

## BIOMASSA RESIDUAL PARA REMOÇÃO DE ÍONS URANILO

Milena Rodrigues Boniolo\*

Departamento de Biogeoquímica Ambiental, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, km 235, 13560-905 São Carlos – SP, Brasil

Mitiko Yamaura e Raquel Almeida Monteiro

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 17/2/09; aceito em 16/10/09; publicado na web em 24/2/10

RESIDUAL BIOMASS FOR REMOVAL OF URANYL IONS. Activities related to nuclear industry, production of phosphoric acid and hospitals have generated considerable volumes of radioactive waste containing uranyl ions. Banana pith was characterized by Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy and was investigated as a biosorbent for uranyl ions from nitric solutions by batch experiments. Influences of adsorbent size, kinetics and equilibrium adsorption were studied. The biosorption of the uranyl ions followed pseudo-second-order kinetics. The adsorption isotherm data were closely fitted to the Freundlich equation.

Keywords: biosorption; banana pith; uranium removal.

### INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento desordenado das cidades, várias atividades antrópicas, principalmente as industriais, têm consumido recursos naturais e gerado resíduos que contêm metais perigosos e tóxicos que afetam intensamente o meio ambiente.<sup>1</sup>

O crescente desenvolvimento da utilização da energia nuclear leva a uma expansão dos setores do ciclo do combustível nuclear que conduz a problemas de segurança e surge a necessidade de controle dos despejos e tratamentos dos efluentes radioativos.<sup>2</sup> As rochas fosfatadas, por possuírem concentrações significativas de urânio, tório e rádio e serem utilizadas como matéria-prima de fertilizantes justificam uma disposição adequada junto ao meio ambiente.<sup>3</sup> Os radionuclídeos, mesmo em baixas concentrações, são tóxicos e causam danos ao ecossistema e ao homem. Esses elementos podem se acumular nos organismos e serem transferidos por meio da cadeia alimentar, chegando ao homem pelos alimentos que consome.

Além de evitar que novos contaminantes entrem em contato com o meio ambiente, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para recuperar recursos já prejudicados. Para serem viáveis, estas devem apresentar baixo custo operacional e eficiência na capacidade de remoção dos poluentes. É principalmente por este motivo que o estudo envolvendo a biomassa residual como biossorvente tem despertado grande interesse nos últimos anos.<sup>4,5</sup> Trata-se de um material natural praticamente sem custo, abundante e que apresenta capacidades adsorptivas por metais<sup>6,7</sup> e compostos orgânicos.<sup>8</sup>

O desenvolvimento no uso de biossorventes pode ser considerado como uma alternativa ou complementação aos processos convencionais de tratamento de águas residuárias, como as precipitações químicas, que em alguns casos geram o lodo classificado como resíduo classe I pela ABNT-NBR 10.004.<sup>9</sup>

Neste trabalho foi investigado o potencial das cascas de banana como biossorvente de baixo custo para os íons  $UO_2^{2+}$ . Por meio das ferramentas de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e infravermelho, os aspectos físicos e a natureza do biossorvente foram analisados. Variáveis como pH, tempo de equilí-

rio e concentração inicial foram estudadas e aplicados os modelos de isoterma de equilíbrio de Freundlich e Langmuir.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Soluções nítricas de urânio foram preparadas a partir de uma solução padrão de nitrato de urânio de concentração  $130,07 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ . Ajustes no valor de pH foram feitos com adição de ácido nítrico ou hidróxido de sódio.

#### Equipamentos

Um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet, Nesus 670) foi utilizado na determinação dos grupos funcionais presentes na biomassa e o microscópio eletrônico de varredura (LEO 440i) na avaliação da superfície do biossorvente. As massas foram pesadas em uma balança analítica digital (Miconal), os ensaios em batelada foram realizados com agitador mecânico (mod. AD8850, Donner); nas etapas de moagem e separação do biossorvente foram utilizados um processador de alimentos (Max Chopper) e peneiras granulométricas (Bertel), o controle nos valores de pH foi realizado em pHmetro (Miconal B 474) e os volumes mensurados por micropipetas (Mettler Toledo).

