AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

QUITOSAMA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE URÂNIO (VI)

LUIZ CLÁUDIO BARBOSA STOPA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dra. Mitiko Yamaura

São Paulo
2007

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares ipen

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

QUITOSANA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE URÂNIO (VI) (REVISADO PELO AUTOR)

Luiz Cláudio Barbosa Stopa

IPEN
LIVRO
Nº 24.222
BIBLIOTECA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dra. Mitiko Yamaura

SÃO PAULO
2007

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Ao meu amor ***Marilene***, pelo apoio, pela paciência, pela compreensão, pela dedicação, pela ajuda, incentivo constante e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus queridos, amados e preciosos filhos ***Giovanna, Arthur*** e ***Ana Beatriz*** por trazerem sentido e felicidade a minha vida e por me completarem.

Aos meus queridos e amados pais pelo dom da vida, pelo exemplo de vida, ensinamentos, incentivo, apoio, carinho e pelo amor.

Dedico este trabalho. Obrigado.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN.

AGRADECIMENTOS

À Profª. Dra. Mitiko Yamaura pelo apoio, paciência, dedicação, incentivo e profissionalismo com que orientou os estudos teóricos e práticos. Pela amizade, compreensão nos momentos de dúvidas e dificuldades, fazendo com que o presente trabalho se desenvolvesse de forma coerente e ordenada.

Ao Dr. Paulo Ernesto O. Lainetti, à Profª. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, gerente do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA-IPEN) e ao *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares* – IPEN, pela oportunidade e estrutura fornecida junto ao Centro de Química e Meio Ambiente para a realização dos experimentos e desenvolvimento da pesquisa.

À Profª. Dra. Maria Fátima Maria Serqueira de Carvalho pela análise do trabalho e dicas preciosas durante a fase de elaboração da dissertação.

À Dra. Ruth Luqueze Camilo pela acessibilidade e gentileza nas informações e incentivo.

Aos pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização.

Aos colegas da Divisão que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, em especial a Maria José Alves de Oliveira, Milena Boniolo e José Coutinho Ferreira, pelo carinho e incentivo.

Ao amigo e mestre Roberto Leal e família pela amizade, apoio, incentivo e pelas valiosas trocas de idéias durante a realização dos estudos.

A "DEUS" por tudo o que sou, pelo milagre da vida que é um espetáculo imperdível.

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	04
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 Nanotecnologia	05
3.1.1 Nanopartículas magnéticas	07
3.2 Introdução ao magnetismo	09
3.2.1 Um pouco de história	09
3.2.2 Fenômeno da atração magnética	10
3.2.3 Comportamento magnético dos materiais	12
3.2.4 Domínios magnéticos e histerese	15
3.2.5 Superparamagnetismo	18
3.3 Quitosana	20
3.3.1 Produção de quitosana	22
3.3.2 Obtenção da quitosana	25
3.3.3 Aplicações da quitosana	27
3.3.4 Partículas magnéticas revestidas com quitosana	28
3.4 Radioatividade natural: um risco ampliado pelo homem	30
3.4.1 Radioatividade natural	30
3.5 Urânio	33
3.5.1 Minério de urânio	33
3.5.2 Reservas de urânio no Brasil	34
3.5.3 Aplicações de urânio	36
3.5.4 Rejeitos radiativos	37
3.5.5 Rejeitos de urânio da mineração do fosfato	39
3.6 Processo de separação por adsorção	40
3.6.1 Adsorção física	41

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

3.6.2 Adsorção química 41
3.7 Modelos de isotermas de adsorção 41
3.7.1 Langmuir 42
3.7.2 Freundlich 42
3.8 Energia livre de Gibbs 43
4 MATERIAIS E MÉTODOS 44
4.1 Equipamentos e materiais de laboratório 44
4.2 Preparação partículas magnéticas de quitosana (PMQ) 44
4.2.1 Nanopartículas de magnetita (1ª Etapa) 45
4.2.2 Solução de quitosana (2ª Etapa) 46
4.2.3 Revestimento da magnetita pela quitosana e solidificação do revestimento (3ª e 4ª Etapas) 47
4.3 Preparação de soluções de urânio 47
4.3.1 Preparação de soluções de urânio em diferentes valores de pH 47
4.3.2 Preparação de soluções de urânio com concentrações diferentes 48
4.4 Caracterização 49
4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 49
4.4.2 Magnetometria de amostra vibrante 49
4.5 Estudos de adsorção de U 49
4.6 Avaliação do processo de Adsorção 50
4.7 Estudos de dessorção de U 50
4.8 Análise de UO_2^{2+} com arsenazo III por espectrofotometria 52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
5.1 Caracterização 53
5.1.1 Espectro na região do infravermelho 54
5.1.2 Curvas de magnetização 55
5.2 Estudos de adsorção 56
5.2.1 Influência do pH na adsorção de UO_2^{2+} 56
5.2.2 Estudo da dose de partículas magnéticas de quitosana (PMQ) 59
5.2.3 Cinética de adsorção 61

5.2.3.1 Estudo do tempo de equilíbrio 62
5.2.3.2 Estudo da velocidade de agitação 63
5.3 Isotermas de adsorção 64
5.3.1 Isotermas de adsorção de UO_2^{2+} de soluções nítricas para o adsorvente de PMQ 64
5.4 Determinação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção de U 71
5.5 Comportamento de dessorção de U 71
6 CONCLUSÕES 74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 76

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
FIGURA 3.1	Momento orbital	11
FIGURA 3.2	Elétron em movimento de "pião"-*spin*	11
FIGURA 3.3	Alinhamento dos momentos magnéticos pela força de Troca (quântica)	12
FIGURA 3.4	Tipos de arranjos dos dipolos magnéticos em materiais magnéticos	15
FIGURA 3.5	Curva de histerese	16
FIGURA 3.6	Esquema dos domínios em nanopartículas	19
FIGURA 3.7	Estrutura molecular da quitosana	20
FIGURA 3.8	Estrutura molecular da quitina	21
FIGURA 3.9	Estrutura molecular da celulose	21
FIGURA 3.10	Enzimas do "ciclo da quitina"	23
FIGURA 3.11	Ilustração esquemática da distribuição espacial dos principais recursos pesqueiros da costa brasileira (SEAP)	24
FIGURA 3.12	Obtenção da quitosana a partir de carapaças de crustáceos	26
FIGURA 3.13	Quitossomas	28
FIGURA 3.14	Magnetossomas	29
FIGURA 3.15	Representação esquemática do complexo magnetita-quitosana	29
FIGURA 3.16	Esquema do processo de remoção de contaminantes por adsorção e separação magnética pelas partículas magnéticas de quitosana	30
FIGURA 3.17	Mineral de urânio (uraninita)	34
FIGURA 3.18	Ocorrências uraníferas no Brasil	35
FIGURA 3.19	Fosfogesso em pilhas a céu aberto	40
FIGURA 4.1	Preparação das partículas de magnetita (1ª Etapa)	46
FIGURA 4.2	Esquema do procedimento de revestimento das partículas de magnetita pela quitosana (3ª Etapa) e obtenção do adsorvente PMQ (4ª Etapa)	48

FIGURA 4.3 Procedimento experimental utilizado nos estudos de adsorção: ensaios em copo..... 50
FIGURA 4.4 Procedimento experimental utilizado nos estudos de dessorção..... 51
FIGURA 5.1 Partículas magnéticas de quitosana (PMQ)..... 53
FIGURA 5.2 PMQ sob ação de um campo magnético..... 53
FIGURA 5.3 Espectro de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de magnetita..... 54
FIGURA 5.4 Espectro de absorção na região do infravermelho do adsorvente PMQ..... 55
FIGURA 5.5 Curvas de magnetização da magnetita e do PMQ..... 56
FIGURA 5.6 Representação esquemática do "complexo pingente" proposto entre a quitosana e íon uranilo por Piron e Domard..... 57
FIGURA 5.7 Formação de principais espécies de íons uranilo em solução aquosa com o aumento do pH..... 58
FIGURA 5.8 Variação da remoção de UO_2^{2+} pelo PMQ em função do pH $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$..... 59
FIGURA 5.9 Variação da remoção de UO_2^{2+} em função da dose, em solução nítrica. $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$..... 60
FIGURA 5.10 Variação da capacidade de adsorção do PMQ em função da dose para UO_2^{2+} em solução nítrica. $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$..... 61
FIGURA 5.11 Variação da remoção de UO_2^{2+} em função do tempo de agitação. $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$ pH 5, 10 mg PMQ..... 63
FIGURA 5.12 Variação da remoção de UO_2^{2+} de solução nítrica em função da velocidade de agitação..... 64
FIGURA 5.13 Isoterma de equilíbrio de adsorção UO_2^{2+} pelo PMQ de solução nítrica de pH 5 a 27°C ± 1°C..... 66
FIGURA 5.14 Isoterma linearizada de Langmuir para adsorção de íons UO_2^{2+} de solução nítrica de pH 5 para o PMQ..... 67
FIGURA 5.15 Isoterma linearizada de Freundlich para adsorção de íons UO_2^{2+} de solução nítrica de pH 5 para o PMQ..... 67

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

FIGURA 5.16 Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de íons UO_2^{2+} de solução nítrica de pH 5 para o PMQ a 27°C ± 1°C..... 69

FIGURA 5.17 Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de íons UO_2^{2+} de solução nítrica de pH 5 para o PMQ a 27°C ± 1°C..... 70

ÍNDICE DE TABELAS

Página

TABELA 3.1 Fontes naturais de quitina e quitosana..... 22

TABELA 3.2 Quadro das unidades INB..... 36

TABELA 5.1 Variação da remoção em função do pH..... 58

TABELA 5.2 Remoção dos íons UO_2^{2+} em função da dose de PMQ..... 59

TABELA 5.3 Capacidade de adsorção (Ads) do PMQ em função da dose para UO_2^{2+}..... 60

TABELA 5.4 Remoção dos íons UO_2^{2+} em função do tempo de contato..... 62

TABELA 5.5 Variação da remoção pela variação da velocidade de agitação..... 64

TABELA 5.6 Dados de equilíbrio de adsorção de íons UO_2^{2+} pelo PMQ..... 65

TABELA 5.7 Dados de equilíbrio de adsorção de íons UO_2^{2+} pelo PMQ para os modelos de Langmuir e Freundlich..... 66

TABELA 5.8 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de Íons de Urânio de meio nítrico, pH 5, dose 10 $g.L^{-1}$, a 27°C pelo PMQ..... 68

TABELA 5.9 Dados experimentais de equilíbrio de adsorção de íons UO_2^{2+} pelo PMQ aplicados no modelo de Freundlich..... 69

TABELA 5.10 Dados experimentais de equilíbrio de adsorção de íons UO_2^{2+} pelo PMQ aplicados no modelo de Langmuir..... 70

TABELA 5.11 Parâmetros para o cálculo da energia Livre de Gibbs..... 71

TABELA 5.12 Eficiência da dessorção dos íons de U adsorvidos no PMQ com Na_2CO_3 – 0,7 $g.L^{-1}$..... 72

TABELA 5.13 Eficiência da dessorção dos íons de U adsorvidos no PMQ com Na_2CO_3 – 1,1 $g.L^{-1}$..... 72

TABELA 5.14 Eficiência da dessorção dos íons de U adsorvidos no PMQ com $Na_2C_2O_4$ – 0,9 $g.L^{-1}$ 72

TABELA 5.15 Eficiência da dessorção dos íons de U adsorvidos no PMQ com $Na_2C_2O_4$ – 1,4 $g.L^{-1}$ 73

QUITOSANA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE URÂNIO (VI)

Luiz Cláudio Barbosa Stopa

RESUMO

A quitosana, um poliaminossacarídeo formado por unidades repetidas de D-glucosamina, é derivada da quitina pela retirada do grupo acetila. Apresenta propriedades iônicas favoráveis agindo como quelante, sendo considerado um removedor de contaminantes de águas residuárias. Possui ampla bioatividade, ou seja, é biocompatível, biodegradável, bioadesivo e biossorvente. A quitosana interage por ligações intramoleculares por meio de seus grupos ativos com outras substâncias, pode revestir materiais magnéticos como as nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, produzindo um conjugado polímero-magnetita. Materiais superparamagnéticos são susceptíveis ao campo magnético, assim estas partículas podem ser atraídas e agrupadas por aplicação de um campo magnético e como não retêm a magnetização, podem ser desagrupadas e reutilizadas em processos para remoção de contaminantes de rejeitos aquosos. No presente trabalho, preparam-se as partículas magnéticas de magnetita revestidas e funcionalizadas com quitosana (PMQ). O pó de PMQ exibiu uma resposta magnética de atração intensa na presença de um campo magnético sem, contudo tornar-se magnético, um comportamento típico de material superparamagnético. Foi caracterizado por espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier e medidas de magnetização. Avaliou-se o seu desempenho de adsorção de urânio (VI), na forma de íon uranilo UO_2^{2+}, com relação às influências da dose, velocidade de agitação, do pH, do tempo de equilíbrio e estudaram-se as isotermas de adsorção bem como o comportamento de dessorção com os íons de carbonato e oxalato. Constatou-se que a melhor remoção ocorreu em pH 5 e que o aumento da dose aumenta a remoção, tornando-se constante acima de 20 $g.L^{-1}$. Na cinética de adsorção, o tempo para atingir o equilíbrio foi de 20 minutos. O modelo de isoterma que melhor se aplicou aos dados experimentais de adsorção de UO_2^{2+} foi de Langmuir, sendo a capacidade máxima de adsorção encontrada igual a 41,7 $mg.g^{-1}$. Do estudo de dessorção com os íons carbonato verificou-se uma recuperação de 94% de UO_2^{2+} do PMQ contra 49,9% com íons oxalato.

