

ÍNDICE

- 34** **Avaliação da adição de fertilizante, resíduos agrícolas e sulfato férrico na biolixiviação de minério primário de níquel**

Evaluation of the addition of fertilizer, agricultural waste and ferric sulphate on the bioleaching of primary nickel ore

- 43** **Application of strong basic anion exchange resins for pre-concentration, fractionation and recovery of noble metals**

Emprego de resinas trocadoras de ânions fortemente básicas para pré-concentração, fracionamento e recuperação de metais nobres

- 52** **Degradação redutiva, fenton e foto fenton no tratamento de efluente de condicionador capilar e filtro solar**

Reductive degradation, fenton and photo- fenton in the treatment of hair conditioner and sunscreen

- 66** **Adsorbent produced by alkaline treatment of coconut coir**

Adsorvente produzido por tratamento alcalino de fibra de coco

Avaliação da adição de fertilizante, resíduos agrícolas e sulfato férrico na biolixiviação de minério primário de níquel

Evaluation of the addition of fertilizer, agricultural waste and ferric sulphate on the bioleaching of primary nickel ore

Ellen Cristine Giese

Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais, Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCTIC

Rio de Janeiro-RJ, Brasil

egiese@cetem.gov.br

Submetido em 16/12/2016; Versão revisada em 13/06/2017; Aceito em 03/07/2017

Resumo

A biolixiviação consiste em um processo biohidrometalúrgico de extração de metais a partir de minérios de baixos teores pela ação microbiana. O presente trabalho avaliou a influência da suplementação do minério primário de níquel (MPNi) com diferentes compostos para biolixiviação com a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR. A adição de lignina e bagaço-de-laranja nas concentrações avaliadas não apresentou influência significativa ($p > 0,05$) sobre a porcentagem de níquel lixiviada ao final de 25 dias do processo. A suplementação com fertilizante promoveu um pequeno aumento na extração de níquel (81,8% Ni, m/v). Através do uso de um planejamento fatorial 2^2 , com as variáveis fertilizante (x_1) e sulfato férrico (x_2), concluiu-se que a biolixiviação de MPNi por *A. ferrooxidans* LR não é favorecida pela adição de íons férricos; por outro lado, o uso do fertilizante para suprir os elementos essenciais requeridos pela atividade bacteriana mostrou-se eficaz.

Palavras-chave: biolixiviação, níquel, fertilizante, resíduos agroindustriais, sulfato férrico

Abstract

Bioleaching consists of a biohydrometallurgical process of extraction of metals from low-grade ores under microbial action. This paper evaluates the influence of supplementation of primary nickel ore with different compounds to its bioleaching using the bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR. The addition of lignin and orange bagasse at the concentrations evaluated did not show significant influence ($p > 0.05$) on the percentage of nickel leached at the end of 25 days of the process. Fertilizer supplementation promoted a small increase in nickel extraction (81.8% Ni, m/v). Through the use of a factorial design 2^2 with the variables fertilizer (x_1) and ferric sulphate (x_2), it was concluded that the bioleaching of MPNi by *A. ferrooxidans* LR is not favored by the addition of ferric ions; on the other hand, the use of fertilizer to supply the essential elements required by bacterial activity proved to be effective.

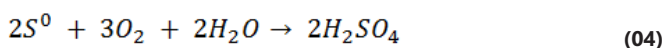
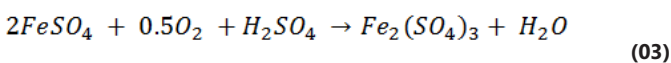
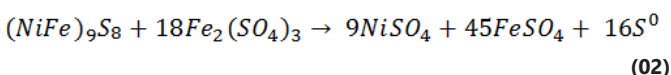
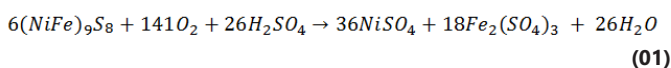
Key-words: bioleaching, nickel, fertilizer, agroindustrial waste, ferric sulphate

INTRODUÇÃO

Os metais de base, como o cobre, níquel e zinco, são bens minerais de grande importância para o setor mineralógico brasileiro. O desenvolvimento de novas tecnologias e bens-materiais cria uma demanda cada vez maior por estes elementos e acaba por provocar um esgotamento das reservas desses metais, tornando-se necessária a extração dos metais de base a partir de minérios de baixos teores assim como também de rejeitos (POLITZER e CALDAS, 1980; FRANÇA, COUTO e BORGES, 2013)

A biolixiviação é um processo microbiano de extração de metais a partir de sulfetos metálicos de baixo teor do metal de interesse pela ação de micro-organismos capazes de produzir ácido sulfúrico e agentes oxidantes, a partir dos constituintes do próprio minério a ser degradado (WATLING, 2008). Durante o processo de biolixiviação do níquel, por exemplo, bactérias acidófilas e quimiotróficas realizam a dissolução da pentlandita possibilitando a obtenção do níquel metálico de acordo com as equações abaixo (GIESE e VAZ, 2015):

Equações



No processo industrial de biolixiviação em pilha ("heap leaching"), os minerais são depositados na forma de pilha sobre uma base impermeabilizada, onde a superfície é irrigada com uma solução ácida. Esta solução percola a pilha favorecendo as reações de oxi-redução decorrentes da produção de ácido sulfúrico "in situ" e na geração de íons férrico pela atividade microbiana. Ao final do processo, o metal de

interesse é solubilizado e recuperado. A eficiência da lixiviação microbiana está condicionada a diversos fatores: disponibilidade de CO_2 e de O_2 , temperatura, concentração celular, tamanho da partícula mineral, pH, Eh, entre outros (WATLING, 2008).

O uso de insumos com intuito de melhorar o processo de biolixiviação vem sendo proposto, como no caso estudos relacionados suplementação do aglomerado mineral com ácidos inorgânicos oxigenados derivados de plantas (QUIBORAX S. A., 2014) assim como também com tensoativos aniônicos como ramnolipídios e sulfonato de lignina (OLIVEIRA, 2009; JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION, 2013).

A adição de fontes orgânicas de carbono provenientes de extrato de levedura e melão de cana, por exemplo, tem sido descritas pela possibilidade de aumentarem o crescimento de micro-organismos heterotróficos e ocasionar o aumento da temperatura das pilhas quando a fonte de carbono torna-se limitante para a atividade microbiana (BHP BILLITON S. A. LIMITED 2006, 2008). Algumas espécies quimiotróficas podem se desenvolver na presença de matéria orgânica como a bactéria *Acidianus copahuensis*, por exemplo, a qual é capaz de crescer na presença de enxofre, tetrionato, íons férrico e glicose, separadamente (GIAVENO et al., 2013).

O uso de insumos agrícolas como fontes de carbono para o crescimento microbiano e produção de metabólitos secundários vem sendo amplamente descrito na literatura. Os resíduos agroindustriais são gerados em larga escala em indústrias de beneficiamento e processamento de produtos agrícolas. Algumas vezes são reutilizados dentro da própria cadeia produtiva como fonte de energia após queima em caldeiras. Porém como são abundantes e apresentam facilidade de acesso e custo reduzido, têm sido empregados para fins mais nobres (WONG, TYAGI e PANDEY, 2016).

Dado ao exposto acima, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência da lixiviação

microbiana do minério primário de níquel (MPNi) pela bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR em frascos agitados na presença de diferentes insumos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostra Mineral

Após os procedimentos de britagem, moagem e homogeneização de um minério primário de níquel (MPNi), separou-se a fração entre 100-150 µm para realização da caracterização tecnológica simplificada e experimentos em frascos agitados. As análises feitas por espectrometria de absorção atômica revelaram os teores de Ni (0,29%), Fe (11,9%) e Co (219 mg/kg). A análise anterior de MEV/EDS detectou que o Ni se encontra na forma do mineral pentlandita $[(NiFe)_9S_8]$ (GIESE e VAZ, 2015).

Insumos

O fertilizante utilizado foi o fertilizante líquido 10.10.10 (NPK) da Ultraverde. A lignina foi obtida a partir da hidrólise enzimática do bagaço-de-cana (*Saccharum* sp.) para retirada de açúcares fermentescíveis e gentilmente cedida pela Profa. Dra. Elba P. S. Bon do Instituto de Química da UFRJ.

O bagaço-de-cana seco contém aproximadamente 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose e 18-35% de lignina (SUN et al., 2011), sendo a lignina um polímero de monolignóis. O bagaço de laranja (*Citrus sinensis* (L.) Osb) contendo casca, polpa e sementes, foi lavado com água de torneira até que a solução resultante não apresentasse nenhum tipo de coloração, seco em estufa a 70°C por 20 horas e triturado em um liquidificador. Em seguida, o material foi peneirado (425 µm), sendo obtida assim a biomassa *in natura*. O bagaço de laranja seco contém tipicamente até 12% de fibra (inclui pectina e celulose), 6,4% de proteína, 19% de açúcar total e 9% de açúcares redutores (MARTINS et al., 2002).

Inóculo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR

Para o preparo do inóculo, a bactéria mesófila *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR foi cultivada a 30 °C em meio TK (TUOVINEN e KELLY, 1973) $[(NH_4)_2SO_4$: 0,5 g/l; K_2HPO_4 : 0,5 g/l; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$: 0,5 g/l; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: 1,5 g/l] com pH ajustado para 1,8 com solução de H_2SO_4 5M. Os frascos Erlenmeyer de 250ml, contendo 100ml de meio de cultivo, foram incubados por 72 horas à 150rpm e 30° C.

Experimentos de biolixiviação

Os experimentos de biolixiviação foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 500mL contendo $1,0 \times 10^7$ células, 200 mL de meio TK diluído (sem adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e 20 g de MPNi (relação sólido/líquido de 10% m/v). Os frascos foram incubados à 150rpm e 30° C durante 25 dias. A suplementação com fertilizante (0,25% m/v), bagaço-de-laranja (1,0% m/v) e lignina (0,25% m/v) foi realizada separadamente no início dos testes. Todos os testes foram realizados em duplicata e comparados com ensaios controle sem adição de inóculo (controle abiótico).

Ensaio de biolixiviação também foram conduzidos com a substituição do meio TK pela adição de diferentes concentrações de fertilizante (0,25 e 0,75% m/v) e de solução de sulfato férrico pentahidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, 0,001 e 0,01 M). Os experimentos foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL de meio de cultivo, $1,0 \times 10^7$ células, pH 1,8 e 20 g de MPNi. Os frascos foram incubados à 150 rpm e 30° C durante 25 dias.

Os efeitos da suplementação foram analisados utilizando-se um planejamento fatorial completo 2^2 com dois fatores (Tabela 1). As variáveis independentes estudadas para a extração de níquel ($Y_1 = \% Ni$ extraído) foram: $x_1 =$ concentração do fertilizante e $x_2 =$ concentração de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Também foram realizadas as análises de variância e de regressão múltipla.

Os resultados foram analisados

estatisticamente empregando-se o programa Statistica 13.1.

Tabela 1 – Matriz do planejamento fatorial 2² para estudo dos efeitos da suplementação de fertilizante e sulfato férrico na biolixiviação de MPNi.

Experimento	x ₁	x ₂	Ni extraído (% m/v)	σ*
1	-1	-1	62,28	2,35
2	1	-1	52,86	6,23
3	-1	1	36,93	3,56
4	1	1	44,89	2,98
Variáveis independentes		Níveis de variação		
		-1	+1	
x ₁ (fertilizante, % v/v)		0,25	0,75	
x ₂ (Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O, M)		0,001	0,01	
* σ, desvio padrão.				

O pH de todos os frascos contendo os ensaios de biolixiviação foi ajustado diariamente para 1,8 com a adição de gotas de solução de H₂SO₄ 5M.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da suplementação do MPNi com fertilizante e resíduos agroindustriais para extração de níquel por biolixiviação

O bagaço de laranja é um dos resíduos agrícolas nacionais de maior volume, uma vez que o Brasil é o maior produtor mundial de laranjas e lidera também o mercado mundial de suco dessa fruta (MONTANHER, OLIVEIRA e ROLLEMBERG, 2007). O bagaço é usado como fonte de energia e também tem sido empregado como fonte alternativa de carbono para a produção de enzimas aplicadas, especialmente as utilizadas na própria indústria de sucos (GIESE, DEKKER e BARBOSA, 2008). Por outro lado, a lignina é um resíduo proveniente do pré-tratamento de matérias lignocelulósicas utilizados para a obtenção de etanol de segunda geração. A lignina é formada por compostos aromáticos de *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila e pode ser utilizada na fabricação de biofertilizantes de liberação controlada (FINK, 1988; GIESE et al., 2013).

Assim, o presente trabalho buscou avaliar a suplementação do minério primário de níquel (MPNi)

com estes resíduos agrícolas, bem como com um fertilizante líquido de uso comercial (10.10.10 NPK) em experimentos de biolixiviação utilizando a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR. Os resultados obtidos para a extração de Ni estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Extração de níquel nos ensaios de biolixiviação com adição de fertilizante, lignina e bagaço-de-laranja.

Insumo	Tempo (dias)	Ensaio inoculado	Controle abiótico	Ensaio inoculado	Controle abiótico
		Ni extraído (% m/v)		Ni ²⁺ total extraído (mg)	
Bagaço-de-laranja	7	7,80 ±0,19	9,70 ±0,43	4,53 ±0,12	5,63 ±0,25
	14	11,82 ±0,63	11,64 ±0,24	6,86 ±0,37	6,80 ±0,14
	25	71,50 ±3,43	14,45 ±1,45	41,48 ±1,99	8,38 ±0,08
Lignina	7	6,66 ±0,07	7,24 ±0,22	3,86 ±0,04	4,20 ±0,13
	14	37,83 ±1,27	14,97 ±2,52	21,95 ±0,74	8,68 ±1,46
	25	77,12 ±5,43	17,96 ±1,45	44,73 ±3,15	10,42 ±0,84
Fertilizante	7	19,04 ±2,86	3,95 ±0,22	11,05 ±1,66	2,28 ±0,21
	14	42,36 ±0,00	5,67 ±2,52	24,57 ±0,00	3,28 ±0,62
	25	81,82 ±0,36	13,69 ±1,45	47,46 ±0,21	7,94 ±0,15
Controle	7	12,74 ±2,17	13,45 ±0,36	7,39 ±1,26	7,80 ±0,28
	14	34,05 ±0,85	12,38 ±1,07	19,75 ±0,49	7,18 ±0,06
	25	76,03 ±0,00	18,95 ±0,24	44,10 ±0,00	10,99 ±0,14

Após 25 dias de processo contínuo, a extração máxima de Ni (81,2%, 47,5 mg Ni²⁺) foi observada nos frascos contendo adição de fertilizante. A quantidade de Ni extraída representou um incremento igual a 6 vezes em relação ao controle abiótico (extração de Ni de 13,7%, correspondendo a 7,94 mg Ni²⁺).

O controle abiótico, no qual o micro-organismo não foi inoculado, faz-se necessário, pois a diferença entre os tratamentos inoculados e este controle pode revelar a oxidação bacteriana do enxofre elementar (Equação 4), que leva à formação de ácido sulfúrico, assim como a hidrólise do agente oxidante Fe³⁺ (Equação 2) (FRANCISCO JR., BEVILAQUA e GARCIA JR., 2007). Nos ensaios com adição de bagaço-de-laranja não foi observada atividade microbiana nos períodos de 7 e 14 dias, onde a quantidade de Ni extraída nos frascos inoculados e no controle abiótico permaneceram entre 4,5 e 7%. O mesmo comportamento foi observado para os experimentos de biolixiviação na presença de lignina após 7 dias.

Os frascos contendo MPNi suplementados

com bagaço-de-laranja e lignina apresentaram extração máxima de Ni de 71,5% (41,5 mg Ni²⁺) e 77,1% (44,7 mg Ni²⁺), respectivamente, os quais foram muito próximos aos obtidos para os frascos controle (76,0%, 44,1 mg Ni²⁺), nos quais não houve adição de nenhum insumo. Os frascos inoculados na presença de bagaço-de-laranja e lignina, assim como os frascos não suplementados, apresentaram valores de porcentagem de extração de Ni maiores que os controles abióticos (~45%, 9 mg Ni²⁺) após 25 dias de processo. Os resultados obtidos demonstraram a ação da bactéria quimiotrófica *A. ferrooxidans* LR sobre a solubilização do metal de interesse independente da suplementação realizada.

GIESE e VAZ (2015) relataram a ação da bactéria *A. ferrooxidans* LR na biolixiviação desta mesma amostra de MPNi. Nas condições estudadas, a extração máxima de Ni foi igual a 56%, correspondendo a 33 mg Ni²⁺ solubilizado. Para outro minério, composto por Ni (0,3%), Mg (21%) e Fe (7%); a quantidade de níquel extraída em 21 dias foi igual a 70%, sob ação de bactérias pertencentes aos gêneros *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum* e *Acidiphilium* (CAMERON et al., 2013).

LI et al. (2014) utilizaram um consórcio de micro-organismos termófilos para extrair Ni e Cu de um minério de baixo teor composto por pirrotita, calcopirita, pentlandita e enxofre. Cerca de 80,4% de Ni e 68,2% de Cu foram solubilizados em 16 dias de processo, sendo que os teores aumentaram para 84% e 81%, respectivamente, quando o aminoácido L-cisteína foi adicionado ao meio.

Avaliação da adição de fertilizante e sulfato férrico na biolixiviação do MPNi

A bactéria *A. ferrooxidans* LR é utilizada na dissolução de sulfetos metálicos por promover a geração de íons férrico, principais agentes oxidantes responsáveis pela extração dos metais de base das amostras minerais de interesse. O uso de sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃) na dissolução de minérios tem sido extensivamente discutido, especialmente para a

recuperação de cobre. Neste caso específico, a adição deste insumo é realizada por o mesmo ser um agente oxidante e também por ser responsável pela passivação da calcopirita (CÓRDOBA et al., 2008; KLAUBER, 2008).

No presente trabalho, buscou-se avaliar a adição de sulfato férrico aos ensaios de biolixiviação do MPNi concomitantemente com a avaliação do uso de fertilizante como fonte de nutrientes para a bactéria *A. ferrooxidans* LR. Alguns elementos nutricionais são essenciais para o crescimento e atividade microbiana, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, etc. e são comumente supridos pelo preparo de meios sintéticos específicos em escala de laboratório (TUOVINEN e KELLY, 1973). Porém, uma vez que o uso destes meios em larga escala não é economicamente viável faz-se necessário avaliar o uso de suplementos minerais de menor custo, como é o caso dos fertilizantes.

