



## II-394 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE URÂNIO EM MEIO NÍTRICO USANDO UM BIOSORVENTE

**Amanda Pongeluppe Gualberto Yamamura<sup>(1)</sup>**

Licenciada em Física pela Universidade de São Paulo. Aluna de mestrado do curso de Tecnologia Nuclear – Materiais, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Atua principalmente nos temas: adsorção, biomassa, nanopartículas, magnetismo.

**Mitiko Yamaura**

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, mestre e doutor pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Pesquisador no IPEN com experiência em tecnologia nuclear e química analítica. Atua, principalmente, nos seguintes temas: adsorção, resíduos naturais, biomassa, nanopartículas, magnetita, metais tóxicos e radioativos.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av.: Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo - SP - CEP: 05508-000 - Brasil - Tel: +55 (11) 3816-9334 - Fax: +55 (11) 3816-9325 - e-mail: [ayamamur@ipen.br](mailto:ayamamur@ipen.br)

### RESUMO

O crescimento da atividade industrial associado ao aumento populacional leva a uma maior quantidade de efluentes lançados nos corpos d'água. Esses efluentes contaminam o solo por possuírem, dentre outras substâncias, metais pesados. Em determinadas quantidades eles podem ser carcinogênicos e tóxicos. Resíduos agrícolas têm sido utilizados como biossorventes no tratamento de efluentes e águas residuárias por processo de adsorção, contribuindo na descontaminação dos corpos d'água de maneira eficaz e com baixo custo. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar reduz o impacto ambiental por deixar de poluir pelo acúmulo e por tratar as águas residuárias. Com este propósito o bagaço de cana-de-açúcar tem despertado interesse por ser um material com afinidade por compostos orgânicos e metais pesados. Este trabalho tem por objetivo apresentar estudos de adsorção de U(VI) em solução aquosa usando o bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente. Os estudos consistiram na determinação do tempo de equilíbrio no intervalo de 5 a 90min, nas influências do tamanho das partículas do biossorvente (0,6; 8,5 e 30)mm<sup>2</sup>, do pH da solução no intervalo de 2 a 10, da velocidade de agitação no intervalo de 240 a 500r.p.m. e da dose do biossorvente no intervalo de 2 a 25g.L<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biossorvente, bagaço de cana-de-açúcar, remoção, metal pesado, urânio.

### INTRODUÇÃO

O crescimento da atividade industrial associado ao aumento populacional leva a uma maior quantidade de efluentes lançados nos corpos d'água. Esses efluentes contaminam o solo por possuírem, dentre outras substâncias, metais pesados e radioativos como os íons de urânio. Estes podem ser absorvidos pelos tecidos vegetais e animais, na passagem pela cadeia alimentar, concentrando-se. Em determinadas quantidades eles podem ser carcinogênicos e tóxicos.

O urânio é o elemento mais pesado presente na natureza. Todos os seus isótopos são radioativos. Ele é um elemento abundante em rochas. Pode estar em fertilizantes ricos em fosfatos. A produção de fertilizantes fosfatados utiliza ácido fosfórico. A produção de ácido fosfórico é feita a partir de rochas fosfatadas e tem como subproduto o fosfogesso (sulfato de cálcio di-hidratado CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), o qual possui altos níveis de rejeitos radioativos, dentre eles, o U, o Th e o Ra-226. A contaminação por meio da radioatividade se dá pelo seu armazenamento incorreto e pela aplicação dos fertilizantes fosfatados na lavoura, contaminando o solo e as plantações.

Em uma usina nuclear o urânio é utilizado como elemento combustível na produção de energia. Com esta finalidade o U-235 é o principal isótopo usado na fabricação do elemento combustível, pois é fissionável. O ciclo do combustível inclui desde o beneficiamento do urânio, o processo de enriquecimento isotópico, a fabricação de pastilhas de UO<sub>2</sub> à fabricação do elemento combustível para a geração de energia nuclear. O ciclo do combustível gera grandes quantidades de rejeito nuclear de diferentes níveis de radioatividade. Hospitais e universidades também geram urânio como rejeito radioativo.