MAGNETIC CHITOSAN FOR REMOVAL OF URANIUM (VI)

Luiz Cláudio Barbosa Stopa

ABSTRACT

The chitosan, an aminopolysaccharide formed for repeated units of D-glucosamine, is a deacetylation product of chitin. It presents favorable ionic properties acting as chelant, being considered a removing ionic of contaminants from water effluents. It has ample bioactivity, that is, is biocompatible, biodegradable, bioadesive and biosorbent. The chitosan interacts for crosslinked by means of its active groups with other substances, can still coat superparamagnetic materials as magnetite nanoparticles producing one conjugated polymer-magnetite. Superparamagnetic materials are susceptible for the magnetic field, thus these particles can be attracted and grouped by a magnetic field and as they do not hold back the magnetization, they can be disagrouped and reused in processes for removal of contaminants from industrial effluents and waste water. The present work consisted of preparing coated magnetic magnetite particles with chitosan (PMQ). The PMQ powder has showed a magnetic response of intense attraction in the presence of a magnetic field without however becoming magnetic, a typical behavior of superparamagnetic material. It was characterized by Fourier transform infrared spectrometry and measurements of magnetization. Its performance of Uranium (VI) adsorption as uranyl species, UO_2^{2+}, was evaluated with regard to the influence of adsorbent dose, speed of agitation, pH, the contact time and had studied the isotherms of adsorption as well as the behavior of desorption using ions of carbonate and oxalate. The optimal pH to the best removal occurred in pH 5 and that the increase of the dose increases the removal, becoming constant above of 20 $g.L^{-1}$. In the kinetic study the equilibrium was achieved after 20 minutes. The results of equilibrium isotherm agreed well with the Langmuir model, being the maximum adsorption capacity equal 41.7 $mg.g^{-1}$. In the desorption studies were verified 94% of UO_2^{2+} recovered with carbonate ion and 49.9% with oxalate ion.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

1. INTRODUÇÃO

A nanociência, área do conhecimento que estuda os princípios fundamentais de moléculas e estruturas nas dimensões compreendidas entre cerca de 0,1 e 100 nanômetros, leva ao descobrimento e o entendimento de que existem propriedades fundamentais químicas e físicas dos materiais que dependem do tamanho, e a aplicação destas propriedades no desenvolvimento de produtos e dispositivos tecnológicos com finalidades específicas constitui toda a nanotecnologia.

Os avanços e as possibilidades da nanotecnologia têm sido um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em países industrializados. De acordo com o programa do governo americano, criado em 2000, chamado National Nanotechnology Initiative (NNI, Iniciativa Nacional de Nanotecnologia) [1], "os campos emergentes da ciência, engenharia e tecnologia em escala nanométrica – a capacidade de trabalhar em nível molecular, átomo por átomo, de criar grandes estruturas fundamentalmente com novas propriedades e funções – estão levando a uma compreensão e um controle sem precedentes sobre as propriedades e os blocos de construção básicos de todas as coisas naturais e feitas pelo homem".

Nano, do grego "anão", é um prefixo usado para designar uma parte em um bilhão, portanto, um nanômetro (1 nm) é a bilionésima parte de um metro, ou seja, 10^{-9}. A nanoescala é a escala dos átomos e moléculas. Uma ligação típica entre dois átomos tem cerca de 0,15 nm de comprimento. Dez átomos de hidrogênio, alinhados, perfazem 1 nanômetro. A nanociência e nanotecnologia buscam estudar as propriedades de objetos de tamanho nanométrico e desenvolver seu uso em sistemas nos quais pelo menos uma das dimensões está nesta escala.

Atualmente, a nanotecnologia encontra várias aplicações práticas. O aumento da capacidade de armazenamento e processamento de dados de

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

computadores cada vez mais compactos, o desenvolvimento de materiais mais leves e mais resistentes e a melhoria na eficiência de lubrificantes são algumas das formas de aplicação da nanotecnologia. A nanotecnologia está inserida no cotidiano da sociedade, sejam em roupas, cosméticos, medicamentos, alimentos, materiais esportivos, catalisadores dos automóveis, computadores, entre outros.

Comportamentos em nanoescala não são necessariamente previstos a partir daqueles observados em escala macroscópica. A alteração das propriedades de um material ao atingir escala nanométrica se deve à combinação dos efeitos quânticos, que se manifestam de maneira mais evidente em materiais com dimensões nanométricas e dos efeitos de superfície, que se tornam predominantes pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume. Os novos fenômenos observados são intrínsecos ou tornam-se predominantes em nanoescala, podendo ter tolerância maior à temperatura, variedade de cores, alterações da reatividade química, da condutividade elétrica, aumento da resistividade, magnetogigante, ou mesmo ausência de magnetismo de um material magnético. Essas características peculiares são buscadas pela nanotecnologia para aplicações inovadoras com criação e preparação de novos produtos e sistemas em diversas áreas da medicina, biologia, química, eletrônica, elétrica, energia e meio ambiente.

Como um bom exemplo, a nanotecnologia biomédica que constrói sistemas a partir de nanopartículas magnéticas combinando materiais inorgânicos e orgânicos para torná-las funcionais está produzindo avanços importantes no diagnóstico, biologia molecular e bioengenharia. As nanopartículas magnéticas têm sido investigadas também como possíveis agentes despoluentes proporcionando benefícios ao meio ambiente, abrangendo diversos aspectos, como monitoramento e recuperação de áreas contaminadas, tratamento de águas industriais e subterrâneas.

As nanopartículas magnéticas exibem propriedades superparamagnéticas, característica única em escala nanométrica, isto é, apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético sem, contudo, permanecerem magnéticas, quando da remoção do mesmo. Para torná-las aplicáveis em diversas vertentes tecnológicas, é necessário por meio de modificações químicas em sua superfície, atribuir uma funcionalidade, ou seja,

que realize uma atividade específica. Essa característica pode ser obtida por meio do recobrimento das partículas com íons específicos ou biologicamente ativos para formar as nanopartículas magnéticas funcionalizadas ou carregadores magnéticos.

Na área ambiental, a tecnologia que utiliza nanopartículas magnéticas funcionalizadas vem sendo considerada uma inovação tecnológica com um potencial significante na recuperação de metais, orgânicos, na descontaminação de águas residuárias, no tratamento de rejeitos, seja no processamento de materiais radioativos ou nos diferentes segmentos industriais. A tecnologia possibilita a aplicação da técnica de separação que utiliza campo magnético em materiais não magnéticos, como uma alternativa para substituir as técnicas tradicionais de separação. Nesse processo, os carregadores magnéticos se ligam à espécie alvo por meio dos grupos funcionais e como são superparamagnéticos podem ser transferidos para outro meio por um campo magnético. É um processo simples e rápido de separação que também possibilita numerosas aplicações biomédicas como em separações de enzimas, hormônios, anticorpos.

Neste trabalho, estudaram-se as nanopartículas magnéticas de magnetita funcionalizadas com quitosana, um biopolímero residual obtido a partir das carapaças de crustáceos, como um adsorvente de íons de urânio, buscando conhecimento para o desenvolvimento de nanotecnologia que utiliza recursos naturais renováveis e que sejam ambientalmente corretos, ampliando assim as estratégias de controle de poluentes e agregando valor econômico e ambiental a um resíduo natural e atóxico além de contribuir na busca de um ambiente saudável com uma tecnologia sustentável.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho consistiu em caracterizar as partículas magnéticas revestidas com quitosana e avaliar o potencial de adsorção e dessorção de íons de urânio. As partículas magnéticas de quitosana foram caracterizadas segundo espectrometria de infravermelho e medidas de magnetização. Os estudos de adsorção consistiram em verificar a influência do pH, da dose de partículas magnéticas de quitosana, o tempo de equilíbrio, a velocidade de agitação, a isoterma de adsorção, a energia livre de Gibbs e o processo de dessorção utilizando o carbonato de sódio e oxalato de sódio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotecnologia & nanopartículas magnéticas

A idéia de manipular átomos e moléculas para construir e controlar matérias em pequena escala foi primeiramente sugerida por Richard Feynman (Prêmio Nobel de Física, 1965) em sua palestra "There's plenty of room at the bottom", apresentada durante o encontro anual da American Physical Society, no ano de 1959 [2]. Feynman desafiou a comunidade científica a diminuir em 25 mil vezes a página de um livro. Isto tornaria possível condensar, na cabeça de um alfinete, todas as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica, abrindo assim as perspectivas de que muitas descobertas se fariam com a obtenção de materiais em escala atômica e molecular.

Em 1974, o termo "nanotecnologia" foi cunhado por Norio Taniguchi, da Tokyo Science University, para descrever materiais manufaturados ao nível nanométrico [3,4]. Contudo, a relevância da nanotecnologia teve início com o trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, cientistas dos laboratórios da IBM, em Zurique, na Suíça, inventores do microscópio de varredura por tunelamento (scanning tunneling microscope - STM), aparelho que permitiu o imageamento de átomos individuais, em 1981 [5]. Binning e Rohrer receberam o prêmio Nobel de Física por esse trabalho, em 1986, a tecnologia que levou a habilidade de ver e manipular átomos individuais. Nesse mesmo ano foi lançado o microscópio de força atômica [6]. A nova tecnologia passou a ser disseminada no meio científico e o termo nanotecnologia foi popularizado por K. Eric Drexler por meio do livro "Engines of Creation" ("Engenharia da Criação"), publicado em 1986 [7].

Este livro, embora contendo algumas especulações próximas da ficção científica sobre nanomáquinas e nanosistemas, baseou-se no trabalho sério desenvolvido por Drexler enquanto cientista. Drexler foi o primeiro cientista a doutorar-se em nanotecnologia pelo Massachusetts Institute of Technology - MIT e é considerado por muitos como o pai da nanotecnologia que pressupõe a construção átomo a átomo de dispositivos úteis à vida humana.

A invenção dos microscópios possibilitou a realização do sonho preconizado por Feynman: a manipulação de átomos. Alguns feitos neste sentido foram realizados, como a confecção da logomarca da *IBM* com átomos de xenônio em uma placa de níquel e uma escrita *átomo* em kanji japonês, literalmente escrito com átomos. Microscópios desse tipo estão sendo atualmente, usados para estudar e entender os diferentes tipos de nanoestruturados. No entanto, é importante ressaltar que, apesar da grande quantidade de estudos realizados em todo o mundo e dos relevantes avanços obtidos, a fabricação de dispositivos e novos materiais por meio da manipulação atômica ainda está em nossa imaginação.

A nanotecnologia está ligada à manipulação da matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala tão pequena quanto à de um bilionésimo do metro. Para criar estruturas com uma organização molecular diferenciada seria algo como montar uma molécula do jeito desejado, utilizando átomos como peças fundamentais, sintetizando a matéria da forma que for mais adequada à utilização que se espera que esta matéria tenha [8]. Não é algo fictício ou criado pela fértil imaginação humana, visto que todos os organismos apresentam em sua composição nanomáquinas extremamente complexas e especializadas: células que se reproduzem, enzimas que catalisam reações químicas, anticorpos que combatem doenças. E todas essas entidades são coordenadas e detalhadas no DNA. A nanotecnologia é a extensão natural do conhecimento humano que procura dominar as peças fundamentais da matéria e desta forma, controlar suas características. Na escala nanométrica, as matérias revelam características peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, diferença nas cores, na reatividade química, na condutividade elétrica, ou mesmo exibir força de intensidade extraordinária. Estas características explicam o interesse industrial pelos nanomateriais que são produzidos e utilizados em cosméticos, tintas, revestimentos, tecidos, catalisadores ou para proporcionar mais resistência, mais leveza, maiores precisão e adequação aos materiais [9].

Multidisciplinar por natureza, a nanotecnologia [10,11] tem o potencial de revolucionar amplamente vários campos tecnológicos e científicos, como da biologia, da física, química e engenharia, obtendo-se materiais e dispositivos com características e utilizações completamente novas. O impacto econômico da

utilização da nanotecnologia é imenso; por exemplo, com obtenção de ligas 50 vezes mais resistentes que o aço, supercomputadores do tamanho de uma caixa de fósforos, supercondutores, nanomáquinas que injetadas no corpo humano combatam doenças, turbinas super eficientes e econômicas e até mesmo tintas que mudam de cor conforme o ambiente a que estão expostas [12].

De uma maneira geral, existem atualmente 3 abordagens distintas à nanotecnologia:

1. De cima para baixo que consiste na construção de dispositivos por desbaste de materiais macroscópicos; é a abordagem utilizada em microelectrônica para produzir chips de computadores e mais recentemente para produzir testes clínicos em miniatura;

2. A construção de dispositivos que se formam espontaneamente a partir de componentes moleculares; recorre às técnicas tradicionais da química e das ciências dos materiais;

3. A manipulação de materiais átomo a átomo é a abordagem que levará mais tempo a produzir resultados significativos porque requer um controle fino da matéria só possíveis com o aperfeiçoamento da tecnologia [13].

Quando aplicada às ciências da vida, a nanotecnologia recebe o nome de nanobiotecnologia [14]. Biossensores para poluentes constituem outro alvo da nanobiotecnologia; aplicado à saúde pública, poderiam levar à detecção de contaminantes bacterianos em água e alimentos, encontrar melhores formas de detectar baixos níveis de toxinas ou proporcionar diagnósticos laboratoriais mais rápidos.

