBJETIVO	4
2.1 Objetivos Especificos	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Fenômenos de biossorção e biossorventes	5
3.1.1 Biossorvente de casca de coco	8
3.2 Metais	12
3.2.1 Urânio	126
3.2.2 Tório	220
3.2.3 Chumbo	252
3.2.4 Zinco.....	285
3.2.5 Níquel	28
3.3 Fundamentos teóricos do processo de adsorção	30
3.4 Energia Livre de Gibbs padrão (ΔG^0)	35
3.5 Ordem de reação	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Materiais de Laboratório e equipamentos	46
4.2 Métodos	48
4.2.1 Preparação do biossorvente	48
4.2.2 Caracterização	48

4.2.3	Preparo das Soluções	49
4.2.4	Experimentos de biossorção	49
4.2.5	Determinação da concentração de íons UO_2^{2+} e Th^{4+} por espectrofotometria e curvas de calibração.....	50
4.2.5.1	Determinação com arsenazo III	50
4.2.5.2	Curva de calibração	50
4.2.6	Estudo das variáveis de adsorção	52
4.2.6.1	Influência do pH	53
4.2.6.2	Variação da dosagem de biossorvente	53
4.2.6.3	Tempo de equilíbrio	53
4.2.6.4	Velocidade de agitação	54
4.2.7	Ordem de reação	54
4.2.8	Isotermas de equilíbrio de adsorção e modelos de isotermas	54
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Caracterização	56
5.2	Estudos de Biossorção	58
5.2.1	Influência do pH na adsorção de íons metálicos	58
5.2.2	Estudo da variação da dosagem	61
5.2.3	Determinação do tempo de equilíbrio	63
5.2.4	Estudo da velocidade de agitação	65
5.2.5	Ordem de reação	66
5.2.6	Modelos de isoterma de adsorção	70
5.2.7	Energia Livre de Gibbs padrão	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
6.	CONCLUSÕES	78

1 – INTRODUÇÃO

O rápido aumento das atividades industriais e conseqüentemente as águas residuárias geradas por seus processos têm causado sérios problemas ambientais. Águas residuárias contendo metais tóxicos quando são liberadas ao meio ambiente sem um tratamento adequado provocam impacto ambiental, muitas vezes com danos irreparáveis.

O tratamento convencional de águas residuárias contendo metais envolve processos químicos e físicos, tais como a precipitação química, adsorção, processo de membrana, troca iônica e flotação. A aplicação de alguns destes processos resulta em custos elevados, como por exemplo os processos de membrana e troca iônica, ou podem produzir resíduos de difícil tratamento, como a oxidação e precipitação química. Outros, simplesmente, empregam agentes químicos que podem contribuir para a formação de um novo poluente como acontece na flotação quando se empregam aminas como agentes coletores [1].

A busca de novas tecnologias de tratamento de águas residuárias tem se focalizado no uso de biomassa como material biossorvente, ganhando credibilidade nos últimos anos por apresentar um bom desempenho. Os biossorventes removem os metais tóxicos por adsorção. O fenômeno de adsorção consiste na capacidade de alguns materiais como biomassas em combinar com íons ou moléculas de meio aquoso ou gasoso.

Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento de águas residuárias devem apresentar baixo custo operacional, elevada eficiência na capacidade de remoção dos poluentes e na atual política ambiental, com desenvolvimento sustentável.

Esse é o principal motivo pelo qual o estudo de biomassa, também chamada de biomassa residual por se tratar de um resíduo das atividades agrícolas,

de baixo custo, tem despertado grande interesse nos últimos anos para o tratamento de águas residuárias [2, 3].

Um exemplo de biomassa residual é o coco verde, o qual após o consumo da água de coco corresponde a cerca de 70% do lixo gerado no litoral dos grandes centros urbanos do Brasil. É um material de difícil degradação e que, além de foco e proliferação de doenças, diminui a vida útil de aterros sanitários.

Em Fortaleza, nos meses de alta estação, só na Avenida Beira-Mar e na Praia do Futuro, são geradas 40 toneladas por dia do resíduo.

A Bahia é o maior produtor de coco do país. O estado possui uma área cultivada de 80 mil hectares de coco e produção anual superior a 250 milhões de frutos. Esta produção contribui com mais de R\$ 80 milhões para a composição do Valor Bruto da Produção (VPB) Agrícola e gera cerca de 240 mil postos de trabalho [4].

No ranking mundial, o Brasil é o quarto produtor da fruta, antecedido por Filipinas, Indonésia e Índia.

A utilização do coco verde como biossorvente de metais em águas residuárias é um processo ambientalmente correto e economicamente viável pois trata-se de um material natural praticamente sem custo, abundante e que apresenta capacidades adsorptivas por metais [5].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TOREM M.L., CASQUIERA R. Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados. Série Tecnologia Ambiental n. 28 **CETEM**. Rio de Janeiro, 2003.
- [2] KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, ***Environmental Research*** v. 7 , p. 471-478, 2003.
- [3] YAMAURA, M.; BONIOLO, M. R.; MONTEIRO, R.A. Características de adsorção de íons radiotóxicos por um resíduo natural. **Anais do Congresso de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**, Florianópolis, SC, 2004.
- [4] PAGEL, G. Após dobrar vendas no Brasil, produtores de água de coco partem para o mercado externo. Disponível em: http://www.anba.com.br/noticia_especiais.kmf?cod=7391035. Acessado em 15 de julho de 2008.
- [5] SEKAR, M.; SAKTHI, S.; S. RENGARAJ. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. ***Journal Colloid and Interface Science*** v. 279, p.307-313, 2004.

2- OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção da fibra de coco para os íons dos metais U, Th, Pb, Zn e Ni a fim de propor um bioissorvente alternativo no tratamento de águas residuárias.

2.1 Objetivos Específicos

Realizar a caracterização do bioissorvente de fibra de coco por espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Avaliar o processo de adsorção de íons metálicos em relação ao pH, dosagem do bioissorvente, tempo de equilíbrio e velocidade de agitação e verificar a ordem da reação segundo os modelos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

Estudar os dois modelos de isoterma de equilíbrio freqüentemente utilizadas nos processos de tratamento de efluentes: Freundlich e Langmuir.

Calcular a energia livre de Gibbs e verificar a espontaneidade do processo de adsorção.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Fenômenos de bioissorção e bioissorventes

A crescente preocupação da sociedade com questões ambientais tem conduzido à programas de pesquisa visando o aproveitamento da biomassa, fonte natural renovável, para o tratamento de águas residuárias [1,2]

Biomassa [3] é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada em biomassa natural: produzida na natureza, sem intervenção humana; biomassa produzida: cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável; biomassa residual: gerada como sub-produto de atividade antropogênicas, como processos agroindustriais por exemplo.

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 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 [4,5].

Pesquisas avaliam se a técnica da bioissorção promoveria um processo alternativo com características de custo-benefício atraentes. A bioissorção refere-se à ligação passiva de íons ou moléculas por biomassa viva ou morta. Por exemplo, organismos aquáticos são capazes de acumular íons metálicos no seu interior, que posteriormente podem ser removidos por processos específicos. Investigações têm sido feitas para utilizar este fenômeno como uma técnica para o tratamento de águas residuárias contendo íons de metais pesados [2].

De acordo com Y. S. Ho e G. McKay [6], o uso de biossorventes para a remoção de compostos orgânicos ou metálicos começou a ser estudado a partir de 1984.

As primeiras pesquisas sobre biomassa apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para a remoção de metais, baseados na capacidade de captação das biomassas ou seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações.

J. M. T. A. Pietrobelli [7] utilizou a biomassa da macrófita aquática *Egeria Densa* na remoção de cádmio (II), cobre (II) e zinco (II) de efluentes. O mecanismo de biossorção utilizado foi a troca iônica. Uma remoção de 70% de íons de Cu^{2+} ocorreu em pH 5. A cinética de adsorção mostrou que para os íons estudados o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O modelo de isoterma que melhor representou os dados de equilíbrio foi o modelo de Langmuir.

Estudos termodinâmicos com aplicação da equação de Van't Hoff na biossorção foram realizados por M. R. Boniolo e M. Yamaura [8]. O biossorvente utilizado foi a casca da banana. A pesquisa consistiu em remover o íon UO_2^{2+} de efluentes aquosos. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram estudados. Concluíram que 1g do biossorvente tem a capacidade de remover mais de 65% de UO_2^{2+} de uma solução nítrica de urânio de 100 mg.L^{-1} com tempo de agitação de 40 min. A capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de isoterma de Langmuir encontrado foi $14,07 \text{ mg.g}^{-1}$ à uma temperatura de 30°C . A reação seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem. Por meio de análise dos parâmetros termodinâmicos obtidos concluiu-se que o processo é exotérmico com valor de ΔH igual a $-9,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

As interações entre os materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser divididas em duas categorias [3]:

1. a biocumulação, está ligada ao sistema de defesa do microorganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica. A interação entre o metal e o microorganismo se dá por meio do metabolismo deste [9,10].

2. a bioissorção, captura dos íons pela biomassa, é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Este processo envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão adsorvidas (adsorvato ou soluto, por exemplo os íons) devido à grande afinidade do adsorvente pelas espécies do adsorvato. O adsorvato é atraído pelo sólido e capturado por diferentes mecanismos (complexação, coordenação, quelação de metais, troca iônica, adsorção, etc.), o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons adsorvidos (capturados) e os íons dissolvidos.

Os materiais que promovem a bioissorção são chamados de bioissorventes e podem ser resíduos de indústrias fermentativas ou a biomassa. O bioissorvente utilizado neste trabalho foi o mesocarpo do coco verde. 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. Alternativamente, a regeneração do bioissorvente é possível pela dessorção do metal com ácidos ou soluções de sais. A solução resultante, altamente concentrada em metais, pode ser processada por outras técnicas como por exemplo a eletroquímica para recuperar o metal.

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.

3.1.1 Biossorvente de casca de coco

O coco, é cultivado na Índia e na Ásia há pelo menos 3000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa. 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, etc [11].

Os principais países produtores de coco e suas respectivas áreas colhidas, no ano de 2005, estão apresentados na FIG.1. Observa-se que a Indonésia é o maior produtor mundial, seguido por Filipinas e Índia. O Brasil é o quarto maior produtor mundial com uma produção pouco superior a 3 milhões de toneladas, em uma área colhida de 280,8 mil ha [12].

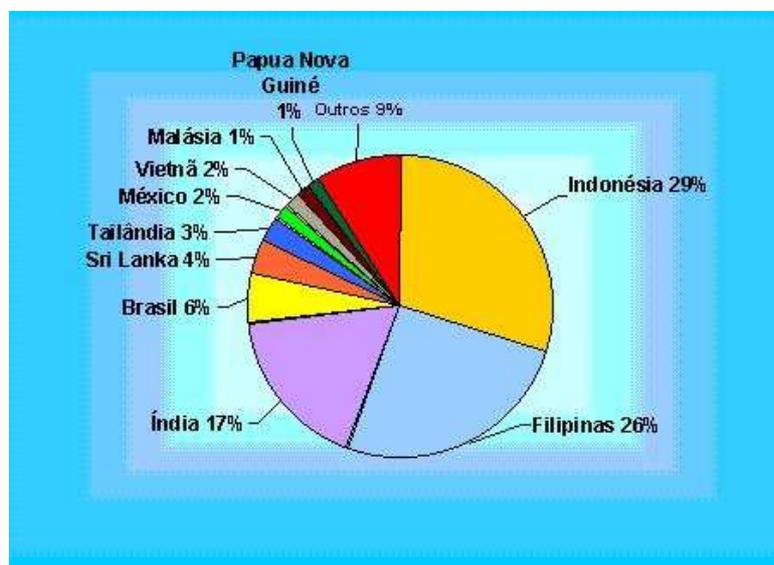


Figura 1. Participação percentual dos principais países produtores de coco [12].

O estado da Bahia destaca-se como o maior produtor brasileiro, representando 35,2% da produção nacional, com produtividade de 8.963,70 frutos/ha [12].

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, xaxim e chapéus. A indústria automobilística usa as fibras de coco na forração de bancos, substituindo a espuma injetada usada no estofamento mostrando vantagens como não deformar e não esquentar, sendo um excelente isolante térmico. As fibras do coco verde ou maduro podem ser empregadas na área agrícola como matéria-prima para a proteção de solos, no controle da erosão e na recuperação de áreas degradadas.

Por ter lenta decomposição, protege o solo diminuindo a evaporação aumentando a retenção de umidade e assim a atividade microbiana, criando condições favoráveis ao desenvolvimento vegetal. Representa uma considerável porcentagem de matéria-prima para a indústria de papel porque a presença de celulose na casca do coco verde é ao redor de 35% [13].

Além da celulose, ela contém hemicelulose, pectina e outras enzimas, por isso é aproveitada em processos fermentativos. No campo da comercialização de enzimas, o Brasil é ainda consumidor de produtos importados, o que insere o potencial do coco verde, como uma arma estratégica para o desenvolvimento de uma indústria de enzimas nacional. Depois de extraído o óleo da polpa, o resíduo é empregado na alimentação de animais por ser uma ração rica, com mais de 20% de proteínas. É uma excelente opção como alimentação alternativa para os ruminantes, já que sendo animais poligástricos, convertem resíduos e subprodutos agropecuários sem utilidade na alimentação humana, em carne, leite, lã, etc [13].

Na indústria de embalagens existem projetos para a utilização da fibra de coco como carga para o PET, podendo gerar materiais plásticos com propriedades adequadas para aplicações práticas e resultando em contribuição para a resolução de problemas ambientais, ou seja, reduzindo o tempo de decomposição do plástico [13].

A indústria de borracha é receptora de grande número de projetos envolvendo produtos ecológicos diversos, utilizando a fibra de coco maduro ou verde na confecção de solados de calçados, encostos e bancos de carros, estofamentos e colchões [13].

Os biopolímeros compostos por polímeros como polietileno, poliéster ou propileno e fibras de coco verde tem sido muito estudados na composição de novos materiais, pois a fibra age como um componente reforçador da matriz dos polímeros alterando as propriedades mecânicas destes compostos como resistência em relação à tensão, tração e alongação na ruptura. Quando esses materiais são compostos com fibras tratadas tanto por ácido quanto por bases, estes apresentam uma maior facilidade de biodegradação [13].

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 [14].

Nos últimos anos a produção de coco tem incrementado em 68% só no estado de São Paulo, pela comercialização de água de coco, que representa 1,4% do consumo de bebidas no Brasil. Este fato traz um sério problema ambiental pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa lixo (cascas). Este problema se agrava principalmente nos centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários. Este resíduo é um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação. Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é importante sob o ponto de vista ambiental.

A utilização do coco verde como material adsorvente, apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta, principalmente por lignina e celulose, que apresenta capacidade adsortiva.

L. Barros e colaboradores [15] trituraram o mesocarpo do coco e obtiveram fibras entre 14 e 35 mesh utilizadas para remoção do metal ferro de soluções aquosas. O valor de capacidade de adsorção foi de $5,33 \text{ mg.g}^{-1}$, após 96 horas de tempo de contato para temperatura de 25°C e pH 3. Experimentos foram realizados para verificar a influência da temperatura do sistema e do pH. Os valores de capacidade de adsorção obtidos foram de $13,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e de $14,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para as temperaturas de 30°C e 40°C , respectivamente, em pH 3. As isotermas de adsorção apresentaram uma boa concordância ao modelo de isoterma de Langmuir, com valores de coeficientes de correlação em torno de 0,97, para todos os experimentos realizados.

F. Sousa e colaboradores [16] observaram que a casca do coco verde pode ser utilizada na remoção de íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . As cascas foram trituradas e ativadas com soluções ácidas e peróxido de hidrogênio. O estudo do efeito da granulometria mostrou que a performance de adsorção do material não é influenciada para o tamanho de partículas de 60 a 99 mesh. Uma dosagem de biossorvente de 40 g.L^{-1} é suficiente para um máximo de adsorção dos íons Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} enquanto que para os metais Pb^{2+} e Cu^{2+} a máxima capacidade de adsorção foi verificada com uma dosagem de 30 g.L^{-1} .

Íons de urânio também foram adsorvidos pela palha de coco. H. Parab e seus colaboradores [17] mostraram que a adsorção é dependente do pH, dose do adsorvente e concentração de urânio. A variação da temperatura não influenciou o processo de adsorção. Ambos os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich se adequaram ao processo de adsorção na concentração de 200 mg.L^{-1} a 800 mg.L^{-1} . A quantidade de urânio adsorvido aumentou com o aumento do tempo de agitação atingindo o equilíbrio após 30 min para concentração de 200, 400, 600 e 800 mg.L^{-1} .

A porcentagem de remoção de urânio é dependente da concentração da solução. No estudo da dosagem, foi verificado que a porcentagem de remoção aumenta com a dosagem de adsorvente. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 800 mg.L^{-1} em pH 4,5 e 305 K de temperatura.

A biotecnologia de palha de coco como bioissorvente é uma alternativa ambientalmente correta e economicamente viável de tratamento de águas residuárias. Essa tecnologia ainda permite a recuperação de valores metálicos, de interesse econômico [18].

3.2. Metais

Entre os elementos químicos, os metais são os que constituem o maior grupo. Os metais são por definição bons condutores de eletricidade e, sua condutividade elétrica decresce com a temperatura. Diferenciam-se assim dos não-metais, os quais não são bons condutores elétricos e dos metalóides (B, Si, Ge, As, Te), cuja condutividade elétrica é baixa e aumenta com a temperatura [19].

A atividade industrial diminui significativamente a permanência dos metais nos minérios, bem como aumenta a produção de novos compostos metálicos, alterando a distribuição desses elementos no planeta.

Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até o ser humano.

De acordo com sua atividade biológica, os metais podem ser divididos em 3 grupos. Estes são: metais essenciais, aqueles com funções biológicas conhecidas e específicas; metais tóxicos; e metais eventualmente presentes nas células, sem funções definidas, podendo indicar um mau-funcionamento das mesmas [19].

Metais essenciais: Os metais com funções essenciais na matéria viva são Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fé, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, e W. Os quatro primeiros são requeridos como elementos construtores no meio intracelular e, por isso mesmo sua concentração costuma ser elevada, sendo conhecidos como macronutrientes. Já os metais como Co, Ni, Zn, e Mo são requeridos em baixíssimas concentrações para o bom desempenho das atividades metabólicas. Acima dessas concentrações passam a ser tóxicos. São por isso mesmo, chamados micronutrientes.

Metais tóxicos (não-essenciais): Os metais classificados como tóxicos não têm função metabólica conhecida. São eles Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e Al.

Metais indiferentes (sem função específica): Metais como Rb, Cs, Sr e vários metais de transição, são por vezes acumulados nas células por interações físico-químicas não específicas ou por mecanismos específicos de transporte.