Dentre as técnicas mais conhecidas na remoção dos metais pesados estão: processos de precipitação, troca iônica, eletroquímica, membrana e adsorção. A adsorção consiste na retenção de moléculas ou íons (o adsorbato) de um fluido em uma superfície sólida (o adsorvente). A técnica de adsorção destaca-se entre as citadas devido à sua simplicidade e à disponibilidade de um grande número de adsorventes. Vários estudos têm apontado os resíduos agrícolas como bons adsorvedores, ou biossorventes, de metais e compostos orgânicos [1-9]. A aplicação do biossorvente no tratamento de efluentes e águas residuárias por processo de adsorção, contribui na descontaminação dos corpos d'água de maneira eficaz e com baixo custo.

O Brasil é o país que mais produz cana-de-açúcar no mundo, com cerca de ¼ da safra mundial. O bagaço corresponde à, aproximadamente, 30% de sua massa. Portanto, ele é um material abundante e de baixo custo (R\$40,00/ton). Várias são suas utilizações: produção de energia elétrica (através das termoelétricas), produção de plásticos biodegradáveis (ainda em estudo) e alimentação animal. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar reduz o impacto ambiental por deixar de poluir pelo acúmulo e por tratar as águas residuárias.

## OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo apresentar a preparação do biossorvente a partir do bagaço de cana-de-açúcar e estudos de adsorção de íons  $UO_2^{2+}$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação do biossorvente

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* usado como biossorvente foi obtido da moagem de cana-de-açúcar para preparação de garapa, em uma feira livre de São Paulo. O material obtido foi lavado em água corrente o suficiente para a eliminação dos odores da fermentação. Ele foi seco à temperatura ambiente, cortado e classificado por tamanhos diferentes.

### Reagentes

Solução padrão de nitrato de urânio foi obtida por dissolução de  $U_3O_8$  nuclearmente puro, solução aquosa de arsenato III 0,06%, ácido nítrico e hidróxido de sódio.

### Experimentos de biossorção

Todos os experimentos de biossorção foram realizados utilizando o procedimento em batelada. O sistema composto por dois mililitros de solução de nitrato de urânio foi colocado em contato com uma dada quantidade de biossorvente. Após um determinado tempo sob agitação em uma dada velocidade, a fase líquida (sobrenadante) foi separada para determinação da concentração de  $UO_2^{2+}$ . Para tanto, utilizou-se, um agitador do tipo AD8850. A porcentagem dos íons removidos no biossorvente foi determinada pela equação 1.

$$\% \text{remoção} = (C_0 - C) \times 100 / C_0 \quad \text{equação (1)}$$

Sendo:  $C_0$  é a concentração ( $mg.L^{-1}$ ) de íons  $UO_2^{2+}$ , antes do equilíbrio;  
 $C$  é a concentração ( $mg.L^{-1}$ ) de íons  $UO_2^{2+}$ , no equilíbrio.

A massa de urânio adsorvida por grama de biossorvente foi calculada pela diferença entre as concentrações encontradas nas soluções de alimentação e no sobrenadante, multiplicado pelo volume de urânio utilizado no ensaio em batelada dividido pela massa do biossorvente. A capacidade de adsorção foi determinada pela equação 2.

$$\text{Capacidade de adsorção (mg.g}^{-1}\text{)} = (C_0 - C) \times V / M \quad \text{equação (2)}$$

sendo:  $V$  é o volume da solução de íons urânio (L) em contato com o biossorvente  
 $M$  é a massa (g) de biossorvente



### Análise espectrofotométrica de U(VI)

Utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis, mod. B582 da Micronal. Uma alíquota de solução de U(VI) foi pipetada em um balão volumétrico de 5ml, adicionou-se uma alíquota de solução de arsenazo III e completou-se o volume com água, segundo os procedimentos adotados na referência [12]. A solução de referência (o branco) foi preparada sem o U(VI). As leituras de absorbância foram realizadas no comprimento de onda igual a 650nm e relacionadas às concentrações de U por meio da curva de calibração.

