



II-198 – FIBRAS DE COCO VERDE PARA ADSORÇÃO DE ÍONS URÂNIO

Raquel A. Monteiro⁽¹⁾

Formada em Bacharel e Licenciatura em Química e mestrando no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP na área de resíduos naturais e tratamento de efluentes. Vencedora do prêmio Prof. Lydia Patrício Storópoli/SEMESP - Congresso Nacional e Internacional de Iniciação Científica SP/2003

Mitiko Yamaura

Formada em Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, mestrado e doutorado em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). É pesquisadora no IPEN e professora da USP. Atua, principalmente, nos seguintes temas: adsorção, resíduos naturais, biomassa, nanopartículas, magnetita, tratamento de efluentes.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Lineu Prestes 2242 – Butantã – SP – São Paulo - CEP. 05508000 – Brasil - Tel.: 55 (11) 38169334 – email⁽¹⁾: quequelll_monteiro@yahoo.com.br

RESUMO

Rejeitos sólidos provenientes de atividades de mineração é hoje em dia um sério problema ambiental em escala mundial, principalmente devido ao problema da drenagem ácida, transporte de metais radioativos solubilizados, como urânio e outros, para as águas. Esta mistura de ácido e metais pesados tem caráter nocivo e pode alcançar os mananciais ou mesmo os lençóis freáticos da região, comprometendo o ambiente. Neste trabalho apresenta-se a eficiência da palha de coco na adsorção de íons UO_2^{2+} . A biomassa residual proveniente de atividades agrícolas tem sido estudada e utilizada como adsorventes de metais e compostos orgânicos pelo baixo custo, abundância e por ser biodegradável. A palha é um sub-produto da colheita do coco, uma fonte natural renovável. O estudo foi realizado por ensaio em copo e analisaram-se as influências do pH da solução, estudo da dose de biossorvente e obtiveram-se as isotermas de equilíbrio, segundo Langmuir e Freundlich. Verificou-se que a adsorção aumentou com o aumento do pH, nas soluções de pH baixo, a adsorção dos íons de UO_2^{2+} é menor visto que os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos grupos $-OH$ e $C=O$ da palha de coco. A isoterma de equilíbrio apresentou maior correspondência com o modelo de Freundlich. O valor de capacidade de adsorção máxima foi 27 mg de urânio/ g de coco. Os resultados encontrados foram bastante promissores, de forma que considerando a grande quantidade de palha de coco disponível, um produto natural de baixo custo, a sua utilização como adsorvente de íons metálicos representa uma alternativa econômica ao uso de trocadores iônicos ou do processo de precipitação, normalmente utilizados para o tratamento de efluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, urânio, coco, cinética e isoterma.

INTRODUÇÃO

Segmentos industriais como usinas de mineração, hospitais e universidades geram volumes consideráveis de rejeitos líquidos radioativos, contendo urânio. As rochas fosfatadas por possuírem concentrações significativas de urânio, tório e rádio e serem utilizadas como matéria prima de fertilizantes justificam um estudo para sua melhor disposição junto ao meio ambiente.

Mundialmente são gerados 10.000 t/ano de resíduos radioativos.[3]O crescente desenvolvimento da utilização da energia nuclear, leva a uma expansão dos setores do ciclo de combustível nuclear, mas conduz a problemas de segurança e surge a necessidade de controle dos despejos e tratamentos dos efluentes radioativos[6]. É principalmente por este motivo que os estudos de adsorção envolvendo a biomassa residual para tratar efluentes tem despertado grande interesse nos últimos anos. Trata-se de um material natural praticamente sem custo, abundante e que apresenta capacidades adsorptivas por metais e compostos orgânicos [2].

Pesquisas avaliam se a técnica da biossorção promoveria um processo alternativo com características de custo-benefício atraentes. A biossorção refere-se à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. Os materiais que promovem a biossorção são chamados de biossorventes e podem ser rejeitos de indústrias fermentativas ou a biomassa[5].



Neste trabalho apresentam-se as fibras de coco como um bioissorvente alternativo para o tratamento de efluentes radioativos contendo U. Assim, foi realizada caracterização do bioissorvente palha de coco por espectroscopia de infravermelho, avaliou-se o processo de adsorção com relação ao pH e dose do bioissorvente. Estudou-se a isoterma de equilíbrio de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

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.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

Soluções nítricas de urânio, soluções de hidróxido de sódio, ácido nítrico e solução de arsenazo III 0,06%.

PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

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

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



Figura 1: Coco verde



Figura 2: Fibras do coco verde

CARACTERIZAÇÃO

As fibras de coco foram caracterizadas por espectroscopia na região de infravermelho. Para o ensaio utilizaram-se as fibras de coco preparada como descrito no item anterior.