3.1.1 Nanopartículas magnéticas na nanotecnologia

Os materiais magnéticos desempenham papel muito importante nas aplicações tecnológicas do magnetismo. Nos últimos anos, a pesquisa em materiais magnéticos ganhou um grande impulso por conta de descobertas feitas com estruturas artificiais de filmes muito finos com dimensão nanométrica e as nanopartículas magnéticas. As nanopartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

[15,16,17,18,19], diagnóstico [20,21,22,23], biologia molecular [24,25], bioquímica [15], catálise [26], meio ambiente [27,28,29], entre outros.

Se por um lado ainda está longe (cerca de 10, 20 anos) a viabilidade de construção átomo a átomo de nanodispositivos, hoje é bastante plausível o uso de nanossistemas para veiculação de drogas e tratamento de inúmeras doenças, como os que se baseiam em lipossomos e nanopartículas construídos a partir de materiais magnéticos [30,23,31].

As nanopartículas magnéticas têm encontrado aplicação na área ambiental [32,33,29,34], como na despoluição de águas que receberam derramamento de óleo. Neste caso, um polímero hidrofóbico é depositado sobre nanopartículas magnéticas por meio de uma síntese química formando micro-esferas magnéticas funcionalizadas com grande afinidade pelo óleo e nenhuma ou pouca [35] pela água. Assim quando são colocadas numa mistura de água e óleo são atraídas pelas manchas de óleo e como são magnéticas, porque contêm nanopartículas magnéticas em sua estrutura, são atraídas por um imã e acabam arrastando consigo o óleo, auxiliando assim a despoluição de águas após o derramamento dessas substâncias.

A possibilidade de aplicação de nanopartículas magnéticas em várias áreas da biotecnologia e meio ambiente está associada ao superparamagnetismo [36], fenômeno observado nos materiais magnéticos somente em escala nanométrica.

Os materiais superparamagnéticos apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético sem, contudo, permanecerem magnéticos quando da remoção do mesmo. É possível por meio de reações químicas inserirem modificações na sua superfície, funcionalizando-os e atribuindo-lhes uma variedade de aplicações tecnológicas [37].

O superparamagnetismo confere aos materiais grande facilidade de isolamento e separação de meios multifásicos complexos pelo simples uso de um ímã permanente, e sua fácil redispersão depois de cessada a aplicação do campo.

A preparação de nanomateriais com propriedades superparamagnéticas e superfícies reativas permite o desenvolvimento de

novas tecnologias de separação, purificação e recuperação de componentes de sistemas multifásicos complexos, nanoadsorventes seletivos e nanossensores para aplicações ambientais. A imobilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos em nanopartículas magnéticas surge como uma alternativa para facilitar a recuperação e reutilização de catalisadores atendendo aos princípios da química verde [38].

A nanobiotecnologia tem levado à produção de novos materiais e, como é bastante recente, os riscos para a saúde humana e ambiente ainda não estão suficientemente avaliados, ao mesmo tempo em que as vantagens dessa tecnologia são nítidas, alguns especialistas começam a atentar para o impacto dos nanomateriais na saúde do ser humano e na natureza. Pertencendo a uma escala nanométrica, as partículas podem atravessar poros e se acumular em determinadas células. Não se tem idéia dos efeitos de uma longa permanência de partículas magnéticas dentro do organismo. Além disso, penetrando em bactérias, as partículas poderiam vir a fazer parte de cadeias alimentares. Inúmeros estudos são feitos para se conhecer o comportamento biológico desses novos materiais, bem como seus impactos no meio ambiente e na saúde humana [9].

3.2 Introdução ao magnetismo

3.2.1 Um pouco de história

A palavra magnetismo está associada ao fenômeno pelo qual um ente tem o poder de atrair e influenciar outro ente. Sua origem está ligada ao nome de uma cidade da região da Turquia antiga que era rica em minério de ferro, Magnésia. A palavra surgiu na Antiguidade, associada à propriedade que fragmentos de ferro têm de serem atraídos pela magnetita, um mineral encontrado na natureza, de composição química Fe_3O_4. Os fenômenos magnéticos foram os primeiros a despertar a curiosidade do homem sobre o interior da matéria. Os primeiros relatos de experiências com a "força misteriosa" da magnetita, o ímã natural, são atribuídos aos gregos e datam de 800 A.C. A primeira utilização prática do magnetismo foi a bússola, inventada pelos chineses na Antiguidade. Baseada na propriedade de uma agulha magnetizada em se

orientar na direção do campo magnético terrestre, a bússola foi importante instrumento para a navegação no início da era moderna.

Os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior a partir do século XIX, com a descoberta de sua correlação com a eletricidade. Em 1820, o físico e químico Hans Crhistian Oersted descobriu que uma corrente elétrica passando por um fio também produzia efeito magnético, mudando a orientação da agulha de uma bússola nas proximidades. Mais tarde, o físico e matemático francês Andre Ampére formulou a lei que relaciona o campo magnético com a intensidade da corrente do fio. O efeito recíproco, pelo qual um fio próximo de um ímã sofre a ação de uma força quando atravessado por uma corrente, foi descoberto logo em seguida. Pouco depois, em 1831, Michel Faraday na Inglaterra e Joseph Henry nos Estados Unidos, descobriram que um campo variável podia induzir uma corrente elétrica num circuito. No final do século XIX estes três fenômenos eram perfeitamente compreendidos e já tinham inúmeras aplicações tecnológicas, das quais o motor e o gerador elétrico eram as mais importantes [39].

3.2.2 Fenômeno da atração magnética

O magnetismo é uma propriedade cuja natureza é de origem elétrica, está relacionada com uma carga em movimento. As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem no movimento dos elétrons dos átomos.

Cada elemento químico da tabela periódica possui um número de prótons, nêutrons e elétrons que o fazem único dos quais os prótons e os elétrons possuem cargas elétricas. Cada átomo na natureza pode ser imaginado como um minúsculo imã que a Física denomina de momento magnético. São dois movimentos eletrônicos associados ao elétron e que podem explicar a origem dos momentos magnéticos [36]: o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo como mostrado na FIG. 3.1 e o movimento "spin" do elétron ao redor do seu próprio eixo, como mostrado na FIG. 3.2. Desta forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material, seja sólido, líquido ou gasoso [40].



FIGURA 3.1 – Momento orbital

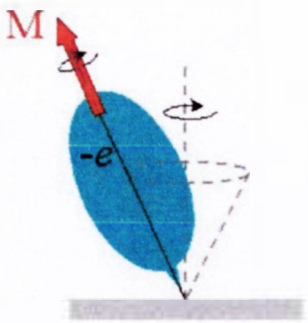


FIGURA 3.2 – Elétron em movimento de 'pião'-*spin*

Os dois tipos de momento magnético, quando observados em escalas macroscópicas, é o que produz a força de atração ou repulsão entre os materiais, ou seja, as propriedades magnéticas dos materiais [41,42]. Dependendo do número de elétrons de cada átomo, e do seu arranjo global, o momento magnético total de um átomo difere grandemente, fazendo com que alguns átomos sejam mais ou menos magnéticos. Nos átomos mais comuns o *spin* total é nulo, pois os elétrons ocupam os orbitais satisfazendo o princípio de Linus Pauling, ora com o *spin* num sentido, ora no outro. Entretanto, para certos elementos da tabela periódica, o *spin* total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente. Este é o caso dos elementos do grupo de transição do ferro, como níquel, manganês, ferro e cobalto, e elementos de terras raras, como o európio e gadolínio.

Adicionalmente, existe uma força de origem quântica (chamada de troca ou supertroca) que tende a alinhar os momentos magnéticos de dois átomos vizinhos de forma paralela ou antiparalela, como mostrado na FIGURA 3.3. Assim,

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

cada átomo dentro de um material contribui individualmente para o momento total [43].

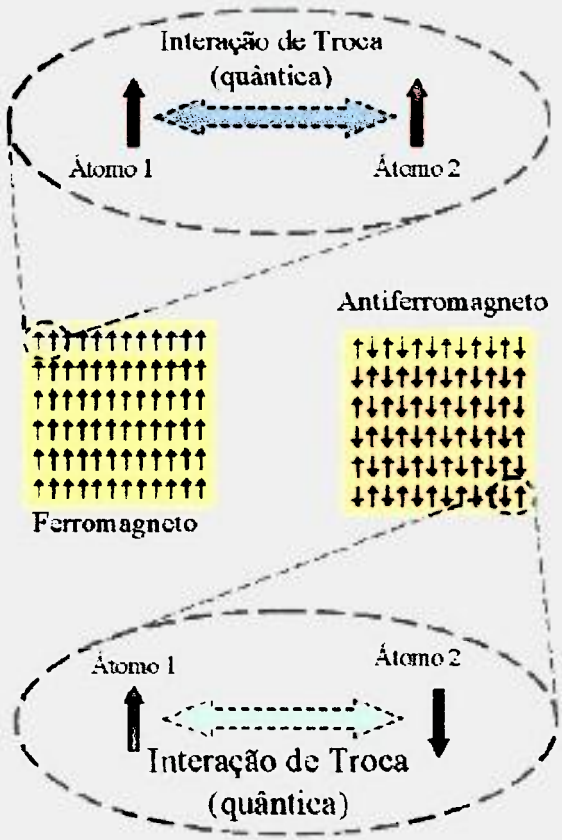


FIGURA 3.3 – Alinhamento dos momentos magnéticos pela força de Troca (quântica) [43].

3.2.3 Comportamento magnético dos materiais

Se um material é colocado sob influência de um campo magnético, os momentos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético. A soma de todos os momentos magnéticos elementares, definida como magnetização dos materiais, varia de intensidade, desde o material mais fraco, diamagnético, até o mais forte, ferromagnético, de acordo com a sua susceptibilidade magnética (χ). Define-se a susceptibilidade magnética [36,44] como uma grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado. De uma maneira geral, os principais tipos de comportamento magnéticos conhecidos são:

(1) materiais diamagnéticos, que são repelidos pelos ímãs de forma indiscriminada, são caracterizados por uma pequena susceptibilidade magnética negativa $-10^{-6} < \chi < -10^{-5}$. O campo magnético gerado pelo imã faz com que o movimento dos elétrons se altere, como se uma corrente elétrica estivesse passando pelo material, e assim gerando um outro campo magnético. Esse campo se alinha em direção oposta ao do imã, e isso causa a repulsão. A explicação desses comportamentos é dada pela física microscópica, segundo a qual a maioria das substâncias apresenta diamagnetismo ou atividade magnética nula na ausência de perturbações externas.

(2) materiais paramagnéticos caracterizam-se por uma susceptibilidade magnética positiva de valor bastante baixo, em geral, $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$, apresentam uma imantação temporária e tênue, que desaparece ao eliminar-se o campo. Nos materiais paramagnéticos, os dipolos elementares são permanentes e, na presença de um campo magnético, tendem a se alinhar com o mesmo, mas o alinhamento perfeito é impedido pelo movimento térmico [45]. São materiais atraídos pelos imãs, pois possuem elétrons desemparelhados que se movem na direção do campo magnético. Porém sem a influência do campo, o material mantém os spins de seus elétrons orientados aleatoriamente. Essa última frase é a que diferencia as substâncias paramagnéticas das ferromagnéticas. Essas últimas mantêm os spins de seus elétrons alinhados da mesma maneira, mesmo que sejam retiradas da influência do campo magnético. Esse alinhamento produz um outro campo e por isso materiais ferromagnéticos são usados para produzir magnetos permanentes. Os materiais diamagnéticos e paramagnéticos costumam ser classificados como não-magnéticos, pois seus efeitos sob influência de um campo magnético são muito pequenos, já os ferromagnéticos são as substâncias magnéticas.

(3) materiais antiferromagnéticos, nos quais os átomos possuem momentos de dipolos permanentes, porém, os momentos magnéticos iguais e vizinhos interagem entre si causando alinhamento antiparalelo que conduz a um cancelamento entre os momentos magnéticos. Porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética, $0 < \chi < 10^{-2}$. Essa ordem antiferromagnética é destruída na temperatura de Néel, ou seja, acima dela o material recupera o comportamento paramagnético.

(4) materiais ferromagnéticos, como o ferro, o cobalto, o níquel, o gadolínio, o disprósio e as ligas, os minerais e derivados desses elementos ficam permanentemente imantados ainda que se retire o agente do campo. Nestes materiais, os dipolos elementares são permanentes que interagem entre si causando alinhamento paralelo e que se alinham na direção e no sentido de um campo magnético aplicado, resultando elevados níveis de magnetização. Os valores de susceptibilidade magnética são altos e positivos, $10^{-2} < \chi < 10^{6}$. Este comportamento de magnetização espontânea desaparece na temperatura de Curie. À temperatura finita, a agitação térmica perturba o alinhamento entre os dipolos magnéticos e, existe um valor de temperatura para a qual a agitação térmica fornece energia necessária para destruir o acoplamento entre os dipolos. Esta é a temperatura de Curie [46].

(5) materiais ferrimagnéticos, possuem átomos com momentos de dipolos magnéticos permanentes que interagem entre si causando alinhamento paralelo e desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo magnético aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $10^{-2} < \chi < 10^{+6}$ [45]. A FIG. 3.4 mostra o arranjo dos dipolos em diferentes tipos de materiais magnéticos [46].