## RESULTADOS

**Tempo de equilíbrio.** Inicialmente foi realizado o estudo do tempo de equilíbrio por meio de ensaios em batelada variando-se o tempo de agitação do sistema biossorvente + soluto no intervalo de 5 a 90min. As demais variáveis foram fixadas, como pH3,5, dose  $12,5\text{g.L}^{-1}$ , velocidade de 400r.p.m., concentração do adsorbato em  $0,1\text{g.L}^{-1}$ . Os resultados podem ser verificados na *figura 1*.

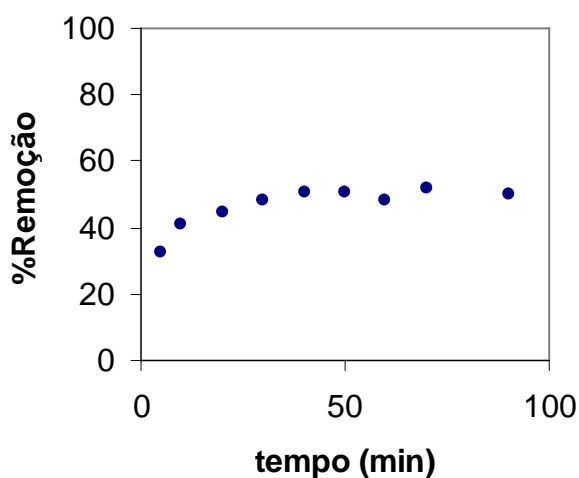


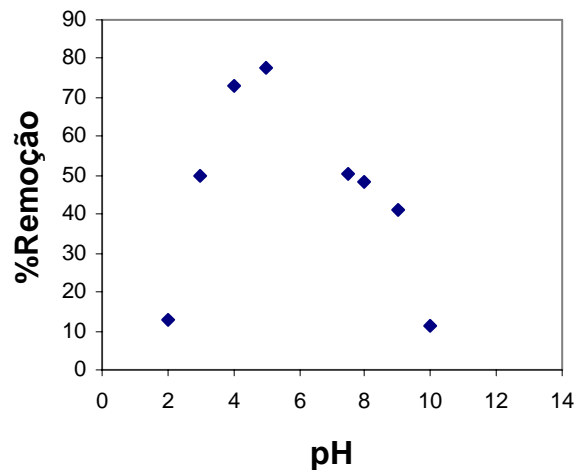
Figura 1. Tempo de equilíbrio na adsorção de urânio pelo bagaço de cana-de-açúcar

**Estudo do Tamanho da partícula.** Neste estudo alguns parâmetros foram fixados: pH5, dose  $12,5\text{g.L}^{-1}$ , tempo de equilíbrio de 50min e velocidade de agitação de 400r.p.m. Foram estudadas partículas com três tamanhos (dimensões) diferentes 0,6 , 8,5 e  $30\text{mm}^2$ . Os valores podem ser observados na *tabela 1*.

Tabela 1. Relação entre o tamanho da partícula do biossorvente e a %remoção.

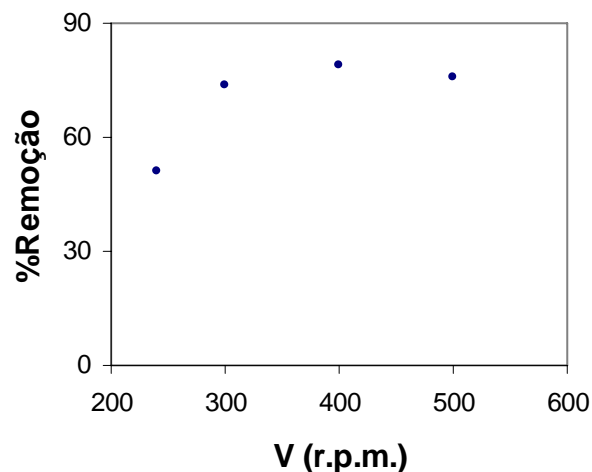
Tamanho ( $\text{mm}^2$ )	% remoção
0,6	84
8,5	77
30	69

**Estudo do pH.** Foram realizados estudos de remoção de urânio variando o pH das soluções de alimentação dentro dos seguintes intervalos: 2 a 5 e de 7,5 a 10. Os resultados estão ilustrados na *figura 2*.