Para tanto, foi utilizado um planejamento fatorial 2² onde os resultados observados nos ensaios realizados em todas as quatro possíveis combinações dos níveis escolhidos estão apresentados na Tabela 1. Apesar de usarem um número pequeno de experimentos, esses planejamentos podem indicar a importância das variáveis escolhidas na resposta experimental (MARINHO; CASTRO, 2005).

A análise de variância (Tabela 3) indicou que a variável x₁ (sulfato férrico) apresentou maior influência na extração de Ni que a interação x₁x₂ e a variável x₂ (fertilizante). Esta análise sugere que o uso de menores concentrações de íons férricos poderão promover melhores rendimentos de extração de metal de interesse na biolixiviação de MPNi.

Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA) para a extração de níquel nos ensaios de biolixiviação.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio
x ₁	0,5329	1	0,5329
x ₂	277,5556	1	277,5556
x ₁ . x ₂	75,5161	1	75,5161
Erro	0,0000	0	
Total	353,6046	3	

Também se observou que as duas concentrações avaliadas para o fertilizante promoveram resultados muito próximos quanto a solubilização de Ni, sugerindo que menores doses de fertilizante podem ser utilizadas como suplemento de elementos essenciais para atividade microbiana na biolixiviação diminuindo o custo do processo operacional. Muitos fatores nutricionais essenciais encontram-se disponíveis no próprio minério, como o magnésio; porém, fontes de nitrogênio e potássio são geralmente adicionadas na biolixiviação, principalmente nas formas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 e H_3PO_4 (BRIERLEY, 1997).

O uso de fertilizantes como fontes alternativas de nitrogênio e potássio na biolixiviação de minério de cobre foi descrita por SARCHESHMEHPOUR (2009), onde se observou que a quantidade de cálcio, magnésio e enxofre presente na amostra mineral foi suficiente para o crescimento microbiano, porém foi necessário a adição de uma fonte externa de nitrogênio, fósforo e potássio. Para tanto foi escolhido o uso de um fertilizante comercial que demonstrou ser eficaz e economicamente mais viável que o meio de cultivo 9K, meio este comumente utilizado em ensaios de biolixiviação.

Através da análise do gráfico de superfície (Figura 1), pode-se perceber a influência mais predominante de cada fator em cada resposta, onde a tendência de aumento da porcentagem de extração de Ni é aumentar com o aumento da concentração de fertilizante e diminuição da concentração de sulfato férrico utilizados.

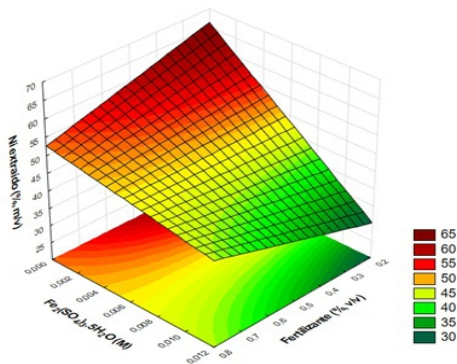


Figura 1 – Gráfico de superfície de resposta para a extração de níquel após 25 dias de biolixiviação.

O crescimento e a atividade dos micro-organismos oxidantes de ferro, como a *A. ferrooxidans* LR, são influenciados pela concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}) em solução. A presença de baixas concentrações de íons férricos aumenta a capacidade de absorção de oxigênio por estas bactérias, porém altas concentrações tendem a inibir a oxidação do Fe^{2+} (DAS, AYYAPPAN e CHAUDHURY, 1999). SANTOS et al. (2006) observaram que a adição de íons Fe^{2+} também não influenciou a lixiviação microbiana de níquel a partir de um concentrado de pentlandita.

A adição tanto de Fe^{3+} quanto de Fe^{2+} inibiram a extração de cobre a partir de concentrados de flotação contendo calcopirita, pirita, covelita, calcocita, minerais não-metálicos e óxidos de cobre por um consórcio de *Acidithiobacillus caldus*, *Sulfobacillus* e *Thermosulfidooxidans* (AHMADI, 2012). Em outro estudo, HOWARD e CRUNDWELL (1999) observaram que o aumento da concentração de Fe^{3+} de 0,05 para 0,50 M diminuíram as taxas de solubilização da calcopirita por *Sulfolobus metallicus*.

CONCLUSÃO

No presente trabalho, buscou-se avaliar os efeitos da adição de insumos e resíduos agrícolas como fertilizante, bagaço de laranja e lignina, além do sulfato férrico, na capacidade de biolixiviação de níquel a partir de minério primário com o uso da bactéria acidófila e quimiotrófica *A. ferrooxidans* LR em experimentos conduzidos em frascos agitados. A adição de resíduos agroindustriais nas concentrações avaliadas não promoveu um aumento no rendimento de extração do metal em relação ao controle, porém estes insumos podem futuramente serem avaliados em maiores concentrações tanto como fonte de nutrientes quanto como auxiliares na percolação da lixívia durante o processo.

O planejamento fatorial aplicado ao processo de biolixiviação do minério primário indicou a possibilidade de se utilizar baixas concentrações de

sulfato férrico como agente indutor do processo de biolixiviação. Também ficou demonstrado que o fertilizante pode suprir os elementos essenciais requeridos pela bactéria *A. ferrooxidans* LR durante o processo, podendo o mesmo ser utilizado em larga escala na irrigação das pilhas de biolixiviação e extração de Ni. Este resultado é bastante favorável do ponto de vista econômico e operacional.

AGRADECIMENTOS

À Grace Maria Britto (CETEM) pelo auxílio na execução dos experimentos.

REFERÊNCIAS

AHMADI, A. Influence of ferric and ferrous iron on chemical and bacterial leaching of copper flotation concentrates. **Int. J. NF. Metal.**, Delaware, v. 1, p. 42-48, 2012.

BHP BILLITON S. A. LIMITED (Melborne). Clint Bowker, John Batty, Gary Rorke, Hannes Strauss, Paul Barnard, Chris Andre Du Plessis. **Tank bioleaching process**. WO 2006010170 A1, 8 Jul. 2005, 26 Jan. 2006.

BRIERLEY, C. L. Mining biotechnology: research to commercial development and beyond. In: RAWLING, D. E. (Ed.). **Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes**. Berlin: Springer-Verlag, 1997, p. 3-17.

CAMERON, R. A. et al. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C. **Minerals Eng.**, Amsterdam, v. 49, p. 172-183, 2013.

CÓRDOBA, E. M. et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 93, p. 81-87, 2008.

DAS, T.; AYYAPPAN, S.; CHAUDHURY, G. R. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic micro-organisms. **BioMetals**, New York, v. 12, p. 1-10, 1999.

BHP BILLITON S. A. LIMITED (Melborne). Chris Andre Du Plessis, Sanet H. de Kock. **Heap bioleaching process**. US20080178706, 31 Jul. 2006, 31 jul. 2008.

HOWARD, D.; CRUNDWELL, F. K. A kinetic study of the leaching of chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus*. In: AMILS, R.; BALLESTER, A. (Org.). **Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century**. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. p. 209-217.

FINK, A. **Fertilizantes y fertilización: fundamentos y métodos para la fertilización de los cultivos**. 1. ed. Barcelona: Editorial Reverté S.A, 1988.

FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B.; BORGES, R. S. Estudo do aproveitamento de minério de níquel de baixo teor. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 25, 2013, Goiânia. **Anais...**, 2013. p. 505 - 512. Disponível em: http://searchentmme.yang.art.br/download/2013/tratamento_de_min%C3%89rios_mineral_processing/2475%20-%20FRAN%C3%87A,%20S.C.A.-%20ESTUDO%20DO%20APROVEITAMENTO%20DE%20MIN%C3%89RIO%20DE%20N%C3%8DQUEL%20DE%20BAIXO%20TEOR.pdf. Acesso em: 9 nov. 2016.

FRANCISCO JR., W. E.; BEVILAQUA, D.; GARCIA JR. O. Estudo da dissolução oxidativa microbiológica de uma complexa amostra mineral contendo pirita (FeS_2), Pirrotita (Fe_{1-x}S) e Molibdenita (MoS_2). **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1095-1099, 2007.

GIAVENO, M. A. et al. Physiologic versatility and growth flexibility as the main characteristics of a novel thermoacidophilic *Acidianus* strain isolated from Copahue geothermal area in Argentina. **Microb. Ecol.**, New York, v. 65, p. 336-346, 2013.

GIESE, E. C.; DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M. Orange bagasse as substrate for the production of pectinase and laccase by *Botryosphaeria rhodina*

MAMB-05 in submerged and solid state fermentation. **BioResources**, Raleigh, v. 3, p. 335-345, 2008.

GIESE, E. C. et al. Enzymatic saccharification of acid-alkali pretreated sugarcane bagasse using commercial enzyme preparations. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, New Jersey, v. 88, p. 1266-1272, 2013.

GIESE, E. C.; VAZ, P. M. Bioleaching of primary nickel ore using *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR cells immobilized in glass beads. **Orbital Electr. J. Chem.**, Campo Grande, v. 7, p. 191-195, 2015.

GIESE, E. C. Biolixiviação: uma avaliação das inovações tecnológicas na biomineração de minerais sulfetados no período de 1991 a 2015. **Tecnol. Metal. Mat. Min.**, São Paulo, 2017.

KLAUBER, C. A. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. **Int. J. Min. Process.**, Amsterdam, v. 86, p. 1-17, 2008.

JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (Tóquio). Takenari Kuwazawa, Akira Miura, Atsuko Abe. **Method for leaching out copper**. WO2013021438, 05 Ago. 2011, 14 Fev. 2013.

LI, S. et al. Bioleaching of a low-grade nickel–copper sulfide by mixture of four thermophiles. **Biores. Technol.**, Amsterdam, v. 153, p. 300-306, 2014.

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W. B. Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 23, 2005, Campina Grande, **Anais...**, 2005. Disponível em: <http://198.136.59.239/~abengeorg/CobengeAnteriores/2005/artigos/PB-5-61001198468-1118313321435.pdf>. Acesso em: 13 Jun. 2017.

MARTINS, E. S.; SILVA, D.; DA SILVA, R.; GOMES, E. Solid state production of thermostable pectinases from thermophilic *Thermoascus aurantiacus*. **Process Biochem.**, Amsterdam, v. 37, p. 949-954, 2002.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agroresidues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A. A. (Ed). **Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 51-78.

OLIVEIRA, D. M. **Potencialidade do tensoativo biológico (ramnolipídio) comercial na biolixiviação de minério primário de cobre**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

POLITZER, K.; CALDAS, A. Lixiviação de minérios lateríticos de níquel. **Rev. Quím. Ind.**, Niterói, v. 580, p. 13-18, 1980.

SANTOS, L. R. G.; BARBOSA, A. F.; SOUZA, A. D.; LEÃO, V. A. Bioleaching of a complex nickel–iron concentrate by mesophile bacteria. **Minerals Eng.**, Amsterdam, v. 19, p. 1251-1258, 2006.

SARCHESHMEHPOUR, Z. Possibility of using chemical fertilizers instead of 9K medium in bioleaching process of low-grade sulfide copper ores. [Hydrometallurgy](#), Amsterdam, v. 96, p. 264-267, 2009.

QUIBORAX S.A. (Santiago). Carlos Schuffer Ameller. **Use of oxygenated or polyoxygenated inorganic weak acids, or derivatives, residues and waste thereof, in order to increase the recovery of copper and/or the concentration of copper in processes for the leaching or bioleaching of copper minerals**. WO2014100910, 27 Dez. 2013, 03 Jul. 2014.

SUN, N.; RODRIGUEZ, H.; RAHMAN, M.; ROGERS, R. D. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? **Chem. Com.**, London, v. 47, p. 1405-1421, 2011.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*: I. Use of membrane

filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with $^{14}\text{CO}_2$ -fixation and iron oxidation as measures of growth. **Arch. Microbiol.**, New York, v. 88, p. 285-298, 1973.

WATLING, H. R. The bioleaching of nickel–copper sulfides. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 91, n. 1-4,

p. 70-88, 2008.

WONG, J. W-C.; TYAGI, R. D.; PANDEY, A. **Current developments in biotechnology and bioengineering: solid waste management**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2016.

Application of strong basic anion exchange resins for pre-concentration, fractionation and recovery of noble metals

Emprego de resinas trocadoras de ânions fortemente básicas para pré-concentração, fracionamento e recuperação de metais nobres

¹Roberta Santos Marinho, ¹Cristiano Nunes da Silva, ^{1*}Júlio Carlos Afonso, ²José Waldemar S. D. da Cunha, ²Valdir Gante, ²Cláudio Augusto Vianna, ²José Luiz Mantovano

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro – Brasil.

*julio@iq.ufrj.br

²Departamento de Química e Materiais Nucleares, Instituto de Engenharia Nuclear

Rio de Janeiro – Brasil

Submetido em 12/11/2016; Versão revisada em 17/07/2017; Aceito em 31/07/2017

Abstract

Acidic aqueous solutions of platinum group metals and gold chlorocomplexes ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) were adsorbed on strong basic anion exchange resins (Cl⁻ form). After saturation of the resins desorption was tested using only strong inorganic acids (HCl, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃). HCl was not effective whatever its concentration. The other acids desorbed the noble metals in a very narrow concentration range ($6.5\text{-}7.5 \text{ mol L}^{-1}$) in the order HNO₃ ≈ HClO₄ >> H₂SO₄. The best desorption conditions were found when their aqueous solutions presented the highest electrical conductivity. Desorption rate increased in the order: Rh(III) ≈ Ir(III) < Os(III) ≈ Ru(III) < Pd(II) ≈ Pt(IV) < Au(III). The method described in this work is useful for preconcentration, separation and recovery of small amounts of noble metals present in real samples.

Keywords: precious metals; anion exchange resin; metals adsorption and desorption.

Resumo

Soluções aquosas de cloro-complexos de metais do grupo da platina e ouro ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foram adsorvidas em resinas trocadoras de ânions fortemente básicas (forma Cl⁻). Após a saturação das resinas a dessorção foi testada empregando ácidos inorgânicos fortes (HCl, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃). HCl não foi efetivo independentemente de sua concentração. Os demais ácidos dessorveram os metais nobres em uma faixa muito estreita de concentração ($6.5\text{-}7.5 \text{ mol L}^{-1}$) na ordem HNO₃ ≈ HClO₄ >> H₂SO₄. As melhores condições de dessorção foram encontradas quando suas soluções aquosas tinham o máximo de condutividade elétrica. A ordem de dessorção aumentou na ordem Rh(III) ≈ Ir(III) < Os(III) ≈ Ru(III) < Pd(II) ≈ Pt(IV) < Au(III). O método descrito neste trabalho é útil para pré-concentrar, separar e recuperar pequenas quantidades de metais nobres em amostras reais.

Palavras-chave: metais preciosos; resinas de troca aniônica; adsorção e dessorção de metais.

INTRODUCTION

Gold and platinum-group metals (PGM) are widely used in many fields such as catalysts, electrical and electronic industries, corrosion resistant materials and jewelry (PENG et al, 2009). However, the demand for such metals has not been balanced by supply due to limited resources (WOLOWICZ and HUBICKI, 2009a). The cost of production from naturally occurring supplies is very high (SHAMS et al, 2004). As most of their rich natural deposits are getting exhausted, the production of gold and PGM from secondary sources (spent catalysts, electronic scrap etc.) has become an important issue (MULAK et al, 2005; KONONOVA et al, 2010). For instance, recovery of PGM from spent catalysts (including automotive ones) is an attractive way to lower the catalyst cost (MULAK et al, 2005) and is nowadays a viable and cost effective alternative (SHAMS et al, 2004).

Pyro and hydrometallurgical processes have been investigated during recent decades for recovering precious and strategic metals from wastes (spent catalysts, electronic devices etc.) (WOLOWICZ and HUBICKI, 2009a). In hydrometallurgical routes, the waste is generally subjected to strong acidic oxidative leaching (particularly aqua regia). The ionic state of PGM and gold in chloride solutions depends on medium acidity, concentration of chloride ions and temperature (HUBICKI and WÓJCIK, 2006a). For instance, hexachloroplatinate ions (PtCl_6^{2-}) predominate in strong acidic solutions ($\text{HCl} \geq 3 \text{ mol L}^{-1}$). Under reduction of the free acidity (increase in pH value) aquation and hydrolysis take place. Aquachloro- and aquahydroxo-complexes of Pt(II) and Pt(IV) are formed (KONONOVA et al, 2010; HUBICKI and WÓJCIK, 2006a). Binuclear complexes can also be present in these systems, and this fact should be taken into account for a study of PGM recovery from these solutions (KONONOVA et al, 2010; HUBICKI et al, 2007).

Besides solvent extraction (SHEN et al, 2010a; MARINHO et al, 2010), sorbents, including ion exchange and chelating resins, may be an alternative to recover noble metals from aqueous solutions. Ion exchange has been recognized as a powerful tool for selective recovery of small amounts of PGM ions from solutions containing high amounts of the so called base metals, particularly aluminum (WOLOWICZ and HUBICKI, 2009a; HUBICKI and WÓJCIK, 2006a; MYASOEDOVA et al, 1985; HUBICKI et al, 2008). This method is quick and offers separation of noble metal ions from variety of other ions (MYASIEDIVA et al, 1985; AL-BAZI and CHOW, 1984). Strongly basic anion exchange resins of styrene and acrylic structures, particularly those containing nitrogen-heterocycle groups (HUBICKI and WÓJCIK, 2006a), have found wide application in the recovery and concentration processes of PGM metal ions. These resins display high selectivity towards noble metal ions (SHEN et al, 2010a,b). Platinum and palladium are by far the most employed in these studies (PENG et al, 2009; SHAMS et al, 2004; WOLOWICZ and HUBICKI, 2009; KONONOVA et al, 2010; HUBICKI and WÓJCIK, 2006a; HUBICKI et al, 2007; SHEN et al, 2010a,b; PARODI et al, 2008; GAITA and AL-BAZI, 1995; SHAMS and GOODARZI, 2006; HUBICKI and WÓJCIK, 2006b; KONONOVA et al, 2011; WOLOWICZ and HUBICKI, 2009b, 2011). Rhodium has also received many attention in recent years (GAITA and AL-BAZI, 1995; KONONOVA et al, 2011). Some of these studies employ spent automotive (SHEN et al, 2010a,b; GAITA and AL-BAZI, 1995) or refinery catalysts (SHAMS et al, 2004; SHAMS and GOODARZI, 2006); the others have employed model solutions of PGM.