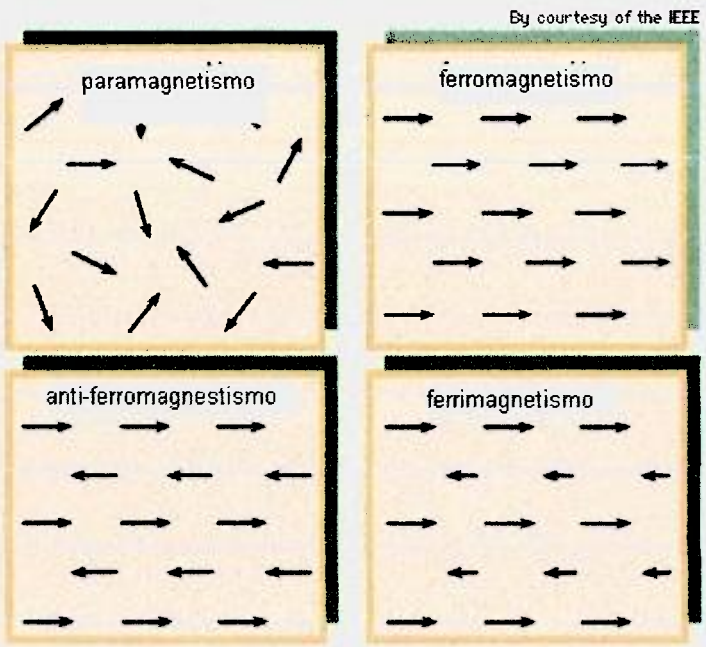


FIGURA 3.4 - Tipos de arranjos dos dipolos magnéticos em materiais magnéticos [46].

3.2.4 Domínios magnéticos e histerese

Segundo a definição descrita no item 'comportamento magnético dos materiais' todo material ferromagnético deveria comportar-se com um imã a temperaturas abaixo da Curie, pois é esperada a presença de um momento magnético espontâneo. No entanto, o que se observa freqüentemente numa medida de magnetização, é que o momento magnético é muito menor que o esperado, ou às vezes é zero. A explicação para este efeito observado na magnetização de compostos ferromagnéticos é devido à existência de regiões microscópicas constituídas de um agrupamento de átomos, chamados domínios magnéticos [47,36,48]. Em cada domínio, todos os momentos magnéticos elementares estão alinhados ao longo de uma dada direção resultando um momento magnético total grande, porém sendo esta direção diferente para os vários domínios, de modo que tendem a cancelar-se mutuamente, e a soma de todos os domínios fica próxima de zero. Diz-se, então, que o material se encontra desmagnetizado [40]. O aparecimento de domínios em compostos ferromagnéticos leva a uma diminuição de energia magnetostática e, portanto, a um sistema energeticamente mais favorável [47,43,40]. Todos os sistemas físicos

obedecem ao princípio da energia mínima, ou seja, o de procurar o estado menor de energia que seja compatível com as condições do sistema [43].

Quando um material ferromagnético [47], inicialmente desmagnetizado é submetido a um campo magnético H, ocorre um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos, ou seja, o processo de magnetização do material envolve mudanças na estrutura de domínios (movimento das paredes que separam os domínios) e na direção da magnetização de cada domínio (rotação de domínios) para manter reduzida a energia do sistema. Diz-se, então, que o material está magnetizado.

Em contraste com outras substâncias, os materiais ferromagnéticos são magnetizados facilmente e quando submetidos a um forte campo magnético a magnetização aproxima-se de um limite chamado saturação. Quando um campo magnético é aplicado e então removido a magnetização não retorna ao seu valor original. Esse fenômeno é chamado de histerese.

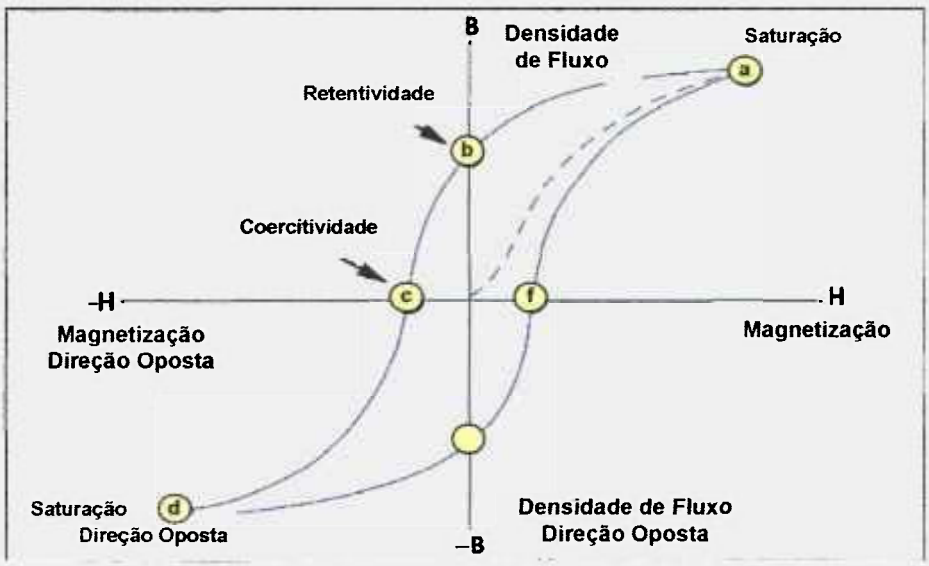


FIGURA 3.5 – Curva de histerese [49].

A FIG. 3.5 mostra o modelo da curva de magnetização e desmagnetização, conhecida também como curva de histerese. Observa-se a aplicação de um campo magnético de intensidade ***H*** em função da magnetização do material com densidade de fluxo ***B*** até atingir o ponto de saturação ***a***.

Quando o campo magnético aplicado em um material for aumentado até a saturação (pontilhado) e em seguida for diminuído, segmento **ab**, a densidade de fluxo **B** não diminui tão rapidamente quanto o campo **H**. Dessa forma, quando **H** chega à zero, ainda existe uma densidade de fluxo remanescente, $\mathbf{B_r}$. Para que **B** chegue à zero, é necessário aplicar um campo negativo, chamado de força coercitiva. Se **H** continuar aumentando no sentido negativo, o material é magnetizado com polaridade oposta. A redução do campo novamente a zero, deixa uma densidade de fluxo remanescente, **-B**, e para reduzir **B** à zero deve-se aplicar uma força coercitiva no sentido positivo. Aumentando-se mais ainda o campo, o material fica novamente saturado com a polaridade inicial. Este fenômeno que causa o atraso entre densidade de fluxo e campo magnético, ou seja, o retardamento da imantação atrás da força imantadora é chamado de histerese magnética, enquanto que o ciclo traçado pela curva de magnetização é chamado ciclo de histerese. Quanto maior o retardamento, maior o magnetismo residual conservado pelo material.

A densidade do fluxo, e, portanto a imantação, só pode ser reduzida à zero invertendo-se o campo magnético e aumentando a força imantadora no sentido oposto, segmento **bc**. A força imantadora inversa, se suficientemente aumentada, faz com que o material torne a atingir a saturação, mas com os seus pólos invertidos, segmento **cd**. Reduzindo a força imantadora a zero e então elevando-a no sentido original, novamente, só se faz completar o segmento **defa**. Este processo pode ser repetido e a imantação do material acompanha o arco fechado **abcdefa**, uma curva chamada curva de histerese [49].

O comportamento magnético mostrado pelas curvas de magnetização muda de acordo com o material em função de cada um possuir permeabilidades diferentes. Materiais com baixa permeabilidade, de difícil magnetização, apresentam uma curva de histerese mais larga, mostrando que se trata de um material com altas retentividade, relutância, força coerciva e alto magnetismo residual. Por outro lado, materiais com alta permeabilidade e de fácil magnetização, apresentam uma curva de histerese mais estreita, mostrando-se um material com baixas retentividade, relutância, força coercitiva e baixo magnetismo residual [36].

No caso de materiais ferro ou ferrimagnéticos em escala nanométrica, da ordem de algumas dezenas de nanômetros, observa-se que os mesmos

deixam de atuar como magnetos permanentes e passam a apresentar propriedades superparamagnéticas, caracterizadas por elevada magnetização de saturação e ausência de magnetização residual, depois de cessada a aplicação do campo magnético. Neste caso verifica-se a não ocorrência da histerese. É possível controlar o movimento das partículas com a aplicação de um campo magnético, possibilitando a separação e o isolamento do meio com facilidade com o auxílio de um imã [50,51].

3.2.5 Superparamagnetismo

A motivação para a preparação de materiais em escala na ordem de nanômetros está no surgimento de novas propriedades físicas e químicas, não observadas no mesmo material em dimensões micro ou macroscópicas. Tais propriedades surgem em função, principalmente, do tamanho pequeno (confinamento quântico) e do aumento da razão área/volume (efeitos de superfície). Propriedades elétricas, ópticas e magnéticas podem ser alteradas pela redução do tamanho. Por exemplo, materiais ferromagnéticos em dimensões nanométricas podem deixar de atuar como magnetos permanentes e apresentar propriedades superparamagnéticas [36]. Este fenômeno pode ser traduzido como uma elevada magnetização de saturação, que permite o controle do seu movimento por um campo magnético, embora não apresente magnetização residual depois de cessada a aplicação do campo (remanência e coercitividade zero em campo nulo) [52,53].

Se as dimensões do material considerado são reduzidas drasticamente, até alguns nanômetros, os domínios magnéticos serão forçados a se concentrarem em um volume reduzido, aumentando assim a "repulsão" entre eles. Esta proximidade (densidade) de domínios faz com que, quando o material atinge dimensões na escala nanométrica, os domínios sejam fundidos em um único, gerando o que se conhece como uma partícula monodomínio, mostrado na FIG. 3.6. O tamanho para o qual a um material nanoestruturado passa de *multi* para *mono*-domínio depende de cada material, sendo conhecido como Tamanho Crítico. Caso a partícula seja esférica, chama-se de Diâmetro Crítico.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN-

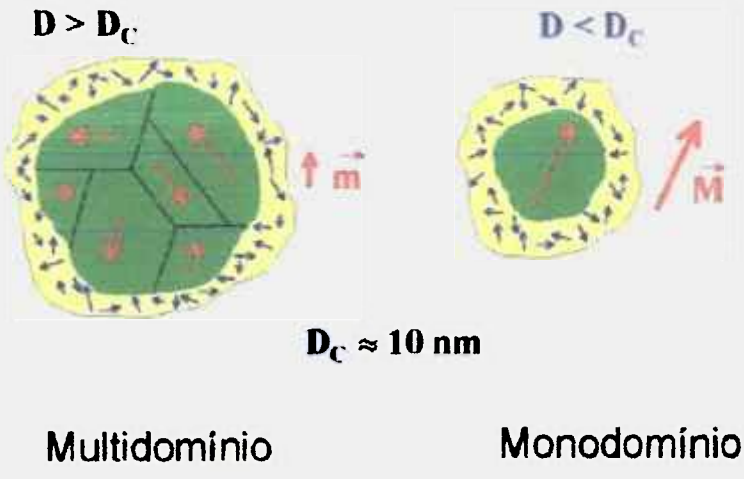


FIGURA 3.6 – Esquemas dos domínios em nanopartículas [43].

Em uma partícula nanométrica cada átomo faz parte de um arranjo magneticamente ordenado, com os momentos magnéticos alinhados em uma única direção espacial e, portanto o momento magnético total é a soma de todos os momentos atômicos da partícula. Se a separação entre átomos é da ordem de décimos de nanômetros, conclui-se que, em uma esfera de raio de algumas dezenas de nanômetros, o número total de átomos é da ordem de 1000-10000. Portanto, o momento magnético total de uma partícula monodomínio e nanométrica poderá ser até 10000 vezes maior que os momentos dos átomos constituintes.

O comportamento de um conjunto de tais partículas nanométricas pode ser bastante complexo devido ao fato de que o momento de cada partícula perturba o comportamento das partículas vizinhas. Em geral, esta interação entre partículas atua no sentido de alinhar os momentos magnéticos de forma a diminuir também a energia do conjunto.

Existe um tipo de energia cuja tendência é a de desordenar os momentos e que os físicos denominam de energia térmica. Esta energia pode fazer com que os momentos não fiquem em uma direção fixa o tempo todo, mas sim oscilando constantemente em todas as direções (*flutuação térmica*). Com partículas de tamanho crítico ou menores, o momento magnético se torna altamente influenciado pela flutuação térmica. Por regra geral, para partículas

da ordem de 10 nanômetros, à temperatura ambiente, as partículas flutuam em todas as direções. Essas flutuações podem ser de até dez bilhões de giros por segundo e, portanto na média, o momento magnético observado é muito pequeno ou zero. Nestas condições, diz-se que o sistema está em um estado chamado de *superparamagnético*. Porém se diminuir a temperatura do sistema, gradualmente passar-se-á para um estado onde não seja possível 'pular', e nesse caso o sistema se encontra no estado *bloqueado*. Assim, a competição entre as energias térmica e magnética determina se o material está no estado superparamagnético ou se ele está no chamado estado ordenado ou bloqueado [43]. Em sistemas superparamagnéticos, a temperatura em que os momentos são bloqueados, ou seja, são incapazes de relaxar é denominada temperatura de bloqueio [48]. Os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas estão alinhados paralelamente em uma só direção, não existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residual e o campo coercivo são nulos. A susceptibilidade magnética destes materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos.

3.3 Quitosana

A quitosana, um aminopolissacarídeo formado por unidades repetidas de β-(1→4) 2-amino-2-deoxi-D-glucose (D-glucosamina) como mostra a FIG. 3.7, é encontrada na natureza distribuída em pequenas quantidades na biomassa. A quitosana pode ser obtida da quitina por meio de um tratamento químico com soda [54].