**Figura 2. Efeito do pH sobre a remoção de urânio pelo biossorvente bagaço de cana-de-açúcar.**

**Estudo da velocidade.** Variaram-se a velocidade de agitação no intervalo de 240 a 500r.p.m. mantendo fixos o tempo de agitação em 50min, dose de  $12,5\text{g.L}^{-1}$ , concentração de U em  $0,1\text{g.L}^{-1}$ . Os resultados estão ilustrados na *figura 3*.



**Figura 3. Influência da velocidade sobre a remoção de urânio pelo biossorvente.**

**Estudo da Dose.** Neste estudo, a dose ( $\text{g.L}^{-1}$ ) foi definida como a quantidade de bagaço de cana-de-açúcar em contato com um certo volume de solução de urânio. Variaram-se a quantidade de bagaço de 4mg a 50mg em um volume de 2mL de solução de urânio de  $0,1\text{g.L}^{-1}$ , pH5. Utilizaram-se o tempo de agitação de 50min e a velocidade de 400r.p.m. Os resultados de porcentagem de remoção e capacidade de adsorção encontram-se nas figuras 4 e 5, respectivamente.

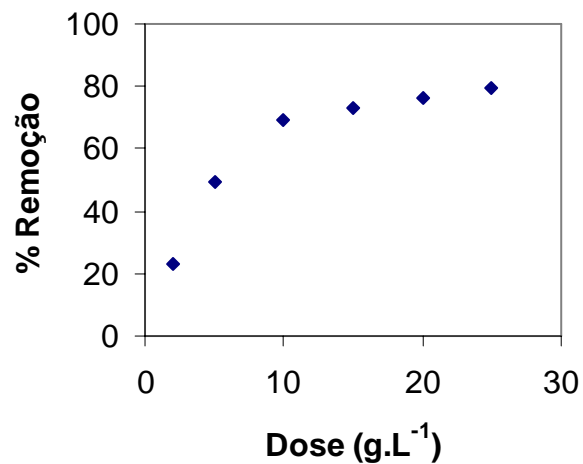


Figura 4. Estudo da porcentagem de remoção em relação à dose de biosorvente.

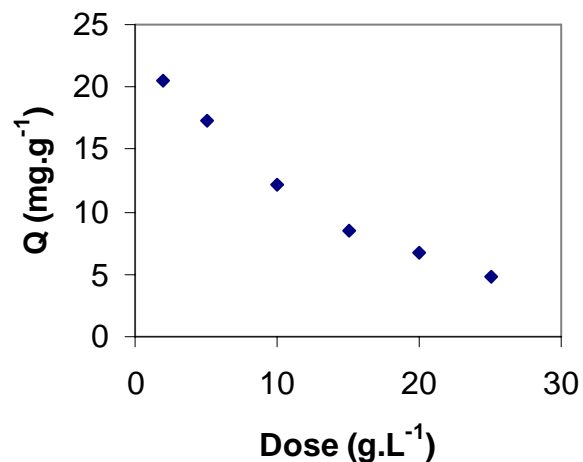


Figura 5. Relação entre a capacidade de adsorção e a dose do biosorvente bagaço de cana-de-açúcar.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A *Figura 1*, a qual mostra o comportamento de adsorção de íons urânio pelo biosorvente com o tempo, indicou que o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é de 40min. Nas condições definidas nesse estudo a adsorção proporcionou uma remoção de 50% de íons urânio. Nos experimentos seguintes fixou-se o tempo de agitação em 50min para garantir o equilíbrio.

Segundo a *tabela 1* verificou-se que a adsorção varia com o tamanho da partícula do biosorvente. Quanto menor a área, menor é a partícula e maior a porcentagem de remoção de íons urânio. Quanto maior a partícula menor a porcentagem de remoção devido a menor área superficial específica do biosorvente com o soluto. Partículas de tamanho intermediário ( $0,64 < \text{área} < 9,61\text{mm}^2$ ) foram selecionadas para os próximos estudos de adsorção devido à sua suficiente capacidade de remoção, às facilidades de preparação e utilização.