A expressão "metais pesados" [20], mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida. Designa-se metal pesado o grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g cm^{-3} .

A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e da forma química e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares.

As fontes de contaminação mais comuns de metais no ambiente e à saúde pública são os fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais.

Um exemplo de contaminação por resíduos de beneficiamento de minério ocorreu na cidade de Santo Amaro da Purificação, no Recôncavo Baiano [21]. A

cidade sofre com a contaminação de metais desde 1956 quando a COBRAC – Companhia Brasileira de Cobre foi instalada. Durante os seus 32 anos de operação, o principal objetivo da companhia foi a produção de chumbo, usando para isto o material extraído da jazida de Boquira-BA. A escória resultante do processo de beneficiamento do chumbo, por ser um material granular e de boa capacidade de suporte, foi utilizada para pavimentação das ruas do centro da cidade. Este exemplo foi seguido por diversos moradores, que utilizaram a escória nos quintais de suas casas, pátios de escolas, etc. Quando não utilizada, a escória foi disposta sem que nenhuma medida fosse tomada de forma a diminuir a disponibilidade de seus metais pesados para o meio ambiente. Em 1980, 96% das crianças residindo a menos de 900 metros da chaminé da companhia apresentaram níveis de chumbo e cádmio no sangue acima do limite de toxicidade. Um estudo realizado em 1995 no rebanho bovino da cidade mostrou que 5,6% do gado apresentavam alterações cromossômicas, valor este extremamente alto quando comparado com aqueles obtidos na área de controle (0,3%). Atualmente, os riscos de contaminação por via aérea estão mais reduzidos na área urbana, pois quase todos os pontos de lançamento da escória de chumbo na cidade encontram-se recobertos com paralelepípedo ou cobertura asfáltica. A impermeabilização promovida por esse tipo de cobertura diminui a infiltração das águas das chuvas no solo, reduzindo a lixiviação da escória depositada e o espalhamento e arraste de partículas de poluentes pelo vento. Contudo, este material é, de tempos em tempos, trazido à tona por serviços de reparos na rede de água e esgoto, instalação de dutos, etc, reativando diversas rotas de contaminação, como por via aérea ou por geofagia.

Outro caso de contaminação [22] por resíduo industrial ocorreu na Baía de Sepetiba no Rio de Janeiro com a empresa CIA INGÁ MERCANTIL que gerou, como resultado de atividade de transformação química em escala industrial, resíduos contaminados com metais de elevada toxicidade - zinco e cádmio. A empresa iniciou sua atividade processando minério para a produção de zinco de alta pureza e desde então os resíduos foram sendo acumulados no pátio da empresa, formando montanhas de material tóxico a céu aberto. Em 1987, a empresa assinou um Termo

de Compromisso para a construção de um aterro de resíduos industriais perigosos, bacia para armazenamento de água industrial e bacia para estocagem de efluentes industriais. No entanto, nenhuma das exigências foi cumprida. O laboratório de Biofísica da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro), fez análises e constatou índices dos dois metais (cádmio e zinco) em mariscos com até sessenta vezes mais altos que os admitidos pelo Ministério da Saúde. Estimou-se que cerca de dez milhões de toneladas de cádmio e zinco haviam sido despejados na Baía de Sepetiba nos últimos vinte anos. Apesar de todo o esforço e seriedade do problema, até hoje não se encontra em curso nenhuma medida para resolução definitiva e permanente deste passivo ambiental.

O tratamento de águas residuárias contendo metais pode ser abordado mediante diversos processos químicos e físicos. Os tratamentos químicos incluem a neutralização ácido-base, a precipitação química, a oxi-redução e a utilização de resinas de troca iônica. Os tratamentos físicos envolvem a evaporação, osmose reversa, ultrafiltração e a destilação. Dentre os processos mencionados, alguns como as colunas trocadoras de íons ou resinas de troca iônica, evaporadores a vácuo e osmose reversa permitem a reciclagem do efluente tratado ao processo industrial, bem como a recuperação dos insumos.

Diversos sistemas de tratamento biológico para resíduos industriais foram instalados em países industrializados nas últimas décadas, porém estes, na maioria dos casos, não há uma etapa de tratamento específica para a remoção ou recuperação de metais de interesse. Com o acúmulo de metais durante o tratamento biológico, o lodo resultante pode conter uma concentração razoável de metais, o que restringe os benefícios do uso dos lodos como fertilizantes. Isto requer que estes sejam incinerados (causando poluição do ar e/ou dificuldade de disposição das cinzas) ou dispostos adequadamente em solos, o que gera gastos e perdas de elementos de valor econômico.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução

número 357 de 2005 [23] estabelece padrões de qualidade das águas doce destinada à preservação de ambientes aquáticos ou consumo humano, após tratamento simplificado (águas doce do tipo classe I) como mostra a TABELA 3.1. Um padrão de qualidade das águas define legalmente o limite máximo para a concentração de um poluente que garanta a proteção da saúde e do bem estar da população em geral.

TABELA 3.1 Padrões de qualidade de água: limites máximos de alguns metais em águas doces, classe I, estabelecidos pelo CONAMA [23].

Elemento	Limite CONAMA
zinco	0,18 mg.L ⁻¹
Chumbo	0,01 mg.L ⁻¹
Níquel	0,025 mg.L ⁻¹
Cádmio	0,001 mg.L ⁻¹
Cobre	0,009 mg.L ⁻¹
Urânio	0,02 mg.L ⁻¹

3.2.1. Urânio

O elemento urânio foi descoberto por Martin H. Klaproth, na Alemanha, em 1789, na forma do mineral pitchblenda – então tido como um metal. O urânio elementar metálico, de fato, somente foi isolado (a partir do mineral pitchblenda) pelo químico francês Eugène M. Péligot em 1841 [24].

O urânio foi o primeiro elemento onde se descobriu a propriedade da radioatividade. A descoberta foi feita por Becquerel em 1896.

O urânio pertence à família dos actinídeos, sendo um dos poucos elementos desta família que ocorre naturalmente; a maioria dos actinídeos não se encontra na

natureza, devido a sua grande instabilidade. Possuem núcleos instáveis e sofrem decaimento radioativo [25].

O minério de urânio mais comum e importante é a uraninite, composta por uma mistura de UO_2 com U_3O_8 . O maior depósito do mundo de uraninite situa-se nas minas de Leopoldville no Congo, em África. Outros minerais que contêm urânio são a euxenite, a carnotite, a branerite e a coffinite.

O urânio apresenta estados de oxidação de +3, +4, +5 e +6. Em solução aquosa, o estado de oxidação predominante é o 6+ na forma de íon uranilo, UO_2^{2+} . Devido a reação de hidrólise do íon com moléculas de água, a solução aquosa apresenta acidez [25]. Os pontos de fusão e ebulição para o urânio são 1.130 °C e 3.930 °C, respectivamente, sua densidade é igual a 19,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. É um metal reativo, que finamente dividido, reage com água em ebulição, formando uma mistura de UH_3 e UO_2 . O metal se dissolve em ácidos e reage principalmente com hidrogênio, oxigênio e halogênios [25].

Os radionuclídeos, como os isótopos de U, mesmo em baixas concentrações são tóxicos e causam danos ao ecossistema e ao homem. Esses elementos podem se acumular nos organismos e plantas, chegando ao homem pelos alimentos que consome.

Antes do advento da energia nuclear, o urânio tinha um leque de aplicações muito reduzido. Era utilizado em fotografia e nas indústrias de madeira. Os seus compostos eram usados como corantes e mordentes para a seda e a lã. Atualmente, a aplicação mais importante do urânio é a energética, como fonte de combustível. Este processo que envolve o ciclo do combustível nuclear, constituído desde a etapa de mineração e beneficiamento do minério de urânio, fabricação do elemento combustível até a utilização no reator nuclear para a produção de energia elétrica, gera grandes quantidades de rejeitos radioativos líquido, sólido ou gasoso contendo U e outros radionuclídeos [26].

Atividades que envolvem manuseio de materiais radioativos [27] como em hospitais, clínicas, e centros de pesquisas também geram rejeitos radioativos.

Outra fonte de rejeito radioativo é a queima do carvão mineral [28] em siderúrgicas e em usinas termelétricas, que contém elementos radioativos como o urânio e tório, os quais, na ausência de filtros adequados de retenção de partículas, são liberados ao meio ambiente por meio das cinzas leves de carvão mineral que são arrastadas com os gases de combustão. A produção de toneladas de cinzas de carvão na prática são dispostas em áreas inadequadas e sem as medidas de proteção necessárias. Muitas das cinzas são utilizadas na fabricação de blocos de concreto para a construção civil.

Um aspecto pertinente são as rochas fosfatadas utilizadas na produção do ácido fosfórico, matéria prima de fertilizantes, que possuem concentrações significativas de urânio na forma de U_3O_8 , tório e rádio [29].

Na produção do ácido fosfórico é utilizado o ácido sulfúrico no ataque das rochas fosfáticas, o que provoca um grande impacto ambiental causado pela geração de 5 a 6 toneladas de fosfogesso, ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, razão pela qual está sendo substituída em alguns países [30].

A rota sulfúrica é a mais seguida e a única que têm sido utilizada no Brasil. Em escala mundial são produzidas cerca de 150 Mt/ano de fosfogesso. Este sub-produto permanece estocado nas minas e além de provocar drenagem ácida e possível contaminação de lençóis freáticos, apresenta radioatividade, causada pela presença do elemento rádio, produto de decaimento do urânio (U-238) e do tório (Th-232). A remoção dos elementos radioativos do fosfogesso é difícil e muito dispendiosa.

Os fertilizantes [30] que são utilizados na agricultura e as cinzas do carvão mineral que são utilizadas na construção civil aumentam consideravelmente a exposição de U e Th à população.

Os principais processos utilizados para tratamento de rejeitos líquidos radioativos são a precipitação química, a troca-iônica e a evaporação.

Precipitação química: Envolve procedimentos de ajuste de pH, adição dos reagentes selecionados para precipitação, mistura e separação do sobrenadante por filtração, decantação ou centrifugação. De acordo com as características dos radionuclídeos presentes, seleciona-se o reagente químico apropriado para promover sua precipitação.

Troca iônica: Baseia-se na troca entre espécies iônicas de mesmo sinal presentes em uma solução e uma matriz sólida insolúvel. No tratamento de rejeitos líquidos, os trocadores iônicos mais utilizados são os orgânicos sintéticos.

Evaporação: Baseia-se na conversão da água presente nos rejeitos, do estado líquido para o estado gasoso, produzindo assim, uma fase destilada, que é o vapor condensado, e uma fase concentrada, que permanece com a maior parte da atividade dos radionuclídeos presentes [31].

Como um complemento às técnicas existentes, a técnica de adsorção é avaliada quanto à eficiente na remoção de metais radioativos de efluentes aquosos.

A. Mellah [32] adsorveu urânio (IV) de soluções aquosas utilizando carvão ativado. A solução de urânio (IV) foi colocada em contato com diferentes quantidades de carvão ativado e agitada a 200 rpm. A remoção máxima de urânio (IV) em 0,1g de carvão ativado foi de 98% observado em concentração de 100 mg.L⁻¹, pH 3, e 240 min de agitação. O modelo que melhor descreveu o controle de adsorção foi o de pseudo-segunda ordem. Os estudos termodinâmicos indicaram um processo de

adsorção exotérmico, favorável e espontâneo, e uma energia de adsorção de $6,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3.2.2. Tório

Em 1828, H.M.T. Esmark descobriu um mineral negro na ilha de Lovo, perto de Brevig, na Noruega [33]. A análise química deste mineral revelou que este continha quase 60% de um novo elemento que o mineralogista Jöns Jacob Berzelius considerou ser distinta de todos os outros conhecidos. Denominou este mineral de "thorite" e ao óxido do novo elemento chamou "thoria". A descoberta do tório foi formalmente apresentada por Berzelius numa publicação de 1829. Este cientista preparou, ainda nesse ano, o tório na forma metálica, por intermédio do aquecimento, num tubo de vidro, de uma mistura do metal potássio com fluoreto de tório.

Tório é um elemento químico radioativo de símbolo Th, da série dos actinídeos, no grupo IIIB da tabela periódica. Em estado natural, é uma mistura de isótopos radioativos, na qual predomina o tório 232, cuja meia vida é de $1,41 \times 10^{10}$ anos. Por desintegrações sucessivas, forma uma série de elementos, conhecidos como a família do tório que compreende, além do próprio tório, rádio, actínio, polônio, radônio, bismuto, tálio e chumbo [34].

O tório metálico é prateado mas torna-se cinza ou preto quando exposto ao ar. Maleável e dúctil, é o principal constituinte de minerais silicosos como a torianita, cujos depósitos na natureza são tão pequenos que não é viável explorá-los industrialmente [34].

A principal fonte de tório é a monazita (fosfato de terras-raras leves) onde o óxido de tório (ThO_2) aparece misturado, numa proporção de dois a dez por cento que se encontra associada à sílica. Ocorre predominantemente no estado tetravalente. Existem depósitos de monazita na Índia, Brasil, Austrália, Malásia, Ceilão, África do Sul, Canadá e nos E.U.A. De todas estas, a fonte de tório mais

importante é a da Índia, onde os depósitos são vastíssimos com uma concentração de óxido de tório ("thoria") da ordem dos 9% [35].

Para a extração do tório, o minério é aquecido com ácido sulfúrico concentrado. Forma-se então o sulfato de tório, a partir do qual, por uma série de reações, se obtém o nitrato de tório $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$, seu mais importante composto comercial [36]. Do processo de purificação, geraram-se grandes volumes de efluente contendo resíduo do elemento radioativo, os quais estão estocados sob a forma de hidróxido.

A aplicação mais importante do tório é a produção de energia nuclear quer como metal, óxido, liga metálica ou qualquer outro composto derivado.

Quanto aos usos não energéticos [37] saliente-se o interesse de óxido de tório na produção das películas de lâmpadas de incandescência. Como metal é também usado para reforçar a resistência mecânica do magnésio metálico. Devido à sua elevada emissividade de elétrons é muito usado em lâmpadas de descarga, células fotoelétricas (quando é requerida sensibilidade ultravioleta) e como emissor em tubos de raios-X monocromáticos. O óxido de tório é usado para endurecer o níquel com aplicação na indústria aeroespacial, em equipamento químico e em fornalhas. Constitui um catalisador ativo para muitos processos químicos, normalmente no fracionamento de petróleo ou na preparação de ácido sulfúrico. A sua estabilidade a altas temperaturas permite a utilização como revestimento de cadinhos na fundição de certos metais.

No corpo humano, os isótopos de tório tendem a concentrar-se no fígado, nos rins, no baço e na medula óssea e causar danos devido a radioatividade. A toxicidade química do tório é relativamente baixa, embora a injeção intravenosa de compostos deste elemento possa causar graves perturbações ou mesmo a morte [38].

3.2.3. Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, inodoro, mole, muito maleável, dúctil, insolúvel nos solventes orgânicos, tanto nos usuais como na água e na água e sensível ao ar, sendo um fraco condutor de eletricidade. É muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar.

As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. As maiores fontes geológicas de chumbo são as rochas ígneas e metamórficas [39].

Pertence ao grupo IVB da tabela periódica, possuindo quatro isótopos de ocorrência natural, com os seguintes teores: Pb_{204} (1,4%), Pb_{206} (24,1%), Pb_{207} (22,1%) e Pb_{208} (52,4). Geralmente o chumbo quando associado a outros elementos dá origem a vários compostos. O carbonato de chumbo, cerusita ($PbCO_3$) é comumente encontrado. Combinado com o enxofre, o chumbo ocorre sob a forma de (PbS) galena que é um dos mais abundantes minérios de chumbo [39].

Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem.

Um dos resíduos de maior preocupação é o gerado pelo manuseio do chumbo, que contém alto grau toxicológico em, praticamente, todas as suas composições químicas [39].

O chumbo e seus derivados apresentam grande risco relacionado com o seu poder tóxico, pois ao penetrar no organismo humano pode dar origem a uma série de sintomas clínicos de carácter progressivamente mais grave conhecido pelo nome de saturnismo, como por exemplo, problemas respiratórios, ósseos e

circulatórios, alterações renais e neurológicas. Além disso são potencialmente carcinogênicos [39].

Devido sua baixa solubilidade, a absorção pelo organismo se dá principalmente por via oral ou respiratória.

O chumbo metálico é usado na forma de lâmina ou canos, onde flexibilidade e resistência à corrosão são características requeridas, em indústrias químicas e da construção. É usado também para revestimentos de cabos, como um ingrediente na solda e em material de revestimento na indústria automotiva. É um valioso material protetor contra radiações ionizantes [39].

Na forma de ligas e compostos, o chumbo é empregado na fabricação de produtos de alta tecnologia como por exemplo proteção de reatores nucleares, finas placas de componentes eletrônicos, bem como de baterias, tintas e corantes, cerâmicas, cabos e munição [39].

Na indústria eletrônica, além de promover a adesão de componentes à superfície de placas, têm a importante função de propiciar a ligação elétrica entre os componentes e os circuitos eletro-eletrônicos. Desta dupla função, as soldas feitas com ligas contendo chumbo apresentam um papel essencial na exploração espacial, na conservação de energia e nas telecomunicações.

A produção mundial do chumbo em 2003 proveniente de operações minerais foi de 3,1 milhões de toneladas/ano e a de reciclagem de sucata 3,6 milhões de toneladas tem-se um potencial de contaminação de cerca de 1,1 milhões de toneladas/ano [39].

A descoberta de que o chumbo e seus derivados são danosos à saúde, fez com que seu uso fosse reduzido drasticamente, sendo hoje sua principal aplicação em baterias de chumbo-ácido [40].

Um dos bens com maior índice de reciclagem no mundo é a bateria de chumbo, superando em muito o papel e o vidro, atingindo em alguns países números próximos a 100%. Neste contexto, a sucata de baterias é um material estratégico para a indústria de baterias no Brasil porque praticamente não existem reservas minerais deste elemento em território nacional. Assim, a maior parte do chumbo existente no país procede de importações [40].

A Convenção de Genebra proíbe a exportação e importação de lixos perigosos, incluindo-se sucatas de baterias. Apesar da existência do grande número de instalações de reciclagem no Brasil, por força desta Convenção, elas praticamente são impedidas de reciclar sucata internacional. Para que a produção seja aumentada, é necessário a importação de chumbo refinado pois somente é possível a reciclagem das baterias nacionais. Com isto, o custo da matéria prima se torna mais elevado e a competitividade brasileira de exportação é diminuída [40].