Adsorption of PGM is not a difficult step since high selectivity and high adsorption rates are commonly reported. The ion exchange resins used in removal of PGM ions have usually large ion exchange capacities, which allow to concentrate such metals (SHEN et al, 2010b). The desorption step (thus allowing reuse of the resin) is the key to the

implementation of the ion exchange system. Several media have been tested for the recovery of the metals loaded on the sorbent. Many acids at different concentrations (PARODI et al, 2008; KONONOVA et al, 2011) have been employed but the behavior is very dependent on the experimental conditions employed (SUN and LEE, 2011). Some studies employ complexing agents (thiourea - KONONOVA et al, 2010, 2011; PARODI et al, 2008; SUN and LEE, 2011), aqueous ammonia - GAITA and Al-BAZI, 1995) or reductants such as thiosulfate (MARINHO et al, 2011). On the other hand some studies show that the noble metal keeps adsorbed (SHAMS e GOODARZI, 2006; PENG et al, 2009). In these circumstances the final decision is to calcine the resin (SHAMS et al, 2005; SHEN et al, 2010; SHAMS and GOODARZI, 2006) leaving the noble metal as an ash residue.

As a conclusion, desorption of noble metals from sorbents requires further studies to be better understood. This work presents a study on noble metals adsorption and desorption from ion exchange resins. The aim is to try to desorb these elements without the aid of complexing agents and reductants or calcining the resin.

EXPERIMENTAL

Metals source

Synthetic solutions were prepared by dissolving the appropriate amount of PtCl_4 , RhCl_3 , RuCl_3 , OsCl_3 , IrCl_4 , PdCl_2 and AuCl_3 (Aldrich, 98%) in suprapure HCl (free acidity 3 mol L^{-1}). Concentration of the noble metal was adjusted to $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Anion exchange resins

Two strongly basic anion exchange resins (type-I) were employed in metals adsorption from their solutions: Amberlite IRA 420 (Carlo Erba) and Amberjet 4200 Cl (Rohm & Hass). The main properties of these resins are presented in Table 1.

Metals adsorption and desorption

The dynamic method was applied to this study. Glass columns (diameter $d = 10 \text{ mm}$) were packed with a slurry of the resin until the settled resin bed attained the established height ($L = 10 \text{ cm}$). Therefore, L/d ratio was 10 in all experiments. The resins were previously treated with 3 mol L^{-1} HCl for 2 h. The solution was passed through the columns (2 mL min^{-1}) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The eluate was collected for metal analysis. The capacity of the resins to retain the noble metal was estimated from a breakthrough study.

Table 1
Anion exchange resins characteristics

Description	Amberjet 4200 Cl	Amberlite IRA 420
Matrix	Styrene-divinylbenzene	Styrene-divinylbenzene
Functional group	Quaternary ammonium	Quaternary ammonium
Structure	Macroporous	Macroporous
Ionic form	Cl	Cl
Apparent density	670 g L^{-1}	650 g L^{-1}
Exchange capacity	1.3 eq L^{-1}	1.3 eq L^{-1}
Grain size	0.60-0.80 mm	0.125-0.177 mm
Operating pH range	0-14	0-14
Moisture retention capacity (%)	49-55	50-55

Metals desorption from the resins was tested using the following acidic solutions HCl ($1-12 \text{ mol L}^{-1}$); HNO_3 ($1-16 \text{ mol L}^{-1}$); H_2SO_4 ($1-10 \text{ mol L}^{-1}$); HClO_4 ($1-14 \text{ mol L}^{-1}$). Flow rate was fixed at 1 mL min^{-1} and experiments were run at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The eluate was collected for metal analysis. All experiments described in this section were run in triplicate and data obtained were within $\pm 5\%$.

In a separate experiment, equal volumes of the noble metal solutions were combined and the resulting solution (element concentration $7.14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, free acidity 3 mol L^{-1}) was passed through the resins under the same experimental conditions described earlier. Metals desorption was performed using the same procedure described before.

Analytical methods

Metal concentrations in the aqueous phases were determined by atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AAS 3300). The following wavelengths

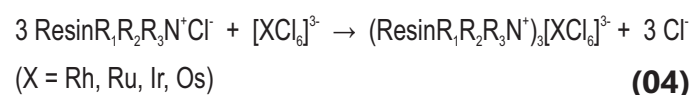
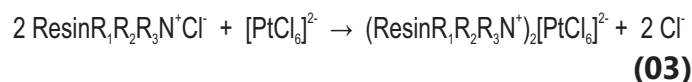
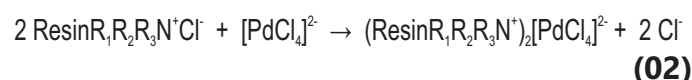
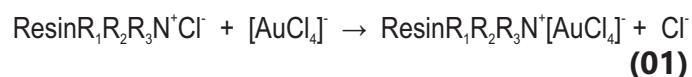
were employed: platinum, 214.423 nm; palladium, 340.458 nm; rhodium, 343.489 nm; osmium, 396.20 nm; iridium, 224.68 nm; ruthenium, 240.272 nm; gold, 242.795 nm. The detection limit was 0.5 mg L⁻¹ for all metals. Acidity was determined by potentiometry using an Ag/AgCl reference electrode (Orion 2A13-JG).

RESULTS AND DISCUSSION

Capacity of resins for metals uptake

Table 2 presents the individual metal uptakes for the resins used in this work. Figures 1 and 2 present the breakthrough curves for Rh, Pd and Ir on Amberlite IRA 420 resin and for Os, Pd and Au on Amberjet 4200 CI resin, respectively. Data for Pt has been published elsewhere (MARINHO et al, 2011). Both resins presented the same behavior for all metals. Metal uptake decreased in the order Au > Pt > Pd > Os > Ir > Rh > Rh.

The adsorption of noble metal chlorocomplexes can be described in terms of the following reactions:



Taking into account the metals uptake in both resins multiplied by 2 (Pt, Pd) or 3 (Rh, Ru, Ir, Os) the final result (1.095-1.210 mmol g⁻¹ - Amberlite IRA 420 or 1.230-1.330 mmol g⁻¹ - Amberjet 4200 CI) is comparable to Au uptake for these resins (Table 2). Under our experimental conditions the adsorption mechanism of noble metal chlorocomplexes appears to be the same.

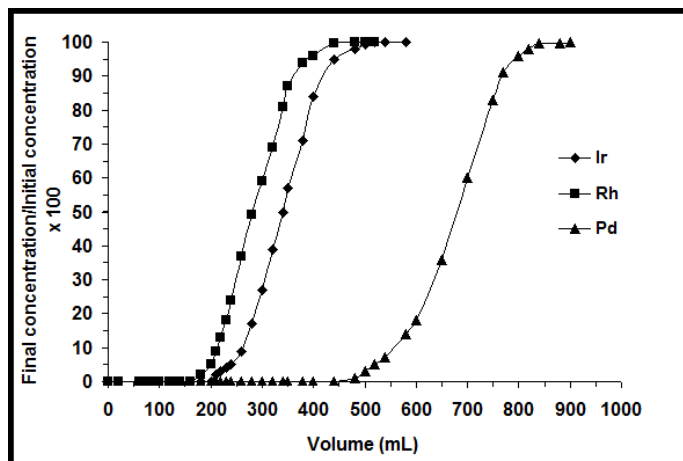


Figure 1: Breakthrough curves for Rh, Ir and Pd (1 x 10⁻³ mol L⁻¹ in HCl 3 mol L⁻¹) on Amberlite IRA 420 resin

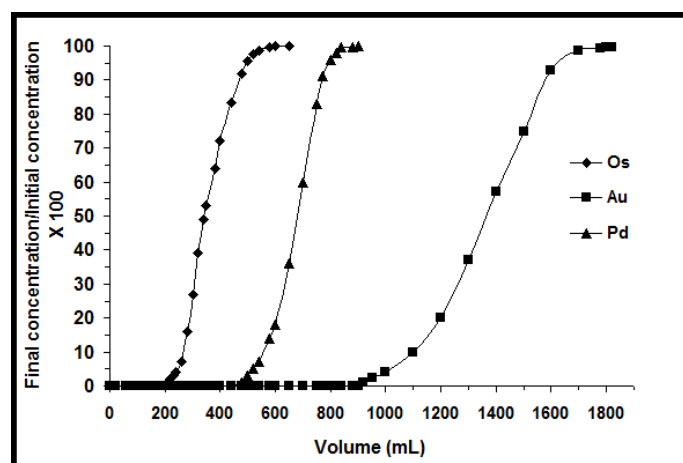


Figure 2: Breakthrough curves for Os, Pd and Au (1 x 10⁻³ mol L⁻¹ in HCl 3 mol L⁻¹) on Amberjet 4200 CI resin

Table 2

Individual noble metals uptake (mmol g⁻¹) of the anion-exchange resins tested in this work

Metal (1 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Amberjet 4200 CI	Amberlite IRA 420
Ru	0.420	0.375
Rh	0.410	0.365
Pd	0.650	0,565
Os	0.440	0,390
Ir	0.430	0.380
Pt	0.660	0.585
Au	1.350	1.220

When the solution containing all PGM and gold was passed through the resins, metal uptake (Figure 3, Table 3) of the trivalent elements (Rh, Ru, Ir, Os) was drastically reduced (86-93%). This phenomenon was less pronounced (70-80%) for Au, Pd and Pt. However if we take into account again the adsorption stoichiometry of the chlorocomplexes (reactions 1 to 4), the total uptake is comparable to data for gold alone (Table 2), thus indicating the general mechanism is the same for both individual and combined solutions of noble metal chlorocomplexes. The metal uptake decreased in the order Au > Pt > Pd >> Os ≈ Ir > Ru ≈ Rh. This is the same order found in the experiments using the elements alone (Table 2), and corresponds to the adsorption decreasing order $[AuCl_4]^- > [PtCl_6]^{2-} > [PdCl_4]^{2-} >> [XCl_6]^{3-}$ (X = Ru, Rh, Os, Ir). This result is determined by the charge to size ratio or the charge density of the species (BERNARDIS et al, 2005; ELS et al, 2000).

Table 3

Noble metals uptake ($mmol\ g^{-1}$) of the anion-exchange after passing a solution containing all elements

Metal ($7.14 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$)	Amberjet 4200 Cl	Amberlite IRA 420
Ru	0.030	0.025
Rh	0.025	0.020
Pd	0.125	0.105
Os	0.060	0.050
Ir	0.055	0.045
Pt	0.155	0.120
Au	0.370	0.350

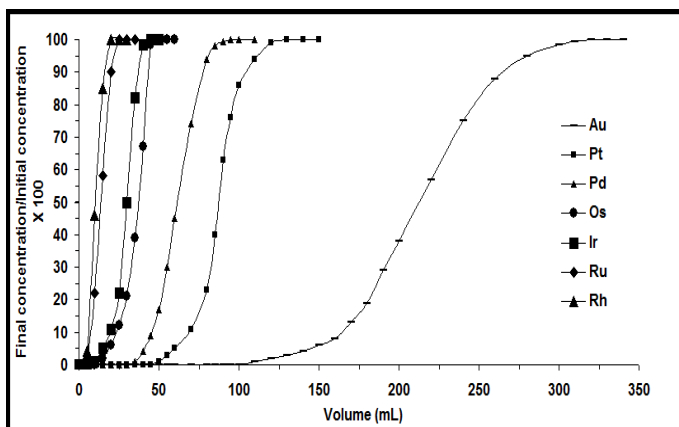


Figure 3: Breakthrough curves for PGM and Au ($7.14 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$ in $HCl\ 3\ mol\ L^{-1}$) on Amberlite IRA 420 resin.

Metals desorption

Literature data indicate when sorption is performed at HCl concentration up to $2\ mol\ L^{-1}$ under high sorption capacity resins it is expected that acidic solutions are not appropriate for the desorption of metals from these resins (PARODI et al, 2008). HCl was ineffective for metals desorption whatever its concentration ($1-12\ mol\ L^{-1}$). However, elution with the other acids gave a very unique result (Tables 4 and 5, Figure 4). Metals desorption was effective only in a very narrow acid concentration range, between 6.5 and $7.5\ mol\ L^{-1}$, for HNO_3 and $HClO_4$. The results for both acids are comparable (Tables 4 and 5). Metal desorption surpassed 99.5% for both resins. The best concentration of H_2SO_4 was around $6.0\ mol\ L^{-1}$, (free acidity $6.6\ mol\ L^{-1}$) but it desorbed very low amounts of the metals ($< 20\%$). The amount of acid required to desorb the noble metal was not very different for each element for a given acid but followed the trend $Rh \sim Ru < Ir \sim Os < Pd \sim Pt < Au$.

Table 4

Volume (mL) of HNO_3 necessary to desorb ($> 99.5\%$) noble metals from strong anion exchange resins

Metal	Resin	$HNO_3\ (mol\ L^{-1})$						
		6.2	6.5	6.8	7.0	7.2	7.5	7.8
Ru	Amberlite IRA 420	>1000	615	510	495	500	550	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	720	605	590	595	670	>1000
Rh	Amberlite IRA 420	>1000	600	500	485	490	540	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	710	600	580	590	660	>1000
Pd	Amberlite IRA 420	>1000	675	560	535	550	620	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	790	665	630	655	735	>1000
Os	Amberlite IRA 420	>1000	645	535	520	530	590	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	750	645	620	635	710	>1000
Ir	Amberlite IRA 420	>1000	630	525	515	520	580	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	740	615	605	625	690	>1000
Pt	Amberlite IRA 420	>1000	695	570	545	565	635	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	810	675	630	660	745	>1000
Au	Amberlite IRA 420	>1000	720	595	560	585	660	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	835	700	660	690	785	>1000

Table 5

Volume (mL) of HClO₄ necessary to desorb (>99.5%) noble metals from strong anion exchange resins

Metal	Resin	HClO ₄ (mol L ⁻¹)						
		6.2	6.5	6.8	7.0	7.2	7.5	7.8
Ru	Amberlite IRA 420	>1000	630	520	500	505	560	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	735	610	595	600	685	>1000
Rh	Amberlite IRA 420	>1000	620	500	490	495	555	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	725	595	590	595	670	>1000
Pd	Amberlite IRA 420	>1000	695	565	545	560	640	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	810	660	635	670	755	>1000
Os	Amberlite IRA 420	>1000	665	545	520	530	590	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	780	645	625	635	715	>1000
Ir	Amberlite IRA 420	>1000	655	535	525	530	585	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	765	620	620	635	700	>1000
Pt	Amberlite IRA 420	>1000	700	580	550	560	645	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	820	680	635	665	760	>1000
Au	Amberlite IRA 420	>1000	725	600	570	595	670	>1000
	Amberjet 4200 Cl	>1000	845	710	665	700	800	>1000

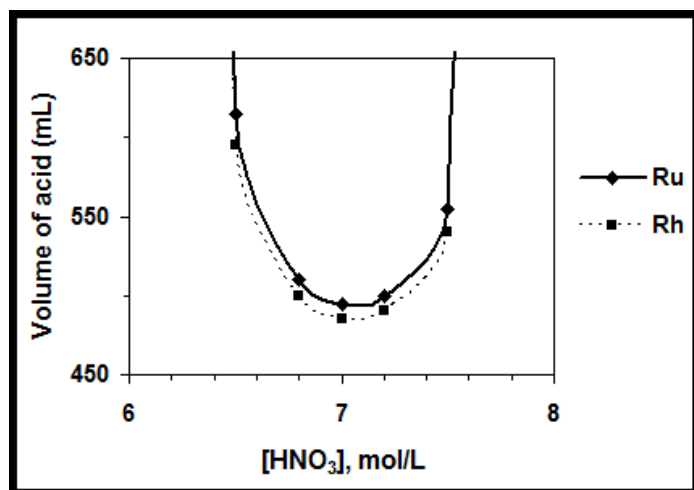


Figure 4(a-c): Desorption of noble metals from Amberlite IRA 420 resin using HNO₃.

The best desorption conditions were obtained when the aqueous solutions presented the highest electrical conductivity (BRICKWEDDE, 1949; VELEY and MANLEY, 1901; DARLING, 1964), thus meaning the maximum concentration of ionic species: HClO₄, ~35% (~7.1 mol L⁻¹); H₂SO₄, 32% (~6.0 mol L⁻¹); HNO₃,

33% (~7.2 mol L⁻¹). These concentrations correspond approximately to 50% of the concentration of the commercial product (14.8 and 15 mol L⁻¹, respectively for HClO₄ and HNO₃), or one third (H₂SO₄, 18.4 mol L⁻¹).

Reduction of the acid concentration does not remove the protonation of strong bases significantly (as in the case of the sites of the anion exchange resins used in this work). Therefore, the recovery of complex anions is achieved by introducing large quantities of competing anions (BERNARDIS et al, 2005; ZAGORODNI, 2006). If this mechanism only takes place with the solutions presenting the highest electrical conductivity (i.e. maximum ionic strength), the adsorption step of PGM and gold chlorocomplexes on strong basic anion exchange resins is very strong, thus justifying the alternatives (calcination, chemical reduction) used to recover them from these sources (KONONOVA et al, 2011; SUN et al, 2012; BERNARDIS et al, 2005; ELS et al, 2000).

This explanation does not justify why sulphuric acid is a much poorer desorbent than nitric or perchloric acid. These latter are very poor complexing agents and present strong oxidizing properties. However, the resins were not oxidized during desorption. H₂SO₄ can form complexes with PGM (especially in the 3+ oxidation state) but are less stable (lower K_{st}) than the chlorocomplexes (GREENWOOD and EARNSHAW, 2010). Therefore, it appears that the removal of gold and PGM from the resins is likely to occur via disintegration of their chlorocomplexes, which is more feasible in a non-complexing medium. Addition of some drops of 0.5 mol L⁻¹ AgNO₃ produced a white precipitate (AgCl, AgClO₄ is soluble in water) (LURIE, 1978), thus confirming decomposition of desorbed chlorocomplexes.

