



BIOSSORVENTE: UMA OPÇÃO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUO RADIOATIVO

Milena Rodrigues Boniolo* (IPEN, PG)
Mitiko Yamaura (IPEN, PD)
mboniolo@ipen.br

RESUMO

Neste trabalho foi investigado um bioissorvente para a remoção de UO_2^{2+} de soluções nítricas. Trata-se da casca de banana, um subproduto agrícola sem valor comercial. A influência do tamanho do adsorvente e o tempo de agitação foram estudados em ensaios em batelada. A isoterma de adsorção para os íons UO_2^{2+} foi estudada no intervalo de concentração de 0.1 – 3.8g/L, foi realizada a caracterização em infravermelho, com o objetivo de identificar sítios ativos na casca de banana. Os dados obtidos foram relacionados com o modelo de isoterma de Freundlich. A capacidade de adsorção máxima teórica de adsorção da casca de banana para os íons UO_2^{2+} foi calculada pela isoterma de Langmuir linearizada.

ABSTRACT

In this work an unusual biosorbent for removing UO_2^{2+} ions from nitric solutions has been investigated. This biosorbent is the banana pith, an agricultural subproduct without commercial value. Influence of sorbent particle size and agitation time were studied in batch experiments. Adsorption isotherm for UO_2^{2+} ions was studied in concentration range of 0,1 – 3,8g/L. It was realized a characterization in the infrared with the aim of identify the activity sites on the banana pith. The data obtained were well correlated with the Freundlich equation. Theoretical maximum adsorption capacity of the banana pith for the UO_2^{2+} ions was calculated by the linearized Langmuir isotherm.

INTRODUÇÃO

Há uma forte e inegável relação entre a qualidade ambiental e a ameaça à biodiversidade do planeta, nesta incluso a vida do homem⁹. Além do fato de que os recursos naturais se transformaram num bem econômico, essencial ao desenvolvimento da economia mundial. Devido ao crescimento desordenado da economia, várias atividades antrópicas, principalmente as industriais, têm consumido recursos naturais e gerado resíduos que contêm vários metais perigosos e tóxicos que afetam intensamente o meio ambiente^{3,4}.

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



O crescente desenvolvimento da utilização da energia nuclear, leva a uma expansão dos setores do ciclo de combustível nuclear, mas conduz a problemas de segurança e surge a necessidade de controle dos despejos e tratamentos dos efluentes radioativos.

Para o controle de rejeitos nucleares há o órgão fiscalizador CNEN ⁶. No entanto, só a fiscalização torna-se insuficiente para esta problemática. Além de evitar que novos contaminantes entrem em contato com o meio ambiente, é necessário desenvolvimento de novas tecnologias para recuperar os recursos já prejudicados através de técnicas que apresentem baixo custo operacional e elevada eficiência na capacidade de remoção dos poluentes. É principalmente por este motivo que o estudo envolvendo a biomassa residual para tratar efluentes tem despertado grande interesse nos últimos anos⁵. Trata-se de um material natural praticamente sem custo, abundante e apresenta capacidades adsorptivas por metais^{7,8} e compostos orgânicos ¹¹.

Diversas indústrias do ramo alimentício geram biomassas residuais, isto é, resíduos orgânicos não aproveitados no processo industrial, como exemplo podemos citar as folhas de repolho, cascas de banana e coco verde, sementes diversas e palha de arroz dentre tantos outros tipos. Como a quantidade destas biomassas residuais é muito grande, as prefeituras negam-se a recolher tal material, que não raras ocasiões chegam a mais de quatro toneladas por semana¹. Com isso surgem a poluição e impacto ambiental local.

O Brasil destaca-se como um dos três maiores produtores e consumidores mundiais de banana, com uma produção anual de cerca de seis milhões de toneladas. No entanto, também é o país com o maior índice de desperdício dessa fruta. Estimativas apontam que as perdas variam de 20% a 40% da produção nacional, o que equivale a mais de dois bilhões de dólares². As perdas significativas ocorrem nas etapas de comercialização, colheita e transporte além da indústria alimentícia que muitas vezes utiliza somente a polpa da fruta, desfazendo-se das cascas em lixo comum.

O uso da casca de banana como adsorvente reduz o impacto ambiental de duas formas, isto é, a biomassa residual que muitas vezes torna-se um poluente pelo acúmulo é retirada do local onde gerada ou depositada e os efluentes contaminados, por sua vez, podem ser tratados com esta.