Diante destes problemas, muitas organizações passaram gradualmente a incluir no conceito de seus negócios a gestão ecológica, com programas de reciclagem, minimização de resíduos, economia de energia elétrica e água, aproveitamento de resíduos gerados no processo entre outros.

Estudos de adsorção por biomassa tem sido uma alternativa de tratamento de águas residuárias industriais contendo íons de chumbo. M. Sekar e colaboradores [41] utilizaram carvão ativado preparado a partir das fibras de coco na biossorção do chumbo (II), como uma alternativa de baixo custo. A adsorção mostrou-se dependente do pH, concentração de Pb^{2+} e dose do adsorvente. A melhor porcentagem de remoção foi em pH 4,5. A quantidade de íons de chumbo adsorvido aumentou com o aumento do tempo de agitação atingindo o equilíbrio em 105 min para 10 e 20 $mg.L^{-1}$ de Pb^{2+} . A cinética de adsorção seguiu o modelo de primeira ordem reversível.

3.2.4. Zinco

O zinco é um metal de cor branco-azulada, forma cristalina hexagonal compacta, número atômico: 30, peso atômico: 65,38, dureza: 2,5 (escala de Mohs), ponto de fusão: 419°C (à pressão de 760mm de Hg) e ponto de ebulição: 920°C [42]. É o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre. As jazidas mais ricas contém cerca de 10% de ferro e entre 40% e 50% de zinco.

O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associado ao chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros). O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na zona de oxidação formando óxidos, carbonatos e silicatos. As mineralizações ocorrem, principalmente, nas rochas calcárias que são as hospedeiras usuais.

As reservas mundiais (incluindo aquelas cuja extração atualmente não é viável) são estimadas em 2000 milhões de toneladas.

A produção mundial foi em 2003, segundo dados da Agência de Prospecção Geológica dos Estados Unidos (*US Geological Survey*) de 8,5 milhões de toneladas, liderada pela China com 20% e Austrália com 19%. Estima-se que um terço do zinco consumido é reciclado.

O corpo humano contém de 2 a 3 gramas de zinco. Este intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para cicatrização dos ferimentos, nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA [43].

O zinco é encontrado em diversos alimentos como nas ostras, carnes vermelhas, aves, alguns pescados, mariscos, favas e nozes [43].

A deficiência de zinco pode produzir retardamento no crescimento, perda de cabelo, diarreias, impotência sexual e imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço e depressão, lesões oculares e de pele, inclusive acne, unhas quebradiças, amnésia, perda de apetite, perda de peso e problemas de crescimento, aumento do tempo de cicatrização de ferimentos e anomalias no sentido do olfato. As causas que podem provocar uma deficiência de zinco são a insuficiente quantidade na dieta alimentar e a dificuldade na absorção do mineral que pode ocorrer em casos de alcoolismo, quando é eliminado pela urina ou, ainda, devido à excessiva eliminação por causa de desordens digestivas.

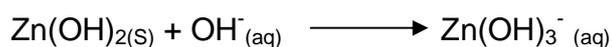
O excesso de zinco tem-se associado com baixos níveis de cobre, alterações na função do ferro, diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom [43].

O zinco caracteriza-se pela sua alta resistência à corrosão, o que permite o seu emprego como revestimento protetor de vários produtos. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumíniomagnésio). As ligas para fundição (Zamac) são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico. Os latões e bronzes (ligas cobre-zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e várias outras aplicações. Seu baixo ponto de fusão facilita a moldagem em peças injetadas e centrifugadas. Seu baixo ponto de ebulição facilita a sua extração e refino e, por ser bastante maleável entre 100°C e 150°C, pode ser laminado em chapas e estirado em fios. Os laminados têm como principal campo de aplicação às pilhas e baterias. Pela sua propriedade anticorrosiva, o zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. O óxido e pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos,

borrachas, explosivos, tintas e papel. O zinco é também utilizado como anodo para proteção catódica do aço ou ferro [42].

O método mais empregado para a remoção de íons de zinco é a precipitação baseada na utilização de hidróxido de cálcio com a formação de hidróxidos insolúveis, sais básicos, ou coprecipitados com carbonato de cálcio ou hidróxido férrico. Estes processos não removem os traços de metais na sua totalidade, sendo completados com adição de íons sulfeto.

A solubilidade da maioria dos hidróxidos metálicos se encontra numa faixa pequena de pH entre 9 e 11, assim um aumento do pH favorece a formação de complexos solúveis da seguinte forma:



Em alguns casos, a cloração é freqüentemente necessária para romper algumas ligações dos metais solubilizados. Quando a precipitação é feita com o cálcio, geralmente, não se obtém níveis de concentração ótimos e adequados de descarte para o ambiente, há geração de lodos relativamente tóxicos e a precipitação química com cálcio incrementa dureza nas águas tratadas [44].

Outro método de remoção de zinco é a adsorção, que foi estudado por S. L. G. Petroni e M. A. F. Pires [45] a fim de verificar as melhores condições de retenção dos metais zinco e cádmio em colunas de turfas nacionais, visando a aplicação desse material em sistemas de tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados. Nos experimentos de adsorção foram estudadas as influências do pH e dos íons Na^{+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} como interferentes no processo de retenção dos metais nas colunas. Os resultados mostraram que a turfa é capaz de adsorver aproximadamente 99% dos metais estudados em solução em uma faixa de pH de 3,7 a 6,5

3.2.5. Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável e as mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto, milerita e pentlandita, que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto. Esses contribuem com mais de 90% do níquel extraído [46].

Baseando-se em evidências geofísicas e análises de meteoritos é suposto que o níquel ocorra em abundância no núcleo terrestre, formando ligas metálicas com o ferro. O níquel, assim como o vanádio são os elementos-traço mais comuns encontrados na composição química do petróleo, em geral estando mais enriquecidos nos óleos pesados.

As minas da Nova Caledônia , Austrália e Canadá produzem atualmente 70% do níquel consumido [47]. Outros produtores são Cuba, Porto Rico, Rússia, China e Brasil. No Brasil, as minas estão concentradas nos Estados do Pará e Goiás, e são exploradas pelas empresas Anglo American Brasil LTDA, Companhia Vale do Rio Doce e Grupo Votorantim.

Os minerais que contém níquel, como a niquelina, é usada para colorir o vidro.

Aproximadamente 65% do níquel consumido é empregado na fabricação de aço inoxidável austenico e outros 12% em superligas de níquel. O restante 23% é repartido na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição.

O óxido de níquel é usado como catalisador em diversos processos industriais e, dos sais, o sulfato é o mais empregado, destinando-se a banhos para niquelagem, que é realizado através da galvanoplastia. O processo de eletrodeposição de níquel é usado largamente com propósitos decorativos, na engenharia e na eletroformação de peças em moldes, porque a aparência e outras

propriedades do níquel eletrodepositado podem ser variadas controlando-se a composição e outros parâmetros operacionais do banho [46].

O níquel tetracarbonilo, $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$, gerado durante o processo de obtenção do metal, é um gás extremamente tóxico.

O cigarro pode ser uma fonte de contaminação de níquel que se acumula diretamente a nível pulmonar. Vinte cigarros por dia podem resultar em uma contaminação de 40 a 80 μg níquel/semana [48]. O níquel proveniente deste via pode levar a irritação respiratória e a pneumonia.

O níquel e seus compostos ainda podem ser carcinogênicos quando as concentrações são muito superiores às que o organismo consegue suportar [48].

As pessoas sensíveis podem manifestar alergias ao níquel causando dermatites de contacto.

Intoxicações mesmo leves por níquel podem causar como sintomas apatia, diarreia, dores de cabeça, febre, insônia e náuseas [46].

Para o tratamento dos efluentes contaminados com níquel, surgiram vários processos. Todavia, os mais utilizados, como precipitação química ou tratamento eletroquímico, tornaram-se ineficientes, caros ou inconvenientes quando a concentração se apresentava entre 1 e 100 mg.L^{-1} [49].

N. Mello e colaboradores [50] desenvolveram um processo de remoção de níquel do efluente de uma indústria de componentes eletrônicos por biossorção com algas arribadas da praia de Jaguaribe, município de Itamaracá-PE. Os estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados em tanques de agitação com concentração inicial de níquel de 50 mg e agitação de 450 rpm. Os resultados cinéticos demonstraram, para a solução em pH 3, que o tempo de equilíbrio para adsorção do metal ocorreu em 5 min. Na solução com pH 4, o tempo de equilíbrio para a adsorção do metal ocorreu em 15 min. Constatou-se, que o pH tem forte influência no processo

de biossorção, afetando a capacidade de retenção. A biomassa possui alta afinidade por prótons, de modo que quanto menor o pH, maior a competição entre os íons H^+ e Ni^{2+} pelos sítios de ligação, reduzindo a retenção de níquel pela alga. A capacidade máxima de retenção encontrada foi de 10,8 mg de níquel por grama de alga em pH 4 e 6,03 mg de níquel por grama de alga em pH 3.

3.3. Fundamentos teóricos do processo de adsorção

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). O fenômeno de adsorção ocorre na superfície do adsorvente.

Os adsorvatos, que constituem de íons ou moléculas, são atraídos para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas (forças de van der Waals, interações eletroestáticas, como polarização, dipolo e quadrupolo), conhecidas como sítios ativos, não compensadas na superfície do adsorvente. Na adsorção, a concentração do adsorvato na fase fluída diminui sem alterar o volume do fluido [51].

Esta se distingue da absorção em que o volume do fluido diminui sem alterar a concentração dos íons ou moléculas.

Os processos de adsorção para a purificação de água, vinho e óleos utilizando adsorventes têm sido utilizado por séculos. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e conhecimentos na área, bem como o acentuado desenvolvimento na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação importante dentro da engenharia química.

Na indústria alimentícia com processos fermentativos, a adsorção é utilizada em processos de recuperação de fermentação por remoção de moléculas indesejáveis, tais como corantes da solução do produto de fermentação, ou para adsorver o produto de fermentação.

Outras aplicações com o emprego da adsorção estão na descolorização de açúcar, na recuperação e purificação de muitos antibióticos, na recuperação de enzimas (adsorvente de acrilato, argila), na adsorção de microorganismos (adsorventes como sílica gel e aluminossilicatos), na remoção de ácidos orgânicos e aminas de soluções aquosas (adsorventes a base de estireno ou metacrilato), na adsorção de vitaminas entre outras [52].

Há dois tipos de processo de adsorção: a adsorção física e a adsorção química.

Na adsorção química, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente, por meio das valências livres dessas moléculas havendo a formação de ligações químicas. Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente [53].

Por sua vez, na adsorção física não há a formação de ligações químicas. As moléculas são adsorvidas por meio de forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). Para este tipo de adsorção observam-se várias camadas de moléculas adsorvidas [53].

Para qualquer sistema de adsorção envolvendo adsorvato, solvente e adsorvente, os sítios ativos da superfície do adsorvente são cobertos pelo adsorvato. É a afinidade dos sítios ativos pelo adsorvato e pelo solvente que determina a eficiência de adsorção do adsorvente.

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato que permanece na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais remoção de adsorvato da solução. A partir deste ponto a quantidade que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo. O tempo para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio.

No equilíbrio, a relação entre a taxa de adsorvato sendo adsorvido na superfície e a taxa do adsorvato deixando a superfície (dessorção) torna-se constante ao longo do tempo de contato. A descrição desta relação para as várias concentrações de adsorvato em equilíbrio, a uma determinada temperatura, é chamada de isoterma de equilíbrio de adsorção. A forma das isotermas de adsorção pode variar em função da afinidade do adsorvato pelo adsorvente.

Quando é pronunciada desde a origem para baixas concentrações iniciais é altamente desejável, pois indica uma excelente afinidade do adsorvente pelo adsorvato em concentrações moderadas. A FIG. 3.3 apresenta algumas isotermas representativas.

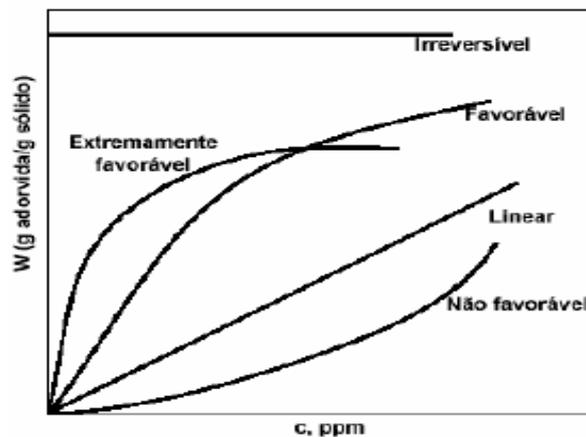


FIGURA 3.3: Formas comuns de uma isoterma de adsorção [53]

As curvas que são convexas em toda a sua extensão designam-se como favoráveis para a captação do adsorvato, as que são côncavas em toda a sua extensão são desfavoráveis para a captação do adsorvato e as que seguem uma diagonal ascendente se classificam como lineares.

Os termos favoráveis e desfavoráveis referem-se, na realidade, à etapa de captação correspondente ao componente ao qual se aplica a isoterma.

As isotermas podem ser descritas por equações matemáticas, chamadas de modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção. Existem vários modelos de adsorção, sendo o de Langmuir e o de Freundlich os mais usados para aplicação em tratamento de efluentes [54].

O modelo de Langmuir presume que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem "saltam" de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorvato.

A adsorção é proporcional à concentração do adsorvato até que aproxime-se de um valor constante devido à saturação dos sítios de adsorção finitos.

A equação (3.1) descreve este comportamento:

$$Q_{eq} = \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3.1)$$

sendo:

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

C_{eq} = concentração de equilíbrio do adsorvato 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 constante de equilíbrio e a energia de adsorção (ΔG_{ads}) [55]

A equação (3.1) pode ser rearranjada e representada pela sua forma linear, a equação (3.2). 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.

$$C_{eq} / Q_{eq} = C_{eq} / Q + 1/Q K_L \quad (3.2)$$

O modelo de Freundlich, por sua vez, pressupõe adsorção heterogênea, onde a energia de distribuição para os sítios ativos de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, em sistemas diluídos [56].

A isoterma é representada pela equação (3.3):

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (3.3)$$

sendo:

Q_{eq} = quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente (mg.g^{-1}), em equilíbrio.

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

$K_F (\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ = constante de Freundlich, indica a capacidade de adsorção

A equação (3.3) é utilizada na forma linear aplicando-se logaritmos a ambos lados da equação para ter a equação (3.4):

$$\log Q_{eq} = 1/n \cdot \log C_{eq} + \log K_F \quad (3.4)$$

Desta são calculadas a constante de Freundlich (K_F), que indica a intensidade de adsorção, e $1/n$ que informa se a adsorção é um processo favorável ou desfavorável. Quando $1/n$ é menor que 1, a adsorção é considerada favorável.

3.4 Energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0)

Energia livre de Gibbs (G) é a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes. Em processos de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs padrão [57] pode prever a espontaneidade do processo. O seu valor pode ser estimado pela equação (3.5) quando o processo encontra-se em equilíbrio.

As reações são espontâneas em sistemas onde houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e portanto o valor de ΔG^0 é negativo. Quando o $\Delta G^0 > 0$, houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas. Quando $\Delta G^0 = 0$ a quantidade de produtos formados é igual a de reagentes.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{eq} \quad (3.5)$$

Sendo:

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

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

K_{eq} = constante de equilíbrio da reação ($\text{L}.\text{mol}^{-1}$)

A constante K_L obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir tem sido freqüentemente considerada como a constante de equilíbrio, K_{eq} , e utilizada em cálculos da variação da energia livre de Gibbs padrão do processo de adsorção [55].

3.5 Ordem de reação

A cinética ou a velocidade de uma reação química é determinada pelas propriedades e concentrações dos reagentes e produtos envolvidos na reação e é influenciada principalmente pela temperatura, bem como a concentração de outras

espécies pode interferir na velocidade de uma reação. A velocidade inicial é função da concentração inicial, porém essa proporcionalidade nem sempre é tão simples e direta, assim para uma reação química, propõe-se uma velocidade genérica representada pela equação (3.6).

$$\text{Velocidade} = k. (\text{concentração})^a \quad (3.6)$$

Se o expoente a for igual a 1 diz-se que a reação possui ordem 1 ou que trata-se de uma reação de primeira ordem, o que significa que a velocidade da reação química é proporcional a primeira potência da concentração de um reagente. Quando dobra-se a concentração, a velocidade dobra, quando triplica-se a concentração, a velocidade triplica, e assim por diante.

Caso a tenha o valor igual a 2, a reação possui ordem 2. Reações de segunda ordem são aquelas em que duplicando-se a concentração molar do reagente a velocidade da reação quadruplica.

Existem equações de ordem zero na qual a velocidade independe da concentração.

Para avaliar o mecanismo de controle de adsorção, como a transferência de massa e a reação química onde as concentrações iniciais do soluto a ser adsorvido é muito baixa, as leis de velocidade de reação de primeira e segunda ordens são limitadas [56]. Assim surgiram adaptações que permitiram os processos antes limitados serem estudados por modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, baseados na capacidade de adsorção dos sólidos.

A equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren é uma das mais empregadas para descrever a ordem de reação de um processo de adsorção entre um sólido e um soluto de um meio líquido [58] e é representada pela equação (3.7).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.7)$$

Integrando a equação (3.7) de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$ obtém-se a equação (3.8):

$$\text{Log} \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.8)$$

A equação (3.8) pode ser reorganizada para obter uma forma linear equação (3.9):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.9)$$

Sendo:

q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg.g^{-1}) em tempos diferentes

q_e = quantidade de íons metálicos adsorvidos em equilíbrio (mg.g^{-1})

k_1 = constante do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Por meio da curva $\log(q_e - q)$ em função do tempo determinam-se a constante de velocidade (k_1) e o valor q_e pelo modelo de Lagergren.

O ajuste aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido portanto na prática, é traçada uma curva de q_t (mg.g^{-1}) em função do tempo, desta curva, por extrapolação é estimado o valor q_e .

Da equação da reta obtida pelo modelo de Lagergren é possível checar o valor de q_e , o qual se for muito diferente do obtido por estimativa não pode ser considerado, mesmo que o coeficiente de correlação linear seja próximo de 1 [58].

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 min do processo de adsorção [59].

Outro modelo de cinética baseado na capacidade de adsorção do adsorvente é o pseudo-segunda ordem. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção [59].

Obedecendo a lei de velocidade de segunda ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem é expressa pela equação (3.10):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.10)$$

Sendo k_2 = constante do modelo pseudo-segunda ordem [$g.(mg.min)^{-1}$]

Integrando a equação (3.10) de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$ obtém-se a equação (3.11):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.11)$$

A equação (3.11) pode ser reorganizada para obter uma forma linear a equação (3.12):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.12)$$

Se o processo corresponde a uma cinética de pseudo-segunda ordem, o gráfico de t/q_t em função de t , da equação (3.12), fornece uma relação linear, na qual

q_e e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, respectivamente.

