AUTARQUIA ASSOCIADA À
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DE BIOSSORVENTES NO TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS LÍQUIDOS

RAFAEL VICENTE DE PÁDUA FERREIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

Orientador:

Dr. Júlio Takehiro Marumo

**SÃO PAULO
2014**

AUTARQUIA ASSOCIADA À
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DE BIOSSORVENTES NO TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS LÍQUIDOS

RAFAEL VICENTE DE PÁDUA FERREIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

Orientador:

Dr. Júlio Takehiro Marumo

**SÃO PAULO
2014**

***“Uma solução mais complexa do que o problema
não é uma solução, é outro problema.”
(Oscar E. Nunes)***

Aos meus pais

Agradecimentos

Ao Dr. Júlio Takehiro Marumo, pela oportunidade de tê-lo como orientador, pela amizade, apoio, incentivo e broncas que me proporcionaram crescimento profissional.

À Dra. Maria Helena Bellini, por sempre ter acreditado no meu trabalho. Muito obrigado !!

Ao Dr Edson Antônio da Silva, pela paciência, apoio, conselhos e orientação.

À Dra Solange Sakata, pelo auxílio nas fases iniciais deste trabalho.

Aos laboratórios e centros de pesquisas (LAPOC-CNEN, IQ/USP e LMM-CCTM-IPEN) que contribuíram com análises fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos colegas da Gerência de Rejeitos Radioativos, pelo auxílio, apoio e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico por tornar possível a realização deste trabalho por meio da concessão de bolsa de estudo.

APLICAÇÃO DE BIOSSORVENTES NO TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS LÍQUIDOS

Rafael Vicente de Pádua Ferreira

RESUMO

Rejeitos radioativos líquidos contendo compostos orgânicos precisam de atenção especial, porque os processos de tratamento disponíveis são caros e difíceis de serem gerenciados. A biossorção é uma potencial técnica de tratamento que tem sido estudada em rejeitos simulados. O termo biossorção é utilizado para descrever a remoção de metais, metalóides e/ou radionuclídeos por um material de origem biológica independentemente de sua atividade metabólica. Dentre as potenciais biomassas, os resíduos agrícolas apresentam características muito atraentes, pois possibilitam a remoção dos radionuclídeos presentes no rejeito utilizando um biossorvente de baixo custo. O objetivo deste estudo foi avaliar o uso potencial de diferentes biomassas originadas de produtos ou resíduos agrícolas (fibra de coco, casca de café e casca de arroz) no tratamento de rejeitos radioativos líquidos orgânicos reais. Foram realizados experimentos com essas biomassas incluindo i) Preparação, ativação e caracterização das biomassas; ii) Realização dos ensaios de biossorção e iii) Avaliação do produto da imobilização de biomassas em cimento. As biomassas foram testadas nas formas brutas e ativadas. A ativação foi realizada com soluções diluídas de HNO_3 e NaOH . Os ensaios de biossorção foram realizados em frascos de polietileno, nos quais foram adicionados 10 mL do rejeito radioativo ou diluições do rejeito em água deionizada com o mesmo pH e 2 % da biomassa (m/v). No final do experimento, a biomassa foi separada por filtração e a concentração dos radioisótopos remanescente no filtrado foi determinada por ICP-OES e espectrometria gama. O rejeito estudado contém urânio natural (U (total)), amerício-241 e cézio-137. Os tempos de contato adotados foram 30 min, 1, 2 e 4 horas e as concentrações estudadas variaram entre 10% e 100%. Os resultados foram avaliados por meio da capacidade máxima de sorção experimental e modelos ternários de isothermas e cinética. As maiores capacidades de sorção foram observadas com casca de café bruta, com valores aproximados de 2 mg/g de U (total), 40×10^{-6} mg/g de Am-241 e 50×10^{-9} mg/g de Cs-137 e, também, com fibra de coco ativada, com valores de 2 mg/g de U (total), 70×10^{-6} mg/g de Am-241 e 40×10^{-9} mg/g de Cs-137. As propriedades avaliadas na determinação da qualidade do produto de imobilização foram água livre, resistência mecânica, trabalhabilidade e tempo de pega. Os melhores produtos de imobilização para estas biomassas foram obtidos com uma relação água/cimento de 0,30, contendo 5%, 10% e 15% de casca café bruto, fibra de coco ativada e casca de café ativado, respectivamente. Estes resultados sugerem que a biossorção com casca de café bruta e fibra de coco sob a forma ativada podem ser aplicadas no tratamento de rejeitos radioativos líquidos orgânicos contendo urânio, amerício-241 e cézio-137.

APPLICATION OF BIOSORBENTS IN TREATMENT OF THE RADIOACTIVE LIQUID WASTE

Rafael Vicente de Pádua Ferreira

ABSTRACT

Radioactive liquid waste containing organic compounds need special attention, because the treatment processes available are expensive and difficult to manage. The biosorption is a potential treatment technique that has been studied in simulated wastes. The biosorption term is used to describe the removal of metals, non-metals and/or radionuclides by a material from a biological source, regardless of its metabolic activity. Among the potential biomass, agricultural residues have very attractive features, as they allow for the removal of radionuclides present in the waste using a low cost biosorbent. The aim of this study was to evaluate the potential use of different biomass originating from agricultural products (coconut fiber, coffee husk and rice husk) in the treatment of real radioactive liquid organic waste. Experiments with these biomasses were made including i) Preparation, activation and characterization of biomasses; ii) Conducting biosorption assays; and iii) Evaluation of the product of immobilization of biomasses in cement. The biomasses were tested in raw and activated forms. The activation was carried out with diluted HNO_3 and NaOH solutions. Biosorption assays were performed in polyethylene bottles, in which were added 10 mL of radioactive waste or waste dilutions in deionized water with the same pH and 2% of the biomass (w/v). At the end of the experiment, the biomass was separated by filtration and the remaining concentration of radioisotopes in the filtrate was determined by ICP-OES and gamma spectrometry. The studied waste contains natural uranium, americium-241 and cesium-137. The adopted contact times were 30 min, 1, 2 and 4 hours and the concentrations tested ranged between 10% and 100%. The results were evaluated by maximum experimental sorption capacity and isotherm and kinetics ternary models. The highest sorption capacity was observed with raw coffee husk, with approximate values of 2 mg/g of U (total), 40×10^{-6} mg/g of Am-241 and 50×10^{-9} mg/g of Cs-137 and, also, with activated coconut fiber, with values of 2 mg/g of U (total), 70×10^{-6} mg/g of Am-241 and 40×10^{-9} mg/g of Cs-137. The properties evaluated to determine the quality of the immobilization product were free water, mechanical strength, workability and setting time. The best immobilization products for these biomasses were obtained with a water/cement ratio of 0.30, containing 5%, 10% and 15% of raw coffee husk, activated coconut fiber and activated raw coffee husk, respectively. These results suggest that biosorption with raw coffee husk and activated coconut fiber can be applied in the treatment of radioactive liquid organic wastes containing uranium, americium-241 and cesium-137.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS.....	4
3.2. BIOSSORÇÃO	6
3.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO	11
3.2.1.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	12
3.2.1.1.1. MODELOS DE ISOTERMAS	15
3.2.1.2. CINÉTICA DE SORÇÃO	17
3.2.1.3. CÁLCULO DOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	19
3.3. BIOSSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS UTILIZANDO RESÍDUOS AGRÍCOLAS	21
3.4. MODIFICAÇÃO QUÍMICA (ATIVAÇÃO) DAS BIOMASSAS	24
3.5. FIBRA DE COCO	25
3.6. CASCA DE ARROZ	26
3.7. CASCA DE CAFÉ	27
3.8. IMOBILIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	27
4. METODOLOGIA.....	29
4.1. PREPARAÇÃO, ATIVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS..	29
4.1.1. PREPARAÇÃO DAS BIOMASSAS	29
4.1.2. ATIVAÇÃO DA BIOMASSA.....	29
4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	30
4.1.3.1. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.....	30
4.1.3.2. DENSIDADE APARENTE	30
4.1.3.3. DENSIDADE REAL	31
4.1.3.4. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	31
4.1.3.5. ANÁLISE DOS GRUPOS FUNCIONAIS POR INFRAVERMELHO (IV)	32
4.2. REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO	32
4.2.1. DETERMINAÇÃO DE U (TOTAL) POR ICP-OES.....	34
4.2.2. DETERMINAÇÃO DE Am-241 E Cs-137 POR ESPECTROMETRIA GAMA.....	34
4.2.3. CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS	34
4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	35

4.2.4.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES	35
4.2.4.1.1. MODELO DE LANGMUIR TERNÁRIO.....	35
4.2.4.1.2. MODELO DE LANGMUIR COM DOIS SÍTIOS	38
4.2.4.1.3. MODELO DE JAIN e SNOEYINK TERNÁRIO	40
4.2.4.1.4. MODELO DE JAIN e SNOEYINK TERNÁRIO MODIFICADO	42
4.2.5. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO.....	43
4.2.6. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS	47
4.2.7. NORMALIZAÇÃO DOS DADOS	47
4.3. AVALIAÇÃO DO PRODUTO DE IMOBILIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	48
4.3.1. PREPARO DA PASTA DE CIMENTO PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS	48
4.3.2. ÁGUA LIVRE	49
4.3.3. RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	49
4.3.4. TRABALHABILIDADE	49
4.3.4.1. ÍNDICE DE FLUIDEZ (FUNIL DE MARSH).....	49
4.3.4.2. ABATIMENTO DE CONE DE KANTRO	50
4.3.5. TEMPO DE PEGA.....	51
4.3.5.1. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE INICIO DE PEGA.....	52
4.3.5.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE FIM DE PEGA	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	53
5.2. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO	58
5.2.1. TEMPO DE EQUILÍBRIO	58
5.2.2. ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	62
5.2.3. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO.....	72
5.3. AVALIAÇÃO DO PRODUTO DE IMOBILIZAÇÃO	80
6. CONCLUSÕES	85
7. REFERÊNCIAS	86

1. INTRODUÇÃO

A utilização da energia nuclear para fins pacíficos inclui a geração de eletricidade e também a produção de radioisótopos, que têm sido amplamente aplicados na área industrial, agrícola, médica e em pesquisa. A utilização da tecnologia nuclear tem inúmeros benefícios, mas, como em muitas atividades humanas, gera rejeitos que devem ser tratados adequadamente para garantir a segurança do homem e do meio ambiente.

No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear define o rejeito radioativo como: “qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radioisótopos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma CNEN-NE-6.02: “Licenciamento de Instalações Radiativas”, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista” (CNEN, 2014).

A gestão dos rejeitos radioativos envolve uma série de atividades operacionais e administrativas. Dentre as atividades operacionais, a etapa de tratamento é a que geralmente requer um grande número de ações que visam, além da redução do volume do rejeito e dos custos das etapas posteriores, o seu condicionamento físico e químico de forma a compatibilizá-lo com a matriz de imobilização e com os materiais de embalagem.

Vários tipos de rejeitos são gerados e cada um requer tratamento específico. Os rejeitos líquidos requerem necessariamente um tratamento, pois não podem ser enviados para um repositório nessa forma física. Nesse caso, o tratamento visa a remoção dos radionuclídeos do líquido ou a simples transformação de estado, por meio de processos de incorporação em um produto sólido que seja capaz de reter ou retardar a lixiviação dos radionuclídeos e que apresente boas propriedades mecânicas.

Na literatura são descritos diversos métodos de tratamento de rejeitos radioativos líquidos, como a filtração, precipitação, adsorção, troca iônica, evaporação e separação por membranas. Apesar disso, ainda não foi estabelecida uma tecnologia confiável e padronizada que possa ser considerada como uma referência universal para o tratamento dos rejeitos radioativos líquidos, principalmente quando os rejeitos apresentam radioisótopos em baixas concentrações (EROGLU *et al.*, 2009).

As técnicas mais eficientes disponíveis atualmente, como a evaporação e a incineração, apresentam custo elevado e sua utilização não é justificada quando o volume de rejeitos não é grande. Assim, pesquisas em vários países tem sido propostas na busca de soluções inovadoras que visam o emprego de materiais de baixo custo e uso sustentável, como os resíduos agrícolas. Podem ser encontrados na literatura estudos para remoção de diferentes íons metálicos de efluentes com palha do arroz ou café (BANSAL *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2008), folhas de chá (MINAMISAWA *et al.*, 2004), bagaço da cana de açúcar (GARG *et al.*, 2008; MACHADO GONÇALVES, 2008) e casca do amendoim (ZHU *et al.*, 2009).

A Gerência de Rejeitos Radioativos do IPEN - CNEN/SP recebe, trata e armazena diversos tipos de rejeitos, gerados no IPEN ou em instituições externas. No local, estão armazenados rejeitos líquidos mistos provenientes de centros de pesquisa, totalizando aproximadamente 480 litros. Embora o volume de geração anual desses rejeitos seja baixo, da ordem de $0,2 \text{ m}^3$, numa instituição como o IPEN, é necessário desenvolver métodos de tratamento que possam ser aplicados eficientemente a um baixo custo (DELLAMANO, 2009).

Na área nuclear, não há relatos de emprego desse tipo de biomassas para tratamento de rejeitos radioativos, mas foram encontrados trabalhos de bioissorção com resíduos de frutas cítricas (SALEEM & BHATTI, 2011), folhas de chá (DING *et al.*, 2012), serragem de pinho (ZOU & ZHAO 2012), casca de arroz (YUAN & FACHENG, 2011) e casca de coco (PARAB *et al.*, 2005) para remoção de urânio de soluções aquosas, cujos resultados indicaram potencial aplicação no tratamento de efluentes. Desta forma, este trabalho avaliou o emprego de algumas biomassas de resíduos da indústria agrícola no tratamento de rejeitos radioativos líquidos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de bio sorção em rejeitos radioativos líquidos utilizando diferentes biomassas residuais da indústria agrícola.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade de remoção de radioisótopos em rejeito radioativo por fibra de coco, casca de arroz e casca de café;
- Avaliar as alterações provocadas na biomassa pelo processo de ativação;
- Avaliar o efeito de pretratamento na capacidade de remoção dos metais;
- Obter dados experimentais da cinética de bio sorção;
- Obter dados experimentais de equilíbrio da bio sorção dos radionuclídeos;
- Modelar os dados de equilíbrio empregando isoterma de sorção;
- Modelar os dados cinéticos;
- Avaliar o produto de imobilização, em cimento, das biomassas testadas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS

Os rejeitos radioativos podem ser classificados por diversos critérios: de acordo com a origem, o estado físico, os níveis de radioatividade, as quantidades de radionuclídeos de meia-vida longa e curta, a intensidade da radiação, os requisitos de deposição final ou com a toxicidade. Frequentemente, adota-se uma combinação de critérios, dependendo das etapas da gerência dos rejeitos que necessitam ser implementadas.

O conjunto das atividades relativas ao rejeito, sejam administrativas ou operacionais, desde sua geração até a deposição final é denominado gerência dos rejeitos radioativos. Cabe à gerência zelar por esses rejeitos enquanto constituírem fonte potencial de perigo. Não existe um modelo padrão de gerência, pois depende de fatores sociais, políticos, tecnológicos, e, também, da diversidade e da quantidade gerada. Um esquema genérico de gerência de rejeitos é apresentado na FIG. 1 (HIROMOTO, 1999).

FIG 1. Fluxograma da gerência de rejeitos radioativos

De todas as etapas da gerência, as que estão intimamente relacionadas com este trabalho são a caracterização primária e o tratamento. A caracterização

primária dos rejeitos é a etapa na qual são realizados ensaios para determinação das propriedades físicas, químicas e radiológicas do rejeito. A caracterização visa assegurar o manuseio seguro do rejeito, a proteção do meio ambiente, a escolha adequada de processos e métodos para o tratamento e a imobilização. O tratamento, por sua vez, consiste em um conjunto de ações que visam à redução de volume e o condicionamento físico e químico do rejeito, de forma a compatibilizá-lo com a matriz de imobilização e com os materiais de embalagem, e reduzir os custos das etapas posteriores da gerência de rejeitos radioativos.

A imobilização é a etapa posterior ao tratamento aplicada aos rejeitos radioativos que ainda não atendem os requisitos necessários para o armazenamento, transporte e deposição final. O objetivo da imobilização é converter o rejeito em uma forma sólida monolítica a fim de se criar uma barreira que retarde a liberação dos radionuclídeos presentes para o meio ambiente. As matrizes de imobilização mais empregadas são o cimento, o betume e os polímeros. A escolha da matriz mais adequada depende de diversos fatores como a compatibilidade química com o rejeito, a disponibilidade comercial, o custo, a tecnologia relacionada e a qualidade do produto final.

No Brasil, a norma CNEN-NN-6.09 “Critérios de aceitação para deposição de rejeitos radiativos de baixo e médio níveis de radiação” (CNEN, 2002) estabelece que os rejeitos radioativos líquidos deverão ser incorporados em uma matriz, homogeneamente distribuídos e com um mínimo de material segregado, formando um produto monolítico. O atendimento a este item da norma para os rejeitos líquidos orgânicos representa um problema, uma vez que são incompatíveis com o cimento que é uma das principais matrizes de imobilização adotada no país. Antes disso, durante o armazenamento, os rejeitos radioativos líquidos também representam um problema, pois muitos compostos orgânicos presentes nos rejeitos radioativos líquidos são inflamáveis, alguns com pontos de fulgor baixos. A degradação durante o armazenamento, por exemplo, pela radiólise, pode produzir gases e conduzi-los a frações com menores pontos de fulgor e hidrogênio podendo assim gerar incêndios (IAEA, 2003).

São descritos na literatura diversos métodos de tratamento para rejeitos radioativos líquidos, podendo-se citar: filtração, precipitação, adsorção, troca iônica, evaporação e separação por membranas. Estes métodos visam atender os

requisitos de liberação de efluentes para o ambiente, diminuição do volume de rejeitos a serem armazenados ou adequação do rejeito a matriz de imobilização (IAEA, 2003). Apesar disso, ainda não foi estabelecida uma tecnologia confiável e padronizada que possa ser considerada como uma referência universal para o tratamento dos rejeitos radioativos líquidos, principalmente quando os rejeitos apresentam radioisótopos em baixas concentrações (EROGLU *et al.*, 2009). A bioissorção pode ser um método alternativo para o tratamento de rejeitos radioativos líquidos que associa simplicidade, baixo custo, rapidez, alta seletividade de sorção e dessorção e considerável eficiência, podendo ser utilizada no caso de tratamento de resíduos a baixas concentrações (KHAN *et al.*, 2008). Esta técnica baseia-se na captação de espécies metálicas em solução por substâncias específicas por meio de diversos mecanismos que ocorrem separadamente ou em combinação (VOLESKY, 2003).