#### Preparo do biossorvente

As cascas da banana foram picadas em pequenos pedaços e secas na temperatura ambiente sob ação do sol. Um processador de alimentos foi utilizado para a moagem do material. O pó obtido foi separado em peneiras granulométricas: 0,07; 0,18; 0,42;  $2,50 \pm 0,5$  mm e  $6,00 \pm 0,5$  mm e as porções obtidas foram armazenadas para estudos posteriores.

#### Ensaio de adsorção em batelada

Com o agitador mecânico,  $50 \pm 1$  mg do biossorvente foram colocados em contato com  $2,0 \pm 0,1$  mL de soluções nítricas de urânio,

\*e-mail: milenaboniolo@usp.br

durante um intervalo de tempo a ser definido experimentalmente para cada estudo.

Após o contato, cada amostra foi deixada em repouso por 10 min, para a sedimentação das partículas do biossorvente carregado de íons de urânio. Separou-se o sobrenadante com auxílio de micropipetas e a concentração de íons de urânio remanescente foi determinada por análise em espectrofotômetro. Cada experimento foi realizado em duplicata e em cada uma realizaram-se três amostras de análise para determinação da concentração de íons urânio. O resultado é a média das seis determinações e considerou-se o intervalo de confiança igual a 90%.

### Espectrofotometria

Uma curva de calibração foi obtida a partir de amostras contendo massas conhecidas de urânio no intervalo de 5 a 30 µg e preparadas de acordo com o método de análise U-Arsenazo-III, a absorbância foi medida em 650 nm.<sup>10</sup>

Na Equação 1 está representada a curva de calibração cujo coeficiente de correlação linear encontrado foi igual a 0,99; por meio desta relacionou-se a absorbância das amostras dos experimentos de adsorção com a massa de urânio e obtiveram-se os valores de concentração de urânio remanescente no sobrenadante.

$$\text{Absorbância} = 0,0483 (\mu\text{g U}) - 0,0114 \quad (1)$$

O percentual de remoção do processo de adsorção foi calculado pela Equação 2, na qual  $C_i$  refere-se à concentração inicial de urânio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) antes do contato com o adsorvente e  $C_f$  é a concentração final de urânio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) após o contato com o adsorvente.

$$\% \text{ remoção} = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (2)$$

### Isotermas de adsorção

O modelo de isoterma de Freundlich supõe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto e baseia-se no conceito que os íons são infinitamente acumulados na superfície heterogênea do adsorvente. Na Equação 3 está representada sua forma linear, na qual  $q_{eq}$  é quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $c_{eq}$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{m g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) e o parâmetro  $1/n$  informa o grau de linearidade da isoterma.<sup>11</sup>

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

O modelo de Langmuir é baseado nas hipóteses de que a adsorção não ocorre além de uma monocamada, todos os sítios de adsorção são equivalentes com superfície uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos. A forma linear do modelo apresentada na Equação 4 é utilizada na determinação das constantes de capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) e de Langmuir ( $K_L$ ), pelos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) indica a quantidade máxima dos íons adsorvidos ( $\text{mg}$ ) por unidade de adsorvente ( $\text{g}$ ). A constante de Langmuir ( $K_L$ ) está relacionada à energia de adsorção e à constante de equilíbrio, sua unidade é  $\text{L mg}^{-1}$ .<sup>11</sup>

$$c_{eq} / q_{eq} = 1/Q K_L + c_{eq} / Q \quad (4)$$

Em estudos de adsorção, a constante de Langmuir tem sido frequentemente considerada como a constante de equilíbrio e utilizada em cálculos da variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ),

representada na Equação 5,<sup>12</sup> na qual  $R$  é constante universal dos gases perfeitos de valor  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $K$  é a constante de equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

A espontaneidade de um processo de adsorção pode ser prevista a partir do valor da energia livre de Gibbs padrão, quando este é negativo, a adsorção é espontânea, analogamente, valores positivos indicam adsorções não espontâneas.<sup>11</sup>

### Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser avaliada a partir da correlação de dados experimentais com equações teóricas, as quais determinam a ordem de reação. No entanto, quando a concentração do íon de interesse se apresenta muito baixa ou alta demais, os modelos de primeira e segunda ordem são insuficientes para a explicação do comportamento observado.<sup>13,14</sup>