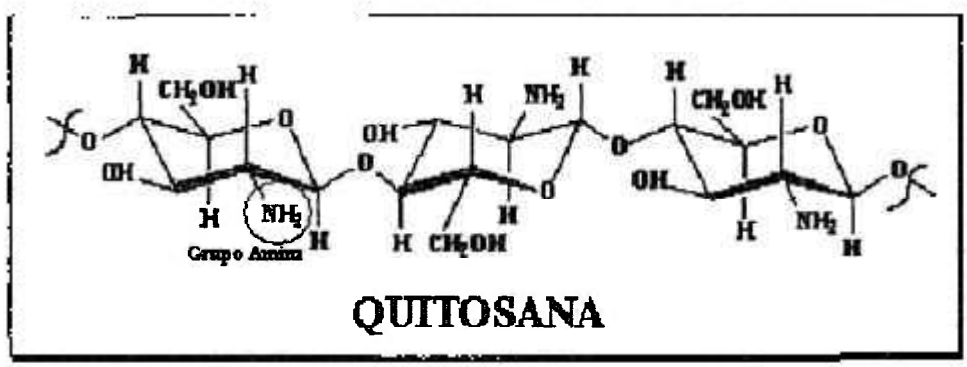


FIGURA 3.7 - Estrutura molecular da quitosana [54].

Quitina é um polímero de ocorrência natural, e é apenas superada em abundância por outro carboidrato, a celulose. Das fontes de biopolímeros renováveis, a quitina destaca-se pela facilidade de obtenção, é encontrada nas

paredes celulares dos fungos, leveduras, insetos e principalmente nas carapaças dos crustáceos, notadamente camarão, lagosta e caranguejo [54] constituindo cerca de 30% do exoesqueleto.

Quimicamente, a quitina é formada por unidades repetidas de β-(1→4)2-acetoamido-2-deoxi-D-glucose (N-acetil-D-glicosamina), como ilustrada na FIG. 3.8. Essa estrutura é semelhante à fibra vegetal denominada celulose como ilustrada na FIG. 3.9. Possui como única diferença, a substituição de um grupo hidroxila em C-2 presente na celulose por um grupo aminoacetilado na quitina [55].

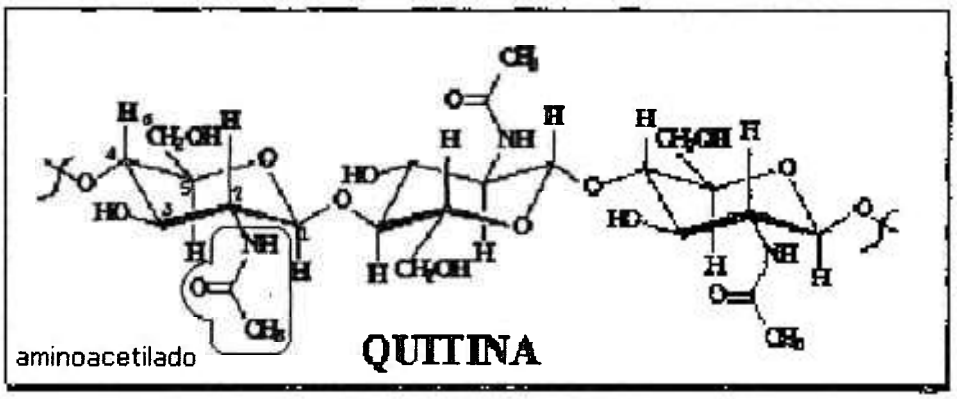


FIGURA 3.8 - Estrutura molecular da quitina [54].

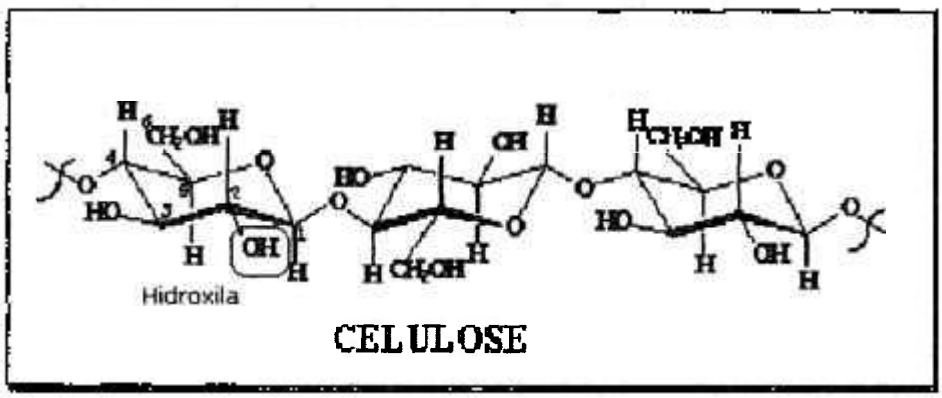


FIGURA 3.9 - Estrutura molecular da celulose [54].

Como a celulose, a quitina é um composto não calórico, sem valor nutricional, bem como não é digerível por animais vertebrados, possuindo, portanto o mesmo comportamento da fibra vegetal. Desta forma, a quitosana, que

é derivada da quitina somente pela retirada do grupo acetila, possui também estas mesmas características.

3.3.1 Produção de quitosana

A quitina constitui 1,4% do peso de insetos e 15-20% do peso de carapaças de crustáceos, sua maior aplicação encontra-se na produção de quitosana, que se presta a inúmeras aplicações. A TAB. 3.1 mostra as principais fontes naturais de quitina e quitosana [54].

TABELA 3.1 - Fontes naturais de quitina e quitosana.

Animais marinhos	Artrópodes	Microorganismos
Anelídeos	Escorpiões	Algas verdes
Moluscos	Aranhas	Leveduras
Celenterados	Formigas	Fungos
Lagosta	Besouros	Esporos
Camarão		Algas marrons
Caranguejo		
krill		

Fonte: Polymar Ciência e Nutrição S/A [54]

A quitina e a quitosana são biologicamente sintetizadas em um total de aproximadamente 1 bilhão de toneladas anualmente, sendo biodegradadas sem acúmulo excessivo na natureza, através do "ciclo da quitina", como mostra a FIG. 3.10. As enzimas hidrolíticas envolvidas nesse processo [lisoenzima, quitinase, quitina desacetilase e quitosanase] estão largamente distribuídas nos tecidos e fluidos corporais dos animais e plantas, e também no solo [54]

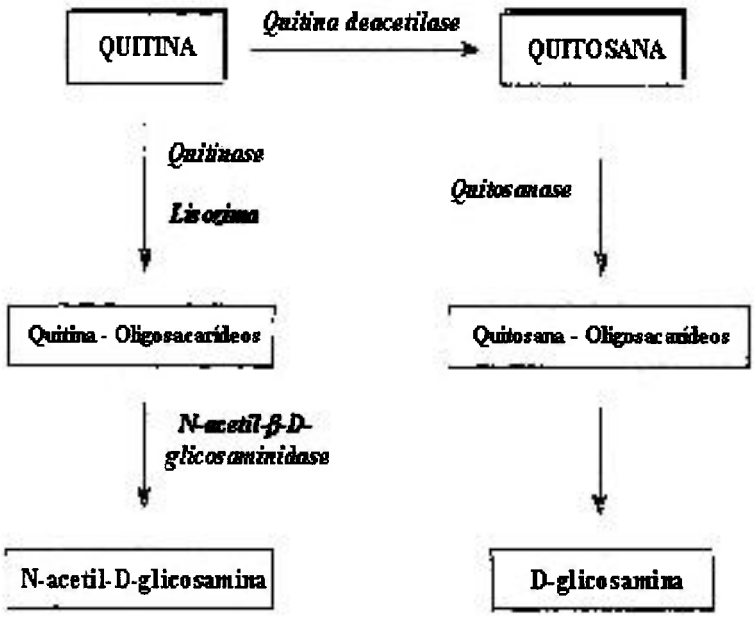


FIGURA 3.10 – Enzimas do "ciclo da quitina" [54].

A estimativa mundial para produção industrial de quitina a partir de carapaças de crustáceos é de 50.000t anualmente [54]. A disponibilidade mundial de quitina é estimada em mais de 39.000t anualmente, a partir de carapaças de crustáceos. Somente a produção de crustáceos nos Estados Unidos (150.000t de camarão, 25.000t de lagosta e 85.000t de caranguejo) é capaz de fornecer matéria-prima para produção de aproximadamente 15.000t de quitina todo ano. Essa estimativa não inclui o krill (o maior subproduto da indústria pesqueira), que tem potencial para fornecer 56.000t, anualmente. O krill é a fonte convencional de alimentação para as baleias. Com a matança indiscriminada das baleias ocorreu redução drástica na população desse cetáceo, resultando em um crescimento exagerado na população do krill, que tem se mostrado uma excelente fonte de proteínas e de quitina.

No Brasil, não existem dados sobre a produção de carapaças de crustáceos como resíduo da indústria pesqueira, mas sobre a produção pesqueira destes é da ordem de 85.000t por ano [54]. A FIG. 3.11 mostra os principais locais de recursos pesqueiros da costa brasileira, onde é possível observar as regiões de produção de crustáceos, como o camarão.

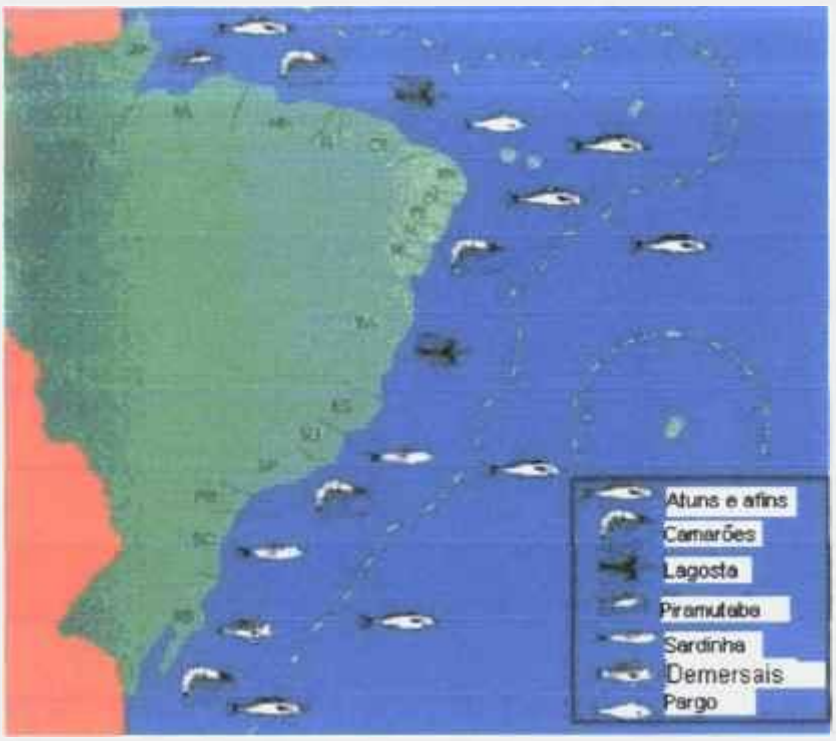


FIGURA 3.11 - Ilustração da distribuição dos principais recursos pesqueiros da costa brasileira (SEAP) [56].

A produção de quitosana no Brasil é liderada pela empresa cearense Polymar [54]. A Polymar Ciência e Nutrição S/A é uma empresa de base tecnológica, criada e incubada no Parque de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal do Ceará - O PADETEC em janeiro de 1997, especializada na fabricação de produtos destinados à saúde humana, com ênfase na produção de biopolímeros. Os dois principais biopolímeros são a quitina e a quitosana, obtidos a partir de carapaças de crustáceos (camarão, lagosta e caranguejo), matéria-prima disponível de forma abundante na região litorânea do Nordeste, especialmente no Estado do Ceará, líder nacional na produção de camarão em cativeiro e maior exportador. Em 1998, a empresa deu entrada no registro da patente no INPI do processo de produção de quitina e quitosana a partir de carapaças de crustáceos.

A empresa iniciou suas atividades produzindo uma linha de produtos derivados de alto valor agregado e importantes aplicações, dentre eles destacam-se: o sulfato de glicosamina, o cloridrato de glicosamina, oligossacarídeos da quitosana, assim como diversos tipos de géis e membranas de quitosana pura ou com componentes incorporados [57], atua hoje na área de suplementos alimentares, alimentos funcionais [58] e fitoterápicos.

3.3.2 Obtenção da quitosana

A quitosana é proveniente da quitina, já mencionada anteriormente. Esta é obtida, por exemplo, das carapaças de crustáceos por etapas de desmineralização utilizando-se o ácido clorídrico para a remoção dos carbonatos; desproteinização com hidróxido de sódio, agindo principalmente na queratina e desodorização/despigmentação com permanganato de potássio e hipoclorito de sódio para a retirada de pigmentos e contaminantes [57]. Em seguida, a produção de quitosana envolve reações de desacetilação da quitina com uma base. A FIG. 3.12 ilustra um esquema de obtenção de quitosana a partir de quitina. Parte das ligações N-acetil do polímero de quitina são rompidas com formação de unidades que contém um grupo amínico livre. Entretanto, a quitosana não é uma entidade química uniforme e sim um grupo de polímeros parcialmente desacetilados, ou seja, que apresenta graus variáveis de desacetilação.