In the case of the resins containing all metals, the desorption order found was: Rh, Ru, Ir, Os, Pd, Pt and Au (Figures 5 and 6) for both HNO₃ and HClO₄. This profile resembles the one found in Figure 3.

From data in the literature on the stability of chlorocomplexes (GREENWOOD and EARNSHAW, 2010; IUPAC, 2012), the more stable the complex, the more difficult to desorb it. This feature allows a separation of the seven elements under study into four groups: Rh + Ru, Ir + Os, Pd + Pt and Au. Fractionation of the noble metals via conventional methods (precipitation, liquid-liquid extraction etc.) is not an easy task due to their chemical resemblance.

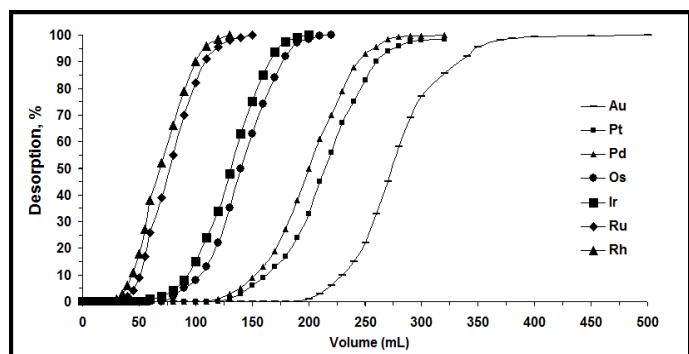


Figure 5: Desorption of all metals from Amberlite IRA 420 resin using 7 mol L⁻¹ HNO₃.

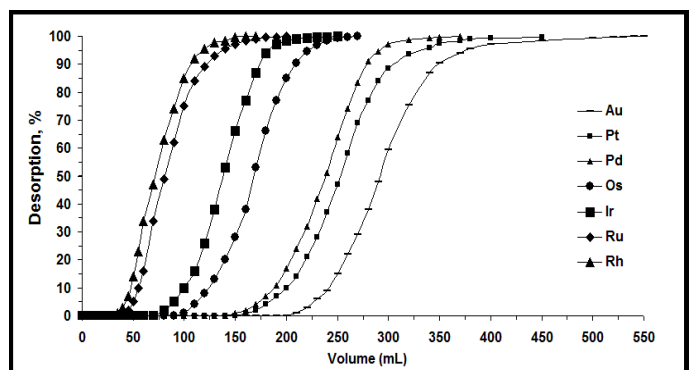


Figure 6: Desorption of all metals from Amberjet 4200 Cl resin using 7 mol L⁻¹ HClO₄.

The resins darkened during desorption but recovered their original aspect after washing with 3 mol L⁻¹ HCl. Even working under such high acidity range (6.5-7.5 mol L⁻¹) and in the presence of an oxidizing acid, the resins did not present any significant degradation until four absorption-desorption cycles.

The high volumes of HNO₃ and HClO₄ required to desorb the noble metals from strong basic anion exchange resins makes the method described in this

research impracticable in an industrial viewpoint. However, it seems useful for pre-concentration, fractionation and recovery of small amounts of such elements (as chlorocomplexes) present in a sample. Under the severe conditions employed for desorption, the vast majority of the other elements would have already been desorbed (BERNARDIS et al, 2005; MYASOEDOVA et al, 1985).

CONCLUSIONS

Strong basic anion exchange resins strongly adsorbed noble metals from acidic (HCl) solutions basically via an anion exchange mechanism. Effective desorption was only possible when strong non-complexing inorganic acids (HNO₃, HClO₄) were employed in the very narrow concentration range 6.5-7.5 mol L⁻¹. This phenomenon occurs when the electrical conductivity of the acidic solution is the highest. Metals desorption followed the order Rh, Ru, Ir, Os, Pd, Pt and Au. The stability of metal chlorocomplexes plays a role on the desorption step under our experimental conditions.

Further studies are necessary to better understand the correlation between the physicochemical properties of HNO₃ and HClO₄ solutions and their ability to remove noble metals adsorbed onto strong basic anion exchange resins. However, despite the severity of desorption conditions, the resins can be reused and the method described in this research may be useful for pre-concentration, fractionation and recovery of small amounts of such elements (as chlorocomplexes) present in a sample.

ACKNOWLEDGMENTS

R. S. Marinho acknowledges CAPES and Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) for a M.Sc. fellowship. The authors acknowledge ANP and CNPq for financial support. We are grateful to Instituto de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN) for X-ray diffraction analysis.

REFERENCES

- AL-BAZI, S. J.; Chow, A.; Platinum metals solution chemistry and separation methods (ion exchange and solvent extraction). **Talanta**, Amsterdam, v. 31, p. 815-836, 1984.
- BERNARDIS, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C.; A review of methods of separation of the platinum-group metals through their choro-complexes. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 65, p. 205-217, 2005.
- BRICKWEDDE, L. H.; Properties of aqueous solutions of perchloric acid. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, New York, v. 42, p. 309-329, 1949.
- CHOI, Kwang-Soon; Lee, Chang-Heon; Park, Yeong-Jae; Joe, Kih-Soo; Kim, Won-Ho; Separation of gold, palladium and platinum in chromite by anion exchange chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 22, p. 801-806, 2001.
- DARLING, H. E.; Conductivity of sulfuric acid solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 9, p. 421-426, 1964.
- ELS, E. R.; Lorenzen, L.; Aldrich, C.; The adsorption of precious metals and base metals on a quaternary ammonium group ion exchange resin. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 13, p. 401-414, 2000.
- GAITA, R.; Al-Bazi, S.; An ion exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. **Talanta**, Amsterdam, v. 42, p. 249-255, 1995.
- GREENWOOD, N. N.; Earnshaw, A.; **Chemistry of the Elements**, 2nd ed. London: Elsevier, 2010.
- HUBICKI, Z.; Wójcik, G.; Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model solutions of aluminum, copper, iron, nickel and zinc chloride macroquantities on the anion exchanger Duolite S37. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, p. 770-775, 2006a.
- HUBICKI, Z.; Wójcik, G.; Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model chloride solutions on the ion exchangers of the functional quaternary ammonium groups. **Desalination**, Amsterdam, v. 197, p. 82-93, 2006b.
- HUBICKI, Z.; Leszczynska, M.; Lodyga, B.; Lodyga, A.; Recovery of palladium(II) from chloride and chloride-nitrate solutions using ion exchange resins with S-donor atoms. **Desalination**, Amsterdam, v. 207, p. 80-86, 2007.
- HUBICKI, Z.; Wołowicz, A.; Leszczynska, M.; Studies of removal of palladium(II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, p. 280-286, 2008. **IUPAC Stability Constant Database**, Version 4.07/4.05. Paris: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2010.
- KONONOVA, O. N.; Leyman, T. A.; Melnikov, A. M.; Kashirin, D. M.; Tselukovskaya, M. M.; Ion exchange recovery of platinum from chloride solution. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 100, p. 161-167, 2010.
- KONONOVA, O. N.; Melnikov, A. M.; Borisova, T. V.; Krylov, A. S.; Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 105, p. 341-349, 2011.
- LURIE, J.; **Handbook of Analytical Chemistry**. Moscow: Mir, 1978.
- MARINHO, R. S.; Afonso, J. C.; Cunha, J. W. S. D.; Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, p. 717-723, 2010.
- MARINHO, R. S.; Silva, C. N.; Afonso, J. C.; Cunha, J. W. S. D.; Recovery of platinum, tin and indium from spent catalysts in chloride medium using strong basic anion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 192, p. 1155-1160, 2011.
- MULAK, W.; Miazga, B.; Szymczycha, A.; Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid

solution. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 77, p. 231-236, 2005.

MYASOEDOVA, G.V.; Antokolskaya, I. I. Savvin, S. B.; New chelating sorbents for noble metals. **Talanta**, Amsterdam, v. 32, p. 1105-1112, 1985

PARODI, A.; Vincent, T.; Pilsniak, M.; Trochimczuk, A. W.; Guibal, E.; Palladium and platinum binding on an imidazol containing resin. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 92, p. 1-10, 2008.

PENG, L.; Guang-feng, L.; Da-lin, C.; Shao-yi, C.; Ning, T; Adsorption properties of Ag(I), Au(III), Pd(II) and Pt(IV) ions on commercial 717 anion exchange resins. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Beijing, v. 19, p. 1509-1513, 2009.

SHAMS, K.; Beiggy, M. R.; Shirazi, A. G.; Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange. **Applied Catalysis A** Amsterdam, v. 258, p. 227-234, 2004.

SHAMS, K.; Goodarzi, F.; Improved and selective platinum recovery from spent γ -alumina supported catalysts using pretreated anionic ion exchange resin. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, p. 229-237, 2006.

SHEN, S.; Pan, T.; Liu, X.; Yuan, L.; Wang, J.; Zhang, Y.; Wang, J.; Guo, Z.; Adsorption of Rh(III) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA211. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, 104-112, 2010a.

SHEN, S.; Pan, T.; Liu, X.; Yuan, L.; Zhang, Y.; Wang, J.; Guo, Z.; Adsorption of Pd(II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated

spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA211. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 345, p. 12-18, 2010b.

SUN, P. P.; Lee, M. S.; Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 110, p. 91-98, 2011.

SUN, P. P.; Lee, J. Y.; Lee, M. S.; Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 113-114, p. 200-204, 2012.

VELEY, V. H.; Manley, J. J.; Some physical properties of nitric acid solutions. **Proceedings of the Royal Society of London**, London, v. 69, p. 86-119, 1901.

WOŁOWICZ, A.; Hubicki, Z.; Palladium complexes adsorption from the chloride solutions with macrocomponent addition using strongly basic anion exchange resins. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 98, p. 206-212, 2009a.

WOLOWICZ, A.; Hubicki, Z.; Sorption of palladium(II) complexes onto the styrene-divinylbenzene anion exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 52, p. 72-79, 2009b.

WOLOWICZ, A.; Hubicki, Z.; Comparison of strongly basic anion exchange resins applicability for the removal of palladium(II) from acidic solutions. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 171, p. 206-215, 2011.

ZAGORODNI, A. A.; **Ion Exchange Materials: Properties and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

Degradação redutiva, fenton e foto fenton no tratamento de efluente de condicionador capilar e filtro solar

Reductive degradation, fenton and photo-fenton in the treatment of hair conditioner and sunscreen

Pryscilla Martins de Andrade ¹, Weberson de Oliveira Morais¹,
Carlos Rafael Dufrayer¹, Núbia Natália de Brito ^{1*}

*Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias, Instituto de Química,
Universidade Federal de Goiás – Goiânia - GO, Brasil.*

** nubiabrito@ufg.br*

Submetido em 28/04/2017; Versão revisada em 21/08/2017; Aceito em 24/08/2017

Resumo

Neste trabalho estudou-se o tratamento de efluente simulado em laboratório, da linha de produção de condicionador capilar e filtro solar. Integraram-se as tecnologias de tratamento: degradação via redução com ferro zero seguida de reação de Fenton, e como polimento final coagulação/floculação, para o tratamento do efluente simulado da linha de condicionador capilar. Para o efluente simulado de filtro solar foi estudada a remoção de fenóis totais via foto-Fenton. Alcançaram-se ao final dos tratamentos, referente ao efluente de condicionador capilar, reduções de 55,54 % para Demanda Química de Oxigênio, e remoção de turbidez em 46,27 %, tempo de tratamento 240 min. Para o efluente de filtro solar foi possível observar 74,10 % de remoção de fenóis totais, principal parâmetro monitorado, cuja concentração inicial era de 0,710 mg L⁻¹ e concentração pós foto-Fenton de 0,184 mg L⁻¹ tempo de tratamento 60 min. As integrações dessas tecnologias se mostraram importantes na remoção dos valores de alguns parâmetros de controle ambiental de uma matriz recalcitrante da indústria cosmética.

Palavras Chave: Tratamento de efluentes, Cosméticos, Fenton

Abstract

In this work, we have studied the treatment of the simulated effluent in the laboratory of the production line of capillary conditioner and sunscreen. The proposal was the integration of treatment technologies: degradation via zero iron reduction followed by Fenton reaction and as the final coagulation/flocculation polishing. For the simulated sunscreen effluent, the removal of total phenols based on the photo-Fenton was studied. Referring to the effluent of capillary conditioner, at the end of the treatments were achieved: reductions of 55.54% for Chemical Oxygen Demand, and removal of turbidity in 46.27%, treatment time 240 minutes. Referring to the sunscreen effluent, it was possible to observe: 74.10% of removal of total phenols, the main monitored parameter, whose initial concentration was 0.710 mg L⁻¹ and post photo-Fenton concentration of 0.184 mg L⁻¹, treatment time 60 minutes. The integrations of these technologies proved to be important in the removal of the values of some parameters of environmental control of a recalcitrant matrix of the cosmetic industry.

Keywords: Treatment, Cosmetic, Fenton.

INTRODUÇÃO

A produção industrial de cosméticos não é apenas uma atividade voltada aos interesses da beleza e da vaidade humana. Hoje a importância do cosmético se estende também à área da saúde, uma vez que eles são considerados agentes de proteção corporal, capilar e dermatológico. Como toda atividade industrial, a cosmética gera uma grande quantidade de resíduos, que uma vez em contato com a água, acabam por gerarem efluentes com elevada carga orgânica, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), com pouca biodegradabilidade, bem como níveis elevados de sólidos em suspensão e óleos e graxas (BAUTISTA et al., 2008; BOGACKI, MARCINOWSKI e NAUMCZIK, 2015; MONSALVO et al., 2014; ANDRADE e BRITO, 2016).

Como alternativa para o tratamento desse tipo de efluente o processo via degradação redutiva e reação de Fenton devidamente otimizados podem apresentar-se como tecnologias interessantes para o tratamento de efluentes cosméticos simulados da linha de produção de condicionadores capilares.

A degradação redutiva utilizando o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio. Assim, a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} é a semi-reação anódica. Sendo que a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons presentes no meio (PEREIRA e FREIRE, 2005; FU, DIONYSIOU e LIU, 2014).

Para o tratamento do efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares pós-degradação redutiva com Fe^0 a reação de Fenton, um dos Processos Oxidativos Avançados (POA), pode ser utilizada a fim de diminuir a carga orgânica do efluente, visto que, os mesmos possuem potencial de mineralização dos poluentes que se baseiam em reações de degradação que envolve a geração de

espécies altamente oxidantes, tais como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (CAMPOS e BRITO, 2014).

Com relação ao efluente simulado da linha de produção de filtro solar, segundo Gohary, Tawfik e Mahmoud (2010) são caracterizados do ponto de vista ambiental com alta concentração de compostos orgânicos de difícil biodegradação, presença de detergentes (surfactantes aniônicos) e óleos e graxas.

É importante ressaltar que a preparação do mesmo envolve uma gama de estruturas aromáticas e grupos hidrofóbicos capazes de atenuar a transmissão de fótons de energia solar que alcançam a superfície da terra e conseqüentemente o corpo humano, no entanto, pesquisas investigam que os reagentes químicos que compõe um filtro solar podem sofrer no meio fototransformação liberando compostos intermediários com potencial tóxico para a biota aquática (MORAIS e BRITO, 2016).

Tais compostos são os principais constituintes do efluente da indústria de cosmético e que levam a formação de espuma impedindo a aeração do meio e a transferência de substratos solúveis para micro-organismos que possivelmente iriam realizar a degradação da matéria orgânica o que conseqüentemente reduzirá a taxa de conversão do substrato (MORAIS e BRITO, 2016).

Recentemente a Environmental Protection Agency declarou que filtros solares podem ser considerados contaminantes emergentes e bioacumulativos porque são encontrados em vários ecossistemas aquáticos, além de apresentarem propriedades estrogênicas e podem se comportar como um desregulador endócrino (JI et al., 2013).

Segundo Ferrero et al. (2012); tratamentos biológicos convencionais isoladamente não conseguem degradar efetivamente efluentes contendo filtros solares. Sendo necessário o estudo de processos de tratamento que reduzam o impacto ambiental dos efluentes da produção de filtro solar, sendo a tecnologia de tratamento foto Fenton uma das opções dentre os inúmeros POA.

No processo foto-Fenton, íons Fe^{+2} catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila ($\cdot OH$), poderoso agente oxidante. Neste processo os íons Fe^{+2} sofrem oxidação a íons Fe^{+3} que podem ser reduzidos a Fe^{+2} , com a utilização da radiação ultravioleta (UV) ou visível com a posterior liberação de mais 1 mol de radical hidroxila (DEL CAMPO et al., 2014).

Sendo assim este trabalho propôs a integração de tecnologias de tratamento iniciando com a degradação redutiva utilizando como fonte alternativa e de baixo custo o ferro metálico, com posterior aplicação de um processo oxidativo avançado via reação de Fenton e finalizando com um polimento final via coagulação/floculação para o tratamento de efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares. Realizou-se também o tratamento de efluente simulado da linha de produção de filtros solares com o foco na remoção de fenóis totais utilizando para isto a tecnologia de tratamento via Foto Fenton.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares

O condicionador capilar simulado foi manipulado com os seguintes componentes, seguidos com suas respectivas funções e porcentagens, que estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1

Componentes com suas respectivas funções e porcentagens usados na simulação do efluente de condicionador capilar.

Componente	Função	Porcentagem (%)
Água Desmineralizada	Veículo	93,14
EDTA Dissódico	Sequestrante/Quelante	0,2
Glicerina	Umectante	1,0
Quaternário de Amônio	Antiestático	0,87
Álcool Estearílico	Tensoativo/Surfactante	3,47
Extrato de Quinoa	Condicionante	0,17
Extrato de logurte	Condicionante	0,17
Corante Amarelo	Corante/ Pigmento	0,1
Ácido Hialurônico	Ajuste de pH /Corretor de pH	0,03
Óleo Mineral	Condicionante	0,33
Isotiazolinona	Conservante	0,05
Poliquatérnio7	Hidratante	0,3
Fragrância	Corretor de Odor	0,17

A solução do efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares foi preparada com água de torneira em pH 6,78 natural da solução e à temperatura ambiente ($25^{\circ}C$), com uma composição a 2,0% de condicionador. Para a correção de pH da solução, foi utilizado soluções de hidróxido de sódio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Procedimento experimental para o tratamento via degradação redutiva integrada à reação de Fenton e coagulação/floculação.