A espectroscopia no infravermelho (IV) é uma técnica instrumental que evidencia a presença de vários grupos funcionais. Foi preparada uma pastilha de brometo de potássio com as fibras de palha de coco. A análise foi realizada em um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet, Nesus 670).



EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO

ENSAIO EM COPO

Uma alíquota de 3mL de cada solução de íons metálicos de U foi colocada em contato com 0,050g de palha de coco, em frasco de 10mL. Os frascos foram agitados em agitador modelo Q225M da QUIMIS durante 60 minutos, centrifugados durante 20 minutos e a solução sobrenadante foi separada por filtração.

O controle analítico dos íons UO_2^{2+} foi realizado no espectrofotômetro utilizando o método de Arsenazo III[7]. Os resultados obtidos são a média de análises realizadas em duplicata e à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ C$) para cada experimento de adsorção. Por diferença de concentração da solução alimentação e do sobrenadante, determinou-se a quantidade do íon adsorvido pela palha de coco.

ESTUDOS DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO

Estudaram-se as seguintes variáveis segundo o procedimento descrito no item ensaio em copo: influência do pH e da dose.

A potencialidade de adsorção foi avaliada pela porcentagem de remoção (%rem) de íons de U calculada pela a equação 1:

$$\% \text{ rem} = \frac{\text{concentração da alimentação} - \text{concentração do sobrenadante}}{\text{concentração da alimentação}} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

MODELO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção no intervalo de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, foi representado por meio de isoterma de equilíbrio que relaciona diretamente a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade de adsorbato adsorvido, no equilíbrio. A isoterma de equilíbrio foi ajustada segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich[1].

O modelo de Langmuir é descrito na equação 2:

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

Sendo:

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg/g)

C_{eq} = concentração de equilíbrio da solução (mg/L)

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

K_L = constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção (ΔG_{ads})

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

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

O modelo de Freundlich é representado pela equação 4 :

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

Sendo:

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg/g)

C_{eq} = concentração de equilíbrio da solução (mg/L)

K_F = constante de Freundlich, indica a capacidade de adsorção

$1/n$ = intensidade de adsorção



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

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

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

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

A partir da constante de Langmuir, K_L , determinou-se a energia livre de Gibbs, equação 6[4]:

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

Sendo:

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

T = temperatura absoluta (K)

K_L = constante de Langmuir (convertido em mol de UO_2^{2+})

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO

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.

O espectro na região de infravermelho obtido para a fibra de coco é mostrado na figura 3 e a tabela 1 cita as principais bandas de absorção observadas. O espectro mostra bandas de adsorção em 3434cm^{-1} e 1623cm^{-1} que correspondem ao grupo hidroxil (OH) tanto da água como dos álcoois da estrutura química das fibras de coco, 2919 cm^{-1} que corresponde ao CH de alcanos, 1741 cm^{-1} que corresponde ao grupo carbonil C=O e 1041cm^{-1} que é característica dos álcoois (OH).

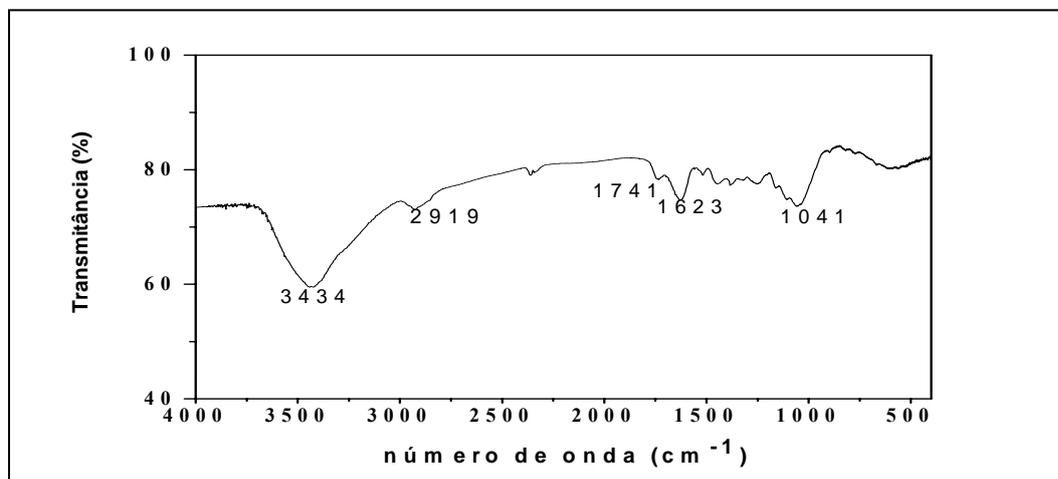


Figura 3: Espectro de absorção na região do infravermelho para a palha de coco

Tabela 1: Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó da casca de coco verde.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3434 e 1623	OH (hidroxil)
2919	CH (alcanos)
1741	C=O (carbonil)
1041	OH (álcoois)



ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO

INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE ÍONS UO_2^{2+}

Neste estudo, prepararam-se soluções de urânio mantendo-se a concentração constante e variando-se o pH. Cada solução foi colocada em contato com a palha de coco, agitou-se durante 60 min e verificou-se a influência de pH no processo de adsorção. Os resultados de porcentagem de remoção estão ilustrados na figura 4 onde observa-se que a adsorção de íons de U pela palha de coco variou com o pH do meio.