Surgiram então novas adaptações baseadas na capacidade de adsorção dos solutos e que permitem que processos antes limitados possam ser estudados, são exemplos os modelos pseudoprimeira e segunda ordens cujas formas lineares estão representadas pelas Equações 6 e 7, respectivamente.<sup>15</sup>

$$\ln (q_c - q) = \ln (q_c) - k_1 t \quad (6)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_c^2 + 1/q_c t \quad (7)$$

sendo  $q$  e  $q_c$  massa ( $\text{mg}$ ) do soluto adsorvido por grama de adsorvente em um tempo qualquer e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente e, as constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e constante de velocidade do modelo pseudossegunda ordem  $k_2$  [ $\text{g}/(\text{mg min})$ ].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da biomassa

A Figura 1 exhibe a micrografia eletrônica de varredura obtida para uma amostra de 0,018 mm do pó da casca de banana *in natura*.

Na imagem ampliada 1000 vezes, observa-se a natureza fibrosa e irregular do material, bem como a formação de camadas sobrepostas de fibras. Tal morfologia favorece a aderência dos íons metálicos presentes em soluções aquosas nas diferentes seções da superfície irregular do biossorvente.<sup>16</sup>

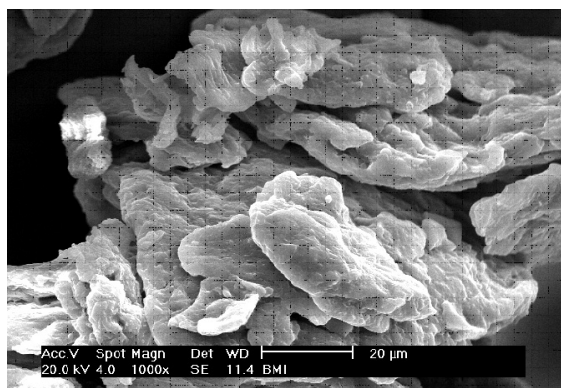


Figura 1. Micrografia da casca de banana ampliada 1000x

Por se tratar de uma biomassa, a casca da banana é formada principalmente por elementos como carbono, oxigênio e hidrogênio. Por meio da análise do espectro de absorção na região do infravermelho foi possível verificar como estes elementos estão ligados e a que grupos funcionais pertencem. Na Figura 2 podem ser observadas as principais bandas de absorção na região do infravermelho presentes nas cascas de banana.

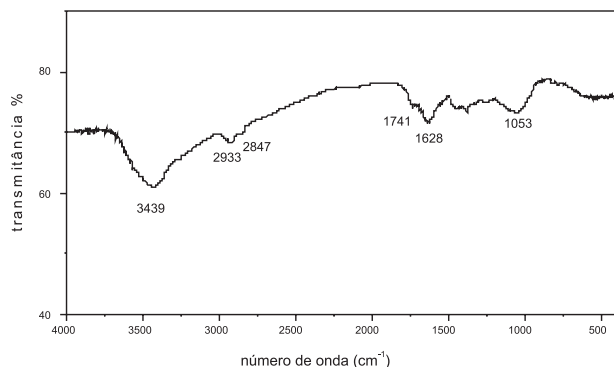


Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho da casca de banana

As bandas de absorção foram comparadas na literatura e atribuídas aos grupos funcionais como mostradas na Tabela 1.<sup>17</sup>

Tabela 1. Principais grupos funcionais presentes na casca de banana

Banda de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Função orgânica
3439	O-H	Alcoóis Fenóis Carbonila H <sub>2</sub> O adsorvida
1628	O-H	H <sub>2</sub> O adsorvida Alcoóis
2933 2847	C-H	Alcanos alifáticos
1741	C = O	Aldeídos Ésteres Cetonas
1053	C-O	Ésteres saturados, insaturados e aromáticos Alcoóis

Sugere-se que os grupos responsáveis pela adsorção de íons de urânio pela casca de banana sejam os grupos carbonila e hidroxila. Estes estão presentes em toda estrutura de carboidrato da casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados, que totalizam uma carga negativa favorável para fixação dos íons metálicos de carga positiva.

### Diâmetro da partícula do bioissorvente

Os diâmetros do bioissorvente estudados foram: 0,07; 0,18; 0,42; 2,50 ± 0,5 mm e 6,00 ± 0,5 mm. As frações obtidas foram colocadas em contato com 2,0 ± 0,1 mL de uma solução nítrica de urânio 100 ± 1 mg L<sup>-1</sup> com pH 3 e agitadas por 30 min, segundo o ensaio de adsorção em batelada. Na Figura 3, são apresentados os resultados de percentual médio de remoção para as diferentes frações estudadas.