3.2. BIOSSORÇÃO

Sorção é um termo usado para descrever a ocorrência simultânea de absorção e adsorção, termos frequentemente confundidos. Segundo Gadd (2009), a absorção é um processo de incorporação que ocorre entre duas substâncias de estados físicos diferentes, por exemplo, líquidos absorvidos por um sólido, gases por líquidos ou gases por sólido. Ainda de acordo com o autor, a adsorção é a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de um sólido. Já a bioissorção, é uma subcategoria de adsorção, em que o adsorvente é uma matriz biológica (MICHALAK *et al.*, 2013).

O termo bioissorção é utilizado para descrever a remoção de metais, metalóides e/ou radionuclídeos por um material de origem biológica na ausência de atividade metabólica celular (GADD, 1993; CHONG & VOLESKY, 1995; VOLESKY, 2004).

O primeiro estudo sobre bioissorção foi realizado por Ruchhoft, em 1949, que removeu Pu-239 de água com lodo ativado, mas foi somente em 1986 que esta técnica foi reconhecida como uma tecnologia emergente, pela Solvent Engineering Extration and Ion Exchange Group of the Society of Chemical Industry no Reino Unido (VOLESKY, 1990).

As características mais atraentes do processo de bioissorção em relação aos métodos convencionais de tratamento incluem baixo custo, alta eficiência, minimização da utilização de produtos químicos, nenhuma exigência adicional de nutrientes, capacidade de regeneração do bioissorvente e possibilidade de recuperação de metais (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998; FOMINA & GADD, 2014).

Este processo não requer um grande investimento de capital. Além disso, os materiais biológicos utilizados podem ser obtidos a partir de resíduos agrícolas ou industriais. A bioissorção é apresentada na literatura como um processo eficiente e seletivo que pode ser realizado numa ampla faixa de pH (valores de 3-9) e temperatura (valores 4-90 °C), cujo equilíbrio, tanto para adsorção e dessorção é atingido muito rapidamente (MICHALAK *et al.*, 2013).

O processo de bioissorção envolve uma fase sólida (biomassa/absorvente/bioissorvente/material biológico) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão sorvidas (sorvato/íon metálico) pelo bioissorvente. O sorvato é atraído e capturado pelo sólido por diferentes mecanismos e o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos (VOLESKY, 2003). A Figura 2 apresenta um diagrama do processo de bioissorção.

FIG 2. Diagrama de um processo de biossorção segundo BENVINDO DA LUZ (2002).

Uma série de mecanismos físico-químicos podem ocorrer num processo de biossorção de íons metálicos (SUD *et al.*, 2008) e que estão esquematizadas na Fig. 3. Esses mecanismos podem ocorrer isoladamente ou combinados, imobilizando uma ou várias espécies metálicas na biomassa. Os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da biomassa, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela união destes e a superfície da partícula, como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e amina (VOLESKY & HOLAN, 1995, VOLESKY, 2004).

FIG 3. Modelo dos mecanismos de bioadsorção proposto por SUD *et al.* (2008).

- **Adsorção:** é a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de um sólido. A ocorrência da adsorção pressupõe a existência de sítios ativos livres onde ocorre a ligação dos íons metálicos. Basicamente, as interações entre o bioadsorvente e os íons metálicos são do tipo covalente e do tipo iônico (TOBIN *et al.*, 1994)
- **Troca iônica:** é um processo no qual ocorre a troca de íons entre dois eletrólitos ou entre um eletrólito na forma de solução e um complexo. Este mecanismo é baseado na troca de íons com diferentes afinidades, dependendo das condições do meio, um íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com íons presentes em sítios ativos do bioadsorvente (VOLESKY, 1990).
- **Quelação:** pode ser definida como um processo de formação de um complexo entre um ligante e um íon metálico, no qual o ligante ou agente

quelante deve conter, no mínimo, dois grupos funcionais capazes de doar um par de elétrons, combinando-se por meio de ligação covalente de coordenação com um metal. Além disso, o ligante deve formar uma estrutura de anel heterocíclico com o metal (TSEZOS, 2011).

- **Complexação:** Na complexação, ocorre a ligação de moléculas orgânicas (ligantes) com íons metálicos por meio de sítios de ligação doadores de elétrons. A complexação pode ser eletrostática ou covalente e o caso mais simples é a complexação por um ligante monodentado como o RNH_2 .
- **Coordenação:** Coordenação refere-se a formação de um complexo como produto da reação entre um ácido/base de Lewis com moléculas neutras ou ânions.
- **Precipitação:** O termo precipitação, na maioria dos casos, refere-se à formação de precipitados insolúveis tipicamente cristalinos, por meio da perda da solubilidade do metal no interior ou exterior do bioissorvente (VOLESKY, 1990).

Segundo VOLESKY (1987), para que uma biomassa seja considerada um bom bioissorvente é necessário que ela satisfaça os seguintes requisitos:

- Sorção eficiente e rápida liberação do material adsorvido;
- Baixo custo de produção do material bioissorvente e possibilidade de reutilização;
- Separação eficiente, rápida e barata do bioissorvente da solução;
- Elevada seletividade de adsorção e dessorção de metal.

Além dos requisitos citados, a aplicação de materiais bioissorventes em processos de bioissorção em grande escala requer uma avaliação quanto à capacidade máxima de sorção, cinéticas de sorção, recuperação do metal, regeneração e reutilização do bioissorvente, estado físico do bioissorvente (dureza, porosidade, tamanho de partícula) e resistência a um amplo espectro de parâmetros variáveis como temperatura, pH, quantidade de solvente, etc (VOLESKY, 1990).

3.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO

A modelagem matemática de processos de separação por adsorção/biossorção é uma ferramenta extremamente poderosa, pois pode ser empregada no projeto e otimização de processos em escala industrial (VOLESKY & SCHIEWER, 1999; YANG & VOLESKY, 2000; SCHIEWER & VOLESKY, 1996).

Modelagem de processos de biossorção é particularmente útil para predizer o desempenho do processo em diferentes condições podendo então:

- Orientar a pesquisa experimental;
- Otimizar um determinado processo;
- Fornecer base para estratégias de controle de processos;
- Proporcionar ferramentas de diagnóstico de processo.

A avaliação da capacidade de remoção de um composto pelo adsorvente é feita por meio das isotermas de adsorção que tipicamente expressam a relação entre a quantidade adsorvida e a quantidade remanescente na solução a uma temperatura constante, obtidas experimentalmente em sistema de batelada ou em coluna de leito fixo, sob condições controladas de temperatura e pH (VALLS & DE LORENZO, 2002). Isso é importante, pois uma comparação quantitativa entre dois sistemas diferentes de sorção só pode ser feita nas mesmas concentrações de equilíbrio (final, residual), temperatura e pH. Caso contrário, podem ser úteis apenas para comparação qualitativa (muitas vezes utilizada para fins de triagem). Por exemplo, um critério muito usado em estudos de adsorção, é o de percentagem de metal removido na solução que, por não indicar a concentração do composto removido pelo adsorvente, pode ser utilizado apenas em uma comparação qualitativa e relativa (melhor ou pior rendimento), sendo limitada para propósitos de triagem de material. Para fins de comparação entre o desempenho de biossorventes, bem como para o projeto de sistemas de biossorção é importante saber a quantidade removida pelo biossorvente, pois desta forma, é possível determinar a massa de adsorvente necessária para tratar um determinado volume de efluente (VOLESKY & HOLAN, 1995).

Além das isotermas, é necessário realizar estudos da cinética (LEVENSPIEL, 1972), possibilitando a obtenção dos valores para diferentes

parâmetros de transferência de massa e das taxas de adsorção utilizados no projeto e *scale-up* (VOLESK, 2003).

3.2.1.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas expressam a relação entre as concentrações do adsorvato na fase fluida e no adsorvente em valores fixos de temperatura e pH quando o sistema está em equilíbrio. A quantidade experimental de adsorvato removida é calculada a partir do balanço de massa, empregando-se modelos matemáticos de isotermas para representar o comportamento do sistema investigado. Os parâmetros desses modelos são estimados a partir dos dados experimentais. Os valores destes parâmetros podem ser utilizados para estimar a quantidade máxima de soluto que o adsorvente pode adsorver e para obter informações sobre a energia de sorção (VOLESK, 2003).

Apesar da troca iônica ser identificada como sendo o principal mecanismo de remoção de íons pelos biossorventes, a abordagem geralmente utilizada para representar os dados de equilíbrio é o uso de isotermas de adsorção que, são capazes de descrever apropriadamente o equilíbrio na maioria dos sistemas. Nas isotermas de adsorção, a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas originalmente presentes na fase fluida, portanto, considera-se que as espécies químicas liberadas pelo biossorvente não influenciam na adsorção das outras espécies. Portanto, a construção do modelo matemático é simplificada, pois não é necessário conhecer a concentração do íon liberado pelo trocador (SILVA, 2001). Essa abordagem de estudo é muito comum, podendo-se citar, como exemplo, os trabalhos realizados por SAG (SAG & KUTSAL, 1996); CHONG (CHONG & VOLESKY, 1995), SÁNCHEZ (SÁNCHEZ *et al.*, 1999), FIGUEIRA (FIGUEIRA *et al.*, 1997), SCHNEIDER (SCHNEIDER & RUBIO, 1999), MATHEICKAL (MATHEICKAL & YU, 1999), YU (YU *et al.*, 1999) e SOLISIO (SOLISIO *et al.*, 2000).

Na estimativa dos parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas são empregados métodos numéricos de otimização, sendo fundamental que se disponha de dados experimentais de adsorção apropriados, isto é, dados de equilíbrio obtidos em experimentos realizados com baixas concentração do

adsorbato e, também, dados em altas concentrações quando o adsorvente estiver próximo a sua saturação. Uma descrição adequada dos dados de equilíbrio de adsorção envolve duas etapas. Na primeira, escolhe-se uma equação que tente descrever o sistema investigado. Na segunda, aplica-se métodos de otimização para estimativa dos parâmetros. Estas duas etapas não são completamente independentes, porque a qualidade dos critérios de ajuste obtidos, a partir dos parâmetros estimados, pode sugerir a adequação ou não de uma equação. Até o momento, não existe nenhuma análise de inspeção que permita aos pesquisadores determinar facilmente o tipo de equação de isoterma que melhor se adapta a um conjunto de dados específicos (HINZ, 2001).

Existem diversos tipos de modelos de isotermas que, de um ponto de vista matemático, podem ser agrupados em funções racionais, funções potência e funções transcendentais. GILES e colaboradores (1974) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes de acordo com a inclinação inicial da curva e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados no formato da região superior da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("spherical"), L ("Langmuir"), H ("high affinity") e C ("constant partition"), estão representadas na FIG 4. Esta classificação fenomenológica é baseada na observação pura e não revela os processos que levam a diferentes formas de isotermas.

FIG 4. Classificação de isotermas de acordo GILES *et al.* (1974) mostrada com as coordenadas transformadas de diferentes formas.

A isoterma S (spherical), é caracterizada por uma inclinação inicial que aumenta com a concentração do sorvato no meio, o que sugere que a afinidade entre o adsorvente e o sorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente.

A tipo L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do sorvato em solução, o que indica a alta afinidade relativa do adsorvente pelo sorvato a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente.

A tipo H (high affinity) apresenta uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do sorvente pelo sorvato e a isoterma tipo C (constant partition) apresenta inclinação inicial que permanece independente da concentração do sorvato na solução. (GILES et al, 1960, YARON, 1996).

Os subgrupos são definidos por seu comportamento de sorção, em altas concentrações. O Subgrupo 1 não apresenta platô, enquanto que o subgrupo 2 é caracterizado por um platô, o subgrupo 3 possui um ponto de inflexão, causado por uma mudança de um platô para uma forma côncava e o subgrupo 4 é caracterizado pela presença de dois platôs (HINZ, 2001).

3.2.1.1.1. MODELOS DE ISOTERMAS

Existem diferentes modelos de isotermas de adsorção, sendo os mais empregados os de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (FREUNDLICH, 1907), por serem os mais simples e possuírem apenas dois parâmetros ajustáveis, de fácil interpretação (MONTANHER *et al.*, 2007; GADD, 2009). Há outros modelos, como os de Radke e Prausnitz, Reddlich Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich, que possuem três parâmetros ajustáveis (VOLESKY, 2003; GADD, 2009), os que os tornam difíceis de serem calculados e interpretados.

Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1907) é um modelo empírico e supõe que a sorção seja um processo ilimitado, isto é, não prevê a saturação do sorvente. Portanto, embora seja bastante útil para auxiliar na compreensão do processo de sorção, a isoterma de Freundlich tem sido criticada por sua limitação de não ter uma base fundamental termodinâmica e não se aproximar da lei de Henry em concentrações extremamente baixas (HO *et al.*, 2002)

O modelo de Freundlich é representado pela Eq. 1.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g ou mmol/g), C_e é a concentração do sorvato na solução quando está em equilíbrio (mg/L ou mmol/g), K_f e n são constantes e estão relacionadas com a capacidade e a intensidade da sorção, respectivamente

Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi proposta originalmente de estudos sobre adsorção de gás em carvão ativado. Este modelo compreende um número de suposições que incluem:

- a. Todos os sítios de ligação possuem uma afinidade igual para o sorvato;
- b. A adsorção limita-se à formação de uma monocamada;
- c. O número de espécies adsorvidas não excede o número total de sítios de superfície, isto é, existe uma estequiometria na razão 1: 1 entre os sítios de adsorção na superfície e o sorvato.

Estas hipóteses usualmente não são válidas para biosorventes, Em muitos casos, a isoterma de Langmuir só é capaz de descrever a adsorção em concentrações baixas de sorvato (GADD, 2009).

O modelo de Langmuir é representado pela equação 2.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mmol/g)
 $q_{\max}$ é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade máxima de adsorção (mmol/g), K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mmol),
 C_e é a concentração do sorvato na solução quando o sistema está em equilíbrio (mmol/L).

3.2.1.2. CINÉTICA DE SORÇÃO

A determinação da cinética de sorção é muito importante, pois fornece informações sobre os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de bioadsorção. Além disso, a cinética descreve a taxa de sorção do soluto que é determinante para o controle do tempo de residência do sorbato na interface da solução/adsorvente permitindo assim, a criação de sistemas de sorção adequados (HO & MCKAY, 1999).

Nas últimas décadas, mais de 25 modelos foram descritos na literatura, para tentar descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção e que podem ser classificados como modelos de adsorção por difusão e modelos de adsorção por reação. Ambos os modelos são muito diferentes na sua natureza e são aplicados para descrever a cinética do processo de adsorção (KHRAISHEH *et al.*, 2002; HO, 2006; QIU *et al.*, 2009).

Os modelos de adsorção por difusão são construídos com base em três etapas consecutivas: (1) difusão através da película líquida em torno das partículas de adsorvente, isto é, difusão externa ou difusão no filme, (2) difusão no líquido contido nos poros e / ou ao longo das paredes dos poros, o que é chamado de difusão interna ou difusão intra-partícula, e (3) adsorção e dessorção entre adsorvato e sítios ativos, usualmente representada por modelos cinéticos. Já os modelos de reação, são originários da cinética de adsorção de reações

químicas e são baseados em todo o processo de adsorção sem considerar os passos mencionados anteriormente. (LAZARIDIS & ASOUHIDOU, 2003; QIU *et al.*, 2009).

Cada modelo de cinética de adsorção tem suas próprias limitações, que são derivadas de sua especificidade experimental e/ou suposições teóricas. Apesar da bioadsorção envolver vários mecanismos de transferência de massa, muitos modelos simplificados consideram a existência de apenas um mecanismo de adsorção, facilitando a resolução das equações do modelo. Estes, na maioria das vezes, têm conseguido com sucesso representar o comportamento dos dados cinéticos de bioadsorção. Dos diversos tipos de modelos, os mais utilizados são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008)

Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Lagergren)

A equação de pseudo-primeira ordem proposta por Lagergren (1898) foi obtida assumindo que a bioadsorção de uma espécie metálica ocorre num único centro ativo da superfície do bioadsorvente e que todos os sítios ativos têm igual afinidade para o íon metálico.

O modelo de cinética de pseudo-primeira-ordem é calculado com base na equação 3:

$$q(t)=q_{eq}(1-e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, **q** representa a quantidade de íons metálicos por unidade de massa de bioadsorvente no instante **t** (mmol/g), **q_{eq}** é a quantidade de íons metálicos por unidade de massa de bioadsorvente no equilíbrio (mmol/g), e **k₁** a constante de bioadsorção de pseudo-primeira-ordem de Lagergren (min⁻¹).

Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

No modelo de pseudo-segunda ordem assume-se que a taxa de bioadsorção de uma espécie metálica varia proporcionalmente com o quadrado da concentração do íon no adsorvente. O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Eq. 4:

$$q(t) = q_{eq} \frac{q_{eq} k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad \text{Eq. 4}$$

Em que: q representa a quantidade de íons metálicos por unidade de massa de bioadsorvente no instante t (mmol/g), q_{eq} é a quantidade de íons metálicos por unidade de massa de bioadsorvente no equilíbrio (mmol/g), k_2 representa a constante de bioadsorção de pseudo-segunda-ordem (g.mmol⁻¹.min⁻¹).

3.2.1.3. CÁLCULO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

O processo de estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos e das isotermas, bem como da análise estatística dos dados experimentais, deve ser escolhido de forma criteriosa, pois é uma fonte de erro. Há na literatura diversos trabalhos cujos resultados são duvidosos já que empregaram modelos teóricos e análises estatísticas inadequados. O erro mais comum é a linearização dos modelos e que segundo EL-KHAIARY & MALASH (2011) o mau uso da linearização originou-se há muitas décadas atrás, quando os computadores ainda não estavam disponíveis e não perdeu a sua popularidade hoje.

A linearização de uma equação não linear por meio de transformações possui problemas inerentes associados, ou seja, as equações linearizadas possuem erros decorrentes da complexidade e dificuldade da transformação simultânea de dados, levando à violação das teorias que embasam os modelos (FOO & HAMEED, 2010).

O principal problema ao se empregar transformações para obter uma equação linear, está relacionado com a falta de conhecimento da estrutura de erro dos dados e como essa estrutura é afetada pela transformação. A análise por

equações lineares assume que os dados possuem uma dispersão vertical ao redor da linha, que estes seguem uma distribuição de Gauss, e que a distribuição de erro é uniforme em cada valor de concentração residual na fase líquida (KUMAR & SIVANESAN, 2006). No entanto, tal comportamento é praticamente impossível no estado de equilíbrio, uma vez que os modelos possuem estrutura não-linear, fazendo com que a distribuição de erro fique alterada depois da linearização (HAN, 2007). Assim, na ausência de dados sobre a estrutura de erros, que é o caso da maioria dos estudos de adsorção, a linearização não deve ser usada.