No processo redutivo foi utilizado como fonte de ferro metálico, palha de aço fina, média e grossa (nº 0, 1 e 2, respectivamente) da marca Assolan®. No processo oxidativo avançado, foi utilizado peróxido de hidrogênio 10% m/v padronizado por titulação permanganométrica.

Os ensaios de degradação redutiva/oxidativa foram realizados em reator de bancada (figura 1), apresentando volume de 2,0 L. A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação da solução em estudo através de uma bomba hidráulica (Invensys Ba 1115-02U 220 V 60 Hz 34 W), sob vazão constante de $108,0 \text{ mL min}^{-1}$.

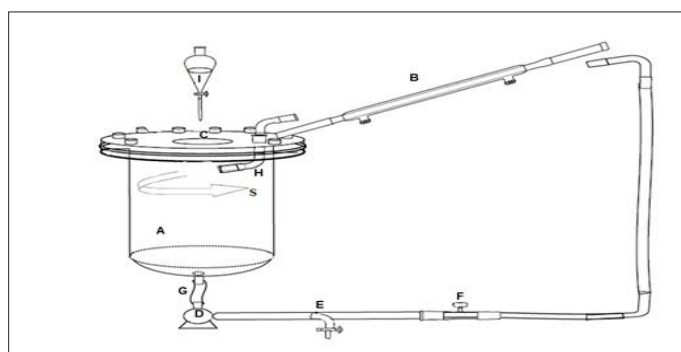


Figura 1 - Esquema genérico do reator de bancada utilizado

A: Câmara de reação; B: Condensador para conexão com a cúpula do reator; C: Entrada para palha de aço; D: Bomba hidráulica para recirculação; E: Torneira para coleta de amostras; F: Regulador de vazão da recirculação; G: Saída de efluente para recirculação; H: Entrada de efluente; I: Funil para controle de entrada de H_2O_2 ; S: Sentido de movimento do efluente dentro do reator.

O procedimento de tratamento da solução do efluente em estudo foi realizado da seguinte forma: 60 minutos de recirculação redutiva com ferro

metálico, posteriormente foi retirada a palha de aço do sistema e experimentou-se 60 minutos de recirculação oxidativa com peróxido de hidrogênio 10% m/v, em seguida foi realizado uma correção de pH para 8,0 em 60 minutos de recirculação e 60 minutos de repouso para o monitoramento da sedimentação dos possíveis flocos formados na etapa de coagulação/floculação. Apresentando um tempo total de tratamento de 240 minutos.

O resíduo final, subproduto das tecnologias de tratamento em estudo, constituiu-se do lodo inerente aos tratamentos químicos. O lodo gerado foi devidamente acondicionado no laboratório de tratamento de águas residuárias (Labtar) para posterior encaminhamento a incineração.

A otimização do tratamento do efluente em estudo foi realizada inicialmente com o tratamento via redução com ferro metálico, e posteriormente o tratamento via reação de Fenton, para dar início aos estudos utilizou-se planejamentos fatoriais. Os valores das variáveis adotados partiu-se dos dados experimentados por Malheiros et al. (2015) e Moraes e Brito, (2015).

Efluente simulado da linha de produção de filtros solares

O efluente simulado de filtro solar foi preparado utilizando amostras de filtro solar adquiridas em uma indústria de cosméticos da região metropolitana de Goiânia-GO. No procedimento de simulação foram utilizadas alíquotas com massa conhecida de filtro solar puro para um volume específico de água de abastecimento público. O parâmetro utilizado como referência para caracterização da solução preparada foi à turbidez, a qual apresentou valor de 4966 NTU, valor este que foi o mais próximo possível do efluente real, já caracterizado previamente.

O filtro solar, de acordo com informações cedidas pela indústria de cosmético, apresenta em sua composição principalmente: óleo mineral e álcool de lanolina (como base), metil-parabeno (éster fenólico), propil parabeno (éster fenólico),

benzofenona 3 (difênil metanona), álcool cetosteárico etoxilado, palmitato de cetila, BHT (di-terc-butil metil fenol), dióxido de titânio, trietanolamina, estearato de octila, salicilato de octila, propilenoglicol, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), imidazolidil-uréia, dentre outros. Os compostos apresentam cadeias longas com grupos de átomos que dificultam processos biológicos de tratamento de efluentes, como é o caso dos fenóis totais.

Reator Fotocatalítico-Foto Fenton

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados no reator apresentado na figura 1 acoplado agora uma fonte de radiação policromática na faixa do UV-Vis, assegurada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 250 W de potência (Osram HQL 250 W). A lâmpada era suportada por um tubo de borossilicato, o qual era mergulhado no reator permitindo a irradiação (na faixa do visível) do seu interior de forma uniforme.

A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação do efluente a ser tratado através de uma bomba hidráulica (Invensys Bav 1115-02U 220 V 60 Hz 34W). O sistema de refrigeração consistia em um condensador espiral, o qual permitia manter a temperatura no interior do reator entre 25-70 °C.

O tratamento via reação foto-Fenton foi realizado apenas no efluente simulado da linha de produção de filtro solar, após o mesmo ser tratado via processo Fenton, na tentativa de uma remoção maior na concentração de fenóis totais. Para isto as condições experimentais foram pH= 3,17, concentração remanescente de Fe^{2+} 0,27 mg L⁻¹, concentração remanescente de H₂O₂ 0,17 mg L⁻¹ em condições controladas de vazão de recirculação do efluente a ser tratado (variação da vazão 1000; 1200; 1500 mL.min⁻¹) e temperatura (variação da temperatura 35°C; 45°C; 55°C), com tempo total de 60 minutos de tratamento dentro do reator.

Parâmetros analíticos

Na avaliação da eficiência dos tratamentos em estudo foram empregados os seguintes parâmetros: pH, cor verdadeira (absorvância), turbidez, condutividade, ferro total solúvel, peróxido de hidrogênio residual, matéria orgânica (Demanda Química de Oxigênio-DQO) curva padrão de concentração de condicionador capilar e fenóis totais.

As determinações dos valores de pH, coloração verdadeira, turbidez, condutividade, fenóis totais e Demanda Química de Oxigênio foram realizadas conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition, (APHA, 2012).

A análise de ferro total foi realizada pelo método da ortofenantrolina segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 13934, 1997).

O peróxido de hidrogênio residual foi baseado na reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido. A reação leva à formação de íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm (Oliveira et al., 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tratamento de efluente simulado da linha de produção de condicionador capilar por degradação redutiva, reação e Fenton e coagulação/floculação.

Inicialmente, foi realizada uma varredura espectral de 200 a 800 nm do efluente a ser estudado, para obter o máximo de absorção em um determinado comprimento de onda. Através desta varredura, foi possível observar picos nos comprimentos de onda em torno de 250 nm e 400 nm, segundo Boroski et al. (2009), em torno de 254 nm correspondem a regiões alifáticas, em 284 nm é relatado grupos aromáticos, por exemplo, fenóis, em 310 nm correspondem a anéis aromáticos conjugados.

Ainda, de acordo com Mandal et al. (2010),

elevadas absorções em comprimentos de ondas próximos a 350-400nm indicam uma elevada concentração de matéria orgânica no efluente. Portanto a diminuição da intensidade de absorção no comprimento de onda de 350-400nm pode indicar uma degradação eficiente nos compostos orgânicos em solução.

Diante do exposto foi obtido na região do visível o pico máximo de absorção no comprimento de onda de 400 nm, sendo este escolhido para o monitoramento das análises de cor, e posteriormente, na construção da curva padrão de concentração de condicionador capilar.

Para obter as eficiências de cada etapa, foi necessário realizar uma caracterização do efluente simulado "bruto", referente a parâmetros ambientais, para assim, compará-los ao final de cada tratamento (Tabela 2).

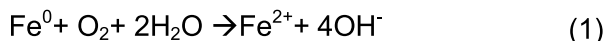
Tabela 2
Caracterização do efluente simulado "bruto"- Condicionador capilar

Parâmetros	Efluente simulado "Bruto"
pH	6,78
Cor 400 nm	0,073
Turbidez	188 NTU
Condutividade	91,70 $\mu\text{S cm}^{-1}$
DQO mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$	5.743,35
Fenóis totais	1,503 mg L^{-1}

No tratamento via degradação redutiva a reação ocorre pelo ferro metálico no estado de oxidação zero, (Fe^0) que libera 2 elétrons e é levado a íon ferroso, de estado de oxidação +2, (Fe^{2+}); essa reação possui um potencial padrão de redução igual a -0,440 V. Este valor sugere que o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte se comparado a outras substâncias tais como, íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e muitos outros compostos.

Dessa forma, a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do ferro metálico ao íon ferroso é a semi-reação anódica. A semi-reação catódica, sob condições aeróbias, envolve o O_2 como aceptor de elétrons.

Neste caso, a reação com ferro produzirá Fe^{2+} e OH^- (equação 1) (PEREIRA e FREIRE, 2005; FU, DIONYSIOU e LIU, 2014).



Conforme o que foi proposto, o tratamento via redução com ferro metálico, utilizando como uma fonte alternativa e de baixo custo a palha de aço, foi otimizado a partir de um planejamento fatorial 2^3 , onde as variáveis foram o pH da solução (3,0 e 7,0), a massa de ferro (1,0 e 3,0 gramas) e o tipo de palha de aço (nº 1 e 2), com um tempo de tratamento de 60 minutos.

Para a construção do planejamento fatorial, foi necessário estudos da literatura de tratamentos redutivos e oxidativos, de diversas matrizes, para que se pudesse chegar a valores para as variáveis a serem testadas. O trabalho mais relevante utilizado para montar o planejamento fatorial foi o de Malheiros e colaboradores (2015), com tratamento de corantes têxteis por processo degradativo redutivo, reação de Fenton, coagulação/floculação e filtração lenta.

Foi monitorada nesta etapa a remoção de cor no comprimento de onda de 400 nm e acompanhou-se o pH da solução ao final do tratamento via degradação redutiva. Como pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3

Planejamento fatorial 2^3 . Degradação redutiva. Tempo de tratamento 60 minutos.

Variável	Nível (-)			Nível (+)	
MPa / g	1,0			3,0	
pH	3,0			7,0	
Nº da palha de aço	1,0			2,0	
Experimento	Degradação redutiva: 60 minutos				
	Níveis			% Redução de cor (400nm)	pH final
1	-	-	-	+ 14,93%	4,32
2	+	-	-	- 21,43%	6,22
3	-	+	-	- 6,49%	7,24
4	+	+	-	- 33,00%	7,43
5	-	-	+	+ 13,64%	5,59
6	+	-	+	+ 18,83%	6,22
7	-	+	+	+ 5,19%	7,47
8	+	+	+	- 7,79%	7,28

De acordo com a tabela 3, pode-se observar que os sinais positivos para a remoção de cor, indicam ganho de cor, isto pode ocorrer devido ao excesso de ferro metálico que pode gerar excesso do íon ferroso e férrico, estes por sua vez, formam oxihidróxidos férricos solúveis sendo possivelmente a causa do aumento da absorvância observados no comprimento de onda de 400 nm conforme equação 1 (CAMPOS e BRITO, 2014).

O melhor resultado obtido foi no experimento 4 com as seguintes condições: valor de pH 7,0, massa de ferro 3,0 gramas e número 1,0 da palha de aço, alcançando 33,00% de remoção de cor em um tempo de tratamento de 60 minutos. Posteriormente visando alcançar melhores resultados, foi proposto um planejamento fatorial 3^3 com 27 experimentos, sendo as variáveis: pH (3,0; 5,0 e 7,0), massa da palha de aço (1,0; 3,0 e 6,0 gramas) e número da palha de aço (0, 1 e 2).

Através deste planejamento fatorial, foi possível observar uma remoção de cor similar para os experimentos 16 e 18, ambas em torno de 35,00%. Para a escolha do melhor experimento, foi realizada uma caracterização para ambos experimentos, comparando-os por outros parâmetros, com o efluente simulado "bruto"; sendo observados os parâmetros de cor, turbidez, DQO, ferro total solúvel e acompanhou-se o pH da solução ao final do tratamento via degradação redutiva com Fe^0 .

Os níveis dos experimentos 16 e 18 e a tabela 4 com a caracterização dos experimentos seguem abaixo:

Experimento 16 número da palha 1,0, pH inicial 7,0 e massa da palha de 3,0 gramas.

Experimento 18 número da palha 1,0, pH inicial 7,0 e massa da palha de 6,0 gramas.

O efeito positivo do aumento da massa de ferro era esperado, principalmente, em razão da maior disponibilidade de sítios reativos. Através dos dados obtidos, foi escolhido o experimento 18, com remoções de turbidez de quase 24%, cor em torno de 37% e DQO próxima a 34%, gerando ao meio

aproximadamente 2,5 mg L⁻¹ de Fe²⁺. Assim, foi otimizado com o número da palha de aço 1,0 o pH inicial da solução em 7,0 e a massa da palha de aço de 6,0 gramas.

Tabela 4

Caracterização do efluente simulado bruto e pós-redução em duas condições: Experimento 16 e experimento 18.

Parâmetros	Efluente simulado "bruto"	Experimento 16- pós-redução	Experimento 18- pós-redução
pH final	6,78	7,43	6,82
Ferro total	----	0,77 mg L ⁻¹	2,47 mg L ⁻¹
Turbidez (remoção%)	188 NTU	189 NTU (+ 0,53%)	143 NTU (-23,94%)
Cor (400nm) (remoção%)	0,073	0,049 (-33,00%)	0,044 (-39,73%)
DQO (mgO ₂ L ⁻¹) (remoção%)	5.743,35	4.938,90 (- 14,00%)	3.767,40 (-34,40%)

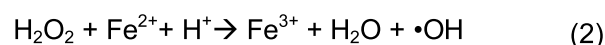
Nas condições experimentais, no processo redutivo não foi possível obter níveis de eficiência satisfatórios visto que o processo redutivo se apresenta mais eficiente em meio ácido, pois em pH básico ocorre à formação de óxidos e hidróxidos de ferro, que formam uma camada na superfície de ferro metálico, o que reduz a sua reatividade. Por sua vez, pode ocorrer também a adsorção de compostos que contém grupos funcionais doadores de elétrons, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, em superfícies minerais que contenham metais (CAVALLOTI, et al., 2009).

Portanto, pode-se sugerir a adsorção do composto de partida, ou da sua forma reduzida, na superfície ativa do ferro metálico. A matriz em estudo contém compostos com grupos funcionais doadores de elétrons, portanto a hipótese de adsorção na superfície metálica não pode ser descartada.

O fato do processo redutivo, gerar íons ferrosos (Fe²⁺) no meio, sugere que a tecnologia de tratamento via reação de Fenton possa ser aplicada, aproveitando o ferro remanescente da tecnologia anterior (degradação redutiva). A reação de Fenton se apresenta muito promissora no que diz respeito à

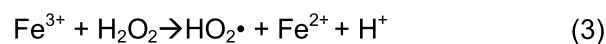
oxidação da matéria orgânica, e por utilizar Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio, esta foi integrada e estudada neste trabalho.

Na reação de Fenton o íon ferroso, gerado a partir do processo via redução de ferro metálico, reage com o H₂O₂ que gera o radical ·OH que possui um alto poder oxidativo, o que o torna interessante para o tratamento de efluentes. O processo leva à geração de radical hidroxila, na proporção de 1:1, com o peróxido de hidrogênio, do meio, isto pode ser observado na equação 2.



Os íons ferrosos podem atuar como catalisadores para decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em meio ácido, gerando radical hidroxila, extremamente reativo, capaz de oxidar a matéria orgânica presente em efluentes de forma efetiva e em um pequeno tempo, na ordem de minutos (NOGUEIRA et al., 2007).

Na segunda reação do ciclo catalítico de Fenton, ocorre um decaimento do pH do meio ao final do processo, pois, o Fe³⁺ reage com o peróxido de hidrogênio, e forma outro radical, de menor potencial redox, o hidroperoxila (1,42 V) (equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007).



Para a otimização desse processo, foi necessário um reajuste de pH em torno de 3,0 visto que, a reação de Fenton só ocorre em meio ácido, já que em pH básico, os íons hidroxilas capturam o ferro do meio, e precipitam em forma de hidróxidos. Para este estudo, não foi acrescentado ferro ao meio, tendo como objetivo o aproveitamento do Fe²⁺, gerado anteriormente pelo processo de degradação redutiva.

A otimização desse processo, foi realizada em três níveis de volume de peróxido de hidrogênio (10,0%), a tabela 5 apresenta os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 5

Variação de volume de peróxido de hidrogênio.
Tempo de tratamento 60 minutos, pH inicial 3,0.

Variável	Efluente pós-redução	Pós-Fenton	Pós-Fenton	Pós-Fenton
		Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H ₂ O ₂ (mL)	---	2,0	5,0	8,0
pH final	6,82	3,23	3,36	3,59
Ferro total (mg L ⁻¹)	2,47	0,77	1,46	1,59
Turbidez final (NTU) (remoção%)	143	112 (-21,68%)	102 (-28,67%)	100 (-30,07%)
Cor 400 nm (remoção%)	0,044	0,022 (-52,17%)	0,025 (-43,18%)	0,026 (-43,48%)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) (remoção %)	3.767,40	3145,65 (-16,50%)	2880,45 (-23,54%)	3662,10 (-2,79%)

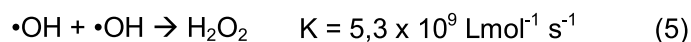
A concentração de H₂O₂ tem um papel importante sobre a eficiência do processo. Se por um lado, o peróxido de hidrogênio age como uma fonte de radicais livres, por outro, pode agir como interceptador de radicais, como mostrado na equação 4:



O aumento na concentração de H₂O₂ não pode ser feito, portanto, além de certos limites, pois o peróxido de hidrogênio reage com o radical hidroxila (2,80 V) gerando o radical hidroperoxila, o qual apresenta um potencial de oxidação inferior (1,42 V), o que pode ser observado para o volume de 8,0 mL de H₂O₂ que foram adicionados ao nível (+), o qual apresentou uma menor remoção de matéria orgânica, cerca de 2,79%, podendo assim, ser explicado pela equação anteriormente citada (BOGACKI, MARCINOWSKI e NAUMCZIK, 2015).