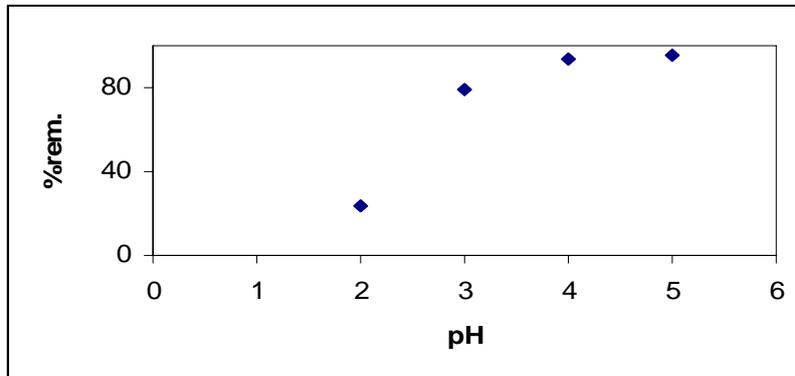


Figura 4: Porcentagem de remoção de íons de U pelas fibras de palha de coco, em soluções de pH diferentes

A adsorção foi favorecida à medida que aumentou-se o pH. Esse comportamento sugere a adsorção dos íons UO_2^{2+} pelos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) presentes na estrutura química da palha de coco.

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

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA DOSE

Neste estudo a dose ($g.L^{-1}$) foi definida como a quantidade de palha de coco em contato com um certo volume de solução de urânio. Variaram-se a quantidade de palha de 5 mg a 70 mg em um volume de 3 ml de solução de urânio de $0,1 g.L^{-1}$, pH 5. Utilizaram-se o tempo de agitação de 60 min. Os resultados obtidos encontram-se na figura 5.

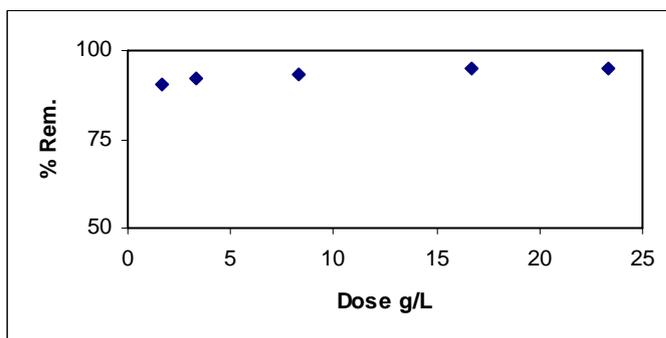


Figura 5: Porcentagem de remoção de íons UO_2^{2+} , variando-se a dose de palha de coco.

Com os resultados apresentados é possível observar que quanto maior a dose de palha de coco, maior a porcentagem de remoção dos íons UO_2^{2+} , porém com uma variação muito pequena. A partir de $8,3g/L$ a remoção tende a tornar-se constante, atingindo seu equilíbrio.



Com base nesse comportamento, para os estudos posteriores fixou-se a dose de palha de coco em $16,7 \text{ g.L}^{-1}$, com uma % de remoção de aproximadamente 95% para o pH 5.

MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção do íon UO_2^{2+} na palha de coco foi conduzida no intervalo de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de solução nítrica de urânio em pH3.

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios ativos, sendo que cada sítio pode ser ocupado por um adsorbato. A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato.

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

A figura 6 mostra a isoterma linearizadas de Langmuir obtida:

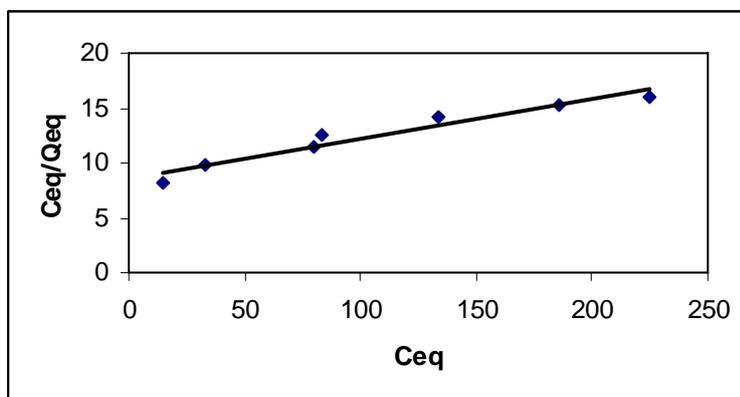


Figura 6: Modelo de isoterma de Langmuir para os íons de U a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ em palha de coco.