Muitas vezes, a linearização é utilizada para se calcular as características de adsorção de certos sistemas, devido à simplicidade de estimação. Entretanto, a linearização dos modelos adicionam distorções nos valores estimados para os parâmetros dos modelos, (SUBRAMANYAM & DAS, 2009; MYERS, 1990; RATKOWSKI, 1990). Assim, recomenda-se que os parâmetros das isotermas sejam estimados por métodos não lineares (SEIDEL & GELBIN, 1988; SEIDEL-MORGENSTERN & GUIOCHON, 1993; MALEK & FAROOQ, 1996; KHAN *et al.*, 1998) e, no caso da utilização de modelos linearizados, os resultados devem ser descritos como aproximados e não exatos (SUBRAMANYAM & DAS, 2009).

Os modelos não linearizados devem ser calculados por métodos de otimização ou programação matemática. Esses métodos procuram mínimos ou máximos, de uma certa função em um certo conjunto, geralmente definido por equações e inequações algébricas.

A otimização é realizada por meio de algoritmos sendo, os mais comumente utilizados, baseados nos métodos de Levenberg-Marquardt, Gauss-Newton e Simplex downhill (EDGAR & HIMMELBLAU, 1989; HANNA & SANDALL, 1995, NELDER & MEAD, 1965). Estes algoritmos utilizam uma função objetivo pré-selecionada para avaliar a adequação dos modelos aos dados experimentais.

A função objetivo é uma relação matemática que indica a resposta ideal a ser obtida na otimização. Entretanto, a escolha de uma função objetivo deve ser feita de forma criteriosa, pois pode afetar os parâmetros calculados. Existem diversas funções objetivos descritas na literatura, sendo as mais utilizadas demonstradas a seguir:

Soma dos quadrados dos Erros (ERRSQ):

$$F = \sum_{j=1}^n \left(q_{1_j}^{EXP} - q_{1_j}^{MOD} \right)^2$$

Eq. 5

Função de erro fracional composto (HYBRD):

$$F = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\left(q_{1_j}^{EXP} - q_{1_j}^{MOD} \right)^2}{q_{1_j}^{EXP}} \right]$$

Eq. 6

Derivada de Marquardt's - Desvio Padrão Percentual (MPSD)
(MARQUARDT, 1963):

$$F = \sum_{j=1}^n \left(\frac{q_{1_j}^{EXP} - q_{1_j}^{MOD}}{q_{1_j}^{EXP}} \right)^2$$

Eq. 7

Erro Relativo Médio (ARE) (KAPOOR AND YANG, 1989):

$$F = \sum_{j=1}^n \left| \frac{q_{1_j}^{EXP} - q_{1_j}^{MOD}}{q_{1_j}^{EXP}} \right|$$

Eq. 8

3.3. BIOSSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS UTILIZANDO RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Materiais adsorventes derivados de resíduos agrícolas podem ser utilizados para remoção de metais tóxicos em efluentes. As principais vantagens da aplicação desses materiais são a sua eficácia na redução da concentração de íons de metais tóxicos em concentrações muito baixas, baixo custo, redução na utilização de produtos químicos e/ou formação de lodo biológico, regeneração do bioissorvente e possibilidade de recuperação do metal (AHALYA *et al.*, 2003).

Resíduos agrícolas são geralmente compostos por celulose, hemicelulose e lignina e componentes extrativos (que incluem uma grande gama de compostos orgânicos, sendo os principais: o terpeno, os ácidos graxos, os compostos aromáticos e os óleos vegetais), proteínas, lipídeos, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos que contêm uma grande variedade de grupos funcionais presentes no processo de ligação (DEMIRBAS, 2000a; DEMIRBAS, 2000b; DEMIRBAS, 2000c).

A celulose é um polímero orgânico, constituído apenas de unidades de anidroglicose reunidas em uma molécula formada por cadeias lineares. Essas cadeias são unidas por ligações glicosídicas do tipo (1,4) formando a celobiose. A celobiose é a unidade básica de repetição da celulose e está localizada predominantemente na parede celular (DEMIRBAS, 2000a). (FIGURA 5)

FIG 5. Molécula de celobiose (DEMIRBAS, 2008).

As hemiceluloses são classificadas de acordo com o açúcar presente em sua molécula, sendo a xilana a principal hemicelulose da madeira. A xilana consiste em uma cadeia linear polimérica formada por xiloses unidas entre si por ligações glicosídicas do tipo (b-1-4). Esta cadeia pode estar associada com outros açúcares formando glucuronoxilanas, arabinoglucuronoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas, e galactoglucomananas. A xilana age como um cimento agregando as moléculas de glicose (FIG 6) (DEMIRBAS, 2008).

FIG 6. Estrutura molecular da galactoglucomanana (a) e da xilana (b) (DEMIRBAS, 2008).

A lignina é formada por ligações covalente de xilanas (em folhas) e galactoglucomananas (em madeiras macias). Não é solúvel em água, apresenta forte resistência à reações químicas e possui uma elevada área de superfície ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) e peso molecular que varia de 2000 a 15.000 g/mol. Estruturalmente, as ligninas são formadas por unidades de fenilpropanos (guaiacil, siringil e p-hidroxifenol), o que as tornam uma matriz muito complexa. (FIG. 7) (SJÖTRÖM, 1981, GARG *et al.*, 2008).

FIG 7. Estrutura molecular das unidades de ligação da lignina (DEMIRBAS. 2008)

A lignina possui capacidade conhecida de adsorver diversos íons metálicos o que pode ser explicado pela grande diversidade e quantidade de grupos funcionais na sua estrutura, como álcoois, aldeídos, cetonas, carboxílicos, fenólicos, éter e hidroxila. Estes grupos têm a capacidade de se ligarem a íons metálicos e por doação de um par de elétrons e formarem complexos com outros íons metálicos em solução (PAGNANELLI *et al.*, 2003).

3.4. MODIFICAÇÃO QUÍMICA (ATIVAÇÃO) DAS BIOMASSAS

A modificação química (ativação) das biomassas tem sido utilizada por muitos pesquisadores com o objetivo de remover compostos orgânicos solúveis, eliminar a coloração de soluções aquosas e aumentar a capacidade de adsorção pelas biomassas. São descritos na literatura métodos de pré-tratamento com diferentes tipos de agentes modificadores, como soluções alcalinas (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio), soluções minerais e orgânicas (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido tioglicólico), compostos orgânicos (etilenodiamina, formaldeído, epicloridrina, metanol), agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio), corantes (Reativo Laranja 13), dentre outros (HANAFIAH *et al.*, 2006; NAMASIVAYAM & KADIRVELU, 1997; ŠĆIBAN *et al.*, 2006; MIN *et al.*, 2004; KUMAR & BANDYOPADHYAY, 2006, BARAL *et al.*, 2006, ACAR & EREN, 2006, REHMAN *et al.*, 2006, ABIA *et al.*, 2006, SHUKLA & PAI, 2005, LOW *et al.*, 1995 e WANKASI *et al.*, 2006).

As modificações químicas nas biomassas incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxila e fosfato, metilação de grupos amino, e hidrólise de grupos carboxilato (ÖZER, 2006).

Os produtos químicos mais comuns utilizados para a ativação das biomassas residuais agrícolas são ácidos e bases. Em geral, a modificação química melhora a capacidade de adsorção dos bioissorventes, pois aumenta o número de sítios ativos de ligação, melhora as propriedades de troca iônica e forma novos grupos funcionais, que favorecem a adsorção de metais (DEMIRBAS 2008; NGAH & HANAFIAH, 2008).

A ativação pode modificar a superfície do adsorvente e alterar suas propriedades de adsorção, sendo recomendado, portanto, que qualquer trabalho

de bioissorção utilizando biomassas vegetais modificadas quimicamente, contenha uma etapa de caracterização da superfície do bioissorvente (NGAH & HANAFIAH; 2008).

3.5. FIBRA DE COCO

O Coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é um membro da família Arecaceae (Família das palmeiras). O coqueiro é cultivado em países tropicais, sustentando a subsistência de milhões de pessoas em regiões costeiras. Dele é extraída grande quantidade de óleo presente na polpa de seus frutos, as nozes. O óleo é utilizado no preparo de alimentos, na indústria de cosméticos e biocombustíveis. De 1980 a 2010, a produtividade mundial total do coco aumentou significativamente chegando a 35-50 milhões de toneladas por ano (BHATNAGAR *et al.*, 2010).

A produção de copra (polpa seca do coco) dá origem à fibra de coco como subproduto, que é considerada resíduo (BHATNAGAR *et al.*, 2010). Um grande volume dessa fibra (casca do coco) é gerado na produção da copra, pois representa 80% a 85% do peso bruto do coco verde.

Atualmente, a fibra do coco tem sido aproveitada para confecção de vasos, móveis, tapetes, etc., porém, essa utilização, não supre a demanda de geração do resíduo, que acaba por impactar o meio ambiente. Esse problema se agrava, principalmente, nos grandes centros urbanos, onde esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários.

A utilização da fibra do coco como material sorvente de compostos tóxicos vem sendo estudada por diversos autores, tendo sido demonstrado um grande potencial dessa biomassa em adsorver metais (HASANY & AHMAD; 2006), corantes (NAMASIVAYAM & SURESHKUMAR; 2006, compostos orgânicos (NAMASIVAYAM & KAVITHA, 2003) e radionuclídeos (PARAB *et al.*, 2005, PARAB & SUDERSANAN 2010) .

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas dentre outros (KÄMPF & FERMINO, 2000).

A fibra do coco apresenta grande potencial de bioadsorção devido ao seu elevado teor de matéria orgânica consistindo de 35,0% de celulose, 25,2% de lignina, 7,5% de hemiceluloses, 1,8% de gorduras e resinas, 8,7% de teor de cinzas, 11,9% de umidade e 10,6% outras substâncias. A fibra de coco apresenta como seu constituinte majoritário a lignina, que faz com que a fibra seja muito resistente e mais dura quando comparada com outras fibras naturais. A quantidade de lignina também influencia a estrutura, propriedades e flexibilidade da fibra (ROSA *et al.*, 2001; WAIFIELATE & ABIOLA, 2008).

Os principais grupos funcionais presentes na fibra de coco são: -OH, -NH, -COO-, -C=O, -COO-C, -C-O, -C-N, -P=O, P-OH e P-O-C. Esses grupos funcionais são de extrema importância para bioadsorção, visto que a adsorção de metais está diretamente ligada a diversidade e quantidade de grupos funcionais (PARAB & SUDERSANAN, 2010).

3.6. CASCA DE ARROZ

A produção brasileira de arroz no primeiro semestre de 2009 foi estimada em cerca de 12,6 milhões de toneladas, sendo a Região Sul responsável por mais de 60% desta produção (IBGE, 2009). A casca de arroz é um subproduto da produção de arroz e representa cerca de 23% do peso bruto deste cereal (DAFFALLA *et al.*, 2010).

Devido ao grande volume de casca gerado esta representa um significativo problema para eliminação. Tradicionalmente, as cascas de arroz têm sido utilizadas na composição de camas aviárias, na produção de blocos, empregados na construção civil como painéis, ou utilizados pela indústria do arroz como uma fonte de energia para caldeiras (TARLEY & ARRUDA, 2004, AKHTAR *et al.*, 2010).

A casca de arroz é composta de 32,24% de celulose, 21,34% de hemicelulose, 21,44% de lignina e 15,05% de cinza mineral, bem como alto percentual de sílica em sua cinza mineral, aproximadamente 96,34% (RAHMAN & ISMAIL, 1993; RAHMAN *et al.*, 1997).

A casca de arroz é insolúvel em água, tem boa estabilidade química, alta resistência mecânica e possui uma estrutura granular, apresentam os seguintes grupos funcionais -OH, Si-OH, C-H, C=O, C=C, CH₂, CH₃, CO, Si-O-Si, C-C, Si-

H, $-O-CH_3$, tornando-o um bom material adsorvente para o tratamento de metais pesados em efluentes (AKHTAR, *et al.*, 2010, DAFFALLA *et al.*, 2010).

3.7. CASCA DE CAFÉ

O processamento de café gera quantidades significativas de resíduos agrícolas. A Casca de café (pele externa seca) é um material lignocelulósico produzido em grande quantidade no Brasil sendo, em 2009, produzido mais de 2270 toneladas de café tratado e gerando cerca de 900 toneladas de casca de café (SAENGER *et al.*, 2001; FERRAZ & SILVA, 2009).

Até o momento, não existem aplicações economicamente viáveis para a casca do café e sua disposição final constitui um grande problema. Embora a queima de resíduos agrícolas, normalmente seja considerada como uma fonte alternativa de energia, a queima da casca de café gera diversos problemas como a aglomeração, incrustações e excesso de emissões de poluentes (SAENGER *et al.*, 2001).

A casca de café é composta de 23,08% de celulose (20,76% de glicose e 1,83% de celobiose); 23,85% de hemicelulose (13,56% de xilose, 5,23% de arabinose, 2,56% de ácido acético, 1,95% de ácido glucurônico); 28,28% de lignina total e 0,79% de cinzas, possuindo grupos funcionais $-OH$, $-COOH$, $C=O$ em sua superfície. Estas características sugerem que a casca de café seja um bom bioissorvente natural para a remoção de metais tóxicos em efluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2008; FERRAZ & SILVA, 2009).

3.8. IMOBILIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A imobilização continua ganhando destaque como uma tecnologia fundamental para o tratamento de resíduos perigosos. A técnica consiste em imobilizar os resíduos em uma matriz sólida de grande integridade estrutural com o objetivo de se minimizar o risco de liberação do resíduo por lixiviação. Diversos resíduos industriais têm sido solidificados, podendo-se destacar resíduos químicos, metais, resíduos do processamento de madeira e do refino de petróleo. Os resíduos que devem ser imobilizados possuem diferentes características podendo ser líquidos, lamas, pastas, sólidos e sedimentos contaminados (PLECAS & DIMOVIC, 2004; DESSOUKY, 2012).

As técnicas de imobilização são geralmente classificadas pelo tipo de agentes de solidificação utilizado, sendo os mais utilizados o cimento, vidro e cerâmica. A Imobilização de resíduos tóxicos e perigosos usando cimento tem sido praticada já há muitos anos, sendo o cimento portland o agente de solidificação mais utilizado para resíduos inorgânicos. O pH elevado do cimento tende a manter os metais nas suas formas mais insolúveis (por exemplo, como hidróxidos e carbonatos), minimizando assim uma subsequente lixiviação. A imobilização de produtos orgânicos com cimento portland apresenta algumas dificuldades, uma vez que alguns compostos podem interferir com a estrutura geral e processo de cura (HASHIMOTO, 1964; GOODBEE, 1969; BURNS, 1971).

O cimento é utilizado mundialmente para imobilização de grandes quantidades de rejeitos radioativos devido a sua compatibilidade com diferentes matrizes, e agir fisicamente, como uma barreira e quimicamente como um ligante seletivo para os rejeitos (SAKR *et al.*, 2003). Além disso, o cimento possui boas características mecânicas, resistência a radiação, estabilidade térmica, não necessita de condições operacionais complexas, possui grande disponibilidade e tem baixo custo. Os resíduos imobilizados podem ser isolados de forma segura da biosfera durante um longo tempo.

4. METODOLOGIA

A metodologia adotada pode ser dividida em três etapas, i) Preparação, ativação e caracterização das biomassas, ii) Realização dos ensaios de bioissorção e iii) Avaliação do produto da imobilização de biomassas em cimento.

4.1. PREPARAÇÃO, ATIVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

4.1.1. PREPARAÇÃO DAS BIOMASSAS

As biomassas selecionadas para o desenvolvimento desse trabalho foram: casca de arroz e café fornecidas, respectivamente, pelas empresas Arroz Vale do Sul® e Grupo Sara Lee® e fibra de coco produzida pela West Garden®.

Todas as biomassas foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 80° C por 24 horas, esterilizadas por radiação ultravioleta para evitar o crescimento de fungos. Em seguida, foram trituradas e peneiradas para separar a fração entre 0,297 mm e 0,500 mm, utilizada nos experimentos de bioissorção. Parte dessa fração foi separada para a ativação, por modificação química.

4.1.2. ATIVAÇÃO DA BIOMASSA

As biomassas foram ativadas (quimicamente modificadas) de acordo com o procedimento descrito por ROCHA *et al.* (2009). Para este tratamento, cada biomassa foi suspensa em solução 0,5 M de HNO₃, com uma relação sólido-líquido de 200 g/L, sob agitação (240 rpm), a temperatura ambiente por 1 h. Transcorrido o tempo de contato com a solução de HNO₃, a biomassa foi separada por filtração, lavada com água deionizada por 3 vezes e colocada em suspensão em uma solução 0,5 M de NaOH na relação sólido-líquido de 100 g/L e agitada (240 rpm) a temperatura ambiente por mais 1 h. Após o tratamento, as biomassas foram filtradas e lavadas com água deionizada até a obtenção de um efluente de pH neutro e secas em estufa a 40 °C.

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As alterações provocadas pelo processo de ativação foram avaliadas por meio da análise morfológica, densidade real e aparente, área superficial específica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.1.3.1. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

As características morfológicas das biomassas brutas e ativadas foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o microscópio *Philips* (modelo XL30). As biomassas foram secas em estufa a 80°C, por 24 horas. Após a secagem uma pequena porção do material foi depositada sobre um suporte de cobre e levada a um metalizador de alto vácuo, onde foi recoberto um filme contínuo e espesso de ouro sobre a amostra.

4.1.3.2. DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente das amostras foi determinada pela relação entre o peso da amostra (g) e o volume medido (cm³) em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta graduada e compactada por meio de leves golpes na parede da proveta, até que não fossem observadas variações no volume. O volume foi medido e determinou-se então o peso da amostra. A densidade aparente foi calculada pela Equação (9) (GRATUITO *et al.*, 2007 e NAMANE *et al.*, 2005).

$$d = mc/Voc \quad \text{Eq. 9}$$

Em que:

d = densidade aparente (g/cm³);

mc= massa do bioissorvente (g)

Voc = volume ocupado pelo bioissorvente (cm³);

4.1.3.3. DENSIDADE REAL

As densidades reais das biomassas foram obtidas com auxílio de um Picnômetro Hélio/Ar (Micromeritics, modelo 1330) de acordo com método descrito por VILAR *et al.* (2007). A picnometria, utilizando gás, consiste na obtenção do volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em câmara de medida, causada pela presença do próprio sólido. O gás, neste caso o hélio (He), penetra nas superfícies irregulares e em seus poros, onde o volume obtido e a massa determinada permitem o cálculo da densidade real (g.cm^{-3}) do material.

4.1.3.4. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A área superficial específica das biomassas foi determinada pelo método Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) (WEBB e ORR, 1997), no qual se mede a adsorção e dessorção de um gás sobre uma superfície. O gás empregado é o N_2 .

Os dados de adsorção de $\text{N}_2(\text{g})$ a $-196,15^\circ\text{C}$ foram obtidos em um analisador de área ASAP 2010 da Micromeritics. A área superficial específica por unidade de massa (S_m) foi calculada a partir da seguinte:

$$S_m = \frac{N_A V_M A_m}{V_{\text{mol}} M_s} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

N_A = Constante de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$);

A_m = Área ocupada por uma molécula de gás adsorvido ($16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ para N_2);

V_M = Volume da molécula de gás adsorvida;

V_{mol} = volume de 1mol de gás a temperatura ambiente;

M_s = massa da amostra.