Além de reagir com o peróxido de hidrogênio, como mostra a equação 4, os radicais hidroxilas podem reagir entre si, obtendo como produto o

peróxido de hidrogênio novamente (eq. 5), diminuindo a concentração do radical no meio e diminuindo a eficiência da reação de Fenton (ANDRADE et al., 2015).



Portanto, com base na otimização realizada, com os valores dispostos na tabela 5 o volume "ótimo" para remoção, tanto dos valores de DQO quanto dos valores de absorvância foi quando utilizado o volume de 5,0 mL de peróxido de hidrogênio (nível 0), com remoções de turbidez em torno de 28%, cor em torno de 43% e matéria orgânica (DQO) cerca de 24%.

Para melhorar ainda mais a eficiência do tratamento proposto poderia ter sido aumentada a concentração de Fe²⁺ e H₂O₂, pois sabe-se que a concentração de Fe²⁺ é responsável pelo ciclo catalítico e a concentração de H₂O₂ tem um papel importante sobre a eficiência do processo agindo como um dos precursores para a geração do radical hidroxila (XIANGJUAN e HUI-LONG, 2009).

No tratamento realizado também pode ocorrer à coagulação/floculação, dualidade da tecnologia via reação de Fenton. Os íons ferrosos podem ser oxidados a íons férricos e complexos hidroxil de Fe³⁺ que viabilizarão a coagulação e com isto a remoção de sólidos suspensos que são coagulados, floculados e precipitados (MORAIS e BRITO, 2015).

Esta tecnologia poderia ser integrada ao final do tratamento, como um polimento final, sendo necessária a utilização de um polieletrólito (polímero), como floculante para a obtenção de melhores resultados. Para isso, o pH foi corrigido para 8,0 com recirculação de uma hora e posteriormente, colocado em repouso para sedimentação durante 60 minutos.

Durante o repouso, foi coletado alíquotas de 60 em 60 minutos (até 240 minutos), para realizar uma otimização do tempo e para sedimentação dos possíveis flocos. Os parâmetros monitorados

foram DQO e turbidez que podem ser observados na figura 2.

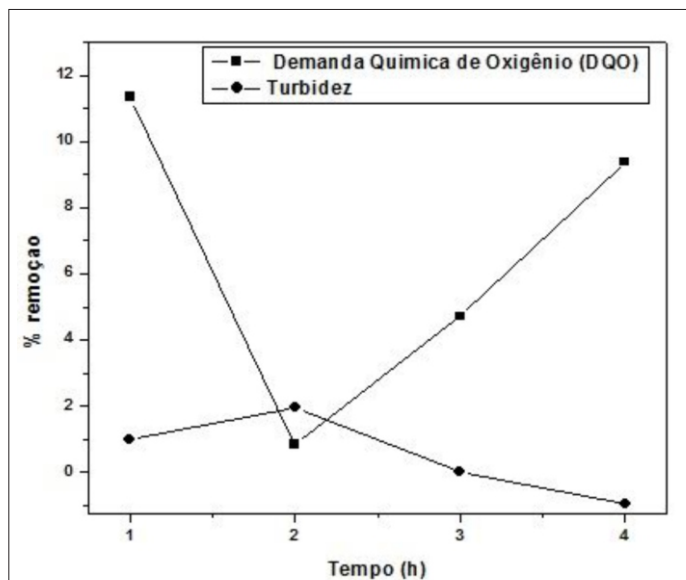


Figura 2: Gráfico de eficiência de remoção.

Foi monitorado também os parâmetros de cor, fenóis totais e condutividade. Não foi obtido remoção de cor durante o tempo de sedimentação (240 minutos), e não houve remoção de fenóis totais, e ainda para a condutividade, não houve aumento significativo para tal. Como pode ser visto pela figura 2, para o tempo de 60 minutos, foi possível observar uma diferença significativa de DQO, apresentando remoção de 11,35%, o qual se apresentou ao final, concentração de ferro total de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo este o tempo fixado para a sedimentação dos flocos.

Objetivando determinar a concentração final do efluente após o tratamento proposto, foi realizada a construção de uma curva padrão (condicionador capilar) de concentração do mesmo. A faixa de concentração utilizada para a construção da curva variou de 0,02 a 0,1 %, em 5 padrões distintos, sendo que as leituras de absorvância foram realizadas num comprimento de onda de 400 nm. Os resultados obtidos foram submetidos ao procedimento de regressão linear em software específico (Origin®), obtendo um coeficiente de correlação R^2 de 0,99686 e coeficientes linear e angular com erros de 0,00126 e 0,01893 respectivamente.

Ao final do tratamento, a concentração de

condicionador capilar encontrada foi de 0,036%, o que implica uma remoção de quase 111 vezes da composição do efluente simulado em laboratório.

E para finalizar, construiu-se um gráfico com a eficiência obtida para os parâmetros monitorados de cor, turbidez e DQO, em cada etapa do tratamento, e as remoções obtidas de forma global, que podem ser observados na figura 3.

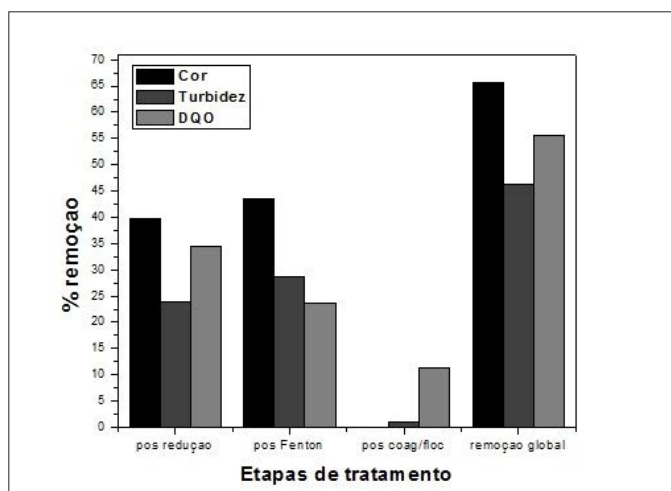


Figura 3: Remoções obtidas durante os tratamentos: Degradação reductiva, Reação de Fenton e Coagulação/floculação. Remoção global.

Portanto para a integração de tecnologias apresentadas neste estudo, alcançou-se as remoções de 49,75% de DQO, 65,75% de Cor e turbidez de 45,74% com um tempo final de tratamento de 240 minutos.

Durante o tratamento, não foi possível observar a remoção de fenóis totais apresentando concentrações final de $1,50 \text{ mg L}^{-1}$. O peróxido de hidrogênio residual alcançou remoção considerável de 97,47% não representando potenciais problemas durante o descarte. A condutividade aumentou de $91,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ para $186,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ devido a introdução de íons no meio e a possível mineralização da matéria orgânica a íons inorgânicos, os valores citados também não representam graves problema ambientais. Além disso, a concentração de ferro total obtida ao final do tratamento foi de $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$, alcançando assim o valor permitido para descarte em mananciais conforme resolução Conama 357/2005 e 430/2011, que é de no máximo 15 mg.L^{-1} .

Em trabalho realizado por Marchetti (2014), alcançaram-se 88,68% de remoção de DQO e 99,89% de turbidez, utilizando um tratamento com sulfato de alumínio e biopolímero no processo de coagulação/floculação, com os parâmetros otimizados em uma mistura de sulfato de alumínio com concentração relativamente alta de 300 mg L⁻¹, coagulante natural Ecofloc 50 MX dosagem de 0,5 mL L⁻¹, para tratamento de efluente líquido de cosméticos.

Já Morais e Brito (2016), obtiveram remoções de 90,75% DQO e 99,61% de turbidez, para um tratamento de efluente simulado da linha de produção de filtro solar, utilizando reação de Fenton, com a concentração de ferro otimizada em 110 mg L⁻¹ e de H₂O₂ em 700 mg L⁻¹, e um valor de pH de 4,5 com um tempo de 226 minutos e 30 segundos.

Nas duas citações acima se utilizou maiores concentrações de coagulantes ou de Fe²⁺ e H₂O₂ aumentando conseqüentemente o tempo de tratamento também, no que se refere apenas à reação de Fenton.

Neste estudo sugere-se para melhorar os níveis de eficiência de remoção dos valores de parâmetros ambientais: Disponibilizar melhor a concentração de Fe²⁺ no meio impulsionando de forma eficiente à reação de Fenton. E ao final do tratamento, com otimização dos valores de pH, concentração de coagulante e polieletrólito conduzir o tratamento para a coagulação/floculação, como polimento final.

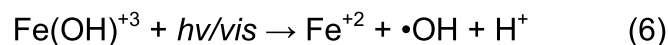
Tratamento do efluente simulado da linha de produção de filtro solar por foto Fenton

O tratamento via reação foto-Fenton foi proposto a fim de verificar a viabilidade de aplicação na degradação de fenóis totais, que pelo processo Fenton não apresentou o rendimento esperado em conformidade com a resolução Conama 430 de 2011.

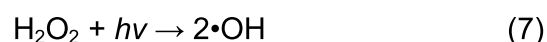
De acordo com Gómez e colaboradores (2012), uma opção para minimizar o efeito inibidor da reação provocado pelo excesso de ferro no sistema é utilizar

o Fe⁺³, produto da oxidação do Fe⁺² durante a catálise de decomposição do peróxido de hidrogênio, para gerar maior concentração de radical hidroxila.

Dessa forma foi aproveitado o residual de ferro total solúvel (0,27 mg L⁻¹) e de H₂O₂ (0,17mg L⁻¹) constituindo uma relação de 1,58:1 de Fe²⁺:H₂O₂ pós Fenton, para posterior aplicação do processo foto-Fenton. Este processo é caracterizado pela utilização da radiação na faixa do visível para regeneração fotolítica de íons Fe⁺² a partir de complexos de Fe⁺³ com a posterior geração de uma maior quantidade de radical hidroxila (equação 6) (DEL CAMPO et al., 2014).



Sob radiação o peróxido de hidrogênio sofre cisão homolítica produzindo de forma direta o radical hidroxila (equação 7) (DEL CAMPOS et al.; 2014).



Para dar início aos estudos foi construído um planejamento fatorial 2², com ponto central, dois níveis e duas variáveis, com vazão controlada em 1000, 1200 e 1500 mL min⁻¹ e a temperatura em 30/35, 40/45 e 50/55°C. De acordo com a tabela 6, os valores de remoção dos parâmetros cor (absorvância), DQO e turbidez se mostraram satisfatórios.

Tabela 6
Planejamento fatorial 2² com ponto central para tratamento via reação Foto-Fenton. Tempo de tratamento 60 minutos e pH inicial 3,17

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Vazão de Recirculação mL min ⁻¹	1000	1200	1500
Temperatura	30/35	40/45	50/55
Ensaio	Vazão	Temperatura	% Remoção Absorvância-DQO - Turbidez
1	-	-	98,80 – 82,90 – 96,50
2	+	+	91,70 – 81,50 – 94,90
3	-	+	93,70 – 84,00 – 96,30
4	+	-	90,00 – 77,40 – 92,50
5	0	0	92,20 – 84,00 – 94,00

As melhores condições de tratamento do efluente tratado por reação foto-Fenton foi quando submetido ao tratamento em reator, com uma vazão de 1000 mL min⁻¹ em temperatura de 30/35°C, sob radiação utilizada na faixa do visível em pH 3,17 (teste 01). Nestas condições o tratamento apresentou uma remoção de 98,80% da absorvância, 82,90% da DQO e 96,50% da turbidez. Apresentando um valor de absorvância final em torno de 0,008, de DQO de 153,00 mg L⁻¹O₂ e de turbidez de 5,14 NTU.

Após o tratamento via foto-Fenton, o efluente tratado apresentou uma concentração de 0,184 mg.L⁻¹ de fenóis totais. A concentração deste se enquadra na resolução Conama 430 de 2011 (0,50 mg.L⁻¹), sendo então o tratamento via reação foto-Fenton uma alternativa de alta eficiência no tratamento de efluentes com fenóis totais em sua composição.

Portanto para redução da concentração de fenóis totais de 0,710 mg L⁻¹ para 0,184 mg L⁻¹ e o devido enquadramento na legislação Conama 430/2011 foi necessário um tempo de 60 minutos de tratamento utilizando a reação de Foto Fenton.

Durante a remediação do efluente em estudo, alíquotas foram retiradas a cada cinco minutos para verificação da absorvância em 400 nm (máximo comprimento de onda absorção-varredura do comprimento de onda), e os resultados desta análise estão dispostos no gráfico da figura 04.

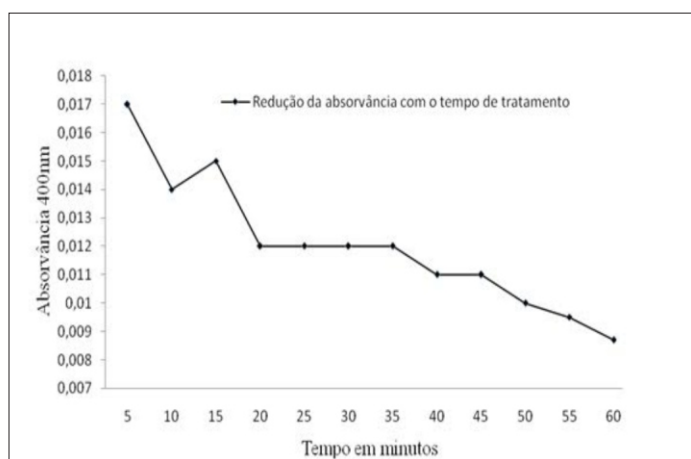


Figura 04: Estudo da remoção da absorvância em função do tempo de tratamento por foto-Fenton com vazão de 1000 mL min⁻¹ em temperatura de 30/35°C, sob radiação utilizada na faixa do visível em pH 3,17.

A análise do gráfico revelou uma diminuição na absorvância ao longo do tratamento. Nas duas primeiras leituras, de 05 a 10 minutos a absorvância sofreu uma diminuição e no tempo 15 minutos foi observado um pico maior que o tempo de 10 minutos. Este pico pode indicar a formação de alguma substância que posteriormente sofre degradação com o tratamento.

De acordo com a figura 04 a absorvância diminui até 20 minutos e se mantém constante até o tempo de 35 minutos, comprovando o tempo necessário para degradação dos compostos intermediários formados. Após o tempo de 35 minutos a absorvância diminuiu significativamente chegando ao valor de 0,008 no tempo de 60 minutos. Sendo assim o tratamento via reagente de Fenton para o efluente simulado de filtro solar, atenderam as expectativas acerca da eficiência do tratamento principalmente para o parâmetro em estudo: fenóis totais.

CONCLUSÃO

Para o tratamento via degradação reductiva, reação de Fenton e coagulação/floculação do efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares as principais remoções encontradas foram 55,54% de DQO, com 65,75% de Cor e turbidez de 46,27%, com os níveis otimizados para degradação reductiva de massa de 6,0 gramas de palha de aço, número 1 e pH 7,0, para a reação de Fenton, um volume de peróxido de hidrogênio de 5,0 mL e posteriormente com o ajuste de pH conduzindo o processo para coagulação/floculação. O tempo total de tratamento foi de 240 minutos.

A integração das tecnologias foi importante para a matriz poluente em estudo, no entanto, a fim de melhorar a remediação e alcançar melhores parâmetros para descarte sugere-se que ocorra uma adição de ferro no meio, já que a lã de aço otimizada não liberou o ferro necessário para seguir com a

reação de Fenton, lembrando que este, é responsável pelo ciclo catalítico da reação.

Para o tratamento de efluente simulado da linha de produção de filtros solares o objetivo principal foi o enquadramento do valor de fenóis totais na legislação federal vigente foi possível observar a elevada capacidade na degradação de contaminantes orgânicos que o mecanismo do tratamento via reação de Foto Fenton pode proporcionar, visto que, o mesmo envolve a geração de uma maior quantidade de radicais hidroxilas.

Os valores obtidos na remoção de fenóis totais de $0,710 \text{ mgL}^{-1}$ para $0,184 \text{ mgL}^{-1}$ possibilita o descarte conforme resolução Conama 430/2011; conclui-se que a aplicação dessa tecnologia pode ser uma alternativa para a remoção do valor deste parâmetro em efluentes em escala real.

Cabe salientar também a utilização da integração de outras tecnologias de tratamento com o objetivo de alcançar um melhor polimento final de efluentes provenientes da indústria de cosmético, efluentes estes extremamente recalcitrantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa concedida em nível de Iniciação Científica à estudante Priscilla Martins de Andrade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. 2012. **Standard Methods for the Water and Wastewater**. 22 ed. New York: APHA.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Determinação de ferro- Método colorimétrico da ortofenantrolina** ABNT-. NBR 13934. Rio de Janeiro, Agosto de 1997.

ANDRADE, P.M.; CARVALHO, M.A.; MIRANDA, A.S.; MARQUES, H.R.; CAMPOS, S.R.; BRITO, N.N. Remediation of textile dyes mixtures using TiO_2/vis -

Photocatalysis and Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, Campinas-SP, v. 9, p.328- 338, 2015.

ANDRADE, P. M.; BRITO, N. N. Degradação Redutiva de Efluente Simulado da Linha de Produção de Condicionadores Capilares. In: **XXXV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental, 2016**, Cartagena-Colômbia. 59 Congreso Internacional: Agua, Saneamiento Ambiente y Energía Renovables. Cartagena-Colômbia: AIDIS-ACODAL, p. 1-4, 2016.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J.A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, New York, v. 83, p. 1323–1338, 2008.

BOGACKI J.; MARCINOWSKI P.; NAUMCZIK J. Cosmetic waste water treatment using coagulation and Fenton process. **Environmental Technology**, Amsterdam, v. 6, n. 4, p. 36-42, 2015.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A.C.; GARCIA, J.C.; SAMPAIO, L.C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO_2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal Hazardous Materials**, United States of America, v.162, p. 448-454, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, D F . 2 0 1 1 .