O percentual de remoção aumentou de 13,4 para 57,1% quando o tamanho da partícula diminuiu de 6,00 para 0,07 mm. As partículas com 0,07 mm apresentaram melhor capacidade de remoção, no entanto, optou-se trabalhar com a fração de 0,18 mm, uma fração de obtenção experimental mais simples e rápida.

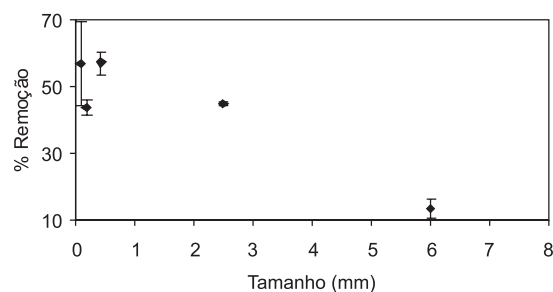


Figura 3. Relação entre o diâmetro da partícula do adsorvente e o percentual de remoção

### Tempo de equilíbrio

Fixou-se o tamanho da partícula adsorvente em 0,18 mm e variou-se o tempo de contato de 10 a 60 min para determinar o tempo de equilíbrio do processo de bioissorção do urânio. A relação entre os percentuais de remoção médios e o tempo de contato estudado encontra-se na Figura 4.

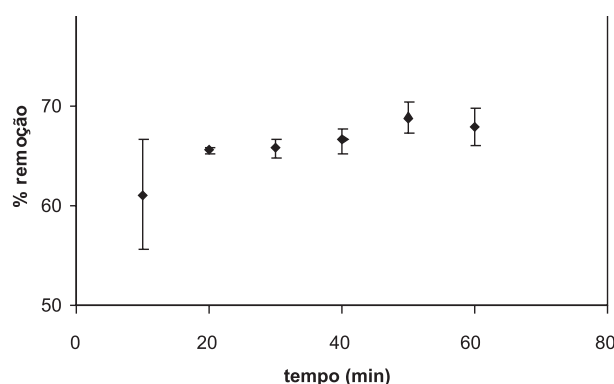


Figura 4. Influência do tempo de contato do processo de adsorção de  $UO_2^{2+}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  em U) pela casca de banana

A análise da relação obtida destacou que a cinética de adsorção foi relativamente rápida. A partir de 30 min o equilíbrio foi atingido para uma solução nítrica de urânio de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . O rápido equilíbrio observado tem a vantagem de reduzir custos operacionais e de implantação e dimensionamento do tanque, caso o ensaio seja realizado em escalas maiores. Para estudos posteriores, o tempo de contato do bioissorvente com a solução de urânio foi fixado em 40 min.

### Varição do pH

A fim de analisar a influência do pH no processo estudado, foram realizados experimentos em batelada com soluções nítricas de urânio  $100 \text{ mg L}^{-1}$  nos valores de pH 2, 3, 4 e 5. O pH das soluções foi ajustado com soluções diluídas de ácido nítrico ou hidróxido de sódio. Na Figura 5 pode ser visto o percentual de remoção médio relacionado à variação do pH.

De acordo com a curva verificou-se que a remoção média aumentou de 40,9 para 56,9% quando o valor do pH foi elevado de 2 para 5. Em pH acima de 5 observou-se a formação de precipitados de hidróxidos de urânio, razão pela qual foi estudado somente o intervalo em questão. As espécies dominantes em pH menor que 5, na região onde os processos de remoção são mais eficientes, são  $UO_2^{2+}$  e  $UO_2OH^+$ .<sup>18</sup>

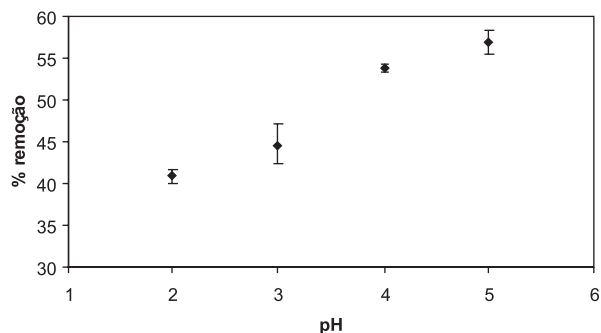


Figura 5. Influência do pH no processo de remoção dos íons  $UO_2^{2+}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  em U) pelas cascas de banana