A isoterma de Freundlich conhecida como isoterma linear, supõe um número infinito de sítios de adsorção, os íons de soluto são adicionados à superfície do adsorvente “infinitamente”, formando múltiplas camadas[1]. Este modelo considera a não uniformidade da superfície e interações com o adsorbato adsorvido.

A figura 7 mostra a isoterma linearizadas de Freundlich obtida:

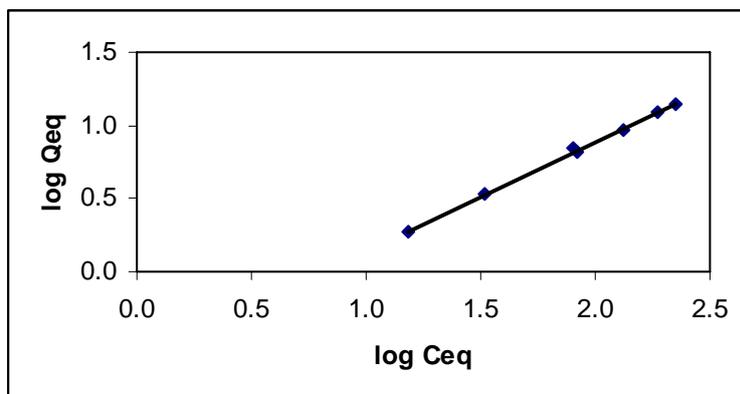


Figura 7: Modelo de isoterma de Freundlich para os íons de U^+ a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ em palha de coco.

Os valores da capacidade, da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção ($1/n$) e da constante de Freundlich (K_F), foram determinados a partir das retas obtidas e estão descritos na tabela 2 a seguir.



Tabela 2: Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de urânio na palha de coco, em pH3.

Modelo	Q (mg/g)	K _L (L/mg)	K _F	1/n	r ²
Langmuir	27	0,0043	---	----	0,9321
Freundlich	---	----	3,9409	0,742	0,9988

Pelo modelo de Freundlich observou-se que o processo de adsorção de urânio pela palha de coco é uma reação favorável, visto que, o valor de 1/n é menor que 1.

Entre os dois modelos de isoterma de adsorção, comparando-se os valores de coeficiente de correlação r², verificou-se que o modelo de Freundlich correlacionou-se melhor ao comportamento de adsorção de urânio pela palha de coco.

Com a equação linearizada de Langmuir foi possível determinar a capacidade máxima de remoção dos íons UO₂²⁺ pela palha de coco.

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

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

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

Com o valor de K_L foi possível efetuar o cálculo da energia livre de Gibbs de acordo com a equação 7.

O valor obtido foi -17 KJ mol K⁻¹, indicando portanto, que o processo é espontâneo e físico, a temperatura de 25°C.

CONCLUSÃO

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

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

Verificou-se que o processo de adsorção de íons UO₂²⁺ é influenciado pelo pH da solução. Uma remoção maior que 90% foi obtida em pH 5.

No estudo de dose, constatou-se que a remoção de urânio pela palha de coco aumenta com o aumento da dose, atingindo equilíbrio e tornando-se constante em 16,7 g/L.

No intervalo de concentração estudado, a adsorção de urânio na palha de coco correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi 27 mg de urânio por grama de palha de coco, segundo o modelo de Langmuir.

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

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

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CNEN pelo auxílio financeiro.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ISOTERMAS, São Paulo, 2004. Disponível em: <http://www.ufsm.br>. Acesso em: 13 de julho de 2005
2. KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, v. 87, p. 129-132, 2003.
3. MATTHES, F.C. A energia nuclear em debate: mitos, realidades e mudanças climáticas. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll, 2005, 151p.
4. ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. Dissertação de doutorado-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000.
5. PINO, H. A. G. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro, 2005. Dissertação de mestrado-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
6. RUBESN C.L.; FIGUEIRA E.; CUNHA, I.L. A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos. *Química Nova*, v. 21 n. 1, p. 73-77, 1998.
7. YAMAURA, M. WADA, L.Y. CASTILHO, R.F. Determinação espectrofotométrica de urânio(VI) com arsenazo III, em meio nítrico. In: 5 ENAN, 15-20 out., 2002, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: ABEN, 2002. 1 CD.