4.1.3.5. ANÁLISE DOS GRUPOS FUNCIONAIS POR INFRAVERMELHO (IV)

Os grupos funcionais presentes nas biomassas foram analisados com um espectrômetro de absorção na região do FTIR, marca Bomem MB, série arid-zone, Modelo-MB104. Para essa análise foram preparadas pastilhas contendo 5 mg da biomassa e 200 mg de KBr e os espectros no infravermelho foram obtidos na região de 400 – 4000 cm^{-1} .

4.2. REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

Os ensaios de biossorção foram realizados com fibra de coco, casca de arroz e casca de café, ativados e sem a ativação. Os experimentos foram realizados em frascos de polietileno de 20 mL de capacidade, nos quais foram adicionados 10 mL da solução de estudo e 2 % da biomassa (m/v). Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente, sob agitação constante. No final do experimento, a biomassa foi separada por filtração e a concentração dos radioisótopos remanescente no filtrado foi determinada por ICP-OES e espectrometria gama. Os seguintes parâmetros foram avaliados: o tempo de contato entre a biomassa e rejeito e a concentração dos radioisótopos. Os tempos de contato adotados foram 30 min, 1, 2 e 4 horas e as concentrações estudadas variaram entre 10 e 100%. Neste caso, as soluções foram preparadas com água deionizada e o próprio rejeito, mantendo-se o mesmo pH do rejeito bruto, sendo ajustados com solução 0,1 M de HNO_3 quando necessário.

Nos estudos de biossorção foi utilizado o rejeito radioativo líquido armazenado na GRR-IPEN composto por água, acetato de etila (196 ppm), tributilfosfato (227 ppm), com pH 2,17. Os radioisótopos presentes bem como suas concentrações de atividade estão apresentados na Tabela 1.

Tab 1. Radioisótopos presentes no rejeito radioativo e suas respectivas atividades¹.

Radioisótopos	Atividade (Bq/L)	Concentração (mg/L)	Concentração (mmol/L)
Am-241	$(240 \pm 9) \times 10^3$	$(1800 \pm 2) \times 10^{-6}$	$(1310 \pm 1,46) \times 10^{-11}$
Cs-137	$(220 \pm 3) \times 10^2$	$(6800 \pm 1) \times 10^{-9}$	$(28200 \pm 4,15) \times 10^{-15}$
U (Total)	$(27 \pm 2) \times 10^2$	$110 \pm 8,6$	$(46,2 \pm 3,61) \times 10^{-05}$

¹ **Americio:** O amerício é um elemento da série dos actínídeos. Foi isolado pela primeira vez em 1944 por Seaborg e seus colaboradores (KELLER, 1971 apud CLAIN, 1999). Como um elemento transurânico, o Americio tem cerca de 20 radioisótopos ou isômeros. Entre eles, o Am-241, é o isótopo com maior numero de aplicações. Apresenta baixo risco radiológico, entretanto é um dos elementos de maior toxicidade conhecido pelo homem e se o Am-241 for absorvido pelo corpo humano, o mesmo fixa-se principalmente nos ossos e fígado.

Césio: O césio é um elemento químico, de número atômico 55. O césio tem 32 isótopos conhecidos. Os isótopos mais relevantes do Cs são o Cs-133 e o Cs-137 sendo o isótopo 133 a referência para relógios atômicos e o 137 utilizado em medidores de umidade, detectar o fluxo de líquidos em tubulações e tanques, calibração de espessura (determinando espessura de folhas de metal, papel, filmes e muitos outros produtos) e na medicina sendo empregado como fonte de radiação Gama para radioterapia do câncer (ATSDR, 2004). A exposição à radiação do Cs-137 aumenta o risco do desenvolvimento de câncer. Se a exposição for prolongada o individuo pode desenvolver queimaduras graves e até ir a óbito. Entretanto, a magnitude do risco para a saúde depende das condições de exposição. Fatores a serem considerados são: via de contato (ingestão do elemento ou exposição somente a radiação) atividade da fonte, tempo de exposição e existência de blindagem (ATSDR, 2004).

Urânio: O urânio é um elemento natural que compõe cerca de 2-4 ppm da crosta terrestre, sendo o elemento de ocorrência natural de maior massa atômica. Existem 22 isótopos conhecidos de urânio, sendo que, apenas três ocorrem naturalmente (LIDE, 1994; NNDC, 2011). A aplicação mais importante do urânio é a geração energética, como fonte de combustível. Todas as formas isotópicas são radioativas, mesmo em baixas concentrações os isótopos de urânio são tóxicos e causam danos ao ecossistema e ao homem. A toxicidade do urânio varia de acordo com sua forma química e via de exposição, com base em estudos de toxicidade concluiu-se que quanto maior a solubilidade do composto de urânio maior é a toxicidade sistêmica. Esta toxicidade se deve a maior transportabilidade nos fluidos corporais, bem como sua retenção afetando principalmente os rins. O principal risco radiológico envolvendo o urânio esta relacionado a inalação do elemento enriquecido e suas formas insolúveis pois estes são mantidos por longo períodos nos pulmões e vasos linfáticos associados. (ATSDR, 2013).

4.2.1. DETERMINAÇÃO DE U (TOTAL) POR ICP-OES

O urânio total presente nas amostras foi quantificado por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo optima 7000DV (PerkinElmer, USA). Para análise, uma curva de calibração foi construída com soluções padrão de Urânio, (Johnson Matthey Company,) com concentração de 0,1 a 10 mg/L. O comprimento de onda (λ) usado na determinação do urânio foi 385,466nm e o resultado expresso representa a média de três medidas.

4.2.2. DETERMINAÇÃO DE Am-241 E Cs-137 POR ESPECTROMETRIA GAMA

As concentrações do Am-241 e Cs-137 foram determinadas com um espectrômetro gama da Canberra Industries, modelo GX4510, com eficiência relativa de 45%. As análises foram realizadas com 1 mL da solução e tempo de contagem de 6000 segundos. As concentrações da atividade para Am-241 e Cs-137 foram calculadas por meio de um fotopico de energia específico, respectivamente de 59,54 e 661,66 keV. O espectrômetro foi calibrado com soluções padrão de Am-241 e Cs-137, fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) com o mesmo volume e geometria das amostras analisadas.

4.2.3. CAPACIDADE DE BIODSORÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS

A concentração dos radionuclídeos nas biomassas foi expressa em termos de capacidade de sorção ($q = \text{mg/g}$), massa do radionuclídeo retido por unidade de massa do material sorvente, calculada por meio da seguinte equação 11.

$$q = \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) v \quad (\text{Eq.11})$$

Onde, C_i (mg/L) é a concentração inicial do íon metálico na solução, C_f (mg/L) é a concentração do íon metálico remanescente na solução em equilíbrio, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do material do sorvente.

4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais usados em estudos de bioadsorção com um único elemento e não são ideais para estudar sistemas com mais elementos, pois não são capazes de avaliar efeitos combinados da retenção de dois ou mais metais pela biomassa. A bioadsorção depende do número de metais que competem pelos sítios de ligações, das associações entre os íons metálicos e do nível de concentração do metal (SAG & KUTSAL, 1995). Portanto, os efeitos da mistura de metais na bioadsorção são, geralmente, complexos, existindo três tipos de respostas que podem ser produzidas pela biomassa (TING *et al.*, 1991):

- (i) O efeito da mistura é maior que os efeitos dos constituintes da mistura (sinergismo);
- (ii) O efeito da mistura é menor que os efeitos dos constituintes da mistura (antagonismo);
- (iii) O efeito da mistura é igual aos efeitos dos constituintes da mistura.

4.2.4.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Os modelos utilizados para representar os dados de equilíbrio de adsorção em sistemas multicomponentes foram obtidos a partir de modificações do modelo de isoterma de Langmuir.

4.2.4.1.1. MODELO DE LANGMUIR TERNÁRIO

As hipóteses para proposição da isoterma ternária de Langmuir são as mesmas do modelo monocomponente. As expressões matemáticas que representam o modelo de isoterma de Langmuir para uma mistura ternária podem ser obtidas a partir das seguintes equações cinéticas:

$$B + M_1 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B - M_1 \quad K_1 = k_{-1} / k_1 \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que: M_1 é a espécie metálica 1, M_2 é a espécie metálica 2, M_3 é a espécie metálica 3 e B representa os sítios livres, $B - M_1$ representa os sítios ligados pela espécie 1, $B - M_2$ representa os sítios ligados pela espécie 2 e $B - M_3$ representa os sítios ligados pela espécie 3

Neste caso, assume-se que no bioissorvente existe apenas um tipo de sítio que pode ser ocupado pelas três espécies metálicas em solução.

Assumindo que o sistema está em equilíbrio, então a taxa de variação em relação ao tempo das espécies químicas M_1 , M_2 e M_3 são nulas, desta forma têm-se que:

$$K_1 = \frac{[B - M_1]}{[M_1][B]} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$K_2 = \frac{[B - M_2]}{[M_2][B]} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$K_3 = \frac{[B - M_3]}{[M_3][B]} \quad (\text{Eq. 17})$$

A concentração de todos os sítios $[B_0]$ é a soma dos sítios livres e ocupados, onde temos:

$$[B_0] = [B - M_1] + [B - M_2] + [B - M_3] + [B] \quad (\text{Eq. 18})$$

Aplicando as Equações (15) a (17) na Equação (18), tem-se que:

$$[B] = \frac{[B_0]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + K_3[M_3] + 1} \quad (\text{Eq. 19})$$

Aplicando a Equação (19) nas Equações (15) a (17) e rearranjando, tem-se que:

$$[B - M_1] = \frac{[B_0]K_1[M_1]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + K_3[M_3] + 1} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$[B - M_2] = \frac{[B_0]K_2[M_2]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + K_3[M_3] + 1} \quad (\text{Eq. 21})$$

$$[B - M_3] = \frac{[B_0]K_3[M_3]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + K_3[M_3] + 1} \quad (\text{Eq. 22})$$

O termo $[B - M_1]$ representa o número de sítios ocupados pela espécie M_1 por grama do bioissorvente e $[B_0]$ o número total de sítios por grama do bioissorvente. Dividindo a Equação (20) pelo peso molecular da espécie química M_1 , tem-se:

$$q_1^* = \frac{q_m C_1^* b_1}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^* + b_3 C_3^*} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde, q_1^* é a concentração de equilíbrio da espécie 1 no bioissorvente (mmol/g), C_1^* é a concentração de equilíbrio da espécie 1 na solução (mmol/g), q_m ,

$b_1 = 1/K_1$, $b_2 = 1/K_2$ e $b_3 = 1/K_3$ são constantes da isoterma ternária de Langmuir. De forma equivalente pode-se obter as equações para as espécies 2 e 3, representadas pelas seguintes equações:

$$q_2^* = \frac{q_m C_2^* b_2}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^* + b_3 C_3^*} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$q_3^* = \frac{q_m C_3^* b_3}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^* + b_3 C_3^*} \quad (\text{Eq. 25})$$

4.2.4.1.2. MODELO DE LANGMUIR COM DOIS SÍTIOS

As considerações deste modelo são que existem dois tipos de sítios, representados por B_U e B_C . Os sítios B_U ocorre a adsorção apenas da espécie metálica M_1 , isto é, não existe competição entre as espécies metálicas para ocupar este sítio. Enquanto que nos sítios B_{s2} adsorve as espécies metálicas da solução (M_2, M_3). A partir destas considerações pode-se escrever a seguinte equação cinética para os sítios B_U :

Assumindo que o sistema está em equilíbrio, desta forma têm-se que:

$$K_1 = \frac{[B_U - M_1]}{[M_1][B_U]} \quad (\text{Eq. 27})$$

Neste caso, a partir do balanço dos sítios livres e ocupados sem competição, tem-se que:

$$[B_{U0}] = [B_U - M_1] + [B_U] \quad (\text{Eq. 28})$$

Em que $[B_{U0}]$ é o número total de sítios do adsorvente sem competição.

Aplicando a Equação (28) na Equação (27), tem-se que:

$$K_1 = \frac{[B_U - M_1]}{[M_1]([B_{U0}] - [B_U - M_1])} \quad (\text{Eq. 29})$$

Isolando o termo $[B_U - M_1]$ da Equação (29), tem-se que:

$$[B_U - M_1] = \frac{k[M_1][B_{U0}]}{[M_1]([B_{U0}] - [B_U - M_1])} \quad (\text{Eq. 30})$$

Dividindo a Equação (30) pelo peso molecular da espécie química M_1 , tem-se:

$$q_{U1}^* = \frac{q_{mU} C_1^* b_{U1}}{1 + b_{U1} C_1^*} \quad (\text{Eq. 31})$$

em que, q_{U1}^* é a quantidade adsorvida da espécie 1 nos sítios B_U , q_{mU} , $b_{U1} = 1/K_1$ e são constantes da isoterma de Langmuir com dois sítios.

Para os sítios que ocorrem competição representada por B_C pode-se escrever as seguintes equações:

Estas equações representam a cinética de adsorção binária de Langmuir, portanto, pode-se obter as seguintes equações:

$$q_2^* = \frac{q_{mC} C_2^* b_{C2}}{1 + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 34})$$

$$q_3^* = \frac{q_{mC} C_3^* b_{C3}}{1 + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 35})$$

em que, q_{mC} e $b_{C2} = 1/K_2$ e são constantes da isoterma de Langmuir.

4.2.4.1.3. MODELO DE JAIN e SNOEYINK TERNÁRIO

Outro modelo matemático estudado nesse trabalho foi uma modificação do modelo desenvolvido originalmente por JAIN e SNOWYINK (1973) empregado para predizer o comportamento de equilíbrio da sorção em carvão ativado em sistemas binários.

Neste trabalho, modelo de JAIN e SNOEYINK (1973) foi adaptado para o modelo ternário. As considerações deste modelo são que existem dois tipos de sítios, representados por B_U e B_C . Nos sítios B_U ocorre a adsorção apenas da espécie metálica M_1 , isto é, não existe competição entre as espécies metálicas para ocupar este sítio. Enquanto que nos sítios B_{s2} adsorve todas as espécies metálicas da solução (M_1, M_2, M_3). Além disso, considerou-se que as forças de interação entre a espécie metálica M_1 e os sítios B_U e B_C são iguais. A partir destas considerações pode-se escrever a seguinte equação cinética para os sítios B_U :

Assumindo que o sistema está em equilíbrio, desta forma têm-se que:

$$K_1 = \frac{[B_U - M_1]}{[M_1][B_U]} \quad (\text{Eq. 37})$$

Neste caso, a partir do balanço dos sítios livres e ocupados sem competição, tem-se que:

$$[B_{U0}] = [B_U - M_1] + [B_U] \quad (\text{Eq. 38})$$

Em que $[B_{U0}]$ é o número total de sítios do adsorvente sem competição.

Aplicando a Equação (38) na Equação (37), tem-se que:

$$K_1 = \frac{[B_U - M_1]}{[M_1]([B_{U0}] - [B_U - M_1])} \quad (\text{Eq. 39})$$

Isolando o termo $[B_U - M_1]$ da Equação (39), tem-se que:

$$[B_U - M_1] = \frac{k[M_1][B_{U0}]}{[M_1]([B_{U0}] - [B_U - M_1])} \quad (\text{Eq. 40})$$

Dividindo a Equação (40) pelo peso molecular da espécie química M_1 ,
tem-se:

$$q_{U1}^* = \frac{q_{mU} C_1^* b_{U1}}{1 + b_{U1} C_1^*} \quad (\text{Eq. 41})$$

em que, q_{U1}^* é a quantidade adsorvida da espécie 1 nos sítios B_U , q_{mU} e $b_{U1} = 1/K_1$ são constantes da isoterma de JAIN e SNOEYINK.

Para os sítios que ocorrem competição pela sua ocupação representada por B_C pode-se escrever as seguintes equações:

Estas equações representam a cinética de adsorção ternária de Langmuir, portanto, pode-se obter as seguintes equações:

$$q_{C1}^* = \frac{q_{mC} C_1^* b_{C1}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$q_2^* = \frac{q_{mC} C_2^* b_{C2}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 46})$$

$$q_3^* = \frac{q_{mC} C_3^* b_{C3}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 47})$$

em que, q_{C1}^* é a quantidade adsorvida da espécie 1 nos sítios B_C , q_2^* é a quantidade adsorvida da espécie 2 nos sítios B_C , q_3^* é a quantidade adsorvida da espécie 3 nos sítios B_C , q_{mC} , $b_{C1} = 1/K_1$, $b_{C2} = 1/K_2$, $b_{C3} = 1/K_3$ são constantes do modelo.

A quantidade total removida da espécie 1 pelo adsorvente é dado pela soma das quantidades removidas em ambos os sítios (Equação 41 e Equação 45), representada pela seguinte equação:

$$q_1^* = \frac{q_{mU} C_1^* b_{U1}}{1 + b_{U1} C_1^*} + \frac{q_{mC} C_1^* b_{C1}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 48})$$

4.2.4.1.4. MODELO DE JAIN e SNOEYINK TERNÁRIO MODIFICADO

A diferença deste modelo em relação ao desenvolvido anteriormente é que as forças de interação entre a espécie metálica M_1 e os sítios B_U e B_C são distintas. A partir destas considerações pode-se escrever as seguintes equações matemáticas:

$$q_1^* = \frac{q_{mU} C_1^* b_{U1}}{1 + b_{U1} C_1^*} + \frac{q_{mC} C_1^* b_{C1}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 49})$$

Para as espécies metálicas *M2* e *M3* as equações são idênticas às do modelo previamente desenvolvido dado pelas seguintes equações:

$$q_2^* = \frac{q_{mC} C_2^* b_{C2}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 50})$$

$$q_3^* = \frac{q_{mC} C_3^* b_{C3}}{1 + b_{C1} C_1^* + b_{C2} C_2^* + b_{C3} C_3^*} \quad (\text{Eq. 51})$$

As constantes deste modelo são: q_{mU} , b_{U1} , q_{mC} , b_{C2} , b_{C3}

Os modelos de isotermas ternários de adsorção apresentados nesta seção foram utilizados para descrever os dados de equilíbrio da bioadsorção de radionuclídeos por diferentes biomassas e seus resultados são apresentados na seção 5.2.2. Isotermas de adsorção.

4.2.5. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

Para descrever a cinética de bioadsorção foi considerado que a etapa controladora de transferência de massa é a adsorção nos sítios do bioadsorvente. Foram testados quatro modelos de cinética, deduzidos a partir dos modelos de isotermas de Langmuir ternário, Langmuir ternário dois sítios e o modelo de Jain e Snowyink ternário e Jain e Snowyink ternário modificado. As equações cinéticas de bioadsorção dos modelos foram demonstradas previamente nas seções de 4.2.4.1.1. à 4.2.4.1.4., onde as equações 12-23 representam o modelo Langmuir ternário, 26-35 o modelo de Langmuir dois sítios, 36-48 o modelo de Jain e Snowyink ternário e as equações 49-51 o modelo de Jain e Snowyink ternário modificado.