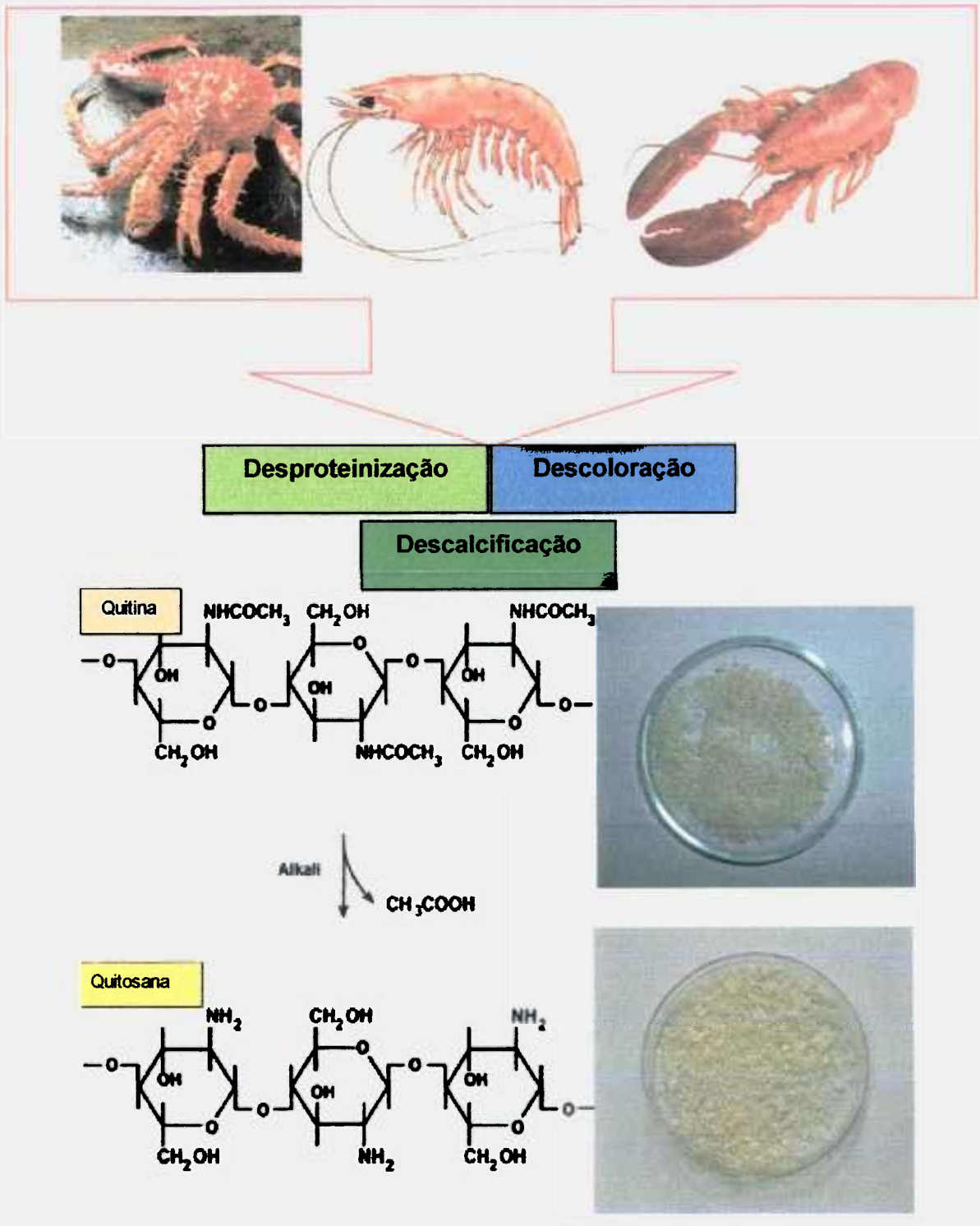


FIGURA 3.12 – Obtenção da quitosana a partir de carapaças de crustáceos.

3.3.3 Aplicações da quitosana

A quitosana, um polímero natural, abundante, atóxico e não calórico, possui ampla capacidade adsorvente, variando seu comportamento eletrônico entre positivo e negativo dependendo do pH da solução, alternando, portanto sua afinidade iônica. É solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, a solubilidade é explicada pela protonação do grupo livre das unidades desacetiladas, característico na quitosana *in natura*, que passa de NH_2 a NH_3^+ conferindo-lhe propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais, a protonação dos grupos amino em soluções ácidas é responsável pela atração eletrostática de ânions. De acordo com Chao [59], em altos valores de pH os grupos amino da quitosana são desprotonados e seu par de elétrons reage com aldeídos, ácidos, anidridos, epóxidos que são reagentes eletrofílicos.

De acordo com Guibal [60], a mudança no pH, conduz a uma mudança no mecanismo de ligação, por exemplo, atração eletrostática em soluções ácidas *versus* quelação em meios próximos de neutro e vice-versa. A quitosana é muito eficiente em adsorção de cátions metálicos, em pH próximo de neutro e por ânions em soluções ácidas. Por causa dessas características naturais apresenta várias áreas de aplicação tecnológica como medicina [61], tratamento de águas residuárias [62,63,64,65], agricultura, biotecnologia e odontologia [66,67].

A quitosana tem propriedades de formar fibras, filmes e membranas seletivas, devido a sua flexibilidade e resistência a tensão é usada em curativos, por exemplo, de queimaduras. Por ser um componente hipoalergênico auxilia na cicatrização, pois acelera a reposição celular, recuperando com maior rapidez tecidos lesados. Apresenta propriedades antimicrobianas, atua na separação e recuperação de microorganismos de suspensões celulares, por meio de forças eletrostáticas que ocorrem entre as moléculas da superfície celular, de caráter negativo e as partículas de quitosana [68].

A quitosana forma micro-esferas ou esferas com substâncias puras ou misturas, as quitossomas, como ilustrado na FIG. 3.13.

No tratamento de água, o alto teor de nitrogênio da quitosana resulta nas propriedades de ligação com compostos orgânicos e metais. A quitosana dissolvida quando apresenta caráter catiônico (N protonado) atua como coagulante, precipitando partículas com cargas negativas como complexos fosfolipídicos e moléculas como proteínas [69]. Quando se apresenta como uma base, por conta dos átomos de N livres, associa-se aos íons metálicos tóxicos para o tratamento de águas residuárias [62,64,65].



FIGURA 3.13 - Quitossomas (Padetec) [57].

3.3.4 Partículas magnéticas revestidas com quitosana.

Os materiais ferro e ferrimagnéticos, susceptíveis ao campo magnético, podem ser revestidos por materiais inorgânicos ou orgânicos [70], esses materiais podem combinar-se a outras partículas por adsorção ou ligação covalente por meio de seus grupos ativos, agindo como eficientes descontaminantes [71,66] ou carregadores magnéticos de drogas [72]. Magnetossomas, mostrados na FIG. 3.14, são tipos de partículas magnéticas recobertas, preparadas pela complexação de quitosana com um núcleo de sais de ferro obtendo-se as esferas e microesferas que são atraídas pelo campo magnético. As microesferas têm uma gama variada de aplicações em medicina e produtos farmacêuticos. Os magnetossomas podem ser aplicados na remoção de metais em água [71], formando complexos com o cobre, níquel e cádmio [71,66].

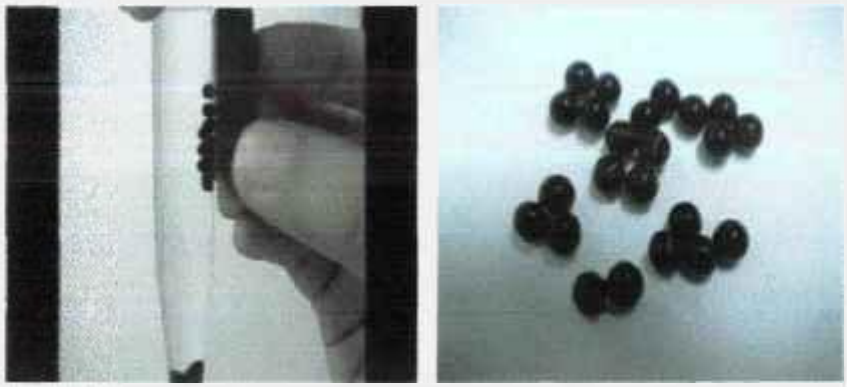


FIGURA 3.14 - Magnetossomas (Padetec) [57]

Quando um núcleo magnético de materiais ferro e ferimagnéticos é composto por nanopartículas, como por exemplo de magnetita, com diâmetros menores que 26 nm [73], essas esferas e microesferas apresentarão as propriedades superparamagnéticas. O superparamagnetismo confere-lhes o caráter magnético, porém, não permanente de magnetização. As nanopartículas revestidas com compostos que possuem sítios ativos como o biopolímero quitosana, muitas vezes são chamadas de partícula magnética funcionalizada [74] como mostra a FIG. 3.15.

A FIG. 3.16 mostra um esquema do processo de remoção de contaminantes utilizando as partículas magnéticas de quitosana. Os aminogrupos $-NH_2$ e os grupos –OH da quitosana presa na magnetita podem reter os metais poluentes do meio aquoso [50] e como são magnéticas podem ser atraídas e agrupadas por aplicação de um campo magnético. Como não retêm a magnetização, podem ser desagrupadas e reutilizadas em processos para remoção de contaminantes de rejeitos aquosos [75], nos ensaios biomédicos de separação de enzimas, hormônios e proteínas [76,77].

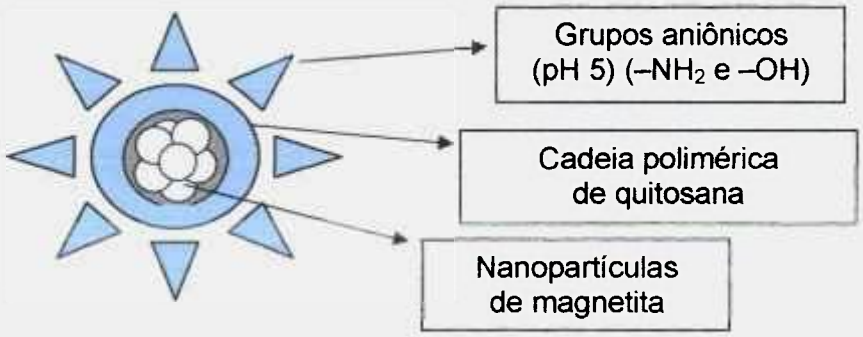


FIGURA 3.15 - Representação esquemática do complexo magnetita-quitosana.

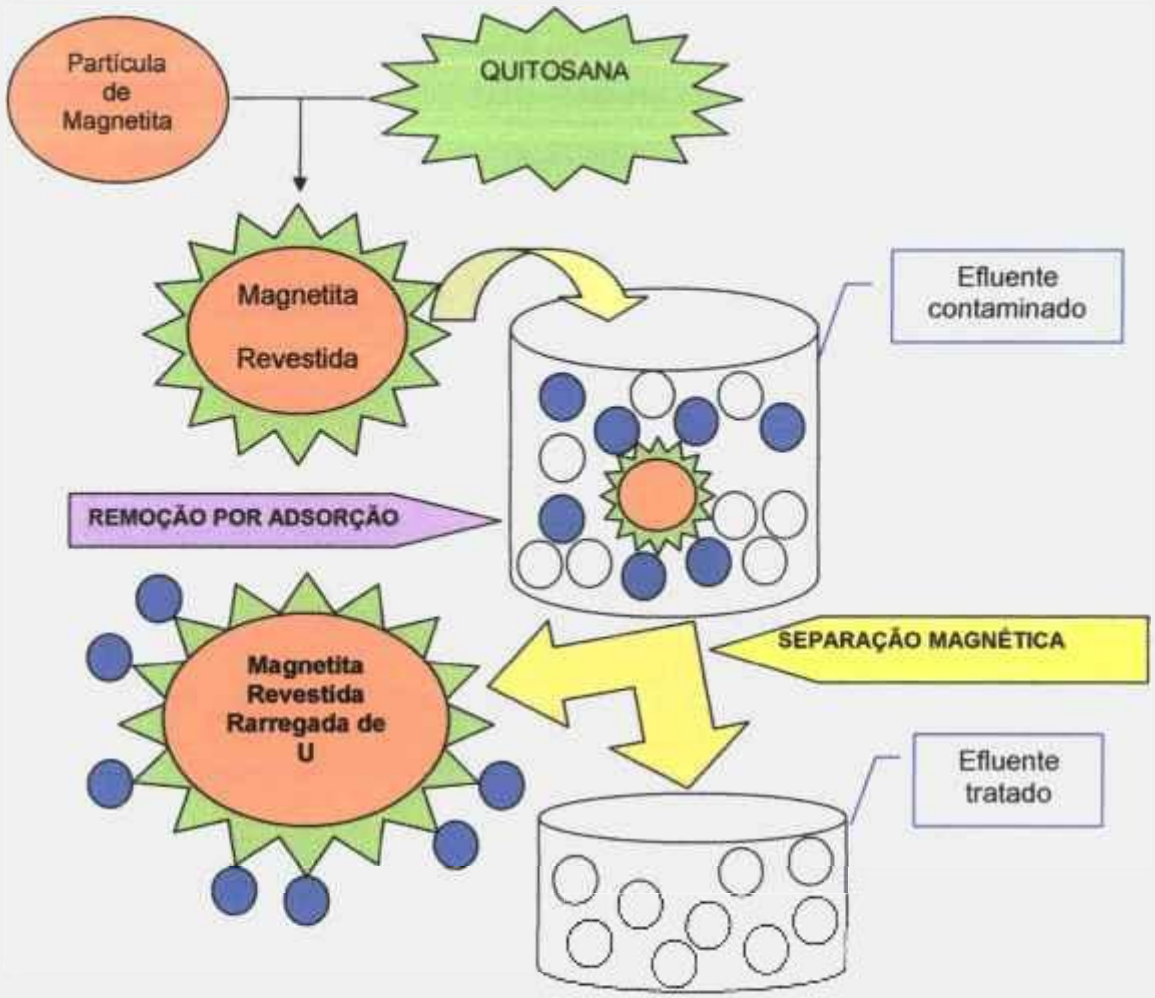


FIGURA 3.16 - Esquema do processo de remoção de contaminantes por adsorção e separação magnética pelas partículas magnéticas de quitosana.