Segundo Ho e Mckay, a pseudo-segunda ordem presume adsorção química entre as valências livres de adsorbato e do adsorvente [60] e Azizian e Ho [56, 61] relatam que um mesmo processo de adsorção pode adaptar-se a diferentes modelos de ordem de reação de acordo com a variação das concentrações iniciais dos adsorvatos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHANDRA, S. K.; SASTRY, A.R.K.; KAMALA, C.T.; Chary, N.S.; NAGESWARA R. T.; VAIRAMANI, M. Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. *Journal Hazardous Materials*, v. B108, n. 1-2, p. 111-117, 2004.
- [2] GUPTA, V.K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Journal Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 321-328, 2004.
- [3] PINO, G. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [4] BERALDO, A. L. 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.
- [5] KUWABATA, C.Y. **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a construção rural**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, São Paulo.
- [6] HO, Y.S, MCKAY, G. Kinect models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, v.76, p. 183-191, 1998.
- [7] PIETROBELLI, J. M. T. A; MODENES, A. N., KLEN, M. R. F. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela macrófita EGERIA DENSA**. 2007. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR.
- [8] BONIOLO, M. R., YAMAURA, M. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ USP, São Paulo.
- [9] ÖZTÜRK, A. ARTAN, T.; AYAR, A.; Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3 (2), *Colloids and Surfaces B* v. 34, p. 105-111, 2004.
- [10] ZOUBOULIS, A.I.; LOUKIDOU, M.X.; MATIS, K.A.; Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochemistry*, v. 39, p. 909 -916, 2004.

- [11] RECICLAGEM DO COCO VERDE, REAPROVEITAMENTO DA FIBRA DE COCO. São Paulo, 2006. Disponível: <<http://www.setorreciclagem.com.br/materiais/cocoverde.pdf>> Acesso em: 4 fev. 2009.
- [12] BENASSI A. C. Informes sobre a produção de coco. Disponível em: <<http://www.todafruta/coco/produçãonobrasil.htm>> Acesso em: 23 abr. 2009.
- [13] SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS – SEBRAE. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>> . Acesso em: 4 fev. 2009.
- [14] Yamaura, M.; Monteiro, R. A.; Boniolo, M. R. Características de adsorção de íons radiotóxicos por um resíduo natural. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004. **Anais de trabalhos completos**, Costão do Santinho, Florianópolis, SC, 2004.
- [15] BARROS L. J., SANTOS L. S., SANTOS E. G., PONTES L. A. M., Estudo da remoção do Metal Ferro por Adsorção em Mesocarpo do Coco. Disponível em: <www.revistas.unifacs.br/index.php/sepa/article/viewPDFInterstitial/43/37> Acesso em: 20 mai. 2009.
- [16] SOUSA F. W., MOREIRA S. A., OLIVEIRA A. G., CAVALCANTE R. M., NASCIMENTO R. F., ROSA M. F., Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química nova**, v. 30 nº 5 p. 1153-1157, 2007.
- [17] PARAB, H., JOSHI, S., SHENOY, N., VERMA, R., LALI, A., SUDERSANAN, M., Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v 96, p 1241 – 1248, 2005.
- [18] 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.
- [19] APOSTILA DE METAIS. Disponível em: <<http://www.radioisotopos.ufrj.br/radioiso/principal.htm>> Acesso em: 20 mai. 2009.
- [20] DUARTE R., PASQUAL A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15 n. 1, p.46-58, 2000.
- [21] MACHADO S. et. AL. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro – BA. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 144-155, 2004.

- [22] PINTO, L. M. O. **Implicações da contaminação por metais pesados no meio ambiente da Baía de Sepetiba e entorno: O caso da Cia Mercantil Ingá**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense Niterói, Rio de Janeiro.
- [23] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Secretaria do Meio Ambiente da presidência da república. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2005_357.pdf> Acesso em: 30 abr. 2008.
- [24] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre, RS, Bookman, 2001. cap 17, Química Nuclear. p. 817-845.
- [25] LEE, J.D., **Química Inorgânica não tão Concisa**, São Paulo, SP, Edgard Blücher, 1999. cap 30, Os Actínídeos. p. 448-460.
- [26] International Atomic Energy Agency, Uranium Extraction Technology, Technical Reports Series no. 359, IAEA, Vienna, 1993.
- [27] CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. Aplicações da Energia Nuclear. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/aplica.pdf>> Acesso em: 8 jan. 2008.
- [28] Energia. Nuclear. Radiação e Radioatividade. Disponível em:
<<http://www.biodieselbr.com/energia/nuclear/radiacao-radioatividade.htm>> Acesso em: 8 jan. 2008.
- [29] BRAGANÇA, M.J.C.S. Minerais fosfatados para serem utilizados como materiais de referência radioativos. **Encontro da Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM)**. Recife, p. 239-242, 2003.
- [30] BANDEIRA, L. F. M., LOUREIRO, F. E. L., ARAUJO R. V. V., Estudo da lixiviação nítrica de concentrado fosfático. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2002. Disponível em:
<http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Luiz.pdf> Acesso em: 26 mai. 2006.
- [31] HIROMOTO G., Rejeitos radioativos. Disponível em:
<http://www.asec.com.br/v3/docs/Doc_Encontro04_GoroHiromoto.pdf> Acesso em: 21 mai. 2009.
- [32] MELLAH A., CHEGROUCHE S., BARKAT M. The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 1-8, 2005.

- [33] TÓRIO. História. São Paulo, 2004. Disponível em:
<<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e09010.html>.> Acesso em: 4 fev. 2009.
- [34] TÓRIO. Disponível em:
<http://www.tabela.oxigenio.com/actinidios/elemento_quimico_torio.htm>
Acesso em: 3 mai. 2009.
- [35] Tório. Ocorrência. São Paulo, 2004. Disponível em:
<<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e09020.html>> Acesso em: 10 out. 2009
- [36] BRANDÃO F., D., BASSINELLO H. E. C., BABA, T. M., ARAUJO, S.L.E.
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.
- [37] Tório. Aplicações. São Paulo, 2004. Disponível em:
<<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e09030.html>> Acesso em: 10 out. 2009
- [38] Tório. Ação biológica. São Paulo, 2004. Disponível em:
<<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e09040.html>> Acesso em: 10 out. 2009
- [39] KREUSH M.A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [40] DINIZ, B. F. Acumuladores Moura: Desenvolvimento Tecnológico e Meio Ambiente. São Paulo. Disponível em:
<http://www2.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/publicacoes/futAmaDilOportunidade/rev20020325_07.pdf.> Acesso em: 21 out. 2008.
- [41] SEKAR M., SAKTHI V., RENGARAJ S., Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut Shell. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 279 p. 307-313, 2004.
- [42] JESUS C. A. G., Zinco. Disponível em:
<<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zinco.pdf>.>
Acesso em: 03 mai. 2009.
- [43] ZINCO. Disponível em:
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Zinco#Caracter.C3.ADsticas_principais.> Acesso em: 8 jul. 2008.
- [44] VASQUEZ T. **Avaliação da remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus***. Rio de Janeiro, 2005. 102p (Dissertação) Mestrado – Pontifícia Universidade Católica – PUC

- [45] PETRONI S. L. G.; PIRES M. A. F., Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**. v. 23, p. 477-481, 2000.
- [46] SILVA, C. S. Introdução ao níquel. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Disponível no site: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/Balanço01/pdf/niquel.pdf.> Acessado em: 8 jun. 2008.
- [47] DURÃES, A. M., SOUZA, F. A., GUIMARÃES, M. R., Níquel. Disponível em: <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0607/niquel/niquel_ficheiros/page0011.htm.> Acesso em: 20 out. 2008.
- [48] MILORD, D.R. **Níquel**. Meteperc, ed. ECO 89p 1991.
- [49] GONÇALVES, M. M. M., COSTA, A. C. A., MESQUITA, L. M. S., Remoção de metais de efluentes líquidos por microorganismos. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 1995. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, **Livro de resumos**, p.532-546, 1995.
- [50] MELLO, N., ABREU, C., SILVA, V., FILHO, N., Estudo cinético e de equilíbrio da adsorção de níquel em algas arribadas da praia de Jaguaribe – PE. In: 23º CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. **Anais de congresso**. 2005, 18-23 set, Campo Grande, MS.
- [51] HINS C. Description of sorption data with isotherm. **Geoderma**, v. 99 p. 225-243, 2001.
- [52] DECHOW, F. J. Separation and Purification Technique in Biotechnology. **Noyes Publication**. Cap. 2, p. 65-162, 1989.
- [53] MACCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. McGraw Hill, 5ªed., p. 810-821, 1993.
- [54] FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption Processes for water treatment. Boston, **MA: Butterworths**, 1987.
- [55] LIU Y., Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids Surfaces A**. v. 274, p. 34-36, 2006.
- [56] AZIZIAN, S. Kinect models of sorption; a theoretical analysis. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.
- [57] CHAGAS, A. P. **Termodinâmica química**, Campinas, SP, Editora da Unicamp, 1999.

-
- [58] HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. ***Journal of Chemistry Engineering***, v.70, p. 115-124, 1998.
- [59] AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature. ***Separation and Purification Technology*** v. 21, p. 285-294, 2001.
- [60] HO, Y.S, MCKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. ***Process Biochemistry***, v. 34, p. 451-465, 1999.
- [61] HO, Y. S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. ***Water Research***. v. 40, p. 119-125, 2006.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais de laboratório e equipamentos

- Vidrarias;
- Solução estoque de Nitrato de Urânio; procedência do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA – IPEN)
- Solução estoque de Nitrato de Tório; procedência do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA – IPEN)
- Solução estoque de nitrato de Níquel 1g.L^{-1} , MERCK
- Solução estoque de nitrato de Zinco 1g.L^{-1} , MERCK
- Solução estoque de nitrato de Chumbo 1g.L^{-1} , MERCK
- Arsenazo III (1,8 dihidroxinaftaleno – 3,6- ácido sulfônico – 2,7 – bis (azo 2) ácido arzônico, MERCK
- Ácido Nítrico; MERCK
- Hidróxido de Sódio; MERCK
- Ácido ascórbico; MERCK
- Peneiras granulométricas; Bertel
- Pipetas automáticas de volume fixo e regulável, Eppendorf
- Balança analítica digital, mod. BP210D, Sartorius AG, RFA
- pHmetros, Metrohm Herisau, mod. E 512
- mesa agitadora, mod. Q225M, Quimis
- Espectrofotômetro de UV-Vis, mod. B582, Micronal
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier mod. Nicolet, Nesus 670

- Processador de alimentos Max Chopper
- espectrometria de emissão com fonte de plasma ICP-OES
- Microscópio eletrônico de varredura LEO 440i com sistema de energia dispersiva acoplado (EDS)

Obs: todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação do bioissorvente

Utilizou-se espessa camada fibrosa (mesocarpo) do coco verde, FIG. 4.1, a qual foi parcialmente picada no liquidificador, com uma porção de água. As fibras obtidas mostradas na FIG. 4.2 foram lavadas 3 vezes com água. Deixou-se secar à temperatura ambiente. Obtiveram-se as fibras de palha de coco que foram moídas em um processador e peneiradas em peneira granulométrica. Obteve-se, assim, o pó de palha de coco de tamanho maior do que 80 mesh, o qual foi chamado de bioissorvente.



FIGURA 4.1: Mesocarpo do coco verde FIGURA 4.2: Fibras do coco verde

4.2.2 Caracterização

O bioissorvente foi caracterizado com relação à morfologia e à estrutura química por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao EDS (Energy Dispersive System) e espectroscopia na região de infravermelho respectivamente. Utilizaram-se o bioissorvente preparado como descrito no item 4.2.1. Para a espectroscopia de infravermelho, o bioissorvente foi de tamanho menor do que 180 mesh.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental que evidencia a presença de vários grupos funcionais. Foi preparada uma pastilha de brometo de potássio com o bioissorvente. A análise foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

Pela microscopia eletrônica de varredura investigou-se a morfologia do adsorvente que pode ser identificada de acordo com os contrastes em branco e preto decorrentes da variação na topografia da amostra. A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo [1].

Ao microscópio pode ser acoplado um sistema EDS o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras a partir da emissão de raios-X característicos.

4.2.3 Preparo das soluções

Prepararam-se soluções de U, Th, Pb, Zn e Ni em concentrações 0,05 g.L⁻¹, 0,1 g.L⁻¹, 0,15 g.L⁻¹, 0,2 g.L⁻¹, 0,3 g.L⁻¹, 0,4 g.L⁻¹ e 0,5 g.L⁻¹, separadamente, a partir das soluções de U (nitrato de urânio 130,07 g.L⁻¹), Th (nitrato de tório 50 g.L⁻¹), Pb, Zn e Ni (nitrato de chumbo, zinco e níquel 1 g.L⁻¹). As diluições foram realizadas com água destilada e o pH ajustado com adição de NaOH.

4.2.4 Experimentos de bioadsorção

Uma alíquota de 3 mL de cada solução de íons metálicos foi colocada em contato com uma quantidade de bioadsorvente, em frasco de 10 mL. Os frascos foram agitados na mesa agitadora modelo Q225M da QUIMIS durante um certo intervalo de tempo, de acordo com cada estudo realizado, centrifugados durante 20 min e a solução sobrenadante foi separada por filtração. Realizaram-se as análises espectrofotométricas para a determinação da concentração de U e Th das soluções iniciais e dos sobrenadantes após o contato com o bioadsorvente. Para a determinação da concentração das soluções de chumbo, zinco e níquel, realizaram-se as análises por espectrometria de emissão com fonte de plasma. Por diferença de concentração da solução inicial e do sobrenadante, determinou-se a quantidade do íon adsorvido pelo bioadsorvente de coco. Todos os

experimentos de adsorção foram realizados em duplicata e à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

4.2.5 Determinação da concentração de íons UO_2^{2+} e Th^{4+} por espectrofotometria e curvas de calibração

4.2.5.1 Determinação com arsenazo III

A determinação da concentração dos íons UO_2^{2+} e Th^{4+} foi realizada utilizando o método de Arsenazo III [2] e um espectrofotômetro de UV-visível, mod. B582, Micronal,.

Uma alíquota de amostra contendo de 5 a 30 μg de UO_2^{2+} ou Th^{4+} foi colocada em um balão de 5 mL. Adicionaram-se 1,5 mL de Arsenazo III a 0,06% e 150 μL de ácido nítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para ajustar o pH final no intervalo de 1 a 2. Completou-se com água destilada. Preparou-se o branco nas mesmas condições, entretanto sem a alíquota de U e Th. Realizou-se a leitura de absorbância do complexo UO_2^{2+} – arsenazo III e Th^{4+} - arsenazo III no comprimento de onda igual a 650 nm e 662 nm, respectivamente.

Os resultados são a média de análises realizadas em triplicata de cada experimento de adsorção e foram relacionados com a quantidade de UO_2^{2+} e Th^{4+} por meio das curvas de calibração. Obtiveram-se os valores de concentração de UO_2^{2+} e Th^{4+} remanescentes no sobrenadante.

4.2.5.2 Curva de calibração

Prepararam-se amostras de massa conhecida de UO_2^{2+} e Th^{4+} com Arsenazo III, separadamente, segundo o procedimento descrito no item 4.2.5.1. A absorbância de cada amostra foi lida no comprimento de onda de 650 nm para o UO_2^{2+} e 662 nm para o Th^{4+} . Cada valor de absorbância foi correlacionada à massa do elemento correspondente em um gráfico e obteve-se a curva de

calibração. A FIG. 4.3 ilustra a curva de calibração para o UO_2^{2+} e a FIG. 4.4 ilustra a curva de calibração para o Th^{4+} .

As equações das curvas de calibração estão representadas na equação (4.1) para o urânio e equação (4.2) para o tório:

$$y = 0,0541x - 0,0102 ; r^2 = 0,9998 \quad (4.1)$$

$$y = 0,0336x - 0,0032; r^2 = 0,9991 \quad (4.2)$$

Sendo:

y = valor de absorvância

x = massa do elemento (μg)

r^2 = coeficiente de correlação linear

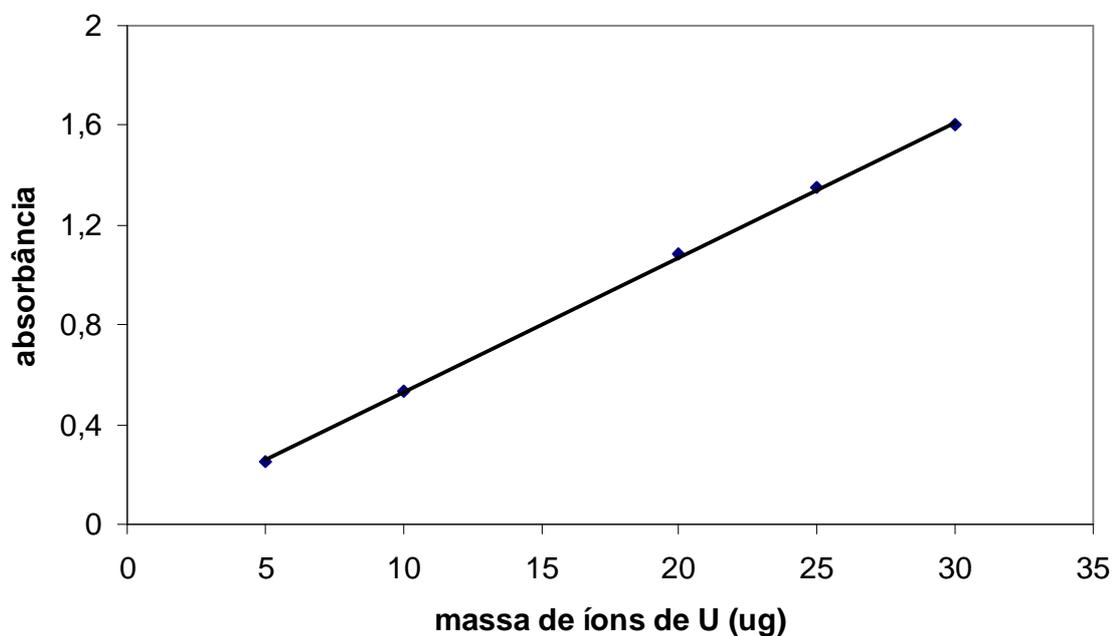


FIGURA 4.3 : Curva de calibração para o UO_2^{2+} em Arsenaso III 0,06%

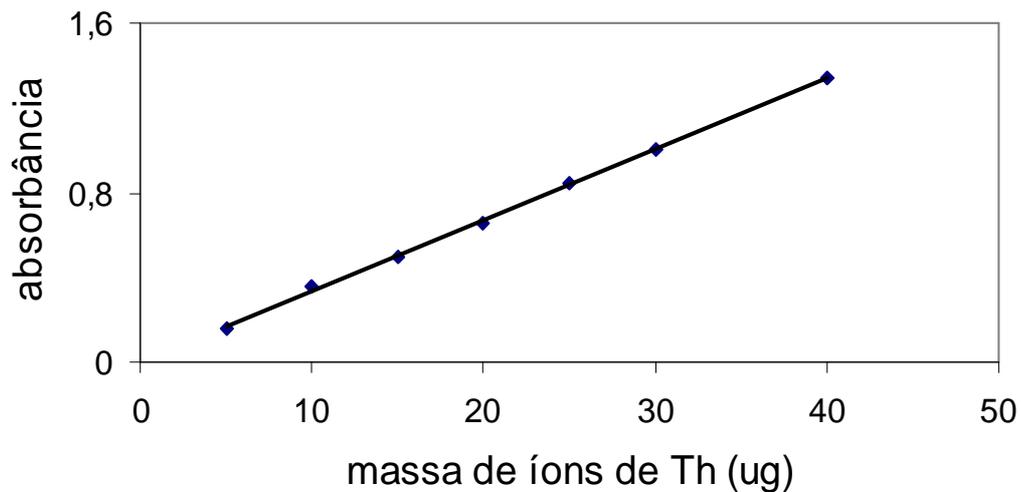


FIGURA 4.4 : Curva de calibração para o Th^{4+} em Arsenaso III 0,06%

4.2.6 Estudo das variáveis de adsorção

Estudaram-se as seguintes variáveis segundo o procedimento descrito no item 4.2.4: influência do pH, variação da dosagem do bioissorvente, tempo de equilíbrio e velocidade de agitação.