No estudo do pH observado na *figura 2*, observou-se que a remoção máxima ocorreu em pH5. A %remoção aumentou de 13% em pH2 para 79 % em pH5. A diminuição da remoção em pH acima de 5 foi atribuída à hidrólise dos íons urânio, observada visualmente por mudança na coloração das soluções e formação de precipitados amarelos. A solução de pH10 apresentou-se com coloração amarelo intenso e límpida, sem vestígio de formação de precipitado. A provável espécie [10] formada nesse pH é o íon negativo  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ , pelo qual o biosorvente não apresentou afinidade. Um comportamento semelhante foi encontrado por Gupta e



colaboradores [6] para a remoção de cobre e zinco através das cinzas de bagaço. Para os estudos posteriores utilizaram-se pH5.

Pela *figura 3*, verificou-se que o processo de adsorção é favorável com o aumento da velocidade de agitação. Quanto maior a velocidade, maior a porcentagem de remoção, atingindo o equilíbrio a partir de 300r.p.m. Para os estudos posteriores fixou-se a velocidade em 400r.p.m.

Com relação ao estudo da dose apresentado na *figura 4*, como era esperado, verificou-se que quanto maior a dose, maior a porcentagem de remoção para uma mesma quantidade de íons urânio. Porém, a partir de uma determinada dose tende-se a atingir um equilíbrio de remoção em torno de 80%. Pela *figura 5*, a qual mostra a variação da capacidade de adsorção do bioissorvente para o comportamento observado na *figura 4*, verificou-se que esta diminui com o aumento da dose com tendência, também, a atingir um equilíbrio. Do comportamento observado conclui-se que, nas condições estabelecidas no estudo, a partir de uma dose de  $10\text{g.L}^{-1}$  o aumento de remoção não é significativo devido à diminuição na capacidade de adsorção do bioissorvente. Para essa dose, a capacidade de adsorção encontrada foi de  $12\text{mg.g}^{-1}$ .

Os resultados de remoção apresentados neste estudo mostraram-se promissores. O bagaço de cana-de-açúcar in natura, sob as condições estudadas, foi capaz de remover cerca de 80% do urânio presente em meio nítrico. Para sua viabilização comercial mais estudos deverão ser realizados, como os de caracterização do bioissorvente, remoção de outros metais, agentes complexantes, testes preliminares com o rejeito radioativo real, bem como o projeto de uma planta em escala apropriada para remoção de metais pesados de soluções aquosas, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro recebido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIA, A. A., HORSFALL JR., DIDI, M. O., The use of chemically modified and unmodified cassava waste for the removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v.90, p. 345-348, 2003.
2. BONIOLO, M. R., YAMAURA, E. M., Viabilidade do uso da casca de banana como adsorvente de íons de urânio. *Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005*, São Paulo: ABEN, 2005. CDROM.
3. GUPTA, V. K., ALI, I., Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Separation Purification Technology*, v.18, p.131-140, 2000.
4. HO, Y., CHIU, W., WANG, C., Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, v.96, p. 1285-1291, 2005.
5. MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K., MISHRA, I. M., Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, v. 61, p. 492-501, 2005.
6. ORTIZ, N., Estudo de utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , em solução. 2000. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo.
7. RAO, M., PARWATE, A. V., BHOLE, A. G., Removal of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, v.22, p. 821-830, 2002.
8. SACED, A., AKHTER, M. W., IQBAL, M., Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation Purification Technology*, v.45, p. 25-31, 2005.
9. TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M. A. Z., Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, v.54, p. 987-995, 2004.
10. VENKATARAMANI, B., GUPTA, A.R. Effect of anions on the sorption of uranyl ions on hydrous oxides: Application of the surface hydrolysis model. *Colloids Surface*, v.53, p.1-19, 1991.
11. YAMAMURA, A. P. G., YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isoterms de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. *Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference -*



12. INAC2005, São Paulo: ABEN, 2005. CDROM.
13. YAMAURA, M., WADA, L. Y., RIBEIRO, F. C., Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico. Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento. v.4, p. 1024, 2002.