Um outro aspecto importante é a reutilização tanto da biomassa quanto dos poluentes metálicos adsorvidos que podem ser recuperados por processos de desorção com a simples adição de soluções ácidas.

Neste trabalho verificou-se a viabilidade da casca da banana como adsorvente de íons de UO_2^{2+} em soluções nítricas. Foi realizada caracterização do adsorvente por espectroscopia de infravermelho. Estudaram-se a eficiência do tamanho do material adsorvente na remoção de urânio, a cinética de adsorção e as isotermas de equilíbrio segundo os modelos de Freundlich e Langmuir.

METODOLOGIA

Preparo da casca de banana como adsorvente

As cascas da banana foram picadas em pequenos pedaços e secas na temperatura ambiente sob ação do sol. Após moagem em um processador, as partículas obtidas foram separadas em diferentes frações com auxílio de peneiras granulométricas: 0,074; 0,18; 0,42; 2,5 e 6mm. As porções obtidas foram armazenadas para estudos posteriores.

Caracterização

As cascas de banana foram caracterizadas com relação à estrutura química, utilizando-se a espectroscopia de infravermelho. Preparou-se uma pastilha de KBr com o pó do biossorvente o qual foi analisado no espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet, Nesus 670).

Ensaio em batelada

Os experimentos de adsorção dos íons de U (VI) foram realizados por ensaios em batelada à temperatura ambiente 25 ± 2 °C.

Agitaram-se mecanicamente 50 mg da casca de banana com 2 mL de diferentes concentrações de soluções nítricas de urânio, durante um intervalo de tempo pré-determinado. Separou-se o sobrenadante e determinou-se a concentração de íons de urânio (VI) remanescente por espectrofotometria.

Espectrofotometria

O controle analítico de íons U (VI) foi realizado no espectrofotômetro de UV-visível, mod. B582, Micronal, utilizando o método de Arsenazo III^{10,12}.

Uma alíquota de amostra contendo UO_2^{2+} foi colocada em um balão de 5 mL. Adicionaram-se 1,5 mL de arsenazo III a 0,06% e alíquotas de ácido nítrico 0,5 mol/L para ajustar o pH final no intervalo de 1 a 2¹³. Completou-se com água destilada. Preparou-se o branco nas mesmas condições, entretanto, sem a alíquota de amostra. Realizou-se a leitura de absorvância do complexo UO_2^{2+} -arsenazo III no comprimento de onda igual a 650nm. Os resultados obtidos são a média de análises realizadas em triplicata de cada amostra.

Através da curva de calibração para o urânio, foram obtidos os valores do metal em massa remanescentes na alíquota.

Estudos de adsorção

A adsorção é o processo pelo qual uma substância (gás ou líquido) adere à superfície de outra (sólido), tal aderência deve-se à presença de cargas superficiais no adsorvente e na espécie química a ser adsorvida (adsorbato). Na adsorção verifica-se a formação de uma camada de gás ou líquido sobre a superfície de um sólido.

A adsorção física é rápida e reversível, o adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos).

Já a adsorção química envolve reação química entre as moléculas adsorvidas e as adsorventes por meio das valências livres destas moléculas. O composto adsorvido pode ser removido permitindo a reutilização do adsorvente por processos de desorção.

A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a *isoterma de adsorção*.

Neste trabalho, as influências do tamanho das partículas de casca de banana e do tempo de equilíbrio no processo de adsorção de UO_2^{2+} pela casca de banana foram avaliadas pelos valores de percentual de remoção obtidos. Estudaram-se as duas



isotermas frequentemente utilizadas nos processos de tratamento de efluentes, a de Freundlich e a de Langmuir.

Porcentagem de remoção (% rem)

O percentual de remoção do processo de adsorção foi calculado pela equação (1):

$$\% \text{ rem} = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (1)$$

C_i = concentração de urânio na fase aquosa antes do equilíbrio

C_f = concentração de urânio na fase aquosa no equilíbrio

Isotermas: Freundlich e Langmuir

A 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 do adsorvente, como descrito pela equação (2).

$$\log q_{\text{eq}} = \log K_F + 1/n \log C_{\text{eq}} \quad (2)$$

q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg.g^{-1})

C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L^{-1})

K_F e $1/n$ são constantes de Freundlich e são indicadores de capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. Um valor de $1/n$ menor do que 1 indica que a adsorção é favorável.