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece as condições e padrões de**

- lançamento de efluentes, e dá outras.** Brasília, DF. 2005.
- DEL CAMPO, E. M.; ROMERO, R.; ROA, G.; PERALTA-REYES, E.; ESPINO-VALENCIA, J.; NATIVIDAD, R., Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC. **Fuel**, Taiywan, v.138, p.149-155, 2014.
- CAMPOS, V. M.; BRITO, N.N. Tratamento de efluente têxtil utilizando coagulação/floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial- RQI**, Rio de Janeiro, v. 82, n.743, p. 11-17, 2014.
- CAVALOTTI, L.F.R.; ZAMORA, P.P.; RODRIGUES, M. B.; DE PAIVA, T. C. B. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de resíduos da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p.1504-1508, 2009.
- FERRERO, P.G.; FABREGAT, M.B.; OLIVARES, A.; PIÑA, B.; BLÁNQUEZ, P.; VICENT, T.; CAMINAL, G.; DÍAZ-CRUZ, M.S.; BARCELÓ, D. Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Science of the Total Environment**, Spain, v.427-428, p.355-363, 2012.
- FU, F.; DIONYSIOU, D, D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Jornal of Hazardous Materials**, United States of America, v.267, p.194-205, 2014.
- GÓMEZ, E. O.; IBÁÑEZ, F.; MARTÍN, M. M. B.; LÓPEZ, M. I. P.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. **Water Research**, Netherlands, v. 46, p. 6154-6162, 2012.
- GOHARY, F.E.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, Wales, v. 252, p.106-112, 2010.
- JI,Y.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; FERRONATO, C.; BRIGANTE, M.; MAILHOT, G.; YANG, X.; CHOVELON, J.M. Photochemical degradation of sunscreen agent 2- phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Water Research**, Netherlands, v. 47, p. 5865-5875, 2013.
- MALHEIROS, F.C; CAMPOS, V.M.; CARVALHO, R. R.; CARVALHO, A.S.R.; NEVES, V.H.N.; BRITO, N. N. Tratamento de corantes têxteis por degradação redutiva, reação de Fenton, coagulação floculação e filtração lenta. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v. 83, p. 57-68, 2015.
- MANDAL, T.; DASGUPTA, D.; MANDAL, S.; DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, Netherlands, v. 180, p. 204–211, 2010.
- MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. **PUCRS**, Rio Grande do Sul, v.7, p.1-20, 2014.
- MONSALVO, V. M.; LOPEZ, J.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Treatment of cosmetic wastewater by a full- scale membrane bioreactor(MBR). **Environmental Science Pollution Research**, France, v. 21, p.12662-12670, 2014.
- MORAIS, W.O.; BRITO, N. N. Treatment of simulated wastewater by Fenton reaction at a production line of sunscreen. **Oxidation Communications**, Bulgária, v. 38, n. 4A, p. 2261–2272, 2015.
- MORAIS, W.O.; BRITO, N. N. Tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de Fenton. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v. 84, n.753, p 52-68, 2016.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DASILVA, M.R.A.; DA VILLA, R.; OLIVEIRA, M. Fundamentos e aplicações Ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar

peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.2, p. 188-190, 2001.

PEREIRA, W.S.; E FREIRE, R.S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.

Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, 130-136, 2005.

XIANGJUAN, M.A.; HUI-LONG, X. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, Netherlands, v.162, p.386-390, 2009.

Adsorbent produced by alkaline treatment of coconut coir

Adsorvente produzido por tratamento alcalino de fibra de coco

Danilo Morais Itokagi, *Isabel Matos Fraga, Cláudia Roberta Gonçalves,
João Vanes da Silva Tobias

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Campus Cáceres -Profº Olegário Baldo-Cáceres - MT, Brasil
isabel.fraga@cas.ifmt.edu.br

Submetido em 09/08/2017; Versão revisada em 30/08/2017; Aceito em 31/08/2017

Abstract

The aim of this work was to study the adsorption properties of an adsorbent produced by alkaline treatment of a lignocellulosic waste material. The coconut coir particles treated with different alkaline solutions was subjected to calcium adsorption tests to evaluate which alkaline concentration produced the best adsorbent. According to these experiments the 2.0 mol L⁻¹ NaOH solution produced the best adsorbent material. After finding out the best alkaline treatment, with the adsorbent obtained by this way we performed experiments to get kinetic and adsorption isotherm data. The kinetic study showed that the equilibrium is reached at or below 10 minutes of contact time. The isotherm data presented a good fit to Langmuir model. It was possible to notice the pH influence on the Langmuir curves and parameters. The q_{max} values, which represents the maximum amount of calcium adsorbed in each gram of adsorbent, were 7.94 and 15.20 mg.g⁻¹ for experiments performed at pH 4.0 and 10.0, respectively. For the experiments whereas pH values were not under control, q_{max} was 11.90 mg.g⁻¹, an intermediate result.

Keywords: adsorbent; lignocellulosic material; adsorption isotherm

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de adsorção de um adsorvente produzido por tratamento alcalino de um resíduo lignocelulósico. As partículas de fibra de coco tratadas com diferentes soluções alcalinas foram submetidas a testes de adsorção de cálcio para avaliar qual a concentração alcalina produzida o melhor adsorvente. De acordo com esses experimentos, a solução de de NaOH 2,0 mol.L⁻¹ produziu o melhor material adsorvente. Depois de definir o melhor tratamento alcalino, com o adsorvente obtido desta forma, realizaram-se experimentos para obter dados de isotermas cinética e de adsorção. O estudo cinético mostrou que o equilíbrio é alcançado em 10 min ou menos de contato. Os dados de isoterma apresentaram um bom ajuste para o modelo de Langmuir. Foi possível notar a influência do pH nas curvas e parâmetros de Langmuir. Os valores de q_{max} , que representam a quantidade máxima de cálcio adsorvido por grama de adsorvente, foi de 7,94 e 15,20 mg.g⁻¹ para experimentos realizados em pH 4,0 e 10,0, respectivamente. Para os experimentos cujo pH não estava sob controle, o valor de q_{max} foi 11,90 mg.g⁻¹, um resultado intermediário.

Palavras-chave: adsorvente; material lignocelulósico; isoterma de adsorção

INTRODUCTION

Hard water is formed as raining and underground water percolates through rocks that contain magnesium and calcium salts. This kind of natural solution presents domestic and industrial problems related to its use. Detergent molecules don't dissolve in waters containing high amount of those metals so that an extra amount of the washing product must be used in order to remove dirt from clothes. Bath soaps behave the same way making the person feels like s/he didn't actually take a shower. In industry, magnesium and calcium salts may precipitate in boilers and pipes making the heat exchanging systems less efficient. Valves that controls water flux also may be damaged because of salt deposition. So hardness removal or water softening systems either in industry or in household is required to improve water usage.

The usual methods to soften water are chemical precipitation, which is expensive and generates chemical sludge, and cationic resins, that retains calcium and magnesium through cation exchange processes, and are petroleum based materials (SHREVE and BRINCK, 1997). A simple petroleum-independent approach to remove water hardness agents has been pursued by some researchers and it involves the use of lignocellulosic materials or biopolymers as adsorbents (WERKNEH, ABAY and SENBETA, 2015; KARNITZJR, GURGEL and GIL, 2010; ALTUNDOGAN et al., 2015; CRISPIM, 2009; ROSTAMIAN et al., 2014; FURLAN, FÁVERE and LARANJEIRA, 1996; CHEN and WANG, 2006). Bekri-Abbes, Bayouhd and Beklout (2008), studied calcium and magnesium adsorption onto sulfonated plastic waste, which isn't a renewable material as it comes from petroleum, but presents an environmental benefit which is recycling a material that would go to landfills.

A numerous amount of studies involved the use of chemically modified or raw lignocellulosic waste materials for adsorption of heavy metals (BEKRI-

ABBES, BAYOUDH and BEKLOUT, 2008; MIN et al., 2004; JR KARNITZ et al., 2007; DE SOUSA, 2007; KUMAR, RAO and KAUL, 2000; VÁZQUEZ et al., 2012; YANG and CUI, 2013; DING et al., 2014; ABDOLALI, et al., 2014). The chemical modification of the raw materials aims to introduce or generate ionic groups, mainly carboxylates, which are chelating agents and account for the increase of the cation retention capacity since the raw material is generally a poor adsorbent. However, none of these references found in the literature investigates the calcium adsorption propriety of the coconut coir, which is the mesocarp of the coconut fruit. Furthermore, although some references deal with hardness removal, just a few of them presented kinetic and equilibrium studies for calcium or magnesium adsorption (KARNITZJR, GURGEL and GIL, 2010; CRISPIM, 2009; ROSTAMIAN et al., 2014; FURLAN, FÁVERE and LARANJEIRA, 1996; CHEN and WANG, 2006).

So, herein we studied calcium adsorption onto alkali-treated coconut coir since some authors have reported that base treatment improves retention of cations since it generates negatively charged groups (MIN et al., 2004; KUMAR, RAO and KAUL, 2000; VÁZQUEZ et al., 2012; YANG and CUI, 2013; DING et al., 2014). The residual raw material was collected from coconut water sellers who work in the centre of Cáceres city, which is located in the Mato Grosso State, Brazil. The sellers extract the aqueous liquid from the inner part of the fruit and the rest is discarded. So our work aims two targets which is obtaining an alternative material for hardness removal as well as making a lignocellulosic waste material become a valuable product.

MATERIALS AND METHODS

All solutions were prepared in deionised water. Sodium hidroxide (ACS, 98%, Dinâmica) was the reagent used in the chemical treatment of the coconut coir. Calcium chloride dihydrate (PA-ACS, 99.5%, Synth) was used in the adsorption experiments.

The reagents used in the titrimetric calcium analysis were: EDTA Disodium salt (Vetec PA, 99-101%), methanol (PA, CHEMCO), triethanolamine (PA, 99%, Neon), Eriochrome black T (Vetec), magnesium sulfate heptahydrate (PA, 98-102%, Synth), ammonia (PA, 28-30%, Neon), ammonium chloride (PA-ACS, 99,5%, Synth), hydrochloric acid (37%, Vetec) and calcium carbonate (PA, 99%, Synth).

The following instruments and materials were used: grinder (Moinho Tipo Willey, Tecnal, TE-650), orbital shaker (Tecnal, TE-650), magnetic stirrer, magnet bar, 0.45 µm cellulose acetate filter, 50 and 500 mL becker, 100 and 500 mL volumetric flasks, 125 and 250 mL erlenmeyer flasks, micro pipette of 10 mL, pH indicator strips; sievers and oven.

COLLECTION, GRIDING AND SEPARATION

The empty coconut fruits were collected from coconut water sellers and brought to the Laboratory of Soil Analysis of the Federal Institute of the Mato Grosso State. The mesocarp was cut off and placed in a oven for 24 hours at 105 °C. Then it was ground to particle size smaller than 3.00 mm. The powdered material was sieved and sorted according to the following particle sizes: <0.106, 0.106-0.250, 0.250-0.50, 0.50-1.00 and >1.00 mm. After the separation, the mass fraction of each particle size portion was determined by dividing the weight of each portion by the sum of all particle size portions. We found out the particle size ranging from 0.106 to 0.50 mm comprised 70% of the particles. So we separated only this fraction to be subjected to the alkaline treatment.

ALKALINE TREATMENT

The particles selected according to the previous subsection were treated with different alkaline solutions. The difference is only related to different NaOH concentrations so that we can evaluate the alkalis concentration effect on the adsorption behavior of the coconut coir adsorbents. The following NaOH solutions were prepared: 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 mol.L⁻¹. Six grams of particles with sizes ranging

from 0.106 to 0.50 mm was weighed in a plastic bottle followed by the addition of 200 mL of NaOH solution. This mixture was kept in contact for 14 hours. After this period of time, we filtered and washed it about 12 times or until the pH ranged from 7 to 8 approximately. The filtrates were discarded and the treated particles placed in a oven for 5 hours at 105 °C. The five of adsorbents were produced were named AD01, AD05, AD10, AD20 and AD50, as they were related to the 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 mol.L⁻¹ NaOH treatment solutions, respectively.

FT-IR ANALYSIS

The fourier transformed infrared analysis was performed by a Varian 660 spectrometer with samples placed in KBr disks. The data collection ranged from 400 to 4000 cm⁻¹. The spectrums were recorded in the Institute of Physics of the Federal University of Mato Grosso. The spectrums of the best adsorbent and of the raw coconut coir were recorded.

ADSORPTION TESTS

Each of the adsorbents obtained in the previous subsection was subjected to calcium adsorption tests. These were performed in duplicate. In a 125 mL erlenmeyer flask we weighed 0.60 g of the adsorbent followed by the addition of 40 mL of 200 mg.L⁻¹ initial calcium concentration solution. This mixture was shaken at 150 rpm in an orbital shaker for 90 minutes at room temperature. Then we filtered it through an 0.45- µm- cellulose- acetate filter, collected the filtrate and determined the remaining calcium concentration by titrimetric method with EDTA using black Eriochrome T as indicator. With these results we calculated using equation (1) the calcium removal efficiency of the adsorbent (q), which is the amount of calcium adsorbed in each gram of the adsorbent:

$$q = \frac{(C_i - C_f)40}{0.60} \text{ mg.g}^{-1} \quad \text{Equation(1)}$$

where C_i represents the initial calcium concentration of 200 mg.L^{-1} and C_r represents the remaining calcium concentration (mg.L^{-1}) after the 90 minutes of contact time.

KINETIC STUDY

The best calcium adsorbent according to the previous subsection was subjected to kinetic study. For this, we weighed 0.60 g of the adsorbent in a 125 mL erlenmeyer flask, added 40 mL of 200 mg.L^{-1} calcium concentration solution and placed this mixture in the orbital shaker to stir at 150 rpm for $10, 20, 30, 60$ and 90 minutes at room temperature. As these experiments were performed in duplicate, after each time we collected the two erlenmeyers containing the adsorbent/adsorbate mixtures in order to filter the mixtures and determine the remaining calcium concentration in the filtrates. Then we plotted the remaining calcium concentration (mg.L^{-1}) against time.

ADSORPTION ISOTHERMS

The aim of this subsection was determining the isotherms under different pH conditions and adjusting the Langmuir isotherm model to the experimental data, as it provides the parameter q_{max} (mg.g^{-1}) which is the maximum amount of adsorbate that might be adsorbed onto each gram of adsorbent and this parameter value might be compared to others presented by the literature. According to the Langmuir isotherm model the remaining calcium concentration C_r (mg.L^{-1}) and the amount of calcium adsorbed per gram of adsorbent q (mg.g^{-1}) in the equilibrium state are related to each other by equation (2) and (3), where equation (3) is the linearized form of equation (2):

$$q = \frac{q_{\text{max}}K C_r}{1 + K C_r} \quad \text{Equation(2)}$$

$$\frac{C_r}{q} = \frac{1}{q_{\text{max}}K} + \frac{1}{q_{\text{max}}} C_r \quad \text{Equation(3)}$$

K is other Langmuir parameters and is related to the free energy of adsorption.

Three batches of five mixtures of adsorbent and calcium solutions were used to construct the isotherms under different pH conditions. For each mixture we weighed 1.20 g of the adsorbent in a 250-mL beaker, added 80 mL of calcium solution (the same proportion as $0.60 \text{ g}/40 \text{ mL}$, the same used in the Alkaline Treatment section) and a magnet bar, and placed this mixture in magnetic stirrer. The calcium concentrations ranged from 100 to 1200 mg.L^{-1} for each batch. Using a $\text{HCl } 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ or a $\text{NaOH } 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ solution and a pHmeter we kept the mixture's pH values at 4.00 or 10.00 , respectively, during 10 minutes of contact and stirring time (the kinetic study showed that the equilibrium might be achieved at 10 or less minutes). For one of batches, the isotherm experiments followed the same procedure mentioned above, but without controlling the pH. Afterwards, the mixtures were filtered, the remaining calcium concentration was determined as before and the q values were calculated using equations (4) and (5).

$$q = \frac{(C_i - C_r F_d) 80}{1.2} \quad \text{mg.g}^{-1} \quad \text{Equation(4)}$$

$$F_d = \frac{V_{\text{final}}}{80} \quad \text{Equation(5)}$$

C_i and C_r were already defined. The F_d represents the dilution factor due to the spent volumes of HCl or NaOH solutions used to control the pH during the adsorption experiment. V_f is the sum of 80 mL plus the spent volume of acid or basic solution to control the pH. We plug the C_r and q values for each isotherm batch into equation (3) in order to plot the data in the linearized form and find out the q_{max} and K parameters. After this we plotted the Langmuir isotherms according to equation (3).

RESULTS AND DISCUSSION

ALKALINE TREATMENT

As reported by Min et al., (2004), the base treatment of lignocellulosic materials makes the saponification reaction happen and so ester groups are converted to carboxylates which improves cation retentions. As we can see in Table 1, the adsorbent AD20, produced using a 2.0-mol.L⁻¹NaOH solution, presented the higher calcium removal efficiency. So this adsorbent was selected to further studies involving kinetic and adsorption isotherm experiments.

Table 1
Adsorbents produced by base treatment and their calcium removal efficiency.

Adsorbent	Calcium removal efficiency (mg.g ⁻¹)
AD01	5.33
AD05	5.61
AD10	6.17
AD20	6.45
AD50	5.75

FTIR ANALYSIS

The Infrared spectrums of the raw coconut coir particles and the adsorbent produced using 2.0 mol.L⁻¹ NaOH solution are presented in Figure 2. The IR interpretations were performed according to Silverstein, Webster and Kiemle (2006). The absorption band at 3407 cm⁻¹ are due to O-H stretching vibrations and as we can clearly notice this band is smaller in the treated material because the alkaline solution deprotonated the hydroxyl groups. The band around 2900 cm⁻¹ is attributed to C-H vibrations of CH, CH₂ and CH₃ groups and it looks unchanged in the adsorbent spectrum. The absorption band at 1735 cm⁻¹ which is due to C=O

stretching vibrations of ester groups were greatly reduced as the alkali makes the saponification reaction take place breaking ester bonds and generating carboxylates. The array of absorption bands below 1500 cm⁻¹ is called *fingerprint* region, where the band's attribution are difficult to accomplish. However, as we are dealing with a lignocellulosic material which contains lots of linkages between carbons and oxygen atoms, the band at 1050 cm⁻¹ is attributed to C-O vibrations and at 1157 cm⁻¹ is related to C-O-C assymetric vibrations. As we can see the adsorbent produced by alkaline treatment had those absorption bands reduced significantly due to probably the cleavage of ester and ether bonds. The peaks at 1608, 1511 and 1444 cm⁻¹ may be attributed to stretchings of aromatic rings and also were reduced by the alkaline treatment. The band at 2364 cm⁻¹ is related to carbon dioxide. In general alkali treated lignocellulosic materials present high cation removal efficiency because of the deprotonation of OH and COOH groups and of the cleavage of ester and ether bonds generating in their surface R-O⁻ and R-COO⁻ anions which interacts strongly with calcium cations. All these spectrum's changes were observed in Figure 1.