3.4 Radioatividade natural: um risco ampliado pelo homem

3.4.1 Radioatividade natural

A radioatividade é um processo natural, através do qual átomos instáveis evoluem em busca de configurações mais estáveis, o processo leva à transmutação de elementos químicos e à liberação de energia nuclear. Descoberto no final do século passado, o fenômeno foi desvendado e dominado pelos cientistas, e sua utilização disseminou-se, seja para benefício do homem (na medicina, por exemplo), seja com fins maléficos (caso das bombas nucleares). Desde sua descoberta, a radioatividade vem sendo associada ao aumento do

câncer nas populações expostas tanto a fontes naturais quanto a fontes artificiais usadas de modo inadequado, ou em acidentes como a explosão do reator nuclear de Chernobyl (1986), ou a abertura da cápsula de césio radioativo em Goiânia (1987).

A radioatividade pode ser nociva ao organismo humano, dependendo da intensidade ou da duração da exposição, mas também pode trazer importantes benefícios. Entre as aplicações pacíficas da energia nuclear estão várias práticas médicas de tratamento e o diagnóstico de tumores, pesquisas científicas em inúmeras áreas, além da produção de energia elétrica.

A radioatividade natural é emanada pelos isótopos naturais de diversos elementos químicos, presentes no solo, no ar e em seres vivos. Em geral, a exposição a essas fontes não alcança níveis perigosos, mas certas atividades tecnológicas podem aumentar os riscos concentrando os elementos radioativos através de processos industriais a que são submetidos os minérios e, portanto, os níveis de radiação emitidos ficam elevados, bem como a exposição de trabalhadores e indivíduos do público à radioatividade.

A influência do homem sobre os níveis de exposição à radioatividade natural começou quando os ancestrais da espécie escolheram viver em cavernas e ampliou-se quando passaram a minerar e trabalhar metais e bens minerais. Ao cobrir as entradas de cavernas, o homem reduziu a renovação do ar, o que aumentou os níveis internos de radônio. Isso porque esse gás radioativo, produzido durante o decaimento do isótopo 238 de urânio, é capaz de emanar das rochas.

Tal situação é vivida por mineiros que trabalham em galerias subterrâneas, onde o urânio presente nas rochas constitui uma fonte permanente de radônio, que emana e se acumula nas galerias que sem um sistema de ventilação eficiente expõe os trabalhadores a níveis superiores aos recomendados pela ICRP e CNEN [78]. É significativo, o que reforça essa possibilidade, a associação entre os teores de radônio em minas subterrâneas e o número de casos de câncer em mineiros.

Um exemplo que abrange muitos setores industriais, em especial a siderurgia, é a queima do carvão mineral, que contém elementos radioativos como urânio e tório. Estima-se que, em todo o mundo, sejam queimados 2,8

bilhões de toneladas de carvão anualmente, liberando nove mil toneladas de tório e 3,6 mil de urânio para o ambiente, nas partículas presentes na fumaça e nas cinzas descartadas. Com a queima, são multiplicadas as concentrações (nas cinzas) de elementos radioativos gerados pelo decaimento natural dos isótopos 235 e 238 de urânio e 232 de tório. Elementos voláteis como o radônio e o isótopo 210 de chumbo tendem a ser liberados na atmosfera. Uma avaliação do impacto radiológico resultante da queima do carvão para gerar energia elétrica vem sendo realizada, no Reino Unido, pelo National Radiological Protection Board (NRPB), considerando várias vias de exposição: liberação de cinzas e radônio para atmosfera; descarte de cinzas e uso desse material como subproduto industrial.

A ocorrência de elementos radioativos naturais no petróleo e no gás natural também pode aumentar a exposição à radiação [79]. Durante a extração marinha o óleo vem acompanhado de sólidos e de água. Sob certas condições, sais de bário e cálcio (sulfatos e carbonatos) sofrem precipitação, carregando com eles os isótopos radioativos 226 e 228 do rádio. Esses precipitados entopem os dutos, devendo ser removidos e depositados de modo seguro, para evitar exposições à radioatividade. O problema foi observado em plataformas petrolíferas do Mar do Norte, na Europa, em 1981 (estima-se que existam cerca de seis mil plataformas no mundo) [79]. Até hoje, porém, as avaliações realizadas mostram que os trabalhadores sofreram baixos níveis de exposição e que o problema se concentra na emissão de efluentes para o mar. A descarga no mar dessas e de outras águas de processos, contendo elevadas concentrações de elementos radioativos, pode acumulá-los na cadeia alimentar marinha, até atingir elevadas concentrações nos níveis tróficos mais altos (nos peixes) e seu consumo pode aumentar a exposição de seres humanos à radioatividade.

Entre as indústrias em que os problemas de exposição à radiação podem ser mais significativos destacam-se as do ciclo de lavra e beneficiamento de minerais. Isso porque alguns minerais, ao se formarem, incorporaram urânio e tório em proporções superiores à média da crosta terrestre [79]. A extração e o processamento industrial alteram as condições físico-químicas que esses materiais apresentam na natureza, o que pode levar ao lançamento de parcelas significativas dos elementos radioativos no meio ambiente. Um exemplo é a drenagem ácida: a pirita (FeS_2) presente nas

rochas é oxidada quando exposta ao oxigênio e à água, resultando na produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esse ácido tem a capacidade de lixiviar da rocha grande quantidade de metais (radioativos ou não), que podem contaminar águas superficiais e subterrâneas [79]. Mesmo que isso não aconteça, o próprio processamento de um minério pode concentrar ou mobilizar os elementos radioativos. O aumento da radioatividade natural em resíduos sólidos da mineração, águas residuárias, emissões gasosas, e também em produtos e subprodutos que venham a ser usados por outros setores industriais, pode resultar em maior exposição de trabalhadores e da população em geral.

Também merece destaque a indústria de fosfato [79]: na produção do ácido fosfórico (H_3PO_4) são obtidas grandes quantidades de fosfogesso, subproduto constituído basicamente por sulfato de cálcio ($CaSO_4$). Dependendo das concentrações de urânio e tório na rocha fosfática, o fosfogesso pode apresentar grandes quantidades dos isótopos 226 e 228 de rádio. Apesar do risco, esse subproduto é geralmente armazenado em pilhas, nas proximidades das fábricas, e em alguns casos é despejado em cursos d'água. O problema é maior ainda porque o fosfogesso, como as cinzas do carvão, pode ser usado na construção civil (concreto) e na agricultura (como fertilizante) [79].

3.5 Urânio

3.5.1 Minério de urânio

O elemento químico Urânio é um metal branco-níquel, menos duro que o aço e encontra-se, em estado natural, nas rochas da crosta terrestre como mostra a FIG. 3.17. Na natureza, o urânio é encontrado na forma de três isótopos, a saber, o isótopo U-234 (traços), o isótopo U-235 (0,7%) e o isótopo U-238 (99,3%) [80].



FIGURA 3.17 - Mineral de urânio (uraninita).

O urânio se distribui sobre toda a crosta terrestre aparecendo como constituinte da maioria das rochas. As reservas deste elemento, para que se tornem economicamente atrativas, dependem do teor de urânio presente assim como da alternativa tecnológica usada para o seu aproveitamento. As maiores reservas encontram-se no Cazaquistão, em 1º lugar, seguido pela Austrália em 2º lugar e África do Sul em 3º lugar. O Brasil possui a 6ª maior reserva de urânio do mundo [80].

3.5.2 Reservas de urânio no Brasil

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de urânio, o que permite o suprimento das necessidades domésticas a longo prazo e a disponibilização do excedente para o mercado externo. Em junho/2001, o país registrou a sexta maior reserva geológica de urânio do mundo. Com cerca de 309.000t de U_3O_8 nos Estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais, entre outras ocorrências mostradas na FIG. 3.18, constituem somente 25% do território nacional. A expectativa de reserva de urânio é aumentar com novos trabalhos de prospecção e pesquisa nacional.



Fonte - INB [80]

FIGURA 3.18 - Ocorrências uraníferas no Brasil.

O País possui também ocorrências uraníferas associadas a outros minerais, como aqueles encontrados nos depósitos de Pitinga no Estado do Amazonas e área de Carajás, no Estado do Pará, com um potencial adicional estimado de 150.000t.

Atualmente, a INB (Indústrias Nucleares do Brasil SA) [80] responde pelas atividades do ciclo do combustível nuclear que envolve a exploração do urânio, desde a mineração e o beneficiamento primário até a produção e montagem dos elementos combustíveis que acionam os reatores de usinas nucleares. É composta de várias unidades, como mostra a TAB. 3.2; é uma empresa de economia mista, vinculada à Comissão Nacional de Energia Nuclear - (CNEN) e subordinada ao Ministério da Ciência e Tecnologia – (MCT). Está presente nos Estados da Bahia, Ceará, Minas Gerais e Rio de Janeiro, participando ativamente, junto à sociedade brasileira, com o desenvolvimento de importantes projetos tecnológicos para geração de energia nucleoelétrica. Atua também na área de tratamento físico dos minerais pesados com a prospecção,

pesquisa, lavra, industrialização e comercialização das areias monazíticas e obtenção de terras-raras.

TABELA 3.2 – Quadro das unidades (INB) [80].

Unidade	Estado
INB Rio - Administração Central	RJ
INB Caetité - mineração e beneficiamento de urânio	BA
INB Resende » Fábrica de Combustível Nuclear FCN - Reconversão » *Fábrica de Combustível Nuclear FCN - Pastilhas* » Fábrica de Combustível Nuclear FCN - Componentes e Montagem do Elemento Combustível » Fábrica de Combustível Nuclear FCN - Enriquecimento (projeto em desenvolvimento) » *Centro Zoobotânico* » Administração	RJ
INB Buena - Tratamento Físico de Areias Monazíticas	RJ
INB Caldas » Tratamento Químico da Monazita » Tratamento mineral contendo urânio	MG
INB Santa Quitéria	CE

3.5.3 Aplicações de urânio

A principal aplicação comercial do urânio é na geração de energia elétrica, na qualidade de combustível para reatores nucleares de potência. É também utilizado na produção de material radioativo para uso na medicina e na agricultura.

A fim de otimizar as reações nucleares costuma-se enriquecer o urânio antes do seu uso nos reatores. Esta operação consiste em aumentar o teor do Isótopo U-235 (o único que se fissiona) na mistura de isótopos do urânio natural (U-234, U-235 e U-238).

Quando transformado em metal, o urânio torna-se mais pesado que o chumbo, pouco menos duro que o aço e se incendeia com muita facilidade. Depois do processo de enriquecimento para reatores nucleares ou ogivas militares, o que sobra do metal é chamado de urânio empobrecido. Comparado ao urânio natural que tem 0,7% de U-235, o teor de U-235 no DU é depreciado a até um terço do seu

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

valor original (0,2%), O urânio empobrecido (U-238 ou DU de "depleted uranium") é 2,5 mais denso que o aço e 1,7 mais denso que o chumbo. Na indústria aeronáutica [81] é usado como revestimento em Boeing 747 e quilhas de iates, contrabalançando peso. O uso de urânio empobrecido na indústria bélica alia os aspectos mecânicos e radioativos, pode ser disparado de mísseis, granadas de artilharia, canhões e ogiva de foguetes.

3.5.4 Rejeitos radiativos

Os rejeitos radioativos são classificados em dois grupos principais: os rejeitos chamados institucionais e os rejeitos do ciclo do combustível.

Os rejeitos institucionais são gerados nas instituições de pesquisa, laboratórios de análises clínicas, hospitais, indústrias e universidades, os quais manuseiam materiais radioativos. Os materiais mais comuns que constituem esta categoria são: rejeitos sólidos compostos de luvas, papéis, algodão, vidros e mais uma série de materiais comuns utilizados em laboratório que, pelo contato com substâncias radioativas, ficaram contaminados; e rejeitos líquidos constituídos principalmente da água utilizada na descontaminação de instrumentos e das soluções que são utilizadas nas análises de laboratório. Quase todas as substâncias radioativas utilizadas nestas instalações são produzidas artificialmente, a partir de substâncias não radioativas, em aceleradores de partículas ou, principalmente, em reatores nucleares [82,83,84].

Os rejeitos gerados em todos os estágios do ciclo do combustível nuclear aparecem com volume e atividade maiores que os rejeitos institucionais e têm uma maior variedade de composição.

Para poder ser utilizado nos reatores, o urânio é extraído de minérios, concentrado, purificado e processado. As instalações onde são realizados estes processos são chamadas de "instalações nucleares", e é nelas que são gerados os "rejeitos do ciclo do combustível". Grande parte desse lixo permanecerá radioativo por milhares de anos, portanto, o desafio é mantê-lo em condições seguras e invioláveis por muito tempo. A CNEN estabelece normas de controle relativas ao gerenciamento do material radioativo, da origem ao destino final. Desde 2001 vigora uma lei federal de *Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações*

Radioativas [78], que detalha os procedimentos em relação aos materiais que possuem radionuclídeos em quantidades superiores a limites estabelecidos.