No modelo de Langmuir, a adsorção aumenta linearmente com o aumento de concentração do soluto e aproxima-se de um valor constante devido ao número limitado de sítios de adsorção. O modelo é descrito pela equação (3).

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

Q é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}),

K_L é a constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

As cascas de bananas preparadas e obtidas neste trabalho para os estudos de adsorção estão ilustradas na figura 1.



FIG. 1 – Partículas do biosorvente.

Oteve-se um espectro na região do infravermelho que se encontra na FIG. 2 e as bandas de adsorção observadas foram comparadas e identificadas. A banda de adsorção em 3439cm^{-1} e 1628cm^{-1} correspondem ao grupo hidroxil (OH), 2933 e 2847 correspondem ao CH_2 de alcanos, 1741cm^{-1} provém do grupo carbonil (C=O) e 1053cm^{-1} é característica dos álcoois (OH).

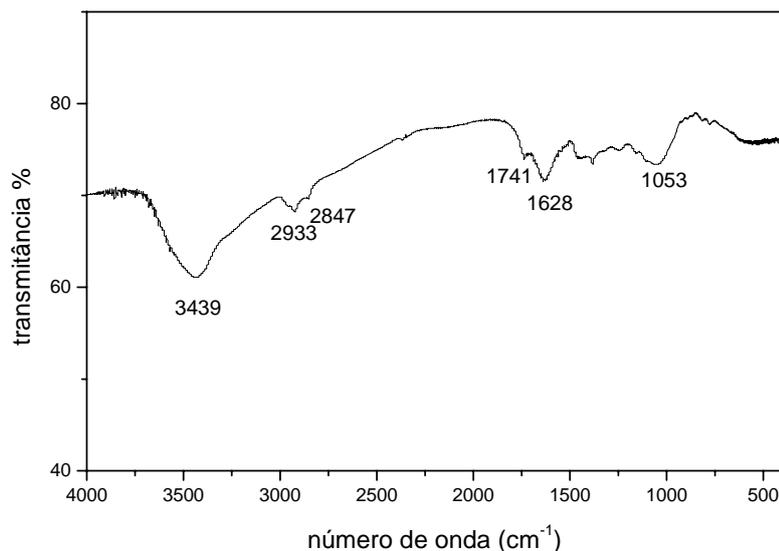


FIG. 2 – Espectro de infravermelho para a casca de banana.

Tamanho da partícula adsorvente

Os tamanhos estudados foram: 0,074; 0,18; 0,42; 2,5 e 6 mm. As frações obtidas foram colocadas em contato com 2mL de uma solução nítrica de urânio ($0,1\text{gU/L}$) pH 3, e agitadas por 30 minutos segundo o ensaio em batelada.

Da FIG.3, os resultados de % rem para as diferentes frações estudadas mostram que quanto menor o tamanho do adsorvente maior a área de superfície e melhor o percentual de remoção, este aumentou de 13 para 57% quando o tamanho da

partícula diminuiu de 6 para 0,074mm. O processo de adsorção aumenta com o aumento da área específica de superfície.

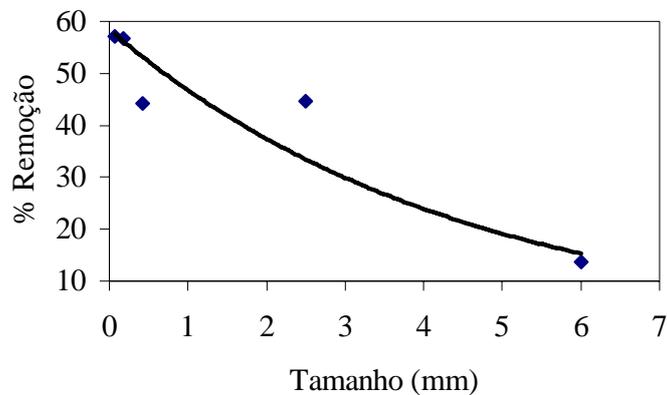


FIG. 3 - Relação entre o tamanho do biossorvente em função do percentual de remoção.

Embora as partículas com 0,074mm possuam melhores capacidades adsorptivas, optou-se trabalhar com a fração de 0,18mm, uma fração de obtenção experimental mais simples e rápida.

Tempo de equilíbrio

Fixou-se o tamanho da partícula adsorvente em 0,18mm e variou-se o tempo de contato no intervalo de 10 a 120 minutos. Os resultados obtidos encontram-se na FIG. 4.