A potencialidade de adsorção foi avaliada pela porcentagem de remoção de íons metálicos calculada pela equação (4.3):

$$\% \text{ remoção} = (C_o - C_f) / C_o \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo:

C_o = Concentração inicial de íons metálicos (mg.L^{-1}) na solução, antes do contato com o bioissorvente.

C_f = Concentração final de íons metálicos (mg.L^{-1}) na solução após o contato com o bioissorvente.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos, q (mg.g^{-1}), foi determinada pela equação (4.4):

$$q = (C_0 - C_f) \times V/M \quad (4.4)$$

Sendo:

V= volume da solução (L)

M = quantidade de bioissorvente de fibras de coco (g)

4.2.6.1 Influência do pH

Neste estudo, prepararam-se as soluções com os diferentes íons metálicos, separadamente, mantendo-se a concentração constante e variando-se o pH de 1 a 8. O ajuste do pH das soluções foi realizado com solução diluída de NaOH. Cada solução de íons metálicos foi colocada em contato com 50 mg de bioissorvente de coco durante 60 min com agitação de 300 rpm e verificou-se a influência de pH no processo de adsorção. Os ensaios posteriores foram realizados com base no valor de pH que resultou na melhor adsorção.

4.2.6.2 Variação da dosagem do bioissorvente

Neste estudo, a dosagem e dose (g.L^{-1}) relacionam-se com a quantidade de bioissorvente de coco em um certo volume de solução de íons metálicos utilizados nos ensaios em batelada. A dose estudada variou de 1,67 a 23,3 g.L^{-1} . O volume utilizado para contato foi de 3 mL de solução de íons metálicos 10 mg.L^{-1} de pH 5. Utilizaram-se tempo de agitação igual a 60 min e velocidade 300 rpm.

4.2.6.3 Tempo de equilíbrio

Fixou-se a massa do bioissorvente em 50 mg e variou-se o tempo de agitação entre 5 e 150 min. Os experimentos foram realizados em soluções de íons metálicos 100 mg.L^{-1} de pH 5 e com velocidade de agitação de 300 rpm.

4.2.6.4 Velocidade de agitação

Estudou-se a influência da velocidade de agitação no intervalo de 300 rpm a 460 rpm. Com uma solução de íons metálicos 100 mg.L^{-1} de pH 5, uma dose de bioissorvente de $16,7 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de equilíbrio de 60 min, estudaram-se três velocidades de agitação.

4.2.7 Ordem de reação

Aplicaram-se duas equações da lei de velocidade: pseudo-primeira-ordem (E.Q. 3.9) e pseudo-segunda-ordem (E.Q. 3.12) nos resultados do estudo do tempo de equilíbrio, item 4.2.6.3.

4.2.8 Isotermas de equilíbrio de adsorção e modelos de isotermas

A isoterma de adsorção de íons metálicos no bioissorvente de coco foi obtida no intervalo de 100 mg.L^{-1} a 500 mg.L^{-1} de íons metálicos em pH 5. Fixou-se a massa do bioissorvente em 50 mg, ou seja uma dose de $16,7 \text{ g.L}^{-1}$. O tempo de agitação foi de 60 min e a velocidade de agitação 300 rpm à temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 3^\circ$).

Para cada experimento realizado de diferentes valores de concentração inicial de íons de U, Th, Pb, Zn e Ni, obtiveram-se os valores de concentração final em equilíbrio entre a solução e o bioissorvente.

A quantidade de íons metálicos adsorvido no bioissorvente de coco foi calculada pela equação 4.4 para 0,003 L de solução e 0,050 g de bioissorvente.

A isoterma de equilíbrio foi ajustada segundo os modelos de Langmuir, equação (3.2), e de Freundlich, equação (3.4).

REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

[1] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC Departamento de Engenharia Mecânica. Disponível em: <[http:// www. Materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf](http://www.Materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf).> Acessado em: 19 de novembro de 2008.

[2] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III em meio nítrico. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento** v. 4, n. 3, p.1024-1028, 2002.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

O espectro de absorção na região de infravermelho do bioissorvente de fibra de coco é mostrado na FIG. 5.1.

O espectro mostra bandas de absorção em 3434 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} que correspondem ao grupo hidroxil (OH) tanto da água como dos álcoois da estrutura química das fibras de coco, em 2919 cm^{-1} que corresponde ao CH de alcanos, em 1741 cm^{-1} atribuído ao grupo carbonil C=O e em 1041 cm^{-1} característica dos álcoois (OH).

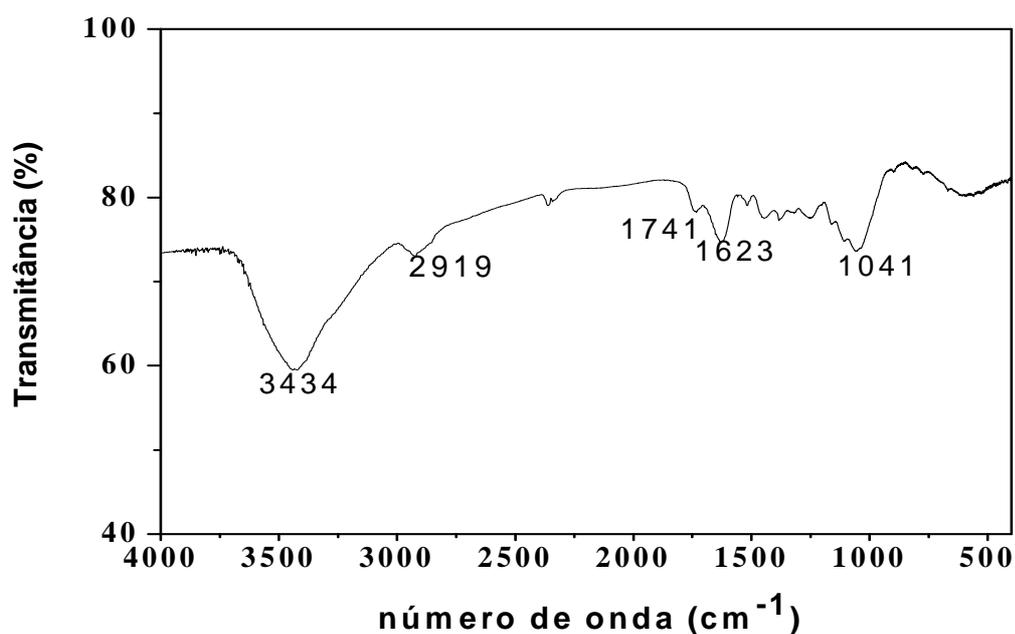


FIGURA 5.1: Espectro de absorção na região do infravermelho para o bioissorvente de fibra de coco (<180mesh).

A natureza fibrosa de estrutura rígida do bioissorvente é mostrada na FIG. 5.2. O bioissorvente é uma matéria orgânica constituída principalmente por

carbono, oxigênio e hidrogênio, porém, outros elementos estão presentes na sua composição como o Al e Cl como mostra a análise por EDS na FIG. 5.3.

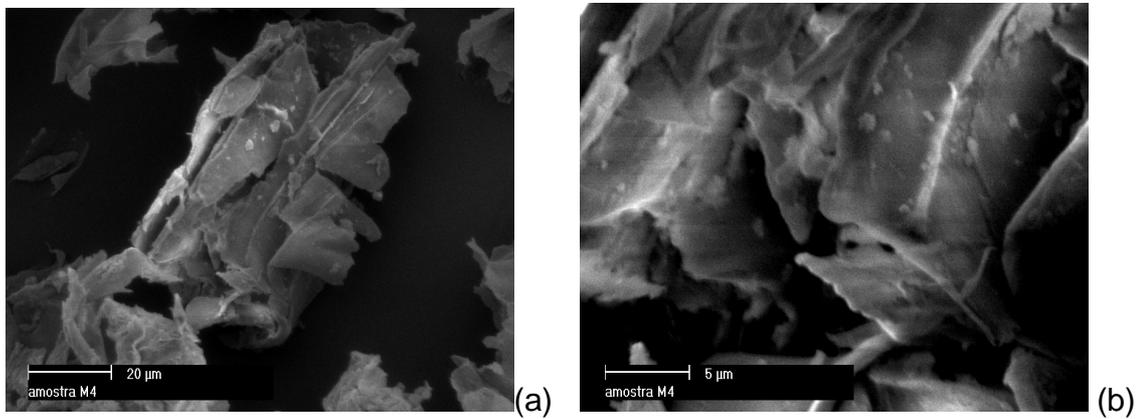


FIGURA 5.2: Imagens de MEV do biosorvente de coco com ampliação de 1000 vezes (a) e ampliação de 4000 vezes (b).

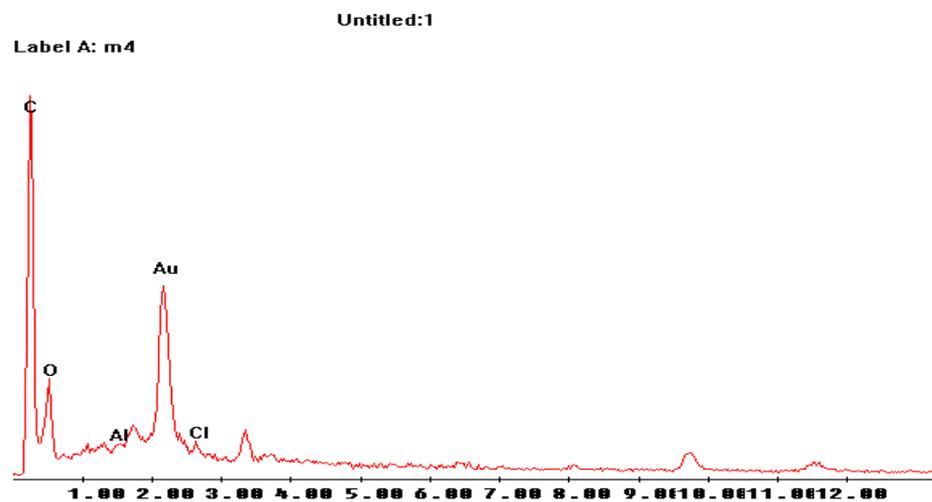


FIGURA 5.3 : Espectro de raios-X do biosorvente de coco por EDS.

Como o biosorvente estudado não apresenta condutividade elétrica, a amostra foi metalizada com ouro para a formação de imagem no microscópio eletrônico de varredura LEO 440i, razão pela qual, é observado o pico de Au.

5.2 Estudos de biossorção

5.2.1 Influência do pH na adsorção de íons metálicos

Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, visto que a especiação do íon metálico na solução é dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor [1].

As FIG. 5.4 e 5.5 apresentam a percentagem de remoção dos íons UO_2^{2+} , Th^{4+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pelo biossorvente de coco, respectivamente.

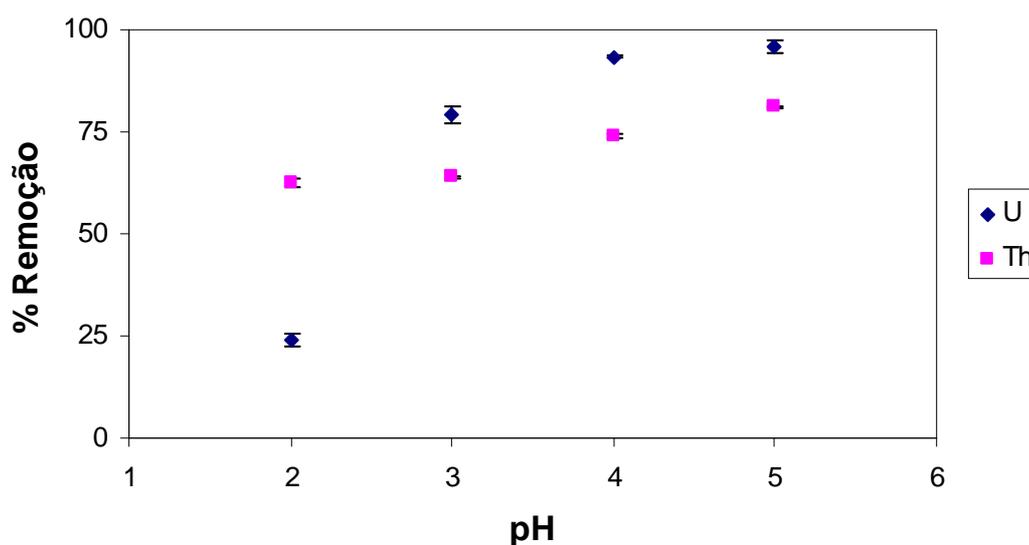


FIGURA 5.4 – Influência do pH da solução na remoção de UO_2^{2+} e Th^{4+} de concentração 100 mg.L^{-1} pelo biossorvente de coco. Temperatura $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

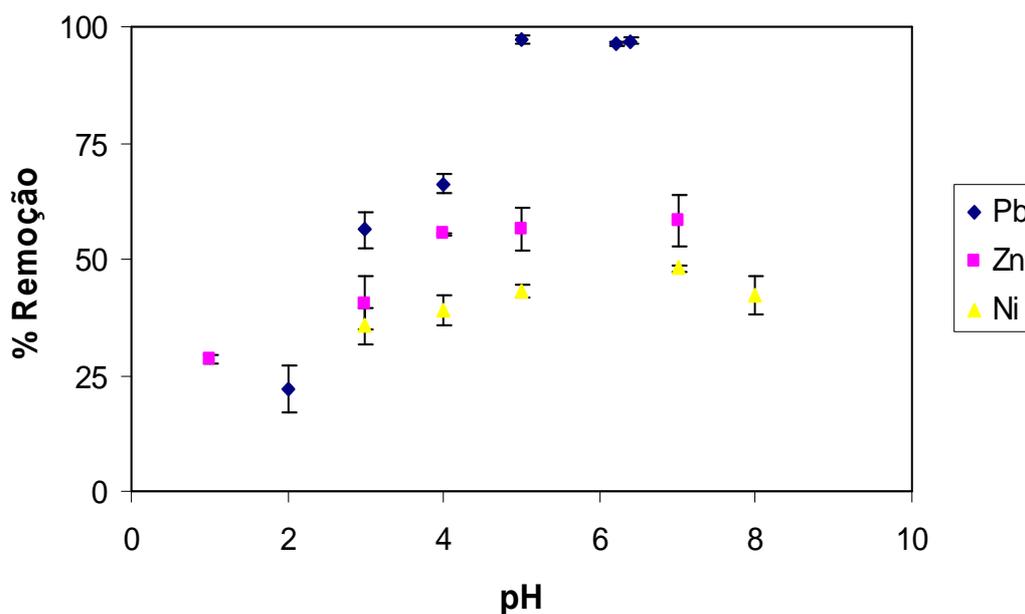


FIGURA 5.5 – Influência do pH da solução na remoção de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} 100 mg.L^{-1} pelo biossorvente de coco. Temperatura $25 \pm 3^\circ\text{C}$.

Os resultados mostram diferentes porcentagens de remoção para as diferentes espécies metálicas. Na Fig. 5.4, observa-se que para o UO_2^{2+} há um aumento significativo na adsorção de pH 2 a 5. Segundo Missana [2], as espécies dominantes em pH menor que 5, são UO_2^{2+} e UO_2OH^+ evidenciando afinidade pelos sítios ativos negativos do biossorvente de coco para os íons urânio.

Neste estudo, os pH acima de 5 não foram considerados para a solução de urânio devido à precipitação de UO_2^{2+} para a espécie neutra do urânio $UO_2(OH)_2^0$ e à formação da espécie aniônica hidróxi-urânio $UO_2(OH)_3^-$ [2], a qual não apresenta afinidade pelo biossorvente devido a sua carga negativa.

Em relação ao Th, a influência do pH da solução sobre a adsorção é menor. No pH 2 e pH 3 não se observou influência.

Para pH acima de 3 e até pH 5, observou-se um aumento gradativo na remoção de Th^{4+} , porém menor do que para o UO_2^{2+} . Segundo a literatura [3,4],

em soluções aquosas de $\text{pH} < 3$, o íon Th^{4+} é a espécie predominante em equilíbrio com a espécie hidrolisada $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$.

Entre o pH 3 e 5, a concentração dos íons Th^{4+} diminui com o aumento de pH e os produtos de hidrólise mononucleares $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ e $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ são formados.

O número de hidroxilas dessas espécies depende da concentração de tório, aumenta rapidamente com a elevação do pH até 4 e diminui para pH acima de 4 para formação da espécie neutra $\text{Th}(\text{OH})_4$. Em pH acima de 5, a espécie neutra é a predominante.

Pela mesma razão do estudo de UO_2^{2+} , a adsorção de Th foi verificada até o pH 5, visto que acima desse valor ocorre a precipitação da espécie neutra.

Verificou-se um comportamento semelhante para o Pb em relação ao U e Zn e Ni em relação ao Th, apresentando aumento da adsorção com o incremento do pH até pH 7. Em pH maior que 7 ocorre a formação de espécies hidrolisadas $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de menor afinidade pelo biossorvente, explicando o decréscimo da percentagem de remoção para o Ni^{2+} em pH 8.