Os melhores modelos de cinética foram escolhidos com base nos resultados obtidos nas isotermas de sorção e no melhor ajuste das equações cinéticas aos dados experimentais.

A cinética do modelo de **Langmuir ternário** se baseia no mecanismo de adsorção apresentados nas equações (12-14), que resultam nas expressões (52-54) para taxa de adsorção (quantidade de material adsorvido em relação ao tempo).

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_1 \cdot [q_v] \cdot C_1 - k_{-1} \cdot q_1 \quad (\text{Eq. 52})$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = k_2 \cdot [q_v] \cdot C_2 - k_{-2} \cdot q_2 \quad (\text{Eq. 53})$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial t} = k_3 \cdot [q_v] \cdot C_3 - k_{-3} \cdot q_3 \quad (\text{Eq. 54})$$

Efetuada-se o balanço de sítios, obtém-se a equação:

$$q_{\max} = [q_v] + q_1 + q_2 + q_3 \quad (\text{Eq. 55})$$

Substituindo a Eq (55) nas equações (52-54), obtêm-se as seguintes equações:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_1 \cdot (q_{\max} - q_1 - q_2 - q_3) \cdot C_1 - k_{-1} \cdot q_1 \quad (\text{Eq. 56})$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = k_2 \cdot (q_{\max} - q_1 - q_2 - q_3) \cdot C_2 - k_{-2} \cdot q_2 \quad (\text{Eq. 57})$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial t} = k_3 \cdot (q_{\max} - q_1 - q_2 - q_3) \cdot C_3 - k_{-3} \cdot q_3 \quad (\text{Eq. 58})$$

O modelo **Langmuir ternário dois sítios** se baseia na existência de dois tipos de sítio ativo no adsorvente, sendo que em um sítio ocorre a adsorção de somente uma das espécies, e, no outro, as demais. Para esse modelo, considera-se que o mecanismo de adsorção no sítio no qual não existe competição obedece a equação (26), resultando na seguinte equação da taxa:

$$\frac{\partial q_1^1}{\partial t} = k_1^1 \cdot [q_v]^1 \cdot C_1 - k_{-1}^1 \cdot q_1^1 \quad (\text{Eq. 59})$$

Efetuada-se o balanço de sítios, obtém-se a seguinte equação:

$$q_{\max}^1 = [q_v]^1 + q_1^1 \quad (\text{Eq. 60})$$

Substituindo a equação 59 na equação 60, resulta na seguinte equação:

$$\frac{\partial q_1^1}{\partial t} = k_1^1 \cdot (q_{\max}^1 - q_1^1) \cdot C_1 - k_{-1}^1 \cdot q_1^1 \quad (\text{Eq. 61})$$

Já para o segundo tipo de sitio no qual existe competição entre as espécies restantes e que o mecanismo de adsorção segue a equações (32-33), a equação da taxa pode ser representada pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial q_2^2}{\partial t} = k_2^2 \cdot [q_v]^2 \cdot C_2 - k_{-2}^2 \cdot q_2^2 \quad (\text{Eq. 62})$$

$$\frac{\partial q_3^2}{\partial t} = k_3^2 \cdot [q_v]^2 \cdot C_3 - k_{-3}^2 \cdot q_3^2 \quad (\text{Eq. 63})$$

Efetuando-se o balanço de sítios, obtém-se a seguinte equação

$$q_{\max}^2 = [q_v]^2 + q_2^2 + q_3^2 \quad (\text{Eq. 64})$$

Substituindo a eq 64 nas equações 62-63, obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{\partial q_2^2}{\partial t} = k_2^2 \cdot (q_{\max}^2 - q_2^2 - q_3^2) \cdot C_2 - k_{-2}^2 \cdot q_2^2 \quad (\text{Eq. 65})$$

$$\frac{\partial q_3^2}{\partial t} = k_3^2 \cdot (q_{\max}^2 - q_2^2 - q_3^2) \cdot C_3 - k_{-3}^2 \cdot q_3^2 \quad (\text{Eq. 66})$$

Já para o modelo de **Jain e Snowyink ternário** e **Jain e Snowyink ternário modificado**, considera-se que o mecanismo de adsorção no sitio no qual não existe competição obedece a equação (36), resultando na seguinte equação da taxa:

$$\frac{\partial q_1^1}{\partial t} = k_1^1 \cdot [q_v]^1 \cdot C_1 - k_{-1}^1 \cdot q_1^1 \quad (\text{Eq. 67})$$

Efetuando-se o balanço de sítios, obtém-se a seguinte equação:

$$q_{\max}^1 = [q_v]^1 + q_1^1 \quad (\text{Eq. 68})$$

Substituindo a equação 68 na equação 67, resulta na equação:

$$\frac{\partial q_1^1}{\partial t} = k_1^1 \cdot (q_{\max}^1 - q_1^1) \cdot C_1 - k_{-1}^1 \cdot q_1^1 \quad (\text{Eq. 69})$$

Já para o sítio que existe competição, e que o mecanismo de adsorção segue a equações (42-44), a equação da taxa pode ser representada pelas seguintes equações.

$$\frac{\partial q_1^2}{\partial t} = k_1^2 \cdot [q_v]^2 \cdot C_1 - k_{-1}^2 \cdot q_1^2 \quad (\text{Eq. 70})$$

$$\frac{\partial q_2^2}{\partial t} = k_2^2 \cdot [q_v]^2 \cdot C_2 - k_{-2}^2 \cdot q_2^2 \quad (\text{Eq. 71})$$

$$\frac{\partial q_3^2}{\partial t} = k_3^2 \cdot [q_v]^2 \cdot C_3 - k_{-3}^2 \cdot q_3^2 \quad (\text{Eq. 72})$$

Efetuada-se o balanço de sítios, obtém-se a seguinte equação:

$$q_{\max}^2 = [C_v]^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 \quad (\text{Eq. 73})$$

Substituindo a eq 73 nas equações 70-72, obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{\partial q_1^2}{\partial t} = k_1^2 \cdot (q_{\max}^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2) \cdot C_1 - k_{-1}^2 \cdot q_1^2 \quad (\text{Eq. 74})$$

$$\frac{\partial q_2^2}{\partial t} = k_2^2 \cdot (q_{\max}^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2) \cdot C_2 - k_{-2}^2 \cdot q_2^2 \quad (\text{Eq. 75})$$

$$\frac{\partial q_3^2}{\partial t} = k_3^2 \cdot (q_{\max}^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2) \cdot C_3 - k_{-3}^2 \cdot q_3^2 \quad (\text{Eq. 76})$$

Dessa forma, para o íon que é adsorvido pelos dois sítios ativos, a concentração na fase sólida é dada pela combinação das equações 69 e 74, resultando na equação abaixo:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_1^1 \cdot (q_{\max}^1 - q_1^1) \cdot C_1 - k_{-1}^1 \cdot q_1^1 + k_1^2 \cdot (q_{\max}^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2) \cdot C_1 - k_{-1}^2 \cdot q_1^2 \quad (\text{Eq. 77})$$

O que diferencia os dois modelos citados são as energias de ligação. Para o modelo Jain e Snowyink ternário as energias de ligação nos dois sítios para a espécie M_1 são iguais, mas as energias entre as espécies são diferentes. Já o modelo modificado considera que as energias são diferentes, dependendo do sítio ativo e a espécie química em questão.

4.2.6. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS

Os valores dos parâmetros dos modelos de Isotermas e de cinética foram estimados por meio da minimização da função objetivo representada pela Eq.78.

$$F = \sum_{j=1}^n \left(\left| \frac{q_{1j}^{EXP} - q_{1j}^{MOD}}{q_{1j}^{EXP}} \right| + \left| \frac{q_{2j}^{EXP} - q_{2j}^{MOD}}{q_{2j}^{EXP}} \right| + \left| \frac{q_{3j}^{EXP} - q_{3j}^{MOD}}{q_{3j}^{EXP}} \right| \right) \quad (\text{Eq.78})$$

Onde, n é o número de dados experimentais, q_1^{EXP} , q_2^{EXP} e q_3^{EXP} representam respectivamente as concentrações dos íons no bioissorvente das espécies 1,2 e 3 determinadas experimentalmente; q_1^{MOD} , q_2^{MOD} e q_3^{MOD} representam respectivamente as concentrações dos íons no bioissorvente das espécies 1,2 e 3 calculadas pelo modelo.

Para minimização da função objetivo (Eq.78) foi empregado o método de otimização multivariável Simplex Downhill.

4.2.7. NORMALIZAÇÃO DOS DADOS

Com o objetivo de se facilitar a construção e interpretação dos gráficos as concentrações foram normalizadas utilizando-se a Eq. (79).

$$q_{norm_j} = \frac{q_j}{q_{max_j}} \quad (\text{Eq.79})$$

Onde: q_{norm_j} a concentração do elemento normalizada, q_j é a concentração do elemento, q_{max_j} é a concentração máxima do elemento e o índice j representa o elemento a ser avaliado.

4.3. AVALIAÇÃO DO PRODUTO DE IMOBILIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

Para atender os critérios de aceitação da norma de deposição, os rejeitos radioativos devem estar numa forma estável e que dificulte a dispersão dos radionuclídeos presentes. Assim, mesmo que as biomassas estudadas possuam capacidade de tratar adequadamente os rejeitos líquidos, as mesmas precisam ainda ser imobilizadas e o produto resultante dessa imobilização deve ser avaliado. Consequentemente, as biomassas brutas e ativadas foram imobilizadas em cimento para avaliação da água livre após 24 horas, resistência mecânica, trabalhabilidade e tempo de pega.

4.3.1. PREPARO DA PASTA DE CIMENTO PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

Neste trabalho, a mistura biomassa, cimento e água de hidratação foi denominada **produto** e a mistura água e cimento, **pasta de cimento**. O produto foi preparado com relações Água/Cimento (A/C) de 0,30, 0,35 e 0,4, e 5, 10, 15, 20 e 25 % de biomassa. As relações A/C foram determinadas de acordo com a Eq. 80.

$$A + C + R = M_T \quad (\text{Eq.80})$$

onde A é a massa água; C massa de cimento; R massa de biomassa a ser utilizado; M_T = massa total. A massa foi estimada adotando-se uma densidade de 2 g/cm^3 .

O procedimento de preparação do produto foi o mesmo para os ensaios de trabalhabilidade, tempo de pega, água livre e resistência mecânica. Inicialmente, a água e a biomassa foram homogeneizadas na cuba do misturador mecânico (Pavitest) e, em seguida, o cimento Portland CP II- F-32 (Cauê) foi lentamente adicionado. A mistura foi mantida sob agitação até a obtenção de uma pasta homogênea, e transferida para os moldes cilíndricos (5x10 cm) em três camadas. O excesso de bolhas de ar incorporado foi removido de cada camada por meio de suaves golpes aplicados contra a bancada.

4.3.2. ÁGUA LIVRE

A água livre foi determinada após 24 horas do início da hidratação do cimento. Os valores observados não são apresentados nesse trabalho, pois todos os produtos com água livre possuíam volumes superiores aos estipulados pela norma e foram descartados.

De acordo com norma NN 6.09 – “Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação”, as composições que apresentam água livre superior a 0,5% do volume total, depois de 24 horas, não serão aceitas para deposição (CNEN, 2002). Assim, o parâmetro água livre foi utilizado como um parâmetro excludente.

4.3.3. RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência foi determinada por compressão axial. Para realização deste ensaio foram preparados quatro corpos-de-prova, para cada formulação. Antes da realização do ensaio de compressão os corpos-de-prova foram mantidos em cura selada por 28 dias, à temperatura ambiente. Após o período de cura os corpos-de-prova foram capeados, para nivelamento das bases, com uma mistura fundida de pozolana e enxofre, e rompidos em uma prensa hidráulica da marca Emic, modelo PCE 100-20, capacidade de 100 Tf, escala de 0 – 24 Tf (0-120 MPa). Os valores de resistência mecânica foram obtidos por leitura direta na escala da prensa em kgf/cm^2 e convertidos para MPa, multiplicando-se os valores lidos por 0,0005. Esse ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT 7215.

4.3.4. TRABALHABILIDADE

A trabalhabilidade foi determinada pelos testes de Determinação do Índice de Fluidiez (Funil de Marsh) e Mini Slamp Test (Cone de Kantro) de acordo com as metodologias descritas por BOUVET *et al.* (2010) e NBR 7682 (ABNT, 1983).

4.3.4.1. ÍNDICE DE FLUIDEZ (FUNIL DE MARSH)

O Índice de Fluidiez para a pasta de cimento foi determinado de acordo com a norma NBR 7682.

Neste ensaio, utilizou-se o funil de Marsh montado sobre uma superfície plana, livre de vibrações de forma que o funil fique nivelado em seu suporte, alinhando-se uma proveta com o eixo do funil fechando-se a saída do funil.

O funil foi preenchido lentamente com a pasta de cimento até atingir o nível indicado no mesmo. Em seguida, deixou-se a pasta escoar livremente, medindo com precisão de 0,5 segundos o tempo necessário para o preenchimento do volume de 1000 cm^3 na proveta, considerando como início da contagem do tempo o instante em que a pasta atingiu o fundo da proveta (Figura 8).

FIG 8. Funil de Marsh

4.3.4.2. ABATIMENTO DE CONE DE KANTRO

O ensaio foi realizado em ambiente climatizado, com temperatura entre 20-24 °C e umidade relativa de 60%. Sobre uma mesa nivelada, colocou-se uma base de vidro sobre um papel milimetrado marcado com um círculo de diâmetro 115 mm posicionou-se o molde de cone no centro da base (Figura 9) sendo este preenchido com a pasta de cimento. Nivelou-se o topo do cone com o auxílio de uma espátula (coletando-se o material em excesso pela borda ampliada do molde). Após 1 minuto o molde foi retirado verticalmente. Medindo com o auxílio de um paquímetro a área de espalhamento da pasta de cimento conforme ilustrado na FIG 9.

FIG 9. Cone de Kantro

4.3.5. TEMPO DE PEGA

Para esse ensaio foi utilizado o aparelho de Vicat (Figura 10), o qual mede a resistência da pasta de cimento contida em um molde, pela penetração da agulha de Vicat, de diâmetro de aproximadamente 1 mm e comprimento de 50 mm, sob ação de carga de 300g.

FIG 10. Aparelho de Vicat

Antes de realizar qualquer leitura, deslizou-se a haste móvel até que a ponta da agulha tocasse a borda do molde, assim ajustando o indicador do aparelho na marca zero da escala. Os moldes foram preenchidos com a pasta de cimento, deixando-os sempre nivelados com a borda do molde. Os moldes foram

fixados sobre uma base de lucite, sendo estes previamente vedados com massa de calafetar e untados com uma fina camada de óleo mineral.

4.3.5.1. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE INICIO DE PEGA

O tempo de início de pega é o período no qual o produto oferece resistência a penetração da agulha para a sua determinação, deslizou-se a agulha suavemente sobre a pasta de cimento até que penetrasse verticalmente, tomando cuidado para não danificar a mesma. Após 30 segundos de inércia da agulha procedeu-se a leitura na escala do aparelho de Vicat. Repetiu-se o ensaio no mesmo corpo de prova em posições diferentes distanciando-se 10 mm da borda do molde e entre elas. A introdução da agulha na pasta de cimento foi realizada em intervalos de 30 minutos sempre limpando a agulha após a penetração. Entre uma leitura e outra os moldes foram mantidos em câmara úmida.

4.3.5.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE FIM DE PEGA

O tempo de fim de pega é período transcorrido entre a confecção do corpo de prova e a não penetração da agulha de Vicat na superfície da pasta.

Para a determinação do tempo de fim de pega, as medidas foram realizadas procedendo como descrito no item 4.3.5.1., respeitando o intervalo de 30 minutos entre uma tomada de leitura e outra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As análises morfológicas foram realizadas por meio de eletromicrografias apresentadas na FIG. 11, obtidas para as biomassas vegetais (coco, café e arroz), antes e após o processo de ativação.

FIG 11. Eletromicrografias das biomassas avaliadas antes e após o processo de ativação (A1 - fibra de coco bruta, A2 fibra de coco ativado, B1 - casca de arroz bruto, B2 - casca de arroz ativado, C1 - casca de café bruta, C2 - casca de café ativada).

Na Fig. 11 é possível observar a natureza fibrosa e a forma dos biossorventes. Após a etapa de ativação, verifica-se a remoção de material da superfície das

biomassas, expondo lacunas na casca de café e poros na superfície da fibra de coco.

Os valores de densidade real, aparente e área superficial específica das biomassas são apresentados na TAB. 2. Pode-se observar a diminuição dos valores de todos os parâmetros nas formas ativadas da casca de arroz e casca de café que pode ter sido provocada pela remoção de material da superfície da biomassa. Para a fibra de coco na forma ativada ocorreu aumento na área superficial específica que pode ter sido provocado pela exposição de poros na superfície da fibra.

TAB 2. Valores de densidade real, aparente e área superficial específica para fibra de coco, casca de café e casca de arroz.

Biomassa	Densidade aparente (g/cm³)	Densidade real (g/cm³)	Área específica (m²/g)
Fibra de coco bruta	0,3	1,67	6,23
Fibra de coco ativada	0,2	1,56	8,63
Casca de arroz bruta	0,4	1,53	20,46
Casca de arroz ativada	0,3	1,47	16,64
Casca de café bruta	0,5	1,36	2,74
Casca de café ativada	0,4	1,26	1,65

Os grupos funcionais identificados por meio dos espectros de transmitância das biomassas obtidos por FTIR estão apresentados na TAB 3. As comparações dos espectros das biomassas, bruta e ativada, podem ser observados nas FIG. 12, 13 e 14.

TAB 3. Identificação dos grupos funcionais presentes na fibra de coco, casca de arroz e casca de café na forma bruta.

Biomassa	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
Fibra de coco	3423	-OH
	1621	-COOH
	1442	-COO ⁻
	1058	-C-OH
Casca de Arroz	3451	-OH
	2882	-CH
	1733	-C=O
	1467	-CH ₂ e -CH ₃
	1066	-Si-O-Si, C-S-H e -OH
	550	Si-H
Casca de café	3430	-OH
	2925	-CH
	1654	-C=C
	1454	-COO ⁻
	1029	-C-O-C
	816	-C-C

Na fibra de coco observa-se a ocorrência de banda em 3423 cm^{-1} é característico da vibração axial do grupo O-H. A carbonila dos grupos (COOH) e o éster (COO) são observados em 1621 cm^{-1} e 1442 cm^{-1} , respectivamente, e a banda observada em 1058 cm^{-1} está relacionada com a vibração de alongamento do grupo C-OH (AHALYA *et al.*, 2009). O processo de ativação não provocou alterações representativas nos grupos funcionais presentes na fibra de coco (Fig. 12).