### Isotermas de equilíbrio de adsorção

Estudou-se a isoterma de equilíbrio de adsorção do urânio para o intervalo de concentração de  $50\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5. A massa do adsorvente utilizada foi  $50 \text{ mg}$  (dose igual a  $25 \text{ g L}^{-1}$ ) e o tempo de agitação foi de  $40 \text{ min}$ . Os experimentos foram realizados a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A isoterma de adsorção foi analisada segundo os modelos lineares das isotermas de Freundlich e Langmuir, ilustrados nas Figuras 6 e 7, respectivamente. As curvas de cada modelo foram traçadas a partir dos valores médios das concentrações avaliadas.

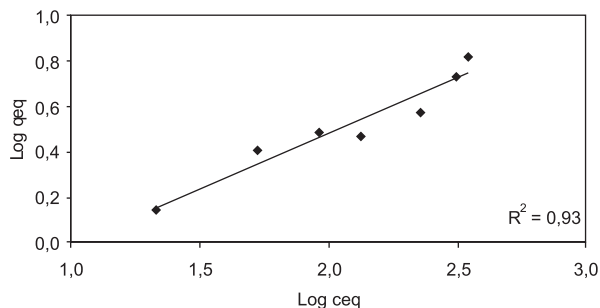


Figura 6. Modelo de isoterma linear de Freundlich para  $UO_2^{2+}$  a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

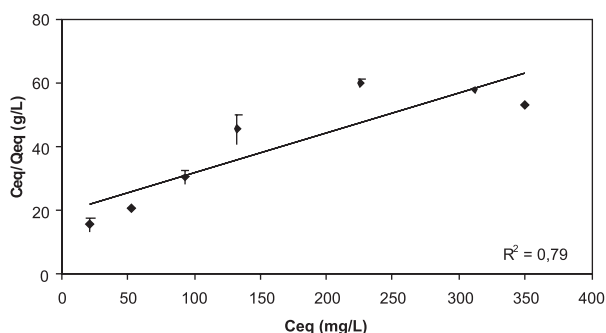


Figura 7.- Modelo de isoterma linear de Langmuir para  $UO_2^{2+}$  a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Comparando-se os valores dos coeficientes de correlação linear dos modelos estudados, verificou-se que o processo de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de isoterma de Freundlich. O coeficiente de correlação linear obtido para este modelo foi igual a  $0,93$ , enquanto que para o modelo de Langmuir foi  $0,79$ . Tal comportamento indica o acúmulo infinito de íons de urânio, em baixas concentrações, enquanto que a análise do parâmetro  $1/n$  igual a  $0,49$  indicou que a biossorção estudada é um processo favorável.

Apesar do modelo de Langmuir não se correlacionar melhor aos dados da isoterma de equilíbrio, este foi utilizado para estimar a ca-

pacidade máxima de adsorção ( $Q$ ), cujo valor obtido foi igual a  $7,95 \text{ mg}$  de urânio por  $\text{g}$  de casca de banana. O valor da energia livre de Gibbs obtido a partir da constante de Langmuir foi  $-18,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que indicou que o processo de biossorção estudado é espontâneo. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de  $UO_2^{2+}$  na casca de banana, pH 5

Parâmetros	Freundlich	Langmuir
$1/n$	0,49	---
$K_F$ [( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup> ]	0,32	---
$Q$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	---	7,95
$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	---	$6,59 \times 10^{-3}$
$r^2$	0,93	0,79

Os valores de capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) para alguns biossorventes encontrados na literatura podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) para processos de biossorção

Biossorvente / adsorbato	$Q$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Ref.
Folhas de samambaia / $\text{Cu}^{2+}$	10,30	19
Fibras de coco / corante vermelho do congo	6,70	20
Farelo de arroz / $\text{Zn}^{2+}$	14,14	21
Cinzas do bagaço de cana / $\text{Pb}^{2+}$	2,50	22