De uma forma geral, a adsorção foi favorecida à medida que aumentou-se o pH . Esse comportamento sugere a adsorção dos íons metálicos pelos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) presentes na estrutura química do biossorvente. Em meio ácido, de pH baixo, os íons H^+ competem com os íons metálicos 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 cátions metálicos pelo OH e C=O

aumentando a adsorção dos mesmos. Resultados semelhantes foram observados por Vasquez [5].

5.2.2 Estudo da variação da dosagem

O comportamento de adsorção em relação à dosagem do bioissorvente para os cinco íons metálicos foi representado nas FIG. 5.6 e 5.7. Os ensaios foram realizados segundo o procedimento descrito no item 4.2.6.2 utilizando um tempo de agitação de 60 min.

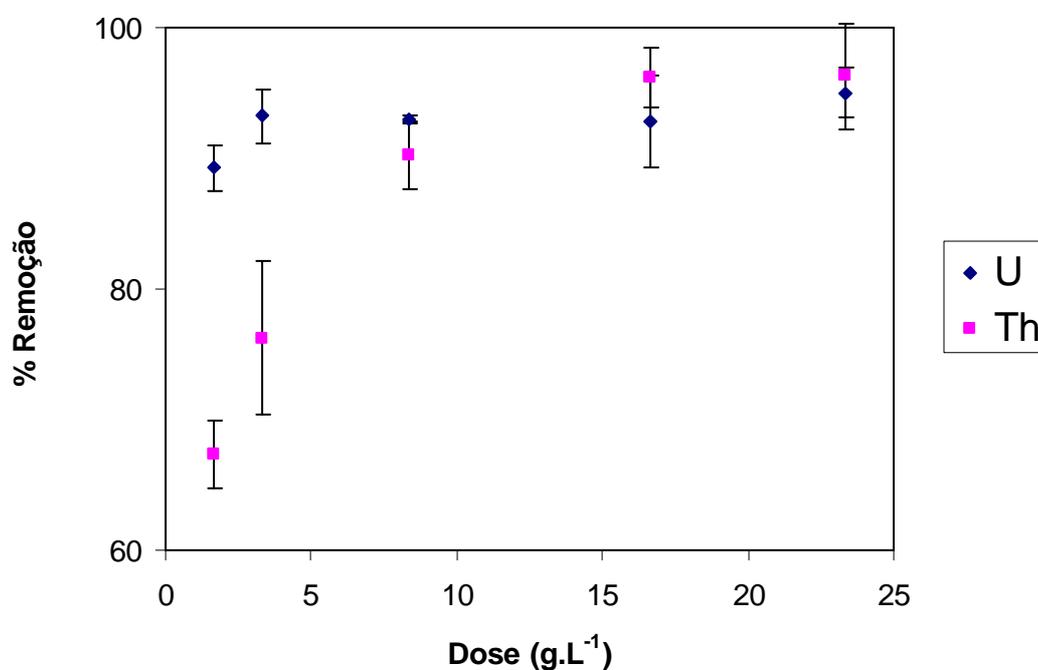


FIGURA 5.6: Influência da dosagem de bioissorvente de coco na remoção de íons UO_2^{2+} e Th^{4+} . Concentração dos íons 100 mg.L^{-1} , pH 5.

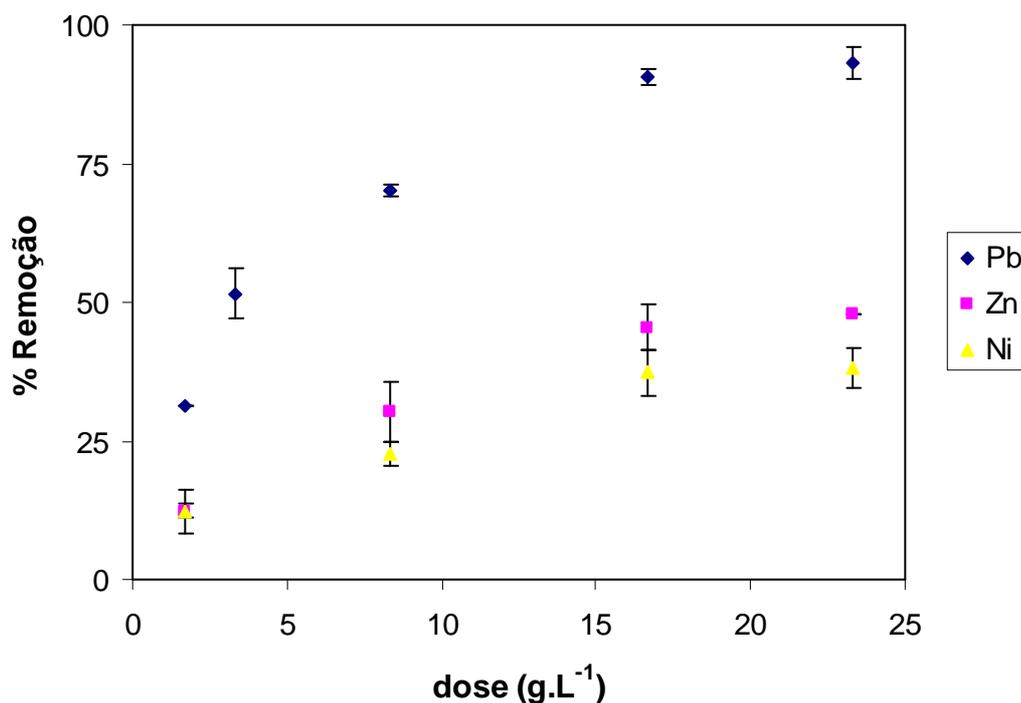


FIGURA 5.7 : Influência da dosagem de biossorbente de coco na remoção de íons Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} . Concentração dos íons 100 mg.L^{-1} , pH 5.

Até uma dosagem de biossorbente igual a $16,7\text{ g.L}^{-1}$, observa-se um aumento na remoção dos cátions com um aumento da massa de biossorbente. A partir desse valor, o aumento da dosagem não favorece a adsorção e a remoção tende a uma constante.

Comparando o processo de adsorção entre os metais, este foi melhor para o Th, seguido do Pb, U, Zn e Ni.

Este estudo mostra o compromisso existente entre a eficiência de remoção e o melhor aproveitamento de biossorbente sem o desperdício deste material.

5.2.3 Determinação do tempo de equilíbrio

Os ensaios foram realizados segundo o procedimento descrito no item 4.2.6.3 e o resultado apresentado nas FIG. 5.8 e 5.9.

De acordo com as FIG. 5.8 e 5.9, a cinética do fenômeno de adsorção dos íons UO_2^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} no biossorvente de coco é muito rápida, de maneira que nos primeiros 5 min de contato o equilíbrio já é atingido.

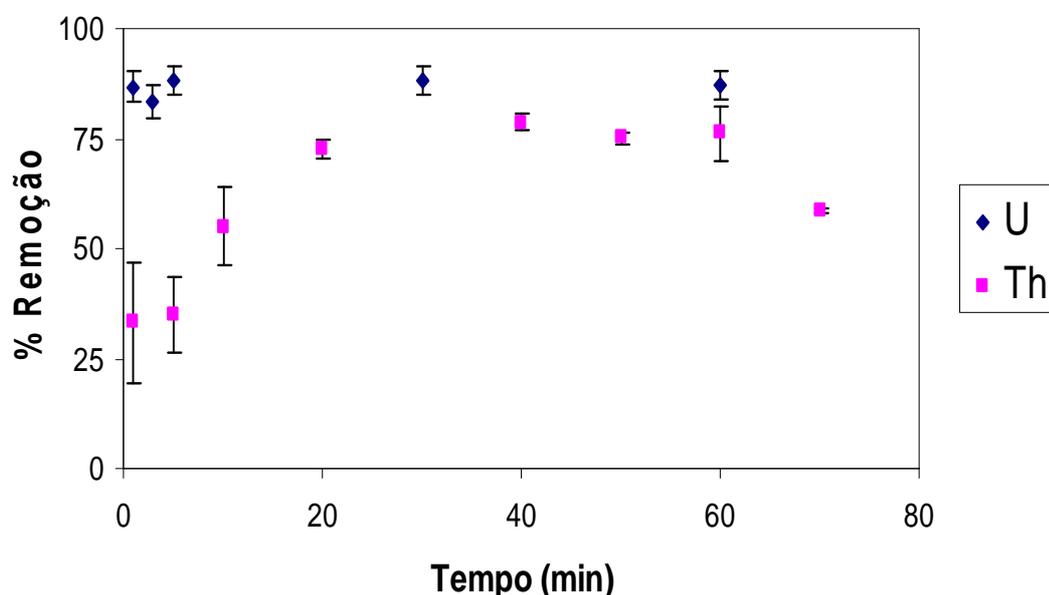


FIGURA 5.8: Influência do tempo de agitação da solução na remoção de íons UO_2^{2+} e Th^{4+} . Concentração dos íons 100 mg.L^{-1} , pH 5.

A remoção de íons de Th^{4+} manteve-se constante de 20 min até 60 min. Para 70 min, observou-se o predomínio do processo de dessorção de Th do biossorvente.

Para o Pb, no primeiro tempo de 20 min estudado já foi observado o equilíbrio, como mostra a FIG. 5.9, o qual estendeu-se até 80 min de agitação. Para tempos maiores que 80 min observou-se uma pequena diminuição na remoção de Pb indicando um processo de dessorção tal qual observado para o Th. Supõe-se que para tempos de contato muito longos, o equilíbrio atingido no

processo de adsorção sofreu influência dos íons Na^+ , introduzidos na solução quando do ajuste do pH com NaOH, favorecendo o processo de dessorção. O mesmo fenômeno foi relatado na adsorção de íons Ni^{2+} pelo bagaço de cana-de-açúcar [6]. Para o biossorvente de coco, até o tempo estudado de 90 min, não foi observado o processo de dessorção de Ni.

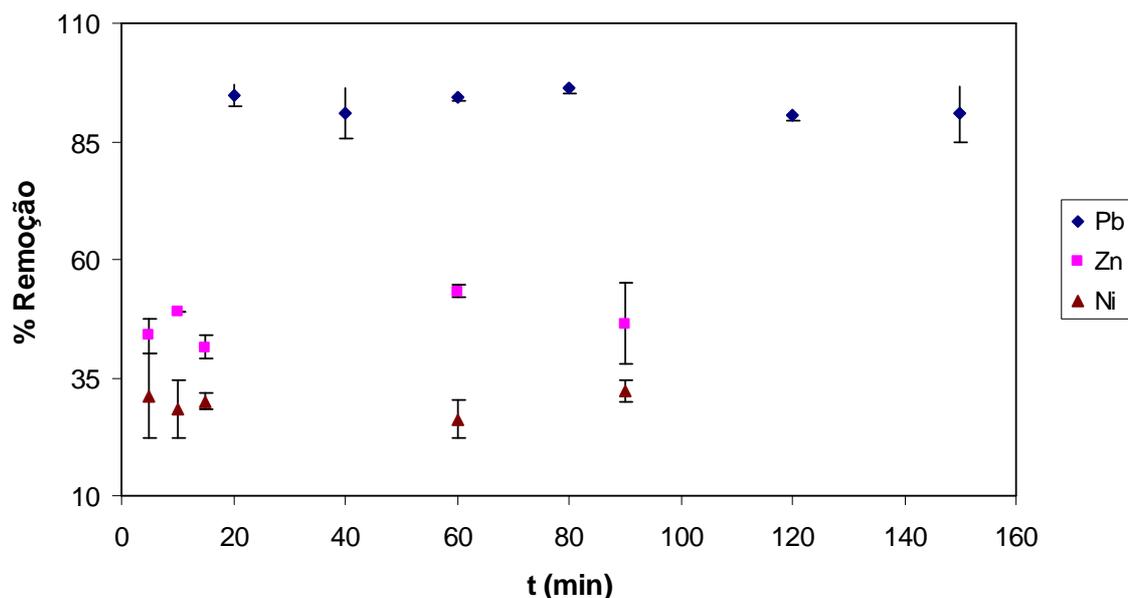


FIGURA 5.9: Influência do tempo de agitação da solução na remoção de íons de Pb, Zn e Ni. Concentração dos íons 100 mg.L^{-1} , pH 5.

No estudo do tempo de agitação observou-se que a adsorção de Pb, em comparação com o U, Th, Zn e Ni foi melhor no biossorvente.

O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio tem uma importância prática, já que facilitaria a utilização de colunas de menor volume, assegurando uma boa eficiência e economia no processo de adsorção. Resultados semelhantes foram encontrados na adsorção de íons metálicos utilizando a casca de coco verde tratada com NaOH realizado por Souza e colaboradores [7].

Para estudos posteriores, o tempo de contato do biossorvente de coco com soluções de íons metálicos foi fixado em 30 e 60 min a fim de garantir o equilíbrio químico do processo de adsorção.

5.2.4 Estudo da velocidade de agitação

A agitação é necessária para que ocorra uma homogeneização na superfície de contato e favoreça o fenômeno de adsorção para todo o sistema sólido-líquido. A influência da velocidade de agitação foi verificada segundo as condições citadas no item 4.2.6.4. Os resultados encontram-se nas FIG. 5.10 e 5.11 onde observa-se que a remoção manteve-se praticamente constante com a velocidade de agitação para todos os íons estudados.

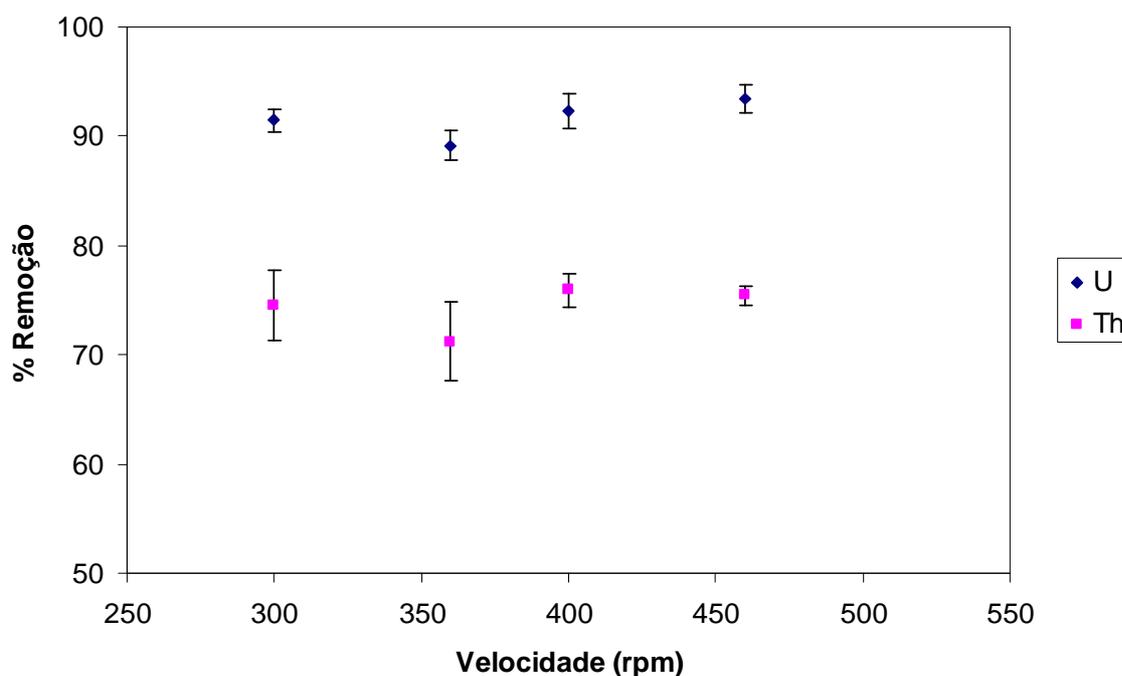


FIGURA 5.10: Influência da velocidade de agitação na remoção de íons de UO_2^{2+} e Th^{4+} . Concentração dos íons 100 mg.L^{-1} , pH 5.

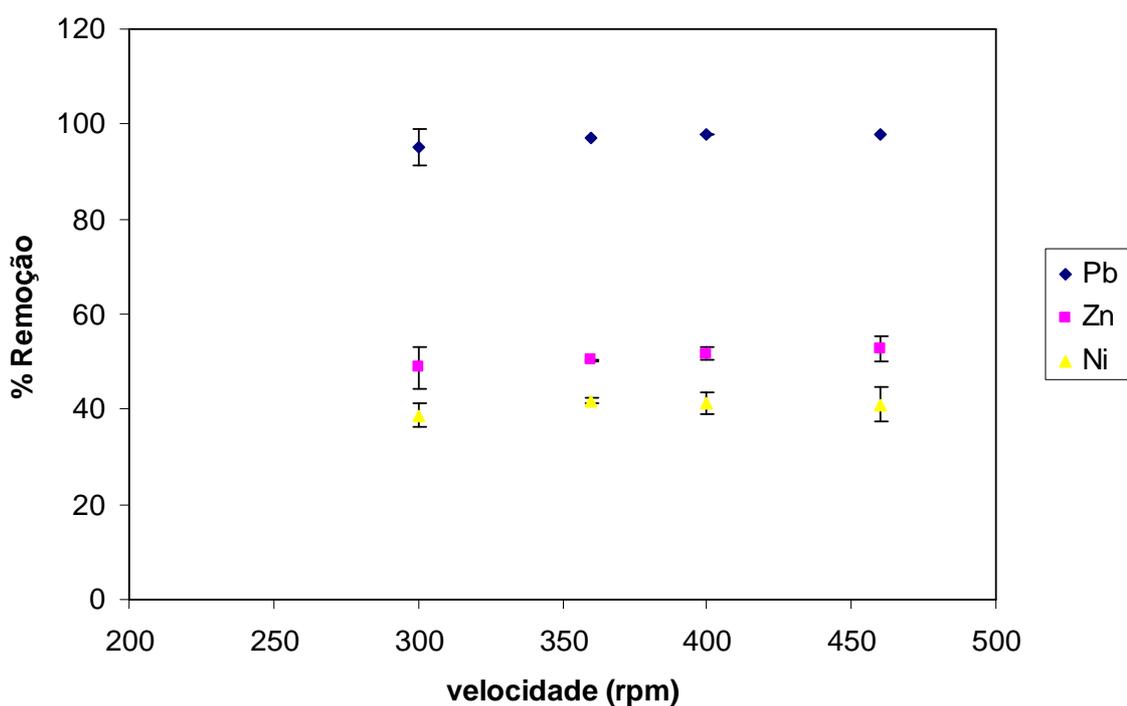


FIGURA 5.11: Influência da velocidade de agitação na remoção de íons de Pb, Zn e Ni. Concentração dos íons 100 mg.L^{-1} , pH 5.