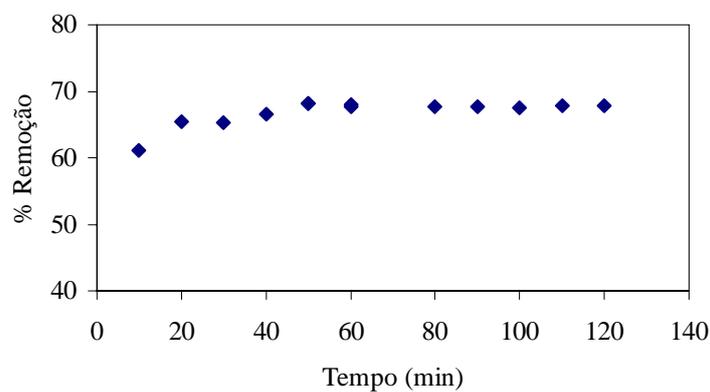


FIG. 4 – Percentual de remoção comparado ao tempo de equilíbrio

De acordo com a FIG. 4, observou-se que a cinética de adsorção é relativamente rápida. A partir de 40 minutos atingiu-se o equilíbrio para 0,1gU/L da solução nítrica de urânio.

Para os estudos das isotermas, fixou-se o tempo de contato da casca de banana com solução de urânio em 40 minutos.

Isotermas

O intervalo de concentração de urânio estudado foi 0,1 – 3,8 g/L e doses do adsorvente igual a 25g/L, os valores foram aplicados aos modelos de isotermas de equilíbrio de Freundlich e Langmuir, dois modelos comumente utilizados. O pH das soluções variou de 1,5 – 3 no intervalo de concentração estudado.

As isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir para o UO_2^{2+} (FIG. 5 e 6), respectivamente, exibem um aumento proporcional da quantidade UO_2^{2+} adsorvido com a concentração de urânio da solução inicial colocada em contato com a casca de banana. No intervalo estudado não se observou o início da saturação de sítios ativos da casca de banana.

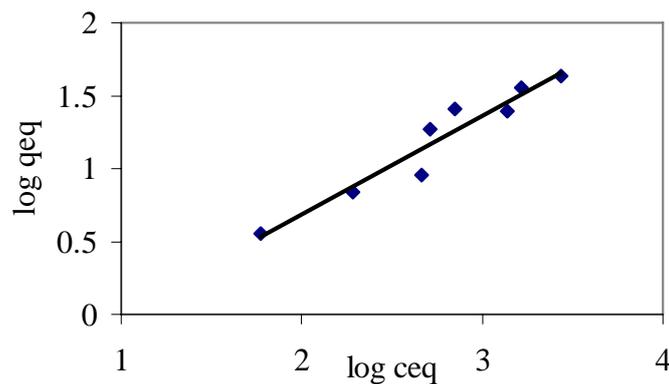


FIG. 5 – Modelo de isoterma de Freundlich para o UO_2^{2+} a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

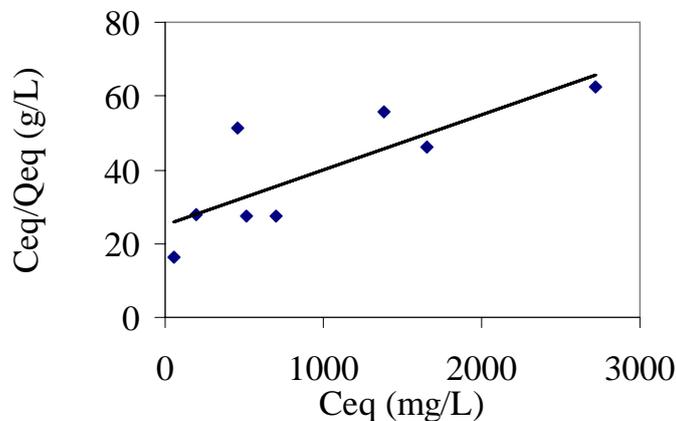


FIG. 6– Modelo de isoterma de Langmuir para o UO_2^{2+} a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

A análise dos resultados obtidos indica que no intervalo de concentração estudado 0,1 - 3,8 gU/L, a adsorção segue o modelo de isoterma de Freundlich. O coeficiente de correlação linear obtido foi igual a 0,649 para o modelo de Langmuir e igual a 0,927 para o modelo de Freundlich.