### Cinética de adsorção

Aplicaram-se as equações dos modelos de ordem de reação aos dados experimentais obtidos no estudo do tempo de equilíbrio, no qual a variação da quantidade de íons urânio adsorvidos foi acompanhada no intervalo de  $10$  a  $60 \text{ min}$ . Os valores dos parâmetros de cada ordem de reação encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros da cinética de adsorção de  $UO_2^{2+}$  na casca de banana. Dose do adsorvente:  $25 \text{ g L}^{-1}$

Parâmetros cinéticos	
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$5,61 \cdot 10^{-2}$
$r_1^2$	0,77
$q_{e1}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	2,89
$k_2$ [ $\text{g}/(\text{mg min})$ ]	$1,54 \cdot 10^{-1}$
$r_2^2$	0,99
$q_{e2}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	2,79

Pela análise dos valores de correlação linear ( $r^2$ ) dos dois modelos verificou-se um melhor ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem com coeficiente de correlação linear igual a  $0,99$  para a concentração de  $U$   $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

### CONCLUSÕES

A casca de banana, uma biomassa residual abundante, torna-se uma opção alternativa de baixo custo aos tratamentos convencionais de águas residuárias, respeita o desenvolvimento sustentável e ecoeficiente, já que seu uso como biossorvente reduz também o impacto ambiental provocado nos locais onde é depositada em grande quantidade.

Na remoção de íons de urânio de soluções nítricas, a casca de banana mostrou ser um bioissorvente eficiente já que em um único estágio de equilíbrio de 40 min e utilizando a relação solução de urânio/casca de banana de 2:0,050 (mL:g) removeu mais de 50% de  $UO_2^{2+}$  da solução nítrica de urânio  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

O estudo com a variação no valor de pH indicou que maiores fatores de remoção ocorreram em pH 4. No intervalo de concentração estudado,  $50\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$ , a adsorção de  $UO_2^{2+}$  na casca de banana correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich e a cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudossegunda ordem, com fator de correlação linear igual a 0,99.

## REFERÊNCIAS

1. Tiburtius, E. R. L.; Zamora, P. P.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 441.
2. Rubens, C. L.; Figueira, E.; Cunha, I. L.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 73.
3. Bragança, M. J. C. S.; *Resumos do Encontro da Sociedade Brasileira de Metrologia*, Recife, Brasil, 2003.
4. Yamaura, M.; Boniolo, M. R.; Monteiro, R. A.; *Resumos do Congresso de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável*, Florianópolis, Brasil, 2004.
5. Kadirvelu, K.; Namasivayam, C.; *Adv. Environ. Resour.* **2003**, 7, 471.
6. Low, K. S.; Lee, C. K.; Leo, A. C.; *Bioresour. Technol.* **1995**, 51, 227.
7. Sekar, M.; Sakthi, S.; Rengaraj, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 279, 307.
8. Kadirvelu, K.; *Bioresour. Technol.* **2003**, 87, 129.
9. Neto, A. P.; Bretz, J. S.; Mansur, M. B.; *Eng. sanit. ambient.* **2008**, 13, 263.
10. Yamaura, M.; Wada, L. Y.; Ribeiro, F. C.; *Rev. Bras. Pesq. Desenv.* **2002**, 4, 1024.
11. Atkins, P.; *Físico-Química*, LTC: Rio de Janeiro, 1999.
12. Liu, Y.; *Colloids Surf. A* **2006**, 274, 34.
13. Ho, Y. S.; McKay, G.; *Process Saf. Environ. Prot.* **1998**, 76, 183.
14. Ho, Y. S.; McKay, G.; *Process Biochem.* **1999**, 34, 451.
15. Azizian, S.; *J. Colloid Interface. Sci.* **2004**, 276, 47.
16. Pino, G. A. H.; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica, Brasil, 2005.
17. Bueno, W. A.; *Manual de espectroscopia vibracional*, McGraw-Hill: São Paulo, 1989.
18. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
19. Ho, Y. S.; *Water Res.* **2002**, 37, 2323.
20. Namasivayam, C.; Kavitha, D.; *Dyes Pigm.* **2002**, 54, 47.
21. Wang, X.; Li, Z.; Qin, Y.; *Sep. Sci. Technol.* **2006**, 41, 747.
22. Gupta, V. K.; Ali, I.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 271, 321.