FIG 12. Comparação dos espectros de FTIR da fibra de coco na forma bruta e ativada.

Na tabela 3 é possível também observar bandas de absorção em 3.451 cm^{-1} e 2.882 cm^{-1} que indicam a existência de grupos hidroxila e $-\text{CH}$. O deslocamento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) com banda em 1733 cm^{-1} pode ser atribuído à influência de grupos aromáticos presentes na lignina e hemicelulose (GARG *et al.*, 2009). A banda em 1.467 cm^{-1} pode indicar a presença de grupos CH_2 e CH_3 (SRIVASTAVA *et al.*, 2006). A banda em 1100 cm^{-1} é resultante do alongamento e deformação dos grupos silanol (Si-O-Si), tiol (C-S-H) e $-\text{OH}$ (NAKBANPOTE *et al.*, 2000). A banda em 550 cm^{-1} indica a presença de ácido silícico (Si-H) (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

Comparando-se os espectros de FTIR das formas bruta e ativada da casca de arroz apresentados na FIG 13, verifica-se a ausência do grupo funcional correspondente ao ácido silícico na forma ativada.

FIG 13. Comparação dos espectros de FTIR da casca de arroz na forma bruta e ativada

A casca de café sofreu alteração após ativação, que pode ser observada pela ausência de bandas referentes aos grupos funcionais -CH, éter e alceno (FIG. 14). De acordo com HARMSEN *et al.*, (2010) o NaOH e o HNO₃ podem provocar remoção de lignina e a hidrólise da hemicelulose, respectivamente.

FIG 14. Comparação dos espectros de FTIR da casca de café na forma bruta e ativada

5.2. ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

5.2.1. TEMPO DE EQUILÍBRIO

Nas Figuras 15, 16 e 17 são apresentados os resultados de bioissorção em função do tempo para urânio (total), Am-241 e Cs-137, respectivamente, utilizando os diferentes tipos de biomassa.

FIG 15. Evolução da bioissorção em função do tempo do urânio (total), por diferentes biomassas.

FIG 16: Evolução da bioissorção em função do tempo do Am-241, por diferentes biomassas.

FIG 17. Evolução da bioadsorção em função do tempo do Cs-137, por diferentes biomassa.

Os resultados dos experimentos de bioadsorção (Fig 15, 16 e 17) demonstraram que a concentração dos metais nas biomassa aumentou em função do tempo e o equilíbrio foi alcançado em torno de 2 h de contato com todas as biomassa e elementos.

5.2.1.1. COMPARAÇÃO ENTRE OS BIOSSORVENTES NOS ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

Na TAB. 4 são apresentados os valores de capacidade de bioadsorção no equilíbrio, observados em 2 horas de contato, para o U (total), Am-241 e Cs-137.

TAB 4. Valores de capacidade de bio sorção no equilíbrio experimentais para U (total), Am-241 e Cs-137.

Biomassa	Urânio		Am-241		Cs-137	
	(mg/g)*	(mmol/g)*	(mg/g)*	(mmol/g)*	(mg/g)*	(mmol/g)*
Fibra de coco Bruta	0,66±0,10	(27,7±4,2) x10 ⁻⁰⁷	(46,3 ± 7,8) x10 ⁻⁶	(19,2±3,2) x10 ⁻¹¹	(44,7±8,9) x10 ⁻⁹	(32,6±6,5) x10 ⁻¹⁴
Fibra de coco ativada	1,82±0,04	(76,5±1,7) x10 ⁻⁰⁷	(73,4 ± 5,3) x10 ⁻⁶	(30,5±2,2) x10 ⁻¹¹	(37,7±4,6) x10 ⁻⁹	(27,5±3,4) x10 ⁻¹⁴
Casca de arroz Bruto	0,47±0,13	(19,7±5,5) x10 ⁻⁰⁷	(14,4 ± 0,5) x10 ⁻⁶	(59,8±2,0) x10 ⁻¹²	(19,8±1,4) x10 ⁻⁹	(14,5±1,0) x10 ⁻¹⁴
Casca de arroz ativado	0,82±0,04	(34,5±1,7) x10 ⁻⁰⁷	(27,2 ± 1,5) x10 ⁻⁶	(11,3±6,2) x10 ⁻¹¹	(45,2±8,9) x10 ⁻⁹	(33,0±6,5) x10 ⁻¹⁴
Casca de café Bruto	1,96±0,04	(82,4±1,7) x10 ⁻⁰⁷	(39,4 ± 1,8) x10 ⁻⁶	(16,3± 7,5) x10 ⁻¹¹	(46,6±4,1) x10 ⁻⁹	(34,0±3,0) x10 ⁻¹⁴
Casca de café ativado	1,76±0,04	(73,9±1,7) x10 ⁻⁰⁷	(25,9 ± 3,6) x10 ⁻⁶	(10,7±1,5) x10 ⁻¹¹	(43,8±4,0) x10 ⁻⁹	(32,0±2,9) x10 ⁻¹⁴

* $\bar{x} \pm s$ (média $\pm$ desvio padrão)

De modo geral, as melhores capacidades de sorção experimentais foram observadas com casca de café bruta e fibra de coco ativada. A casca de arroz apresentou as menores capacidades e a forma ativada foi superior em relação à forma bruta, cerca de 100%.

As quantidades removidas de Am-241 e Cs-137 foram muito inferiores ao do urânio, pois suas concentrações iniciais são muito menores, tornando inviável a realização de uma análise de afinidade entre os elementos e as biomassas. Isto ocorre porque as forças intermoleculares que atuam no processo de sorção são dependentes da concentração (VOLESKY, 2003).

Verifica-se que para o urânio, as maiores capacidades de sorção foram observadas com casca de café bruta ($1,96 \pm 0,04$ mg/g), fibra de coco ativada ($1,82 \pm 0,04$ mg/g) e casca de café ativada ($1,76 \pm 0,04$ mg/g). No caso da casca de café, o processo de ativação provocou alterações na estrutura que diminuíram a capacidade de sorção do urânio. Já para a fibra do coco, o processo de ativação resultou em aumento da capacidade de sorção, provavelmente, devido ao aumento da área superficial específica.

A biomassa que apresentou melhor capacidade de sorção para o Am-241 foi a fibra de coco nas duas formas, sendo 60% superior na ativada. O Cs-137 foi o elemento menos adsorvido por todas as biomassas testadas, a biomassa com menor capacidade de sorção para Cs-137 foi a casca de arroz bruta ($19,8 \pm 1,4 \times 10^{-9}$ mg/g) não sendo verificada diferenças significativas na adsorção do Cs-137 pelas outras biomassas testadas.

Não foram encontrados na literatura relatos descrevendo a biossorção de um sistema ternário (Am-241, C-137 e U), o que não permite uma comparação direta com os resultados obtidos neste trabalho. Entretanto, a título de informação, foi um levantamento de trabalhos que empregaram urânio, cério e amerício, de forma isolada, simulando do um rejeito.

Em 2012, ALY & LUCA publicaram um estudo sobre a aplicação do resíduo de pó de café arábica após sua utilização em máquina de café expresso, na remoção de urânio. Nesse trabalho obtiveram capacidade máxima de sorção de 34,8 mg/g, sendo superior em mais de 10 % aos resultados obtidos no presente trabalho. Os resultados com a fibra de coco também foram inferiores aos encontrados na literatura, porém nenhum utilizou rejeito radioativo real. Os

trabalhos de PARAB *et al.*, (2005) e MONTEIRO & YAMAURA, (2007) relataram remoções de 235,27 mg/g e 27,00 mg/g, respectivamente, estudando a biossorção do urânio por fibra de coco em soluções preparadas com água deionizada em diferentes pH.

Não há relatos na literatura descrevendo a biossorção de amerício por materiais lignocelulósicos. Os biossorvente estudos neste trabalho apresentaram uma capacidade de remoção inferior quando comparados com biossorventes, como *Rhizopus arrhizus* (LIAO *et al.*, 2004), *Candida* sp (LUO *et al.*, 2006) e *Saccharomyces cerevisiae* (LIU *et al.*, 2006), que removeram entre 0,94 MBq/g – 237,9 MBq/g [(7,45 mg/g – 1880,0 mg/g), ($3,09 \times 10^{-05}$ – 780×10^{-05} mmol/g)]. Entretanto, variações nas condições experimentais como tempo, temperatura e relação biossorvente/rejeito devem ser testadas para realizar uma melhor comparação entre biossorventes e determinar os mecanismos de remoção do Am-241.

A biossorção do Cs-137 observada no presente estudo é semelhante à obtida por Mishra *et al.* que observou remoções entre 9 Bq/g - 4200 Bq/g [($1,77 \times 10^{-10}$ – $852,00 \times 10^{-10}$ mg/g), ($1,32 \times 10^{-13}$ - $636,00 \times 10^{-13}$ mmol/g)] de Cs-134 por casca de arroz. Provavelmente, a baixa capacidade de sorção do cézio se justifique por uma alta concentração de íons hidrogênios no meio (pH=4). Esses íons competem com o cézio pelos sítios de ligação presentes na casca de arroz diminuindo a sua adsorção (MISHRA *et al.*, 2007).

5.2.2. ISOTERMAS DE SORÇÃO

Os modelos de isotermas de Langmuir ternário, Langmuir ternário com dois sítios, Jain e Snoeyink ternário e Jain e Snoeyink ternário modificado foram utilizados para descrever o equilíbrio do sistema investigado. Os valores dos parâmetros obtidos nos modelos q_{max1} (capacidade máxima de biossorção no sítio 1), b (taxa de adsorção e desorção), q_{max2} (capacidade máxima de biossorção no sítio 2), $bb1$ (taxa de adsorção e desorção do urânio nos dois sítios), ADD (erro relativo), $ADD_{médio}$ (média do erro relativo dos três metais) são apresentados nas Tabelas 5-7. Os índices 1, 2 e 3, referem-se respectivamente aos metais: urânio (total), Am-241 e Cs-137. As representações gráficas do ajuste de todos os modelos estão apresentados nas FIGS 18-23.

TAB 5. Parâmetros de isotermas calculados para fibra de coco bruta e ativada.

Parâmetros	Fibra de Coco Bruta				Fibra de Coco Ativado			
	Langmuir ternário	Langmuir ternário com dois sítios	Jain e Snoeyink ternário	Jain e Snoeyink ternário modificado	Langmuir ternário	Langmuir ternário com dois sítios	Jain e Snoeyink ternário	Jain e Snoeyink ternário modificado
qmax1 (mmol/g)	$5,90 \times 10^{-06}$	$4,72 \times 10^{-03}$	$5,77 \times 10^{-06}$	$5,70 \times 10^{-06}$	$4,97 \times 10^{-03}$	$1,31 \times 10^{-02}$	$1,57 \times 10^{-06}$	$9,42 \times 10^{-07}$
b ₁ (L/mmol)	$3,10 \times 10^{03}$	-	$3,13 \times 10^{03}$	$3,21 \times 10^{03}$	7,00	-	$1,04 \times 10^{04}$	$3,73 \times 10^{03}$
b ₂ (L/mmol)	$1,26 \times 10^{04}$	8,75 x10	$1,30 \times 10^{04}$	$1,33 \times 10^{04}$	$3,80 \times 10^{01}$	$1,43 \times 10^{01}$	$2,87 \times 10^{05}$	$2,99 \times 10^{05}$
b ₃ (L/mmol)	$6,61 \times 10^{02}$	$4,76 \times 10^{-01}$	$6,82 \times 10^{02}$	$6,99 \times 10^{02}$	$1,06 \times 10^{-01}$	$4,02 \times 10^{-02}$	$1,01 \times 10^{03}$	$9,62 \times 10^{02}$
qmax2 (mmol/g)	-	$4,62 \times 10^{-06}$	$1,01 \times 10^{-07}$	$6,61 \times 10^{-08}$	-	$8,92 \times 10^{-06}$	$8,91 \times 10^{-06}$	$8,45 \times 10^{-06}$
bb ₁ (L/mmol)	-	$4,96 \times 10^{03}$	-	$6,08 \times 10^{03}$	-	$2,31 \times 10^{04}$	-	$2,15 \times 10^{04}$
ADD ₁	6,31	2,07	6,73	5,86	36,17	6,02	86,82	6,33
ADD ₂	4,91	15,29	4,91	4,95	16,51	16,56	23,54	7,13
ADD ₃	5,44	13,98	5,56	5,75	29,42	29,46	19,42	17,23
ADD (médio)	5,55	10,45	5,74	5,52	27,37	17,35	43,26	10,23

TAB 6. Parâmetros de isotermas calculados para casca de arroz bruta e ativada.

Parâmetros	Biomassas							
	Casca de Arroz Bruta				Casca de Arroz Ativada			
	Langmuir ternário	Langmuir ternário com dois sítios	Jain e Snoeyink ternário	Jain e Snoeyink ternário modificado	Langmuir ternário	Langmuir ternário com dois sítios	Jain e Snoeyink ternário	Jain e Snoeyink ternário modificado
qmax1 (mmol/g)	$3,29 \times 10^{-06}$	$9,62 \times 10^{-04}$	$2,87 \times 10^{-06}$	$2,61 \times 10^{-06}$	$5,79 \times 10^{-06}$	$1,92 \times 10^{-10}$	$6,15 \times 10^{-06}$	$5,74 \times 10^{-06}$
b ₁ (L/mmol)	$3,75 \times 10^{03}$	-	$2,83 \times 10^{03}$	$2,79 \times 10^{03}$	$8,98 \times 10^{03}$	-	$9,15 \times 10^{03}$	$8,16 \times 10^{03}$
b ₂ (L/mmol)	$8,75 \times 10^{03}$	1,38x10	$9,61 \times 10^{03}$	$1,09 \times 10^{04}$	$1,97 \times 10^{04}$	$3,63 \times 10^{08}$	$1,85 \times 10^{04}$	$1,85 \times 10^{04}$
b ₃ (L/mmol)	3,02E+04	5,19 x10	$2,98 \times 10^{04}$	$2,97 \times 10^{04}$	$4,56 \times 10^{03}$	1,05E+08	$4,46 \times 10^{03}$	$4,53 \times 10^{03}$
qmax2 (mmol/g)	-	$2,69 \times 10^{06}$	$9,43 \times 10^{-07}$	$1,21 \times 10^{-06}$	-	$3,69 \times 10^{-06}$	$2,62 \times 10^{-17}$	$6,85 \times 10^{-07}$
bb ₁ (L/mmol)	-	$5,61 \times 10^{03}$	-	$2,92 \times 10^{03}$	-	$4,10 \times 10^{04}$	-	$1,71 \times 10^{04}$
ADD ₁	5,50	3,14	25,62	7,38	16,84	7,70	15,45	15,94
ADD ₂	31,04	41,91	32,73	32,81	11,96	12,75	11,85	11,49
ADD ₃	22,57	0,17	18,37	17,53	9,53	7,97	10,07	8,55
ADD (médio)	19,70	15,07	25,57	19,24	12,78	9,47	12,46	11,99

TAB 7. Parâmetros de isotermas calculados para Casca de Café Bruta e Ativada.

Parâmetros	Biomassas							
	Casca de Café Bruta				Casca de Café Ativada			
	Langmuir ternário	Langmuir ternário com dois sítios	Jain e Snoeyink ternário	Jain e Snoeyink ternário modificado	Langmuir ternário	Langmuir ternário com dois sítios	Jain e Snoeyink ternário	Jain e Snoeyink ternário modificado
qmax1 (mmol/g)	$1,24 \times 10^{-05}$	$5,46 \times 10^{-03}$	$1,48 \times 10^{-05}$	$1,37 \times 10^{-05}$	$8,20 \times 10^{-06}$	$3,09 \times 10^{-03}$	$7,71 \times 10^{-06}$	$7,61 \times 10^{-06}$
b ₁ (L/mmol)	$5,34 \times 10^{03}$	-	$5,55 \times 10^{03}$	$3,85 \times 10^{03}$	$1,37 \times 10^{04}$	-	$1,23 \times 10^{04}$	$1,10 \times 10^{04}$
b ₂ (L/mmol)	$7,16 \times 10^{03}$	7,83	$5,84 \times 10^{03}$	$5,49 \times 10^{03}$	$1,13 \times 10^{04}$	7,74	$1,14 \times 10^{04}$	$1,07 \times 10^{04}$
b ₃ (L/mmol)	$2,07 \times 10^{02}$	$2,39 \times 10^{-01}$	$1,76 \times 10^{02}$	$1,64 \times 10^{02}$	$5,63 \times 10^{02}$	$4,22 \times 10^{-01}$	$5,43 \times 10^{02}$	$5,16 \times 10^{02}$
qmax2 (mmol/g)	-	$9,20 \times 10^{-06}$	$1,54 \times 10^{-07}$	$2,86 \times 10^{-06}$	-	$1,15 \times 10^{-05}$	$7,48 \times 10^{-07}$	$6,28 \times 10^{-07}$
bb ₁ (L/mmol)	-	$2,38 \times 10^{04}$	-	$8,42 \times 10^{04}$	-	$5,86 \times 10^{03}$	-	$1,27 \times 10^{04}$
ADD ₁	29,24	5,72	21,15	11,72	13,12	3,02	11,34	9,94
ADD ₂	3,25	21,14	2,54	4,32	21,68	40,23	22,18	23,05
ADD ₃	8,63	14,47	9,22	6,65	15,86	32,21	15,10	14,60
ADD (médio)	13,71	13,78	10,97	7,57	16,88	25,15	16,20	15,86

FIG 18. Capacidade de adsorção no equilíbrio experimental e predita para a fibra de coco bruta de acordo com os modelos (A) Langmuir ternário; (B) Langmuir ternário com dois sítios; (C) Jain e Snoeyink ternário; (D) Jain e Snoeyink ternário modificado.

FIG 20. Capacidade de adsorção no equilíbrio experimental e predita para a casca de arroz bruta de acordo com os modelos (A) Langmuir ternário; (B) Langmuir ternário com dois sítios; (C) Jain e Snoeyink ternário; (D) Jain e Snoeyink ternário modificado.

FIG 21. Capacidade de adsorção no equilíbrio experimental e predita para a casca de arroz ativada de acordo com os modelos (A) Langmuir ternário; (B) Langmuir ternário com dois sítios; (C) Jain e Snoeyink ternário; (D) Jain e Snoeyink ternário modificado.

FIG 22. Capacidade de adsorção no equilíbrio experimental e predita para a casca de café bruta de acordo com os modelos (A) Langmuir ternário; (B) Langmuir ternário com dois sítios; (C) Jain e Snoeyink ternário; (D) Jain e Snoeyink ternário modificado.