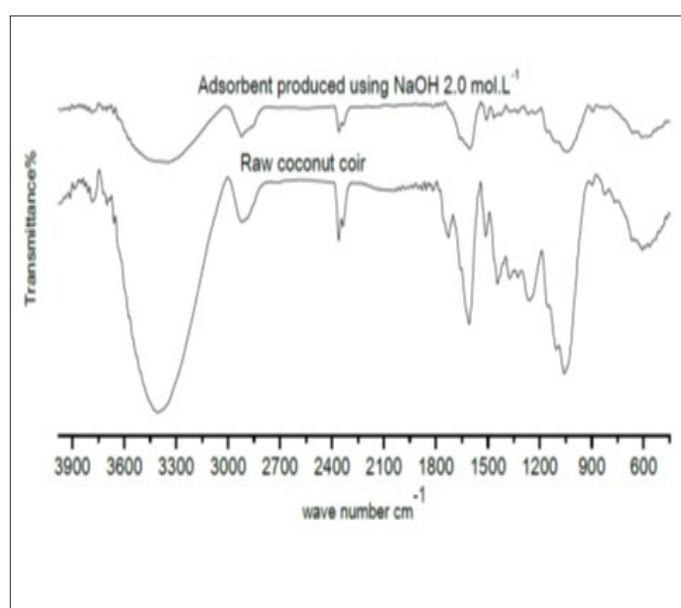


Figure 1. Infrared spectrums of coconut coir particles and the adsorbent produce by alkaline treatment (NaOH 2.0 mol.L⁻¹) of the raw lignocellulosic material.

KINETIC STUDY

The Figure 2 shows a fast metal adsorption trend, and this kinetic behaviour was also found by some authors in the literature (KARNITZJR, GURGEL and GIL, 2010; CRISPIM, 2009; JR KARNITZ et al., 2007; DE SOUSA, 2007).

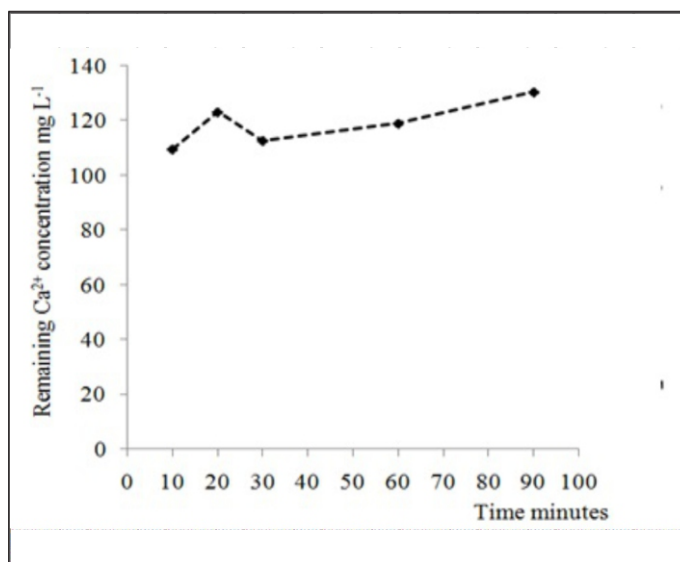


Figure 2. Remaining calcium concentration (mg.L⁻¹) against time (minutes)

The kinetic data indicates that the equilibrium is reached at 10 or less minutes of contact time as the remaining calcium concentration seems not to change along with time after the initial point of 10 minutes. The slight differences in calcium concentration may be related to adsorbent's heterogeneities. The fast calcium adsorption is an advantage point of this adsorbent since if a batch system was employed, like in a tank reactor, to remove hardness agents it would take only a few minutes to accomplish it and by this way the water flow would be faster, improving the system capacity.

ADSORPTION ISOTHERMS

In order to get the graphs presented in Figure3 we plugged the Cr and q experimental values into equation (3) and adjusted an linear curve for each batch of five points. We can notice the Langmuir model showed a good fit to the data as the R² values were 0.986, 0.950 and 0.998 for the experiments

performed at pH 4.00, without pH control and at pH 10.00, respectively.

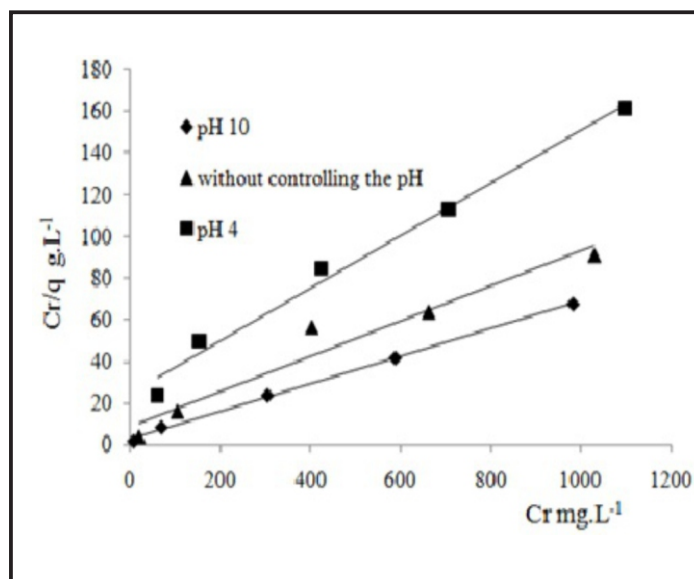


Figure 3. Cr is the remaining or equilibrium calcium concentration (mg.L⁻¹) and q is the amount of calcium ion adsorbed in each gram of the adsorbent (mg.g⁻¹) in the equilibrium state. Cr/q and Cr are terms of the linearized Langmuir isotherm equation (3)

From the linear coefficients and the slopes of the linear curves in Figure3, we calculated the q_{max} and K Langmuir parameters. As expected and presented by table 2, in the alkaline fixed medium the calcium adsorption was greater than in lower pH values, because besides deprotonation of amino and hydroxyl groups, carboxylate and phenolate anions are formed favoring interaction with calcium cations. In lower pH the protonation and the competition between H⁺ and Ca²⁺ makes the latter cation adsorb less onto the adsorbent. That's the reason the q_{max} and K values showed a increasing trend as the pH increase.

Table 2
Langmuir model parameters

Experimental condition	q_{max} (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²
pH fixed at 4.00	7.94	0.005	0.986
without pH control	11.90	0.010	0.950
pH fixed at 10.00	15.2	0.027	0.998

The Figure 4 represents the three modeled Langmuir isotherms obtained from experiments performed in different pH conditions. It is clear at the graphs the effect of pH on calcium adsorption. At lower initial calcium concentrations the q values at equilibrium is low and as the the concentration increases the q values also increases until the curves become flat which means the adsorbent is saturated with calcium ions.

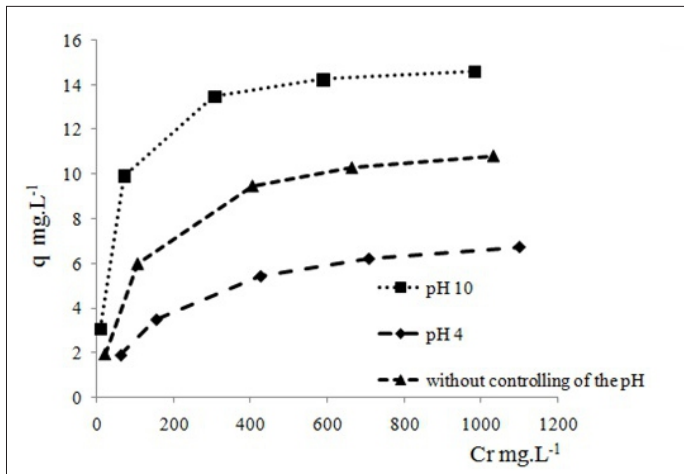


Figure 4. The Langmuir model curves obtained by the experimentally determined q_{\max} and K parameters

Table 3 presents the better adsorption results found in the literature. As we can see, the q_{\max} value at this work was lower than the ones encountered by other authors.

In spite of presenting a good fit to the Langmuir model, the adsorbent obtained from coconut coir presented the lowest Langmuir parameter q_{\max} . However, all those studies that aimed to produce good calcium adsorbents involved more complex procedures and greater variety of reagents (KARNITZJR, GURGEL and GIL, 2010; CRISPIM, 2009; ROSTAMIAN et al., 2014; FURLAN, FÁVERE and LARANJEIRA, 1996; CHEN and WANG, 2006). Whereas some of them attached chelating groups to the materials (KARNITZJR, GURGEL and GIL, 2010; FURLAN, FÁVERE and LARANJEIRA, 1996; CHEN and WANG, 2006). For example, the first material in table 3 was produced using water vapor, hydrochloric acid and elevated temperature. The second was

produced using dimethylformamide, a more expensive reagent, and EDTA. The third involves graft copolymerization of chitin bipolymer with acrylic acid. Besides these reagents, the copolymerization method used ceric ammonium nitrate and was performed at 60 °C. In this work, NaOH 2.0 mol L⁻¹ solution was used, at room temperature, in a simpler treatment.

Table 3

Comparison between the best q_{\max} Langmuir parameters found in the literature.

Adsorbent	Experimental Conditions	q_{\max} mg.g ⁻¹	Authors
Activated carbon produced from coconut endocarp and treated with HCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,10g of adsorbent 100 mL of calcium solution concentration range 80 - 800 mg.L ⁻¹ pH = 7; 30 minutes stirring time	47.60	Crispim, 20095
Sugar cane bagasse treated with EDTA	50 mg of the adsorbent 50 mL of calcium solution concentration range 30-75 mg.L ⁻¹ pH = 10; 10-minute contact time	54.1	Karnitz Jr. O., Gurgel, L. V. A., Gil, L. F., 20093
Chitin biopolymer grafted with acrylic acid	0,10g of adsorbent 50 mL of calcium solution concentration range 10 - 132 mg.L ⁻¹ 60-minute stirring time	20.00	Furlan, L., Fávere, V. T., Laranjeira, M. C. M., 19967
Steam-water activated carbons produced from canola stalk and rice husk	0,2g of the adsorbent 25 mL of calcium solution concentration range 30 - 500 mg.L ⁻¹ 6 h of agitation time, without pH control	51.79 and 15.14, respectively	Rostamian et al.6
Oxidized carboximethyl starch and cross-linked carboximethyl starch	Approximately 1.0 g of adsorbent 100 mL of calcium solution concentration range: not clearly shown pH 8,00, 30-minute shaking time at 20°C	49.5 and 22.0, respectively	Chen, Y. and Wang, G., 20068
Alkaline treated coconut coir	0,60 g of adsorbent 40 mL of calcium solution concentration range 100 - 1200 mg.L ⁻¹ pH = 10; 30-minute agitation time	15.0	present work

CONCLUSIONS

The best calcium adsorbent was produced by the 2.0 mol.L⁻¹NaOH-treatment solution (AD20). The kinetic study showed that the equilibrium is reached at or before 10 minutes of contact time. In the equilibrium study, the Langmuir model showed a good fit to the experimental data as the R^2 values were greater than 0.90. The q_{\max} Langmuir parameters increased

as the solution pH increased as we expected, because in alkaline medium the deprotonation of amino and hydroxyl groups together with the formation of carboxylate and phenolate anions improve calcium retention onto the lignocellulosic material. In lower pH, otherwise, the protonations of the amino and hydroxyl groups and of the carboxylate and phenolate anions, together with competition between H^+ and Ca^{2+} for adsorption sites make calcium interaction with the adsorbent less strong. The q_{max} values were lower than the results in literature, however, the experimental procedure to produce the adsorbent herein is simpler and less expensive.

REFERENCES

ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v.160, p.57-66, May. 2014.

ALTUNDOGAN, H. S. et al. Hardness removal from Waters by using citric acidmodified pine cone. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 58, p.1-7, January. 2015.

BEKRI-ABBES; BAYOUDH, S.; BEKLOUT, M. 2008. The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic. **Desalination**, v. 222, p. 81-86, March. 2008.

CHEN, Y.; WANG, G. Adsorption properties of oxidized carboxymethyl starch and cross-linked carboxymethyl starch for calcium ion. **Colloids and Surfaces**. v. 289, n. 1-3, p.75-83, 2006.

CRISPIM, S. C. L. 2009. **Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativado submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

DE SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

DING, Z. et al. Sorption and cosorption of lead (II) and methylene blue on chemically modified biomass. **Bioresource Technology**, v.167, p. 569-573, Sep. 2014.

FURLAN, L.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, L. C. M. Adsorption of calcium ions by graft copolymer of acrylic acid on biopolymer chitin. **Polymer**, v.37, n. 5, p.843-846, 1996.

JR KARNITZ, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, p.1291-1297, 2007.

KARNITZ JR, O.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Ca (II) and Mg (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.184-191, 2010.

KUMAR, A.; RAO, N. N.; KAUL, S. N. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal–preparation, characterization and application. **Bioresource Technology**, v.71, n.2, p.133-142, January. 2000.

MIN, S. H. et al. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. **Water Research**, v.38, n.2, p.1289-1295, March. 2004.

ROSTAMIAN, R.; et al. Removal of Calcium and Magnesium by Activated Carbons Produced from Agricultural Wastes. **Advances in Environmental Biology**, v. 8, n.12, p.202-208, Jul. 2014.

SHREVE, R. N.; BRINCK JR, J. **A. Indústrias de Processos Químicos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan Ltda, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editoras Ltda, 2006.

VÁZQUEZ, G.; MOSQUERA, O.; FREIRE, M. S.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J. 2012.

Alkaline pre-treatment of waste chestnut shell from a food industry to enhance cadmium, copper, lead and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v.184, p.147-155, March. 2012.

WERKNEH, A. A.; ABAY, A. K.; SENBETA, A. M. Removal of Water Hardness Causing Constituents Using Alkali Modified Sugarcane Bagasse and Coffee

Husk at Jigjiga City, Ethiopia: A Comparative Study. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v.3, n.1, p.7-16, February. 2015.

YANG, X.; CUI, X. Adsorption characteristics of Pb(II) on alkali treated tea residue. **Water Resources and Industry**, v.3, p.1-10, September. 2013.

NOVAS NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS À REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

(aprovadas pelo Conselho Editorial em 14 de setembro de 2014)

A Revista de Química Industrial (RQI) publica artigos técnico-científicos relacionados à área industrial e à pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I), inclusive o desenvolvimento de técnicas analíticas. Também publica resenhas de livros e outros tópicos das áreas de engenharia química e da química industrial.

Serão aceitos estudos de caso quando contribuírem para aumentar o entendimento acerca de aspectos como riscos à saúde, impactos ambientais, ecoeficiência, emprego de novos materiais etc.

São também bem-vindos artigos versando sobre Educação e História da Química que estabeleçam um elo com a área industrial.

INSTRUÇÕES GERAIS

a) A submissão de um artigo à RQI implica que ele não foi previamente publicado, salvo na forma de resumo ou parte de um trabalho acadêmico (monografia, dissertação, tese), não está sendo submetido simultaneamente a outra revista e não será submetido futuramente, caso aceito para publicação na RQI. Subentende-se que o autor responsável pela submissão tem o consentimento dos demais coautores e das respectivas instituições a que pertençam. Os autores ficam desde já cientes de que todos os direitos autorais do artigo submetido pertencerão à Associação Brasileira de Química, caso o mesmo seja aceito para publicação.

b) Os artigos poderão ser escritos em Português ou Inglês. No caso de artigos em língua inglesa, o texto que não possuir qualidade mínima apropriada a uma publicação em periódico será devolvido aos autores.

c) Todos os artigos devem ser digitados em fonte Arial corpo 11, espaçamento 1,5 entre linhas, margens 2,5 cm e alinhamento justificado. O arquivo deve estar em um dos formatos .doc, .docx ou .rtf e não pode conter qualquer tipo de marcação.

d) A primeira página deverá conter na parte superior o título do artigo (em português e inglês), os nomes completos dos autores e suas respectivas instituições de vínculo (nome e endereço completo, incluindo cidade, estado e país). O autor responsável pelo artigo deve incluir um e-mail de contato. A seguir, deverá constar o resumo, limitado a 150 palavras, três palavras-chave (separadas por vírgulas) e a tradução de ambos para a língua inglesa (abstract, keywords). O resumo deve citar sucintamente o propósito do artigo, os resultados mais relevantes e as conclusões principais.

e) Os artigos submetidos devem enquadrar-se em uma das categorias abaixo:

Artigo completo: refere-se a estudos completos e inéditos. Deve ser estruturado de acordo com a ordem: Introdução - Materiais e métodos - Resultados e discussão – Conclusões – Agradecimentos - Referências.

Comunicação: também se refere a estudo inédito, mas com uma quantidade reduzida de dados experimentais que, contudo, possuem impacto significativo para justificar uma publicação.

Nota técnica: seção destinada à divulgação de métodos analíticos, técnicas laboratoriais ou industriais e aparelhagens desenvolvidas pelos autores do artigo. Deve seguir a mesma estrutura apresentada para os artigos completos.

Revisão: serve à divulgação do estado da arte de uma determinada área da química pertinente ao escopo da RQI.

Opinião: pesquisadores e profissionais renomados de uma determinada área da química abrangida pela RQI podem, a exclusivo convite do Editor, ser convidados a redigir um artigo versando sobre pontos específicos de suas áreas, tais como: política industrial, perspectivas econômicas, mercado de trabalho, investimentos em P&D&I etc.

Para a preparação de seu artigo, a íntegra das normas de submissão pode ser consultada acessando

<http://www.abq.org.br/rqi/instrucoes-para-submissao-de-artigos-tecnicos-cientificos.html>.