Para este estudo a relação de remoção foi melhor para o Pb e U, seguido do Th, Zn e Ni.

5.2.5 - Ordem de reação

A avaliação da ordem de reação do processo de adsorção dos íons de U, Th, Pb, Zn e Ni foi realizada considerando os dados obtidos nos ensaios realizados no estudo do tempo de equilíbrio. No estudo, utilizaram-se soluções de íons metálicos de concentração 100 mg.L^{-1} em pH 5, $16,7 \text{ g.L}^{-1}$ de bioissorvente de coco e o tempo de agitação variou no intervalo de 5 a 150 min.

Para obter o valor de q_{exp} para aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem, traçou-se a curva que relaciona o tempo (min) com a quantidade de íons metálicos (mg.g^{-1}). Por extrapolação, estimaram-se os valores de q_{exp} para o sistema em equilíbrio e são apresentados na TAB. 5.1.

A validação do modelo foi verificada pelo gráfico linear de $\log (q_{exp} - q_t)$ versus t para a equação de pseudo-primeira ordem apresentados nas FIG. 5.12 e 5.13.

A partir dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos foram obtidos os valores dos parâmetros k_1 e q_{e1} da equação de pseudo-primeira ordem citados na TAB. 5.1.

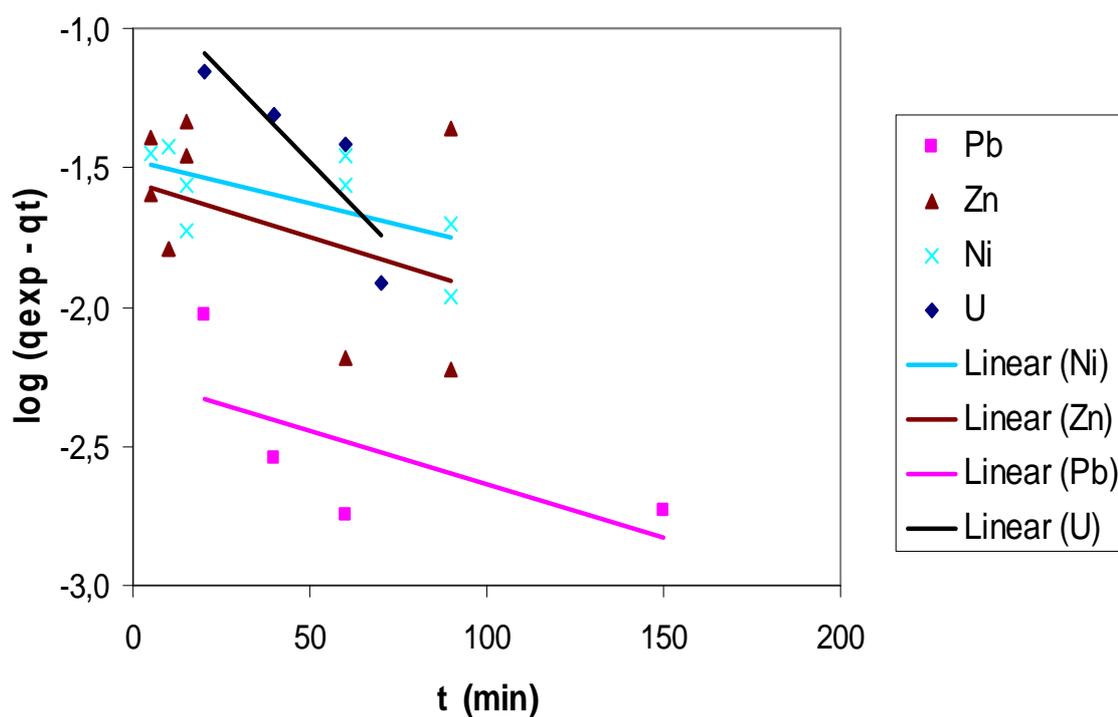


FIGURA 5.12: Representação do modelo linear de Langergren (pseudo-primeira ordem) para o processo de biossorção de UO_2^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} no biossorvente de coco.

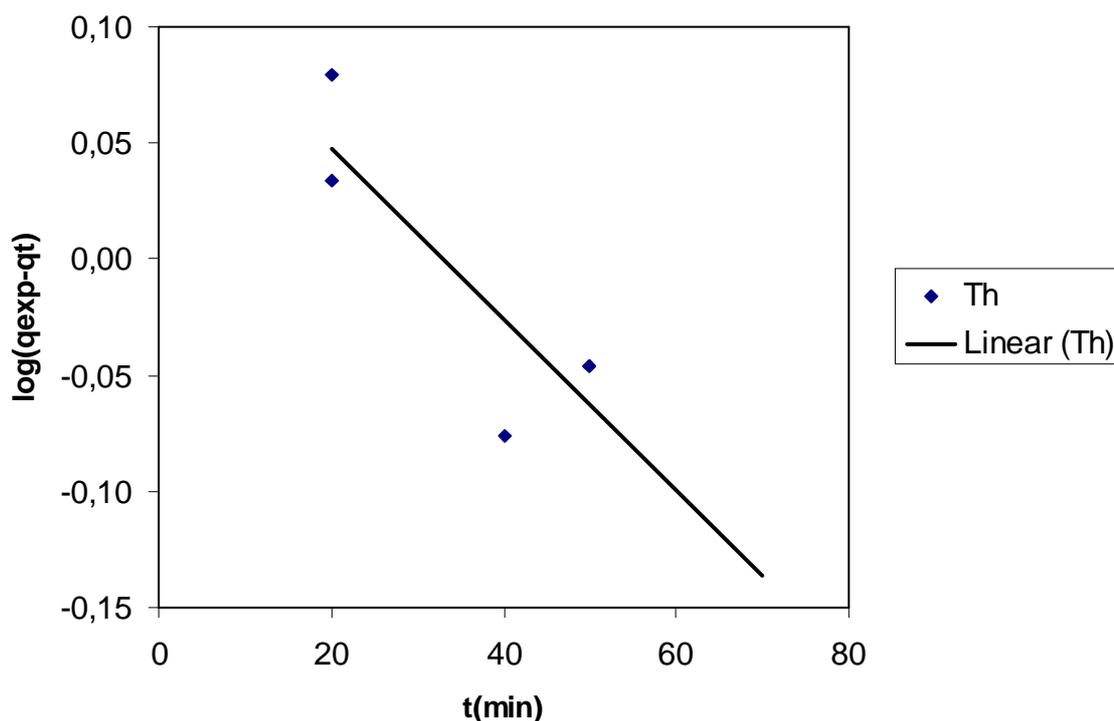


FIGURA 5.13: Representação do modelo linear de Langergren (pseudo-primeira ordem) para o processo de biossorção de Th^{4+} no biossorvente de coco.

Da equação da reta obtida pelo modelo de Lagergren foi possível verificar que o valor de q_e encontrado pelo modelo é muito diferente do valor q_{exp} estimado, portanto, a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem não pode ser considerada para os sistemas estudados, mesmo que o coeficiente de correlação linear seja próximo de 1 [8,9].

A validação do modelo de pseudo-segunda ordem foi verificada pelo gráfico linear de t/q_t versus t apresentados na FIG. 5.14 e 5.15.

A partir dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos foram obtidos os valores dos parâmetros k_2 e q_{e2} da equação de pseudo-segunda ordem citados na TAB. 5.1.

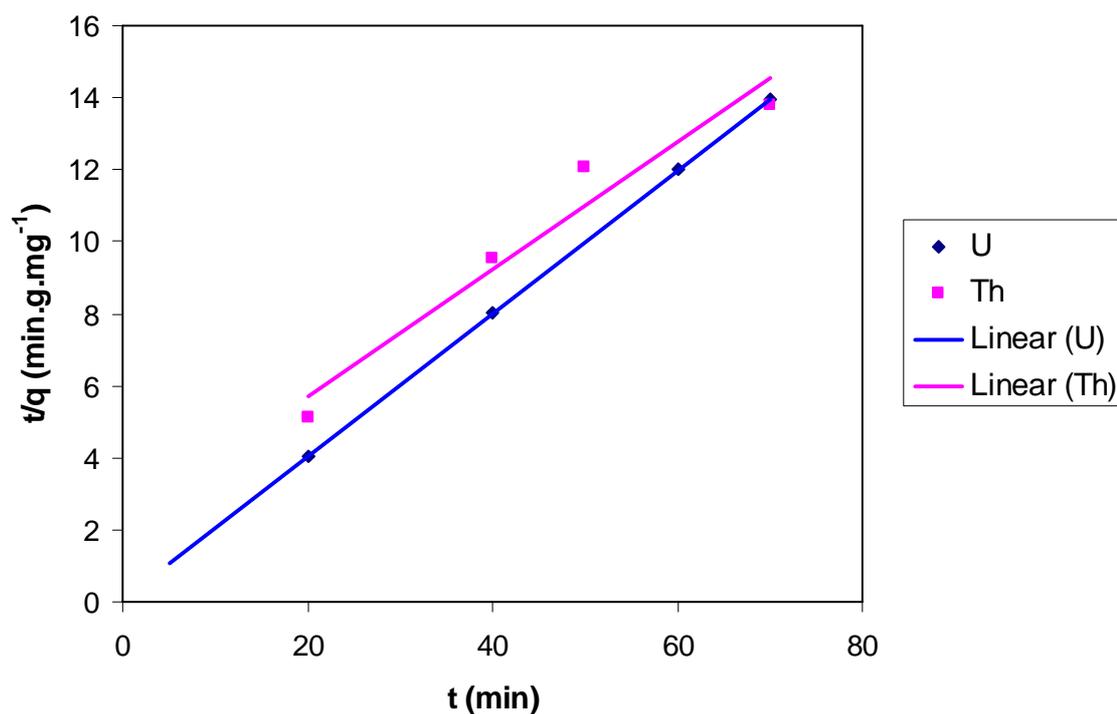


FIGURA 5.14: Representação do modelo linear de pseudo-segunda ordem para o processo de bioadsorção de UO_2^{2+} e Th^{4+} empregando bioadsorvente de coco.

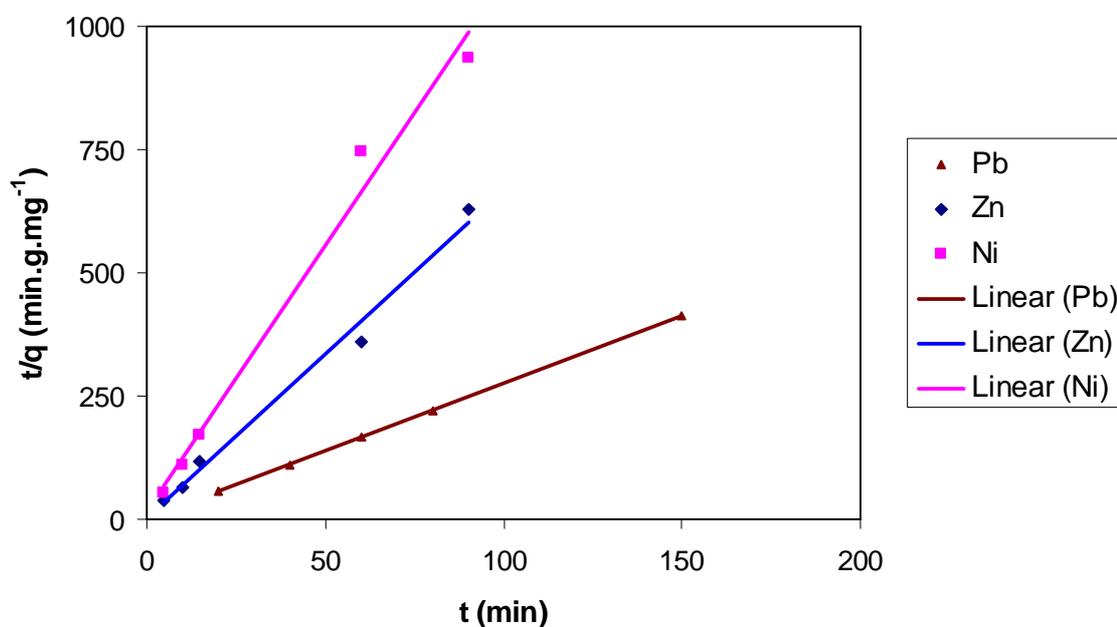


FIGURA 5.15: Representação do modelo linear de pseudo-segunda ordem para o processo de bioadsorção de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} empregando bioadsorvente de coco.

TAB 5.1: Parâmetros cinéticos para a adsorção de íons metálicos no bioissorvente de coco. Dosagem do adsorvente: 16,7 g.L⁻¹

íon metálico	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			
	k ₁ (min ⁻¹)	*r ² ₁	q _{e1} (mg.g ⁻¹)	**k ₂	*r ² ₂	q _{e2} (mg g ⁻¹)	q _{exp.} (mg.g ⁻¹)
U	0,020	0,537	0,459	13,04	0,999	5,055	5,19
Th	0,047	0,602	4,52	0,020	0,956	5,28	5,10
Pb	0,009	0,445	0,006	12,42	1,000	0,365	0,366
Zn	0,065	0,868	0,032	4,262	0,997	0,166	0,164
Ni	0,006	0,784	0,035	10,432	0,997	0,091	0,117

* r² = coeficiente de correlação linear

** unidade da constante de equilíbrio para pseudo-segunda ordem = [g (mg min)⁻¹]

Os coeficientes de correlação linear dos modelos de pseudo-primeira ordem foram menores em comparação com dos modelos de pseudo-segunda ordem e os valores experimentais (q_{exp}) não apresentaram concordância com o valor calculado (q_e), portanto os processos de adsorção não corresponderam ao modelo de pseudo-primeira ordem.

A cinética de todos os processos de adsorção estudado para concentração de 100 mg.L⁻¹ ajustou-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Portanto, baseando-se nos estudos do Ho e Mckay [10] e do Azizian [11], pressupõe-se uma adsorção química dos íons de U, Th, Pb, Zn e Ni de concentração 100 mg.L⁻¹ em pH 5, pelo bioissorvente de coco.

5.2.6 - Modelos de isotermas de adsorção

O processo de adsorção dos íons em soluções no intervalo de concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ a 500 mg.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. O tempo de agitação foi de 60 min, velocidade de agitação 300 rpm e temperatura ambiente.

Para cada concentração inicial de íons metálicos, após o contato, obteve-se a quantidade de íons metálicos adsorvidos (Q_{eq}) pelo bioissorvente de coco em equilíbrio com a quantidade em solução (C_{eq}), como mostra a isoterma obtida na FIG. 5.16.

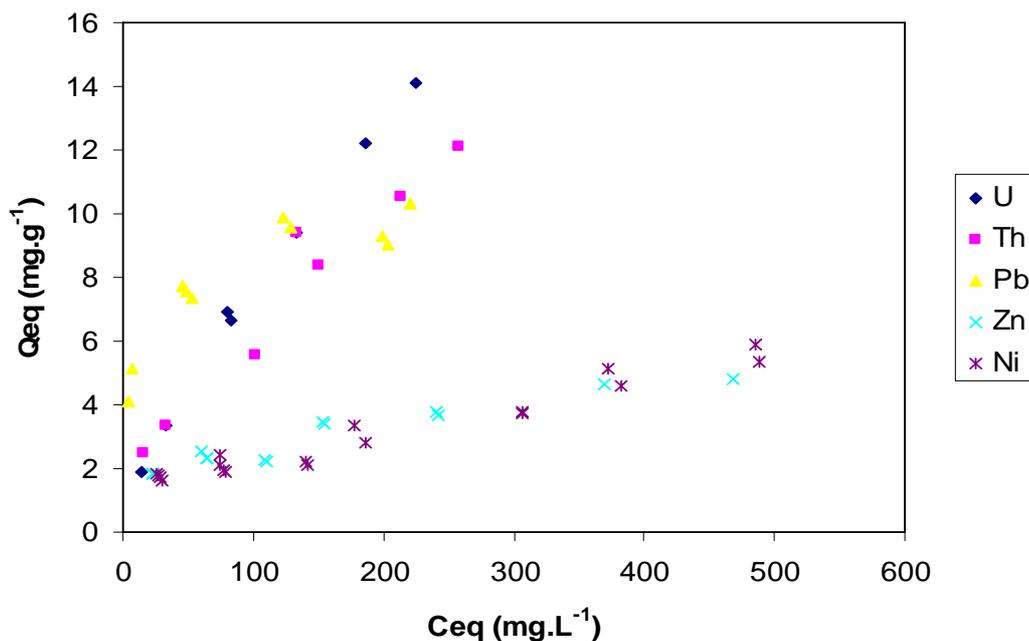


FIGURA 5.16: Isoterma de equilíbrio de adsorção para o UO_2^{2+} , Th^{4+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , pelo bioissorvente de coco, à temperatura de 25°C .

A isoterma de equilíbrio de cada íon metálico foi ajustada segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich.

A validação do modelo de isoterma de Langmuir foi verificada pelo gráfico linear de C_{eq}/Q_{eq} versus C_{eq} aplicado em todas as isotermas dos sistemas estudados.

Os valores da capacidade (Q) e da constante de Langmuir (k_L), foram determinados a partir dos gráficos lineares, conforme mostra a FIG. 5.17, 5.18 e 5.19.

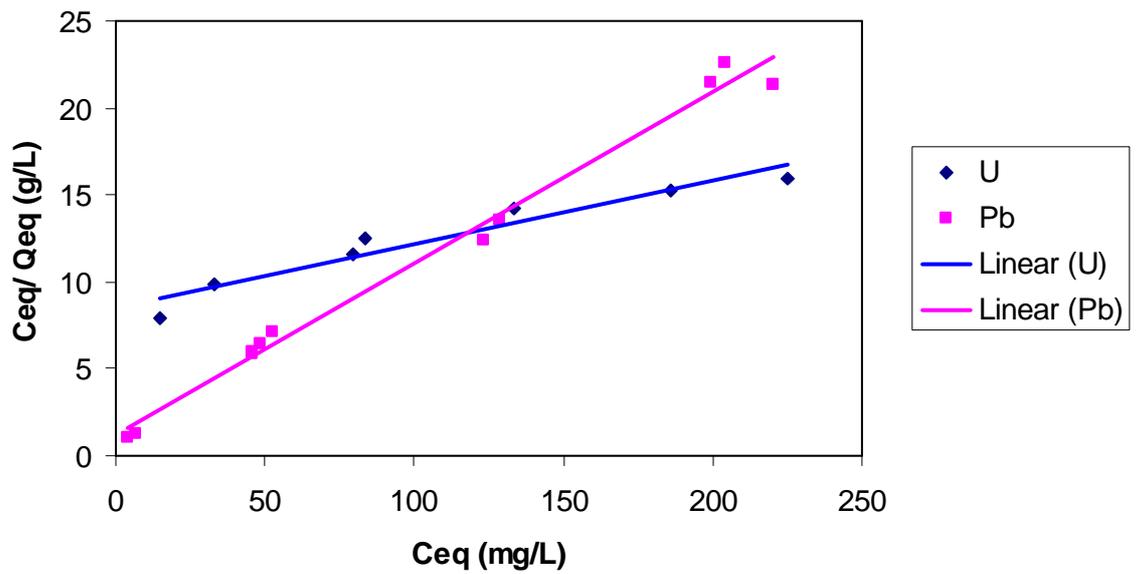


FIGURA 5.17: Representação do modelo de isoterma de Langmuir para os íons UO_2^{2+} e Pb^{2+} a $25 \pm 3^\circ\text{C}$ com biossorvente de coco.