Tendo em vista os valores de erro relativo médio (TABs 5-7), o processo de bioadsorção para a casca de arroz bruta e ativada foi melhor representado pelo modelo de isoterma ternário de Langmuir com dois sítios, indicando que a adsorção do urânio ocorre em um sítio diferente do amerício e cério. Para a fibra de coco e a casca de café, nos estados bruto e ativado, o processo de bioadsorção foi melhor descrito pelo modelo de Jain e Snoeyink ternário modificado que considera a presença de dois tipos de sítios que possuem diferentes energias de adsorção. É importante salientar que os valores do parâmetro q_{max1} (urânio) ficaram próximos dos valores experimentais.

Os valores do parâmetro b das isotermas estão relacionados com a afinidade do metal pelos sítios do material adsorvente. Os valores destes parâmetros quando comparados com as biomassas brutas e ativadas foram distintos, mostrando que o tratamento químico modificou as propriedades do adsorvente e, conseqüentemente, influenciou a sua capacidade de adsorção. Para todas as biomassas e em todos os modelos avaliados, os valores dos parâmetros b , apresentaram a mesma sequência de afinidade, ou seja, b_2 (Am-241) > b_1 (U) > b_3 (Cs-137). Este comportamento mostra que os modelos são consistentes para avaliação dos dados experimentais.

5.2.3. CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

A partir dos resultados obtidos no ajuste dos dados de equilíbrio foram selecionados dois modelos de Langmuir ternário dois sítios e Jain e Snowyink ternário modificado para avaliar a cinética de remoção dos metais. Os valores dos parâmetros obtidos nos modelos q_{max1} (capacidade máxima de bioadsorção no sítio 1), k_a (taxa de adsorção), k_d (taxa de desorção), s_a (sítio de ligação 1), s_b (sítio de ligação 2), q_{max2} (capacidade máxima de bioadsorção no sítio 2), $bb1$ (taxa de adsorção e desorção do urânio nos dois sítios), ADD (erro relativo) e $ADD_{médio}$ (erro relativo médio para os três metais) são apresentados na tabela 8. Os índices 1, 2 e 3, referem-se respectivamente aos metais: urânio (total), amerício e cério. O ajuste dos modelos aos dados experimentais estão apresentadas nas FIGS 24-29.

TAB 8. Parâmetros calculados para os modelos de cinética testados para fibra de coco, casca de arroz e casca de café nas formas bruta e ativada.

Modelos		Biossorventes					
		Fibra de Coco Bruto	Fibra de Coco Ativada	Casca de Café Bruta	Casca de Café Ativada	Casca de Arroz Bruta	Casca de Arroz Ativada
Langmuir ternário dois sítios	qmax1 (mmol/g)	$3,07 \times 10^{-02}$	$1,62 \times 10^{-04}$	$9,72 \times 10^{-03}$	$5,28 \times 10^{-01}$	$1,07 \times 10^{-01}$	$9,27 \times 10^{-02}$
	k ₋₁ (1/min)	$1,08 \times 10^{02}$	8,96 x10	$2,73 \times 10^{-01}$	$3,04 \times 10^{08}$	$2,73 \times 10^{-01}$	$2,47 \times 10^{-01}$
	k ₋₂ (1/min)	$5,90 \times 10^{06}$	$6,20 \times 10^{06}$	$2,80 \times 10^{05}$	1,52	$2,80 \times 10^{05}$	$6,27 \times 10^{05}$
	k ₋₃ (1/min)	$1,48 \times 10^{06}$	$4,88 \times 10^{05}$	$1,88 \times 10^{05}$	$1,77 \times 10^{06}$	$1,88 \times 10^{05}$	$7,62 \times 10^{05}$
	k ₁ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$4,55 \times 10^{-03}$	$3,76 \times 10^{-03}$	$3,95 \times 10^{-03}$	$3,27 \times 10^{-02}$	$1,79 \times 10^{-03}$	$6,01 \times 10^{-06}$
	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$5,30 \times 10^{-03}$	$6,35 \times 10^{-03}$	$1,33 \times 10^{-03}$	$6,51 \times 10^{-04}$	$8,60 \times 10^{-06}$	$1,98 \times 10^{-03}$
	k ₃ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$8,64 \times 10^{-03}$	$1,37 \times 10^{-02}$	$8,25 \times 10^{-04}$	$1,38 \times 10^{-03}$	$3,31 \times 10^{-05}$	$1,31 \times 10^{-02}$
	qmax2 (mmol/g)	$2,34 \times 10^{-07}$	$4,68 \times 10^{-07}$	$2,01 \times 10^{-07}$	$1,29 \times 10^{-07}$	$1,53 \times 10^{-07}$	$2,28 \times 10^{-07}$
	ADD ₁	1,84	4,27	1,44	1,57	20,5	1,31 x10
	ADD ₂	1,44	1,98	3,30	7,35	11,6	4,35
	ADD ₃	1,74	4,05	6,08	5,31	6,22	2,48
	ADD _{médio}	1,67	3,43	3,61	4,74	12,77	6,64
Jain e Snowyink ternário modificado	qmax1 (mmol/g)	$4,32 \times 10^{-03}$	$1,39 \times 10^{-04}$	$8,13 \times 10^{-03}$	$5,28 \times 10^{-01}$	$1,79 \times 10^{-17}$	$1,72 \times 10^{-11}$
	k ₋₁ S _a (1/min)	8,73 x10	$1,26 \times 10^{02}$	$1,16 \times 10^{02}$	1,87 x10	$4,42 \times 10^{08}$	$1,52 \times 10^{05}$
	k ₁ S _a (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$2,60 \times 10^{-02}$	$4,64 \times 10^{-03}$	$4,80 \times 10^{-03}$	$5,05 \times 10^{-02}$	$4,20 \times 10^{03}$	2,49 x10
	k ₁ S _b (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$2,77 \times 10^{-04}$	$9,42 \times 10^{-07}$	$2,40 \times 10^{-02}$	$9,84 \times 10^{-04}$	$5,75 \times 10^{-05}$	$9,33 \times 10^{-04}$
	k ₂ S _b (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$1,94 \times 10^{-02}$	$7,24 \times 10^{-04}$	$1,10 \times 10^{-02}$	$7,01 \times 10^{-03}$	$1,54 \times 10^{-03}$	$1,35 \times 10^{-03}$
	k ₃ S _b (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	$3,88 \times 10^{-02}$	$3,20 \times 10^{-02}$	$1,25 \times 10^{-02}$	$8,10 \times 10^{-03}$	$6,62 \times 10^{-05}$	$1,54 \times 10^{-02}$
	qmax2 (mmol/g)	$4,08 \times 10^{-02}$	$4,65 \times 10^{-02}$	$3,30 \times 10^{-03}$	$5,86 \times 10^{-03}$	$5,76 \times 10^{-03}$	$4,68 \times 10^{-03}$
	k ₋₁ S _b (1/min)	1,45 x10	$5,56 \times 10^{-03}$	$1,49 \times 10^{-07}$	$2,96 \times 10^{-04}$	5,14	6,35
	k ₋₂ S _b (1/min)	$2,48 \times 10^{02}$	2,74 x10	6,70 x10	7,83	8,21	2,74 x10
	k ₋₃ S _b (1/min)	7,82 x10	3,93	2,95 x10	3,65 x10	5,41	3,73 x10
	ADD ₁	3,90	3,44	1,77	4,28	20,4	1,37 x10
	ADD ₂	2,60	1,44 x10	6,83	6,54	13,3	6,56
	ADD ₃	2,03	4,24	5,36	4,16	5,29	2,58
	ADD _{médio}	2,84	7,36	4,65	4,99	13,00	7,61

FIG 24. Representação gráfica do ajuste dos modelos de cinética aos dados experimentais para fibra de coco bruta.

FIG 25. Representação gráfica do ajuste dos modelos de cinética aos dados experimentais para fibra de coco ativada.

FIG 26. Representação gráfica do ajuste dos modelos de cinética aos dados experimentais para casca de arroz bruta.

FIG 27. Representação gráfica do ajuste dos modelos de cinética aos dados experimentais para casca de arroz ativada.

FIG 28. Representação gráfica do ajuste dos modelos de cinética aos dados experimentais para casca de café bruta.

FIG 29. Representação gráfica do ajuste dos modelos de cinética aos dados experimentais para casca de café ativada.

Tendo em vista os valores de erro relativo médio apresentados nas Tabs 8-10, o modelo cinético de Langmuir com dois sítios foi o que melhor descreveu o comportamento de todos os sistemas investigados e, da mesma forma que os modelos de isotermas, os valores dos parâmetros k e k apresentaram a mesma sequência de velocidade de sorção, ou seja, $k_{Am-241} > k_U > k_{Cs-137}$. Este comportamento mostra que os modelos são consistentes para avaliação dos dados experimentais.

5.3. AVALIAÇÃO DO PRODUTO DE IMOBILIZAÇÃO

Os resultados de água livre, índice de fluidez, tempo de pega e resistência a compressão axial estão apresentados nas Tabs 11-12, 13-14, 15 e 16, respectivamente.

A água livre, índice de fluidez, tempo de pega e resistência a compressão axial foram determinados para selecionar o melhor produto que deve atender os critérios estabelecidos na norma NE 6.09 “Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação” (CNEN, 2002). Desta forma pelos resultados de água livre após 24 h somente as formulações descritas na Tab. 12 foram selecionadas para os ensaios subsequentes.

O ensaio de funil de Marsh (Tab.13) não se mostrou adequado para avaliar o índice de fluidez do produto, pois, apesar das formulações apresentarem trabalhabilidade, causaram o entupimento do funil. Assim, todos os produtos foram considerados para os ensaios subsequentes. Por ser complementar ao ensaio de funil de Marsh o abatimento do cone de Kantro (Tab.14) foi utilizado para avaliar a trabalhabilidade quanto maior a área de abatimento maior é a trabalhabilidade.

A presença de biomassa não inibiu a pega (Tab.15), sendo possível determinar os tempos de pega inicial e final em todos os produtos testados. Os experimentos indicaram que em todos os produtos ocorreram aumento no tempo de pega, sendo o maior o da casca de café ativada com A/C 0,30 e 15%.

Dos produtos que não apresentaram água livre somente o produto contendo casca de arroz ativada A/C 0,40, 10% apresentou resistência à compressão axial (TAB. 16) inferior ao estabelecidos na norma NE 6.09 “Critérios

de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação” (CNEN, 2002), não sendo portanto adequado para uso.

Tabela 11: Resultado do ensaio de água livre para fibra de coco, casca café e casca de arroz na forma bruta e ativada.

Relação A/C	% Biomassa	Biomassa											
		Coco				Café				Arroz			
		Bruto		Ativado		Bruto		Ativado		Bruto		Ativado	
		Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
0,3	5		X		X		X		X		X		X
	10		X		X	X			X		X		X
	15	X		X		X			X		X	X	
	20	X		X		X		X		X		X	
	25	X		X		X		X		X		X	
0,35	5		X		X		X		X		X		X
	10		X		X	X			X		X		X
	15	X		X		X		X			X	X	
	20	X		X		X		X		X		X	
	25	X		X		X		X		X		X	
0,40	5	X		X		X		X			X		X
	10	X		X		X		X			X		X
	15	X		X		X		X			X	X	
	20	X		X		X		X		X		X	
	25	X		X		X		X		X		X	

A/C : água/cimento

Tabela 12: Produtos que não apresentaram água livre após 24h.

Relação A/C	% Biomassa	Biomassa							
		Coco		Café		Arroz			
		Bruto	Ativado	Bruto	Ativado	Bruto	Ativado		
0,3	5	X	X	X	X	X	X		
	10	X	X		X	X	X		
	15				X	X			
0,35	5	X	X	X	X	X	X		
	10	X	X		X	X	X		
	15					X			
0,40	5					X	X		
	10					X	X		
	15					X			

A/C : água/cimento

A Tab 13 demonstra os resultados do índice de fluidez para os produtos que não apresentaram água livre.

Tabela 13: Resultados do índice de fluidez do produto determinados pelos ensaios em Funil de Marsh

Relação A/C	% Biomassa	Pasta de cimento (minutos)	Biomassa (minutos)					
			Coco		Café		Arroz	
			Bruto	Ativado	Bruto	Ativado	Bruto	Ativado
0,30	0	Não Escoou	-	-	-	-	-	-
	5		Não Escoou	Não Escoou	Não escoou	Não Escoou	Não escoou	Não Escoou
	10		Não Escoou	Não Escoou	-	4,35	4,00	1,23
	15		-	-	-	0,46	-	-
0,35	0	5,5	-	-	-	-	-	-
	5		Não Escoou	Não Escoou	0,50	0,45	2,50	1,21
	10		Não Escoou	Não Escoou	-	0,30	1,00	0,38
	15		-	-	-	-	-	-
0,40	0	1,5	-	-	-	-	-	-
	5		-	-	-	-	0,50	0,41
	10		-	-	-	-	0,33	0,28

A/C : água/cimento

Tabela 14- Resultados abatimento de cone de Kantro para os produtos.

Relação A/C	% Biomassa	Pasta de cimento (mm)	Biomassa (mm)					
			Coco		Café		Arroz	
			Bruto	Ativado	Bruto	Ativado	Bruto	Ativado
0,30	0	36,68	-	-	-	-	-	-
	5		52,35	49,47	51,68	52,13	54,93	51,71
	10		53,37	52,00	-	56,75	57,09	78,61
	15		-	-	-	91,08	-	-
0,35	0	47,60	-	-	-	-	-	-
	5		50,42	52,29	67,30	63,93	67,43	73,53
	10		62,38	54,58	-	95,05	71,37	94,90
	15		-	-	-	-	-	-
0,40	0	62,31	-	-	-	-	-	-
	5		-	-	-	-	95,76	89,20
	10		-	-	-	-	110,56	93,53

A/C : água/cimento

Tabela 15: Tempo de pega inicial

- Relação A/C	% Biomassa	Biomassa (horas)													
		Pasta de cimento (horas)		Coco				Café				Arroz			
				Bruto		Ativado		Bruto		Ativado		Bruto		Ativado	
		I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F
0,30	0	3,78	5,03												
	5			5,00	12,00	5,50	13,00	10,00	17,00	11,50	16,30	4,00	7,25	6,00	8,30
	10			7,00	13,00	7,50	14,00			14,30	21,50	5,50	9,25	7,50	11,25
	15									17,50	25,50				
0,35	0	4,66	6,91												
	5			6,00	13,10	7,50	15,00	13,00	19,00	13,50	20,00	5,94	8,50	7,94	10,50
	10			8,00	14,50	8,50	17,50			15,50	23,00	7,94	10,50	8,94	12,00
	15														
0,40	0	4,66	8,00												
	5											5,94	9,50	9,94	11,50
	10											8,94	12,50	11,94	14,50

A/C : água/cimento

Tabela 16- Ensaio de resistência à compressão axial

Relação A/C	% Biomassa	Pasta de cimento (MPa ± Desvio Padrão)	Biomassa (MPa ± Desvio Padrão)					
			Coco		Café		Arroz	
			Bruto	Ativado	Bruto	Ativado	Bruto	Ativado
0,30	0	48,0±3,5						
	5		19,6±0,8	20,8±0,6	40,4±1,4	48,7±2,1	19,5±2,9	40,1±1,5
	10		12,40±1,0	16,30±1,0		31,3±2,1	18,5±1,5	29,3±2,1
	15					14,3±1,5		
0,35	0	43,9±2,8						
	5		12,7±1,4	18,7±0,8	26,8±0,5	22,8±1,0	20,2±1,1	33,3±3,0
	10		11,4±0,4	10,2±1,3		26,1±1,0	15,7±0,5	28,7±0,5
	15							
0,40	0	23,7±1,8						
	5						15,1±1,8	32,4±0,6
	10						7,1±1,0	29,0±0,9

A/C : relação água/cimento

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos experimentos nos permitem concluir que:

- A ativação resultou no aumento da capacidade de sorção da fibra de coco e da casca de arroz e diminuição da capacidade de sorção da casca de café.
- O processo de ativação alterou a densidade das biomassas, provocando sua diminuição. Para a fibra de coco, a ativação aumentou a área superficial específica.
- Nos testes cinéticos o tempo de equilíbrio foi alcançado em 2 h de contato para todas as biomassas e elementos.
- Os modelos de isoterma e cinética ternários foram eficazes para avaliar a biossorção simultânea de urânio, cério e amerício em rejeito radioativo líquido orgânico.
- A imobilização das biomassas em cimento provocou aumento no tempo de pega inicial e final, bem como a diminuição da viscosidade e resistência à compressão axial.
- Todos os biossorbentes testados apresentaram capacidade de biossorção. Entretanto, a fibra de coco ativada e a casca de café bruta se mostraram os mais adequados para o tratamento de rejeitos líquidos contendo Am-241, Cs-137 e urânio por possuírem maior capacidade de sorção.

7. REFERÊNCIAS

- ABIA, A.A.; DIDI, O.B.; ASUQUO, E.D.; Modelling of Cd²⁺sorption kinetics from aqueous solutions onto some thiolated agricultural waste adsorbents. **J Environ Manage**. v.81, p.286. 2006.
- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215. **Cimento portland – determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.
- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7682. **Calda de cimento para injeção - Determinação do índice de fluidez**. Rio de Janeiro, 1983.
- ACAR, F.N.; EREN, Z. Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. **J. Hazard. Mater.** B 137, p. 909–914. 2006.
- AHALYA N., RAMACHANDRA T.V., KANAMADI R.D., Biosorption of heavy metals, Res. **J. Chem. Environ.** v. 7, pp. 71–79, 2003.
- AHALYA, N; KANAMADI R.D; RAMACHANDRA, T.V. Removal of Hexavalent Chromium using Coffee Husk, **International Journal of Biotechnology**, v. 10(9): p. 17-26, 2009.
- AKHTAR, M.; IGBAL, S.; KAUSAR, A.; BHANGER, M. I.; SHAHEEN, M. A. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 75, p. 149-155, 2010.
- ALY, Z. & LUCA, V. Uranium extraction from aqueous solution using dried and pyrolyzed tea and coffee wastes. **J Radioanal Nucl Chem**. 2012.
- ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CESIUM**, 2004. disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp157.pdf>
- ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **TOXICOLOGICAL PROFILE FOR URANIUM**, 2013. disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp150.pdf>
- BANSAL, M.; GARG. U; SINGH. D.; GARG, V. K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk, **J. Hazard. Mater.** 162 312–320. 2009.
- BARAL, S.S.; DAS, S.N.; RATH, P. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Biochem. Eng. J.** 31, 216–222. 2006.

BENVINDO DA LUZ, A.; et al.; **Tratamento de minérios, 3ra edição rev. e ampliada**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

BHATNAGAR, A.; VILAR, P. J. V.; BOTELHO, S. M. C.; & BOAVENTURA, R. A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment - A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 160, p. 1–15. 2010.

BURNS, R.H. Solidification of Low-and Intermediate-Level Wastest. **Energy Rev.** v. 9, p. 547-552. 1971.

CHONG, K. H.; VOLESKY, B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. **Biotechnology and Bioengineering** , v. 47, Issue 4, p. 451–460, 1995.