O modelo de Freundlich também indicou que o processo de adsorção é favorável visto que o parâmetro $1/n$ apresentou um valor menor do que 1 (Tabela 1).

TAB. 1 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção na casca da banana, pH 1,5-3,0.

UO_2^{2+}	Q (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	K_F	1/n	r^2
Freundlich	---	---	0.214	0.6783	0.927
Langmuir	67.1	1.685	---	---	0.649

O valor da capacidade máxima de adsorção (Q), fornecido pelo modelo de isoterma de Langmuir obtido foi igual a 67,1mg de urânio por g de casca de banana.

CONCLUSÃO

No intervalo de concentração estudado, 0,1 até 3,8g.L⁻¹, a adsorção de UO_2^{2+} na casca de banana seguiu o modelo de isoterma de Freundlich.

Na remoção de íons de urânio de efluentes radioativos aquosos, a casca de banana mostrou-se um adsorvente eficaz com grandes perspectivas de aplicação, já que em um único estágio de equilíbrio de 40 minutos e utilizando a relação solução de urânio / casca de banana de 2 : 0,05 (mL:g) removeu mais de 65% de UO_2^{2+} da solução de 0,1g U.L⁻¹ de solução nítrica de urânio. Outros metais pesados também podem ser removidos de águas residuárias industriais pelo processo de remoção por adsorção na cascas de banana. Trata-se de um processo inovador, além de apresentar baixíssimo custo, ser natural, abundante e biodegradável. A casca de banana sendo uma biomassa residual abundante torna-se uma opção alternativa de baixo custo e que respeita o desenvolvimento sustentável e ecoeficiente. O uso da casca de banana reduz o impacto ambiental provocado nos locais onde é depositada em grande quantidade e pelos efluentes contaminados que podem ser tratados por este resíduo natural. Um outro aspecto importante é a reutilização tanto da biomassa e dos metais adsorvidos que podem ser recuperados pelo simples processo de desorção junto a adição de soluções ácidas, resultando assim na redução de volume. Esta inovação tecnológica possibilita a criação de um mercado essencial a



regiões como o Vale do Ribeira / SP, na qual a quantidade desta biomassa é enorme assim como a quantidade de corpos d'água contaminados com metais pesados. Os estudos continuam a avaliar a influência do pH na capacidade de adsorção, a dose de adsorvente, a influência de íons e agentes complexantes no processo de remoção de UO_2^{2+} e níquel de efluentes aquosos sintéticos.

REFERÊNCIAS

- 1 Agricultura em São Paulo, São Paulo, v.36, n.1, p.99-125, 1989.
- 2 BALANÇO e disponibilidade interna de gêneros alimentícios de origem vegetal: 1986 a 1990. Rio de Janeiro: Fundação Getulio Vargas, 1991.67p.
- 3 CHAPMAN, P. M.; ROMBERG, G. P. ; VIGERS, G. A. Design of monitoring studies for priority pollutants. Journal of the Water Pollution Control Federation, v.54, n.3, p.292-97, mar., 1982.
- 4 Constituição federal cap. VI, disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>, acessado em 15 jan 2006.
- 5 KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S.; Bioresour. Technol. 87 (2003) 129.
- 6 Lei 9.765 de 17/12/1998, disponível em <http://www.cnen.gov.br/seguranca/lei.pdf>, acessado em 5 fev 2006.
- 7 LOW, K.S.; LEE, C.K.; LEO, A.C.; Bioresour. Technol. 51 (1995) 227.
- 8 NAMASIVAYAM, C.; PRABHA. D.; KUMUTHA,M.; Bioresour. Technol. 64 (1998) 77.
- 9 Portaria MS– 518/2004, disponível em <http://www.sabesp.com.br>, acessado em 10 jan 2006.
- 10 SAVVIN,, S.B.; Talanta 8 (1961) 673.
- 11 SEKAR, M.; SAKTHI, S.; RENGARAJ,S.; J. Colloid Interf. Sci. 279 (2004) 307.
- 12 YAMAURA, M.; BONIOLO, M.R.; MONTEIRO, R.A.; Proceeding of the Brazilian Conference of Science and Technology of Residue and Sustainable Development, Santa Catarina, Brazil, (2004).
- 13 YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; CASTILHO R. F.; Res. Develop. Bras. J. 4 (2002) 1024.