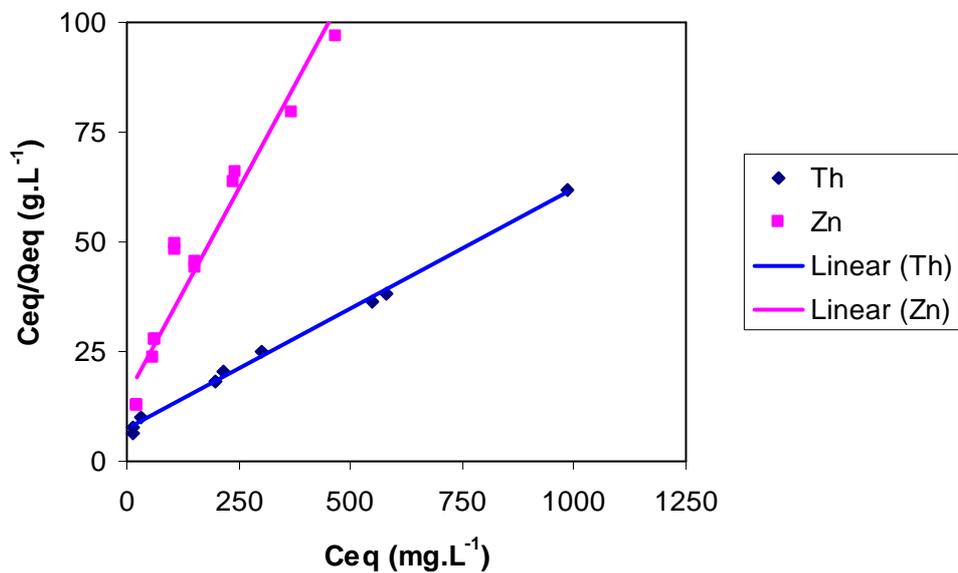


FIGURA 5.18: Representação do modelo de isoterma de Langmuir para os íons Th^{4+} e Zn^{2+} a $25 \pm 3^\circ\text{C}$ com biossorvente de coco.

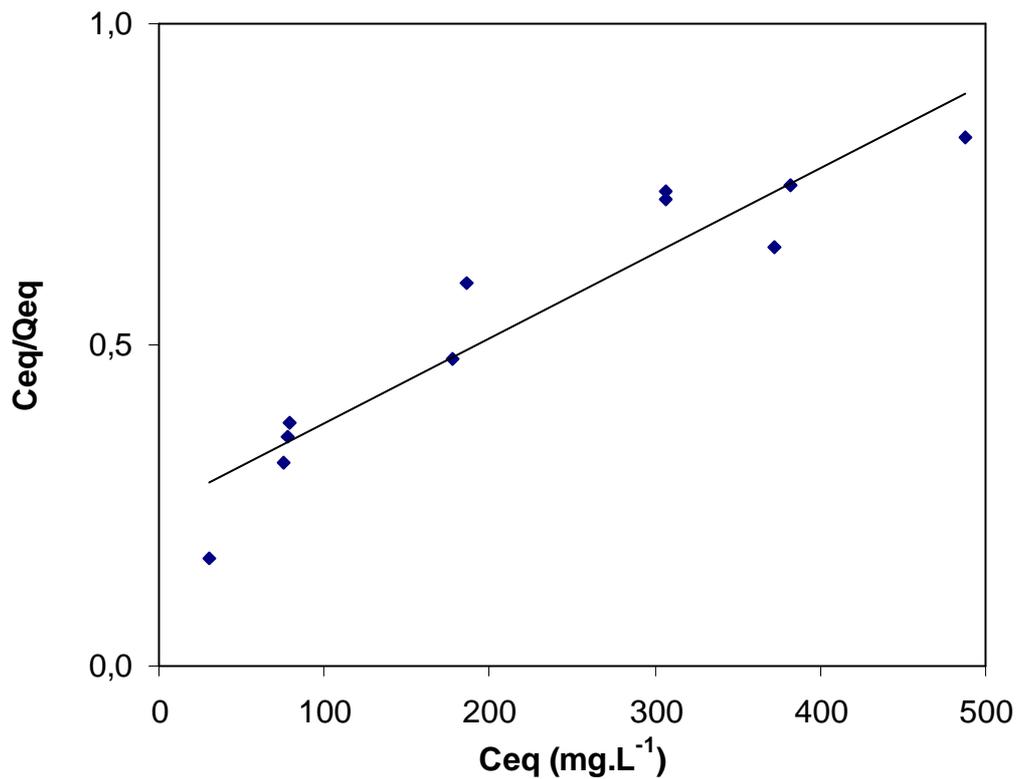


FIGURA 5.19: Representação do modelo de isoterma de Langmuir para os íons Ni^{2+} a $25 \pm 3^{\circ}C$ com bioissorvente de coco.

A validação do modelo de isoterma de Freundlich foi verificada pelo gráfico linear de $\text{Log } Q_{eq}$ versus $\text{Log } C_{eq}$ para todas as isotermas estudadas. Os valores da intensidade de adsorção ($1/n$) e da constante de Freundlich (K_F) foram determinados a partir dos gráficos lineares, conforme mostra a FIG. 5.20, 5.21 e 5.22.

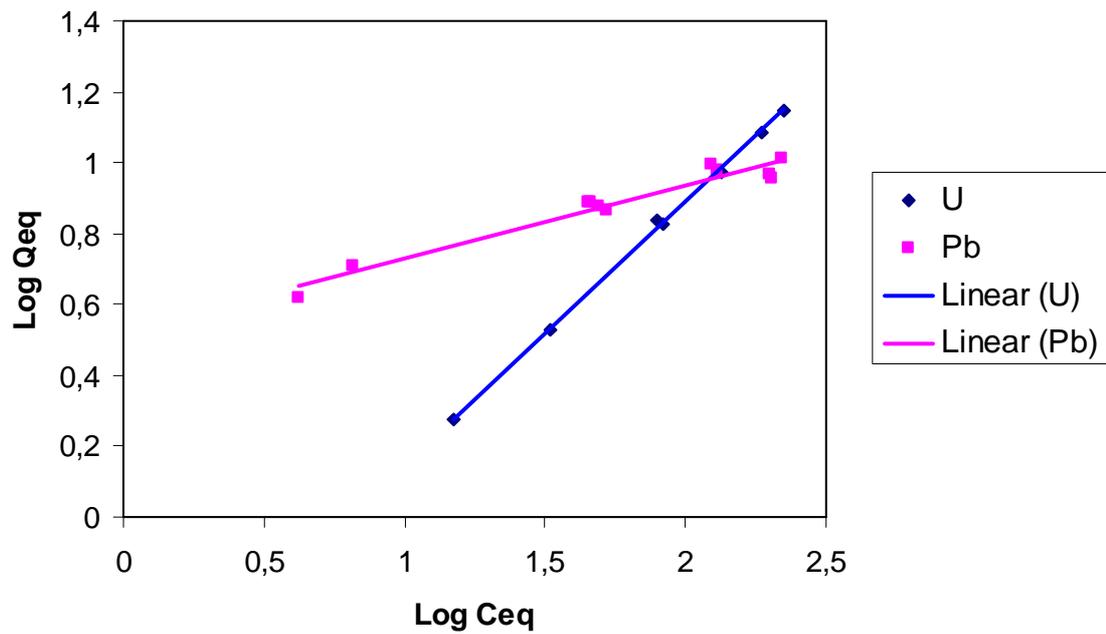


FIGURA 5.20: Representação do modelo de isoterma de Freundlich para os íons UO_2^{2+} e Pb^{2+} a $25 \pm 3^\circ C$ com bioissorvente de coco.

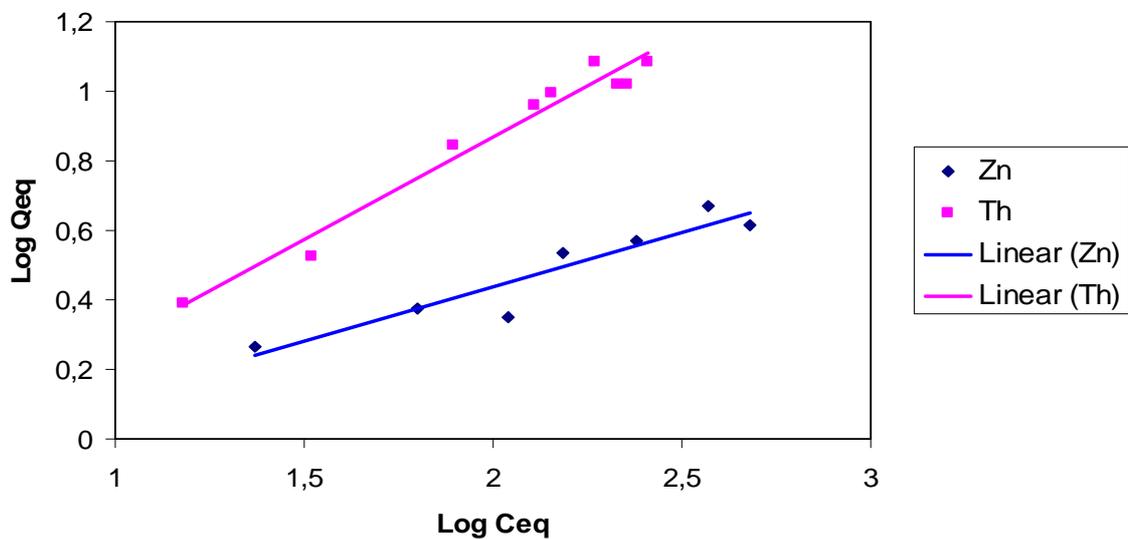


FIGURA 5.21: Representação do modelo de isoterma de Freundlich para os íons Zn^{2+} e Th^{4+} a $25 \pm 3^\circ C$ com bioissorvente de coco.

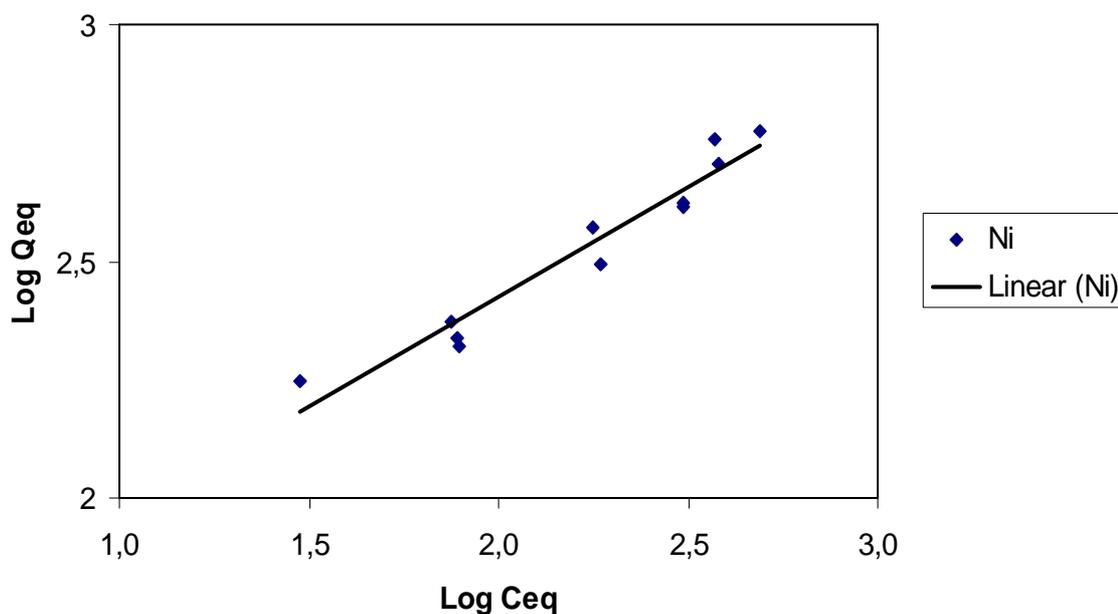


FIGURA 5.22: Representação do modelo de isoterma de Freundlich para os íons Ni^{2+} a $25 \pm 3^\circ\text{C}$ com bioissorvente de coco.

Pelo método de Freundlich observou-se que o processo de adsorção dos cinco íons metálicos estudados pelo bioissorvente de coco é uma reação favorável, visto que, o valor de $1/n$ é menor que 1 conforme apresentado na TAB. 5.2.

Mediante os valores obtidos da TAB. 5.2, verificou-se que o fenômeno de adsorção de chumbo e zinco pelo bioissorvente foi descrito melhor pelo modelo de isoterma de Langmuir, o que pode ser verificado pelo maior valor de coeficiente de correlação linear, comparado ao modelo proposto por Freundlich. Isso indica que há formação de uma monocamada de íons de Pb^{2+} e Zn^{2+} sobre a superfície sólida do bioissorvente quando todos os sítios são ocupados e que a energia de adsorção é igual em todos os sítios caracterizando adsorção química. Já para os íons de urânio, tório e níquel, o fenômeno de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich, indicando uma adsorção reversível heterogênea, visto que não se restringe a uma monocamada de cobertura do adsorvente caracterizando adsorção física [11]. A melhor capacidade máxima de adsorção foi de 27 mg de urânio por grama de bioissorvente.

Tabela 5.2: Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de íons metálicos no biossorvente de coco.

Íon metálico	k_L (L mg ⁻¹)	k_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	r^2 Langmuir	r^2 Freundlich	Q (mg g ⁻¹)	1/n
U	0,0043	3,9409	0,932	0,998	27,5	0,7420
Th	0,0045	0,469	0,965	0,992	22,9	0,7562
Pb	0,0861	3,3373	0,989	0,948	10,1	0,2071
Zn	0,048	0,8186	0,996	0,931	4,9	0,3109
Ni	0,0087	0,4397	0,889	0,941	6,2	0,3943

5.2.7 - Energia Livre de Gibbs padrão

Com os valores de k_L convertidos em L.mol⁻¹, foi possível efetuar o cálculo da energia livre de Gibbs padrão de acordo com a equação (3.5). Os resultados para todos os íons encontram-se na TAB.5.3.

Tabela 5.3: Energia Livre de Gibbs padrão para o processo de adsorção de íons metálicos no biossorvente de coco.

Íons	UO ₂ ²⁺	Th ⁴⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	-17	-13	-24	-20	-15
massa molar (mol)	270	232	207	65,4	58,7

Os valores calculados para a energia livre de Gibbs padrão foram menores que zero indicando que o processo de adsorção dos íons metálicos estudados pelo biossorvente de coco é espontâneo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PINO, G. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro.
- [2] MISSANA, T.; GARCIA-GUTIÉRREZ, M.; MAFFIOTTE, C. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. **Journal Colloid Interface Science**, v. 260, p. 291-301, 2003.
- [3] MISAEILIDES, P.; GODELITSAS, A.; FILIPPIDIS, A.; CHARISTOS, D.; ANOUSIS, I. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. **Science of the Total Environment**, v. 173/174, p. 237-246, 1995.
- [4] FANGHÄNEL, Th.; NECK, V. Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/ hydroxides. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 1985-1907, 2002.
- [5] VASQUEZ, G. P. T., **Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com Rhodococcus opacus**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro.
- [6] YAMAURA M., COSTA H. C., COTRIM B. M.; PIRES M. A. Avaliação de um resíduo agroindustrial como biossorvente para remoção de íons de Ni²⁺. In: SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENTAL WORLD CONGRESS, 2008, Rio de Janeiro. **Proceedings SHEWC**, 2008.
- [7] SOUZA F.; MOREIRA S. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, 2007.
- [8] HO, Y. S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. **Water Research**, v. 40, p. 119-125, 2006.
- [9] HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.
- [10] HO, Y.S, MCKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- [11] AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption; a theoretical analysis. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 276, p 47-52, 2004.

6 - CONCLUSÕES

O espectro na região do infravermelho mostrou a presença de grupos hidroxila e carbonila, os prováveis sítios ativos responsáveis pela adsorção de íons metálicos.

Verificou-se que o processo de adsorção dos metais estudados é influenciado pelo pH da solução. Quanto maior o pH, maior a remoção do íons. Nas condições deste estudo, a maior remoção foi observada em pH 5.

No estudo da dosagem, constatou-se que a remoção de íons metálicos pelo bioissorvente aumenta com o aumento da dosagem, atingindo o equilíbrio em $16,7 \text{ g.L}^{-1}$.

De um modo geral, para as variáveis estudadas a porcentagem de remoção dos íons metálicos pelo bioissorvente de coco foi melhor para os íons de chumbo, urânio e tório seguidos de zinco e níquel.

Os estudos cinéticos revelaram que os íons de U, Zn e Ni atingiram o equilíbrio de adsorção rapidamente, aproximadamente em 5 min, para concentração 100 mg.L^{-1} e a ordem de reação de todos os íons seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem.

Com relação à isoterma de equilíbrio no intervalo de 100 mg.L^{-1} a 500 mg.L^{-1} , a adsorção de Pb^{2+} e Zn^{2+} pelo bioissorvente de coco correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Langmuir encontrando-se capacidades máximas de adsorção de 10 mg.g^{-1} e 5 mg.g^{-1} , respectivamente. A adsorção dos íons UO_2^{2+} , Th^{4+} e Ni^{2+} correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich. As maiores capacidades de adsorção foram de 27 mg de urânio e 23 mg de tório por grama de palha de coco, segundo o modelo de Langmuir.

A energia livre de Gibbs padrão descreveu o processo de adsorção espontânea para remoção de todos os íons deste estudo.

O estudo mostrou que a palha de coco possui propriedades adsorptivas para os íons de U, Th, Pb, Zn e Ni e apresenta boas perspectivas como um biossorvente desses íons.

O biossorvente de coco sendo uma biomassa residual abundante torna-se uma opção alternativa de baixo custo como adsorvente e que respeita o desenvolvimento sustentável e ecoeficiente.