CLAIN, A. F.; AQUINO, J. O. Recuperação de ^{241}Am de para raios e detectores de fumaça. **Química Nova**, v. 22, p. 677-678 , 1999.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação**. CNEN-NE-6.09, CNEN, Rio de Janeiro, 2002.

CNEN- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Licenciamento de Instalações Radiativas**. CNEN-NE-6.02, Rio de Janeiro. 2014.

DAFFALLA, S.B.; MUKHTAR, H.; SHAHARUN M.S, Characterization of adsorbent developed from rice husk: Effect of surface functional group on phenol adsorption. **J. Applied Sci.** v. 10: p. 1060-1067. 2010.

DELLAMANO, J. C. Laboratório de Rejeito Radioativo. Unidade de armazenamento e tratamento de rejeitos radioativos líquidos e sólidos IPEN/CNEN-SP, **Comunicação Pessoal**, 2009.

DEMIRBAS, A. Recent advances in biomass conversion technologies, **Energy Edu. Sci. Technol.** 6 pp., 19–40. 2000a.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, **Energy Convers. Manage.** v. 41, p. 633–646. 2000b.

DEMIRBAS, A. Biomass resources for energy and chemical industry, **Energy Edu. Sci. Technol.** v. 5, p.21–45. 2000c.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, Issues 2–3, p.15, 2008.

DESSOUKY, M. I. EL-; MASRY, E. H. EL-; KAMASH A. M. EL-; SHAHAT M. F. EL-. Leaching and Mechanical Properties of Cement- Polyacrylamide Composite Developed as Matrices for Immobilization of ^{137}Cs and ^{60}Co Radionuclides. **Nature and Science**. v. 10 (12). 2012

DING, D.; LIU, X.; HU, N. L. G., Wang, Y. Removal and recovery of uranium from aqueous solution by tea waste **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 293, Issue 3, p. 735-741, 2012.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of Chemical Processes**. McGraw-Hill, N.Y., p. 208–241, 1989.

EL-KHAIARY, M.I.; MALASH, G.F., Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105 (3-4), p. 314-320. 2011.

EROGLU, H.; YAPICI, S.; NUHOGLU, C.; VAROGLU, E. Biosorption of Ga-67 radionuclides from aqueous solutions onto waste pomace of an olive oil factory. **J Hazard Mater**. 2009.

FERRAZ, F.D.O.; SILVA, S.S.D., Characterization of coffee husk biomass for biotechnological Purposes. **New Biotechnology**, v. 25S. 2009.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T. Assessment of Interference in Biosorption of Heavy Metal, **Biotechnol. Bioeng.**, v. 54. p. 345-350, 1997.

FOMINA. M.; GADD, G.M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, **Bioresource Technology**, Available online 3 January 2014.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, **Chemical Engineering Journal**. v.156 p.2-10. 2010.

FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. Methuen, London. 1926.

GADD, G.M. Interactions of fungi with toxic metals. **New Phytol** v. 124. p. 25–60, 1993.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 84, Issue 1, 2009.

GARG V.K.; BANSAL, M.; GARG, U; SINGH, D. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk, **J. Hazard. Mater**. 162, 312–320, 2009.

GARG, U; KAUR, M.P; JAWA, G.K.; SUD, D.; GARG ,V.K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass, **J . Hazard. Mater**. v.154. p. 1149–1157. 2008.

GILES, C.H; SMITH, D; HUITSON, A.. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **Theoretical J. Colloid Interface Sci.**, v.47, p. 755–765, 1974.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3963, 1960.

GODBEE, H. W., FITZGERALD, C. L.; BLOMEKE, J. O.. Diffusion of Radioisotopes Through Waste Solids, **Trans. Am. Nucl. Soc.**, pp. 450-451, 1969.

GRATUITO, M. K. B.; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKLANG, R. A.; GURGEL, L.V.A ; PERIN DE MELO, J.C ; DE LENA, J.C. ; GIL, L. F. . Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. **Bioresource Technology**, p. 3214-3220, 2007.

HAN, R.P., WANG, Y., ZOU, W.H., WANG, Y.F., SHI, J., Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column, **J. Hazard. Mater.** v. 145. p. 331–335. 2007.

HANAFIAH, M.A.K., IBRAHIM, S.C., YAHYA, M.Z.A., Equilibrium adsorption study of lead ions onto sodium hydroxide modified Lalang (*Imperata cylindrica*) leaf powder. **J. Appl. Sci. Res.**v. 2, p.1169–1174. 2006.

HANNA, O. T.; SANDALL, O. C. Computational Methods in Chemical Engineering, **Prentice- Hall International, N.J.**, pp. 127–130. 1995.

HARMSSEN, P.; HUIJGEN, W.; BERMUDEZ, L.; BAKKER, R. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. **ECN Biomass, Coal and Environmental Research**, 2010.

HASANY, S. M.; AHMAD, R., The potential of cost effective coconut husk for the removal of toxic metal ions for environmental protection., **J. Environ. Manage.** v. 81 (3), p. 286- 295. 2006.

HASHIMOTO, I; DESHPANDE, K. B; THOMAS, C. H; PECLET. Numbers and Retardation Factors for Ion Exchange Columns. **Ind. Eng. Chem. Fundamen.**, v. 3 (3), pp 213–218. 1964.

HINZ C, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, v. 99, Issues 3–4, Pages 225–243, 2001.

HIROMOTO, G.; DELLAMANO, J.C.; MARUMO, J.T.; ENDO, L.S.; VICENTE, R.; HIRAYAMA, T. **Introdução à gerência de rejeitos radioativos**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Departamento de Rejeitos Radioativos, São Paulo. 1999.

HO, Y.S., PORTER; J.F., MCKAY; G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, **Water Air Soil Pollut.** v. 141. p. 1–33. 2002.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, YS. Review of second-order models for adsorption systems. **J Hazard Mater**; B 136. p. 681–9. 2006.

IAEA -INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Combined methods for liquid radioactive waste treatment.** TECDOC-1336, Vienna, 2003.

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Lavoura**, 2009.

KÄMPF, A.N.; FERMINO, M.H. Substratos para plantas: a base da produção vegetal em recipientes. In: **ENCONTRO NACIONAL SOBRE SUBSTRATO PARA PLANTAS**, 2000, Porto Alegre. Genesis, 312p, 2000.

KAPOOR, A.; YANG, R. T. Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents, *Gas Sep. Purif.* 3, 187–192. 1989

KHAN, A. R., AL-WAHEBAM, I. R.; AL-HADDAD, A.: A generalised equation for adsorption isotherms for multicomponent organic pollutants in dilute aqueous solution, *Envir. Technol.* 17, 13–23, 1996.

KHAN, M. A.; RAO, R. A .K.; AJMAL M. Heavy Metal pollution and its control through Non-conventional adsorbents (1998-2007): a review. **J. Int. Environmental Application & Science**, v. 3 (2), p. 101-141, 2008.

KHRAISHEH, MAM; AL-DEGS, YS, ALLEN SJ, AHMAD MN. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. **Ind Eng Chem Res**; v. 41. p. 1651–7, 2002.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass, **Water Research**, v. 32, Issue 9, 1998.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN S., Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and non-linear method, **J. Hazard. Mater.** B129, p.147–150. 2006.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresour. Technol.** v. 97, p. 104–109. 2006.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24(4): p.1-39. 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, pp. 1361–1403, 1918.

LAZARIDIS, N.K.; ASOUHIDOU, D.D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Research*, v. 37(12), p. 2875-2882. 2003.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, NY, Ch. 9, 1972.

LIAO, J., YANG, Y., LUO, S., LIU, N., JIN, J., ZHANG, T.,. Biosorption of americium-241 by immobilized rhizopus arrhizus. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 60(1), p. 1-5, 2004.

LIDE, D.R.; FREDERIKSE, H.P.R. **Handbook of chemistry and physics**. Boca Raton, FL: CRC Press. 1994.

LIU, N., LUO, S., YANG, Y., ZHANG, T., JIN, J., LIAO, J. Biosorption of americium-241 by saccharomyces cerevisiae. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 252(1), p.187-191, 2002.

LOW, K.S., LEE, C.K., LEO, A.C., Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. **Bioresour. Technol.** v. 51, p. 227–231. 1995.

LUO S., LIU N., YANG Y., ZHANG, T., JIN, J., LIAO J. Biosorption of americium-241 by Candida sp.. **Radiochimica Acta**, v. 91(6), p. 315-318, 2006.

MACHADO GONÇALVES, M. M; MELLO, O.L.A.; COSTA, A. C. A. The use of seaweed and sugarcane bagasse for the biological treatment of metal-contaminated waters under Sulfate-reducing Conditions, **Appl Biochem Biotechnol** . v. 147. p. 97–105. 2008.

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, **A. I. Ch. E. J.** v. 42, p.431–441. 1996.

MANTANIS, G.I.; YOUNG, R.A.; ROWELL, R.M.. Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids, **Cellulose**. v. 2, pp. 1–7. 1995.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **J. Soc. (Ind.) Appl. Math.** v.11, p. 431–441. 1963.

MATHEICKAL, J. T.; YU, Q.. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. **Bioresource Technology**, v. 69, no. 3, p. 223-229, 1999.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A.. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 1, 2013.

MIN, S.H.; HAN, J.S.; SHIN, E.W.; PARK, J.K.. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. **Water Res.** v. 38, p. 1289–1295. 2004.

MINAMISAWA, M.; MINAMISAWA, H.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials, **J. Agric. Food Chem.** v. 52. p 5606-5611. 2004.

MISHRA, S P, PRASAD, S K, DUBEY, R S, MISHRA, M, TIWARI D, LEE S M., Biosorptive behaviour of rice hulls for Cs-134 from aqueous solutions: a radiotracer study. **Appl Radiat Isot.** v. 65(3), p.280-6, 2007.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: OLIVEIRA; W.E, MONTEIRO, R. A.; YAMAURA, M. Coir pith of the green coconut in the decontamination of radioactive aqueous effluent. In: **2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007**, Santos. 2007.

MYERS, R. H. Classical and Modern Regression with Applications, **PWS-KENT**, pp. 297–298, 1990.

NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P.; KALAMBAHETI, C. Preconcentration of gold by rice husk ash. **Minerals Engineering.** v.13, n.4, p.391-400, 2000.

NAMANE, A; MERKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N; HELLAL, A. , Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffer grounds by chemical activation with ZNCl₂ and H₃PO₄, **J Hazard Mater.** B119: 189, 2005.

NAMASIVAYAM, C; KAVITHA, D. Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. **J Hazard Mater.** v. 98(1-3), p. 257-74. 2003

NAMASIVAYAM, C.; SURESHKUMAR, M.V., Anionic dye adsorption characteristics of surfactant modified coir pith, a waste lignocellulosic polymer. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.100, p.1538- 1546. 2006.

NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Agricultural solid wastes for the removal of heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon. **Chemosphere.** v,34, p. 377–399. 1997.

NELDER J.; MEAD, R.. The downhill simplex method. **Computer Journal**, v.7. p.308–313, 1965.

NGAH, W.S. W.; HANAFIAH, M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, **Bioresource Technology**, Volume 99, Issue 10, p.3935-3948, 2008,

NNDC - National Nuclear Data Center, **Chart of Nuclides**. Upton, NY: Brookhaven National Laboratory. <http://www.nndc.bnl.gov/chart/>. April 28, 2011.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D.. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **J. Hazard. Mater.** v. 152, Issue 3, 2008.

ÖZER, Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulfuric acid-treated wheat bran, **J. Hazard. Mater.** B 141, p. 753–761, 2006.

PAGNANELLI F., MAINELLI S., VEGLIO F., TORO L., Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, **Chem. Eng. Sci.** v. 58, p. 4709–4717, 2003.

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, Issue 11, p. 1241-1248, 2005.

PARAB, H.; SUDERSANAN, M., Engineering a lignocellulosic biosorbent – coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies", **Water Research**, v. 44, p.854-860, 2010.

PLECAS, I. B.; DIMOVIC, S. Immobilization of industrial waste in cement–bentonite clay matrix. **Bull. Mater. Sci.**, v. 27, p. 175–178. 2004.

QIU H., PAN L.L., ZHANG Q.J., ZHANG W., ZHANG Q.. Critical review in adsorption kinetic models. **J. Zhejiang Univ. Sci. A**, v. 10, p. 716–724, 2009.

RAHMAN I. A, ISMAIL J, OSMAN H. Effect of HNO₃ and digestion on organic materials and silica in rice husks. **J. Mater Chem.** v8. 12 -15. 1997.

RAHMAN, I. A.; ISMAIL, J. Preparation and Characterization of a Spherical Gel from a Low-cost Material. **J. Mater Chem.** v. 3, n. 9, p. 931-934, 1993.

RATKOWSKI, D. A. **Handbook of Nonlinear Regression Models**, Marcel Dekker, N. Y. 1990

REHMAN, H.; SHAKIRULLAH, M.; AHMAD, I.; SHAH, S.; HAMEDULLAH, Sorption studies of nickel ions onto sawdust of Dalbergia sissoo. **J. Chin. Chem. Soc.** v. 53, p. 1045–1052. 2006.

ROCHA, C. G.; ZAIA, D. A. M.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents, **Journal of Hazardous Materials**, v. 166 (1), p. 383-388, 2009.

ROSA, M.F.; SANTOS, F. J.S.S., MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F.A.P.; Correia, D.; Araújo, F. B. S., Norões, E. R. V., **Caracterização do pó de casca de coco verde usado como substrato agrícola**, Comunicado Técnico N°54, p. 1-6, 2001.

SAENGER, M.; HARTGE, E.U.; WERTHER, J.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, Oxford ,v. 23,n.1, p. 103-121,mai. 2001.

SAG, Y; KUTSAL, T. The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. **Proc Biochem**. v. 31. p. 561-572. 1996.

SAKR K.; SAYED M. S.; HAFEZ, M. B.. Immobilization of radioactive waste in mixture of cement, clay and polymer. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 256, Number 2, p. 179, 2003.

SALEEM, N.; BHATTI, H.N. Adsorptive removal and recovery of U(VI) by citrus waste biomass. **BioResources**, v. 6 (3), p. 2522-2538. 2011.

SANCHEZ, A.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M.L.; GONZALEZ, F.; MUNOZ, J.; HAMMAINI A.. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. **FEMS Microbiol. Rev.**, v. 23, p. 527-536. 1999.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B.. Modeling of multi-metal ion exchange in biosorption, **Environ. Sci. Technol.** v.30, p. 2921–2927. 1996

SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 2213-2217, 1999.

ŠĆIBAN M., KLASNJA, M.; SKRBIC, B., Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. **J. Hazard. Mater.** B 136, 266–271. 2006.

SEIDEL, A.; GELBIN, D. On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon', **Chem. Eng. Sci.** v. 43,p. 79–89. 1988.

SEIDEL-MORGENSTERN, A.; GUICHON, G.. Modelling of the competitive isotherms and the chromatographic separation of two enantiomers, **Chem. Eng. Sci.** v.48, p.2787–2797. 1993.

SHUKLA, S.R.; PAI, R.S., Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres. **Bioresour. Technol.** v.96, p.1430–1438. 2005.

SILVA, E. A. Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Coluna de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum* sp.. **Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**, Campinas – SP, 2001.

SIRINUNTAWITTAYA, N.; DUTTA, A., Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology, **Bioresource Technology**, v. 99. p. 4887, 2007.

SJÖTRÖM, E.. **Wood Chemistry Fundamentals and Applications**, Academic Press Inc., New York. 1981.

SOLISIO, C., LODI, A., CONVERTI, A., BROGHI, M. D. The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium III by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater. **Water Res.**, v.34, p. 3171–3178. 2000.

SRIVASTAVA, V. C., MALL, I.D, MISHRA I.M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, **J. Hazard. Mater.** p. 257-267. 2006.

Subramanyam, B.; Das, A., Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil, **Environ. Sci. Tech.** v. 6, p.633-640, 2009.

SUD, D., MAHAJAN, G., KAUR, M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. **Biores. Technol.** v.99, p.6017–6027. 2008.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, p. 987-995, 2004.

TING Y. P., LAWSON F. AND PRINCE I. G., Uptake of Cadmium and Zinc by Alga *Chlorella vulgaris*: Multi-Ion Situation, **Biotechnol Bioeng.** v.37. p. 445-455, 1991.

TOBIN, J.M., WHITE, C., GADD, G.M., Metal accumulation by fungi: application in environmental biotechnology. **J. Ind. Microbiol.** v. 13, p.126–130. 1994.

TSEZOS, M., REMOUNDAKI, E., HATZIKIOSEYIAN, A.. Biosorption - principles and applications for metal immobilization from waste-water streams. **Workshop on clean production and nano technologies**, Seoul, Korea. 2011.

VALLS, M., DE LORENZO. V., Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution, **FEMS Microbiol. Rev.**, v.26, p. 327-338, 2002.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 266-291, 2008.

VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. **Journal of Hazardous Materials** v.147, p.120–132. 2007.

VOLESKY, B. Biosorbents for Metal Recovery. **Tibtechnology**, v.5. p.96-101. 1987.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools, **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 2004.

VOLESKY, B., **Biosorption of Heavy Metals**. Boston: CRC Press, Inc., 396 p 1990.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Prog.**, v. 11, p. 235–250, 1995.

VOLESKY, B.; SCHIEWER, S. Biosorption of metals, in: M. Flickinger, S.W. Drew Eds. **Encyclopedia of Bioprocess Technology**, Wiley, New York, pp. 433–453. 1999.

WAIFIELATE, A, A.; ABIOLA, B. O. Mechanical Property Evaluation of Coconut Fibre. Thesis Master's Degree (ISRN: BTH-AMT-EX—2008/D05—SE), **Department of Mechanical Engineering, Blekinge Institute of Technology, Karlskrona**, Sweden. 2008.

WANKASI, D., HORSFALL JR., M., SPI, A.I., Sorption kinetics of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass. **Elec. J. Biotechnol.** v. 9, p. 587–592. 2006.

WEBB, P.A., ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 301 pp. 1997.

YANG J., VOLESKY B., Modeling the uranium–proton ion exchange in biosorption, **Environ. Sci. Technol.** v.33, p.4079–4085. 2000.

YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil pollution: processes and dynamics**. Berlin: Springer, 1996.

YU, Q.; KAEWSARN, P. Fixed-bed study for copper(II) removal from aqueous solutions by marine alga *Durvillaea potatorum*. **Environ. Technol.**, v.20, p.1005-1008. 1999.

YUAN, F.; FACHENG, YI., **Adsorptive property of rice husk for uranium** - Atomic Energy Science and Technology, 2011.

ZHU, C.S.; WANG, L.P.; CHEN, W.; Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, **J . Hazard. Mater** . v.168. p. 739–746. 2009.

ZOU, W., ZHAO, L. Removal of uranium(VI) from aqueous solution using citric acid modified pine sawdust: Batch and column studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistr** , v 292 (2), 2012.