Há ainda um terceiro grupo constituído dos rejeitos radioativos que são gerados quando as instalações do ciclo do combustível são desmontadas ou descomissionadas ao fim da sua vida útil [85,86]. São compostos, na maior parte, de metais e materiais de construção contaminados ou que ficaram ativados. Grande quantidade de lixo radioativo é produzida quando um reator nuclear é desativado e desmontado. O processo de tratamento de uma usina nuclear nesse ponto é chamado "descomissionamento". Entretanto, além da remoção do combustível usado, não há consenso sobre o que deve acontecer a seguir. Nenhum reator de dimensões normais foi desmontado em lugar algum do mundo. Ainda que alguns países planejem retirar toda a estrutura, até mesmo as partes radioativas, restando um espaço plano desocupado; outros sugerem deixar a edificação onde está, cobrindo-a com concreto ou, possivelmente, enterrando-a sob um monte de terra [87]. Nas próximas três décadas, mais de 350 reatores nucleares serão desativados. Quarenta e sete anos depois que a primeira usina nuclear começou a produzir eletricidade, na década de 60, a indústria nuclear ainda não tem respostas sobre como desmantelar, de forma segura e economicamente eficiente, um reator [88].

No Brasil os rejeitos gerados ao longo de mais de quatro décadas, encontram-se armazenados em instalações pertencentes ou supervisionados pela CNEN [81]. Esses rejeitos dão um volume de 13.700 m^3. A CNEN realiza operações anuais de recolhimento de rejeitos em todo o país, além de fiscal é a responsável pelo desenvolvimento da energia nuclear no país.

Atualmente, a 'solução' mais aceita para a disposição final do lixo radioativo envolve seu enterro no subsolo em formações geológicas estáveis e profundas (argila, granito, rochas ígneas e minas de sais) [89,90], numa embalagem especial com resistência para impedir que sua radioatividade escape. O único depósito definitivo de rejeitos nucleares no Brasil fica em Abadia de Goiás, que guarda o lixo produzido pelo acidente com a fonte de césio [91].

A disposição final de rejeitos radioativos em subsolo envolve dois riscos principais: a contaminação do ar e a da água.

As liberações explosivas ou lentas de gases de um sítio de destinação final subterrâneo são possíveis teoricamente. Infelizmente, não há forma confiável de estimar esse risco — há incógnitas demais relativas aos atuais métodos de deposição e às interações químicas possíveis em um ambiente real.

Geralmente este é considerado o mecanismo de poluição mais provável ligado à disposição final de rejeitos em rochas. Elementos radioativos podem vazar do invólucro e entrar em contato com o lençol freático, contaminando a água potável de comunidades locais e distantes.

3.5.5 Rejeitos de urânio da mineração do fosfato

O fosfogesso é um resíduo produzido pela indústria de ácido fosfórico bem como um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados. Ele é formado por cristalização, durante o ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico via úmida, empregada na produção de ácido fosfórico. Embora o fosfogesso seja composto principalmente por sulfato de cálcio bihidratado, ele pode apresentar níveis elevados de impurezas (metais pesados, ânions e radionuclídeos das séries naturais de U e Th), provenientes da rocha fosfática matriz. Dentre essas impurezas [92], pode ocorrer um acréscimo de radioatividade natural, devido à presença de produtos do decaimento do U^{238} e do Th^{232}, particularmente Ra^{226}, Ra^{228} e o Pb^{210}, inviabilizando seu uso como material de construção ou para outros propósitos, pois são considerados críticos do ponto de vista de radioproteção devido a sua radiotoxicidade.

A indústria brasileira de ácido fosfórico é responsável pela produção anual de cerca de 69 milhões de toneladas de fosfogesso, sendo que 3 milhões de toneladas são estocados em pilhas a céu aberto [92], como mostrado na FIG. 3.19, representando um risco potencial ao ambiente circunvizinho, principalmente para o ar e as fontes de água próximas das mesmas. Os problemas decorrem do fato de os metais radioativos do fosfogesso percolarem através da pilha e infiltrarem pelo solo atingindo fontes hídricas superficiais e subterrâneas. As vias críticas mais importantes de transferência dos radionuclídeos do fosfogesso para os indivíduos do público são as inalações de ar e as ingestões de água contaminados, além da exposição externa ao fosfogesso e à radiação gama.



FIGURA 3.19 – Fosfogesso em pilhas a céu aberto.

No estudo de avaliação da distribuição dos radionuclídeos de meia- vida longa das séries naturais do urânio (U^{238}, U^{234}, Th^{230}, Ra^{226}, Pb^{210}) e do tório (Th^{232}, Ra^{228}, Th^{228})[13], nos produtos e rejeitos gerados no processamento hidrometalúrgico da rocha fosfática de Itataia [92], verificou-se que os radionuclídeos Ra^{226}, Ra^{228} e Pb^{210} concentram-se no fosfogesso, enquanto Th^{228}, Th^{230} e Th^{232} permanecem no ácido fosfórico.

A remoção do tório no ácido fosfórico é desejável devido à sua utilização para fabricação de fertilizantes sólidos e em outras aplicações. Os fertilizantes quando aplicados no solo podem provocar contaminação de recursos hídricos, além de causar aumento de exposição ao público e trabalhadores devido à inalação de pós gerados na sua fabricação, na sua aplicação no solo ou por ressuspensão causada por transportes eólicos [92].

3.6 Processos de separação por adsorção

Existem muitos processos de separação propostos [93,94,95,96,97,98,99,100] para a remoção de urânio das águas residuárias industriais e rejeitos radioativos, sendo os mais usados a troca iônica, a precipitação química, a extração por solvente e a adsorção. Dentre estes, o processo de adsorção é o mais efetivo para soluções diluídas. O método de

separação por adsorção tem sido muito empregado para purificação de substâncias ou para separação das mesmas.

Na literatura, verificam-se muitas contribuições para o aprimoramento do processo de adsorção de íons uranilo, com a finalidade de explicar o fenômeno e buscar alternativas efetivas e de baixo custo com adsorventes como o carvão ativado [101], casca de coco [102], montmorilonita [103], biomassas [104,105], minerais [106], fosfatos [107], microorganismos, entre outros.

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas ou íons de um fluido, solução contendo um soluto (adsorbato), se concentram sobre uma superfície sólida (adsorvente) provocando um aumento ou diminuição do soluto na interface quando em contato por um tempo a uma determinada temperatura. O soluto na fase fluida é atraído para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. A adsorção pode ser classificada em física ou química.

3.6.1 Adsorção física

É causada por forças de interação molecular que envolvem dipolos permanentes e os dipolos induzidos; tal adsorção é obtida pela atração superficial que envolve os fenômenos de atração por forças de Van der Waals, comportando-se de maneira semelhante à condensação ou a liquefação de um gás.

3.6.2 Adsorção química

A adsorção química é aquela em que as moléculas adsorvidas ocorrem em posições específicas na superfície do adsorvente, portanto existem ligações químicas entre as valências livres do sólido e o adsorbato.

3.7 Modelos de isotermas de adsorção

As isotermas são curvas que indicam a relação entre as quantidades de adsorbato no adsorvente ($mg.g^{-1}$) e remanescente ($mg.L^{-1}$) em solução de contato com o adsorvente, assim que atingido o equilíbrio químico. Os dados de equilíbrio são obtidos através dos experimentos de contato do adsorbato em concentrações variadas com o adsorvente, em quantidades fixas à

temperatura constante, bem como o tempo estabelecido para atingir o equilíbrio. Esses resultados são aplicados a modelos matemáticos a fim de obter as variáveis que controlam os processos adsortivos, tais como capacidade, intensidade e tipo de adsorção. Dentre os modelos mais utilizados estão as de Langmuir e Freundlich.

3.7.1 Langmuir

Este modelo pressupõe que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície, portanto as moléculas de soluto podem ser adsorvidas até que os sítios livres estejam ocupados. O modelo é representado pela equação EQ 3.1, sendo a 3.2 sua forma linear.

$$q_{eq} = QK_L.C_{eq} / (1 + K_L. C_{eq}) \quad \textbf{(EQ 3.1)}$$

$$C_{eq} / q_{eq} = 1 / QK_L + C_{eq} / Q \text{ (Linear)} \quad \textbf{(EQ 3.2)}$$

◊ q_{eq} representa a quantidade de adsorbato no adsorvente, em equilíbrio ($mg.g^{-1}$);
◊ C_{eq} representa a concentração de equilíbrio do adsorbato em solução ($mg.L^{-1}$);
◊ Q é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$);
◊ K_L é a constante de Langmuir relacionado à constante de equilíbrio ($L.mg^{-1}$) [108].

3.7.2 Freundlich

O modelo descreve que o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de moléculas ou íons de soluto, portanto estes são 'infinitamente' acumulados na superfície do adsorvente. A equação EQ 3.3 corresponde ao modelo de Freundlich, sendo que o K_F [$(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$] é a constante de Freundlich e 1/n está relacionado com a intensidade de adsorção. A equação EQ 3.4 representa a sua forma linear:

$$q_{eq} = K_F.C_{eq}^{1/n} \quad \textbf{(EQ 3.3)}$$

$$\text{Log } q_{eq} = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \text{ (Linear)} \quad \textbf{(EQ 3.4)}$$

3.8 Energia livre de Gibbs

O estudo termodinâmico da adsorção pelo cálculo da energia livre de Gibbs mostra se está ocorrendo adsorção física ou química, ou seja, indica o tipo de interação que ocorre entre a superfície do adsorvente e a espécie adsorvida.

A partir do valor da constante de Langmuir K_L expressa em cpncentração molar do adsorbato em equilíbrio [108] é possível estimar a energia livre de Gibbs ΔG°_{ads}, segundo a equação EQ 3.5.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \ln K_L \qquad \textbf{(EQ 3.5)}$$

Sendo:

R = constante universal dos gases (8,314 $J.K^{-1}. mol^{-1}$)

T= temperatura em Kelvin (K)

Quando a energia livre de Gibbs é negativa, o processo de adsorção é considerado espontâneo. Valores de ΔG°_{ads}, maiores que 20 $J.K^{-1}. mol^{-1}$ indicam adsorção química e valores inferiores indicam que o processo de adsorção corresponde à adsorção física [109].

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos e materiais de laboratório.

- Vidrarias.
- Solução padrão de nitrato de uranilo.
- 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-ácidosulfânico-2,7bis(azo-2)-ácidofenil arzônico (Arsenazo III), MERCK.
- Cloreto de ferro II tetrahidratado, MERCK.
- Cloreto de ferro III hexahidratado, MERCK.
- Ácido nítrico, MERCK.
- Hidróxido de sódio, MERCK.
- Ácido ascórbico, MERCK.
- Ácido acético glacial, MERCK.
- Acetona, MERCK.
- Quitosana, SIGMA-ALDRICH.
- Carbonato de cálcio, MERCK.
- Oxalato de cálcio, MERCK.
- Peneiras granulométricas, Bertel
- Pipetas automáticas de volume fixo e regulável, Eppendorf
- Balança analítica digital, mod. BP210D, Sartorius AG, RFA.
- pHmetro, Metrohm Herisau, mod. E 512
- Agitador modelo AD8850, Donner, BR – tipo "shaker"
- Dispersor, Extratur Q 252, Quimis
- Espectrofotômetro de UV-Vis, mod. B582, Micronal

4.2 Preparação das partículas magnéticas de quitosana (PMQ)

As PMQ foram obtidas em quatro etapas. Inicialmente, obtiveram-se as nanopartículas de magnetita pelo processo de precipitação simultânea dos íons férrico e ferroso em meio alcalino (pH 11) [34]; na segunda etapa, preparou-se a solução acética de quitosana (4,4g.L^{-1}) [63]; na terceira etapa, obteve-se o

revestimento das partículas de magnetita pela quitosana [110] e na quarta, a solidificação desta quitosana nas partículas de magnetita e obtenção da PMQ.

4.2.1 Nanopartículas de magnetita (1ª Etapa)

Para se obter a magnetita $FeO.Fe_2O_3$, pesaram-se 8,6g de $FeCl_2.4H_2O$ e 23,4g de $FeCl_3.6H_2O$, que foram dissolvidos em 200mL de água, separadamente. Após juntar as duas soluções em um béquer de 1L, adicionou-se lentamente, sob agitação magnética, solução de NaOH 5 $mol.L^{-1}$ até atingir o pH próximo a 11, e obtendo nanopartículas de magnetita segundo a reação (1).

$$Fe^{2+} + 2\,Fe^{3+} + 8\,OH^- \longrightarrow FeO.Fe_2O_3 + 4\,H_2O \qquad (1)$$

Ao final da adição de soda, a suspensão negra formada – a magnetita – foi deixada em repouso sobre um imã para a sedimentação do precipitado. Em seguida separou-se o precipitado sedimentado, vertendo a parte líquida. Lavou-se repetidamente o precipitado, acrescentando-se água, agitando-se manualmente e deixando a suspensão em repouso para sedimentação do precipitado. O sobrenadante separado era descartado. O pH do sobrenadante foi verificado a cada lavagem pelo papel indicador. Sucessivas lavagens foram feitas até o sobrenadante atingir pH 6-7. Após a filtração em filtro de papel, com o precipitado obtido de massa 7,21g, fez-se uma nova suspensão de magnetita em água obtendo a concentração 18$g.L^{-1}$ de magnetita. A FIG. 4.1 ilustra a seqüência de preparação das nanopartículas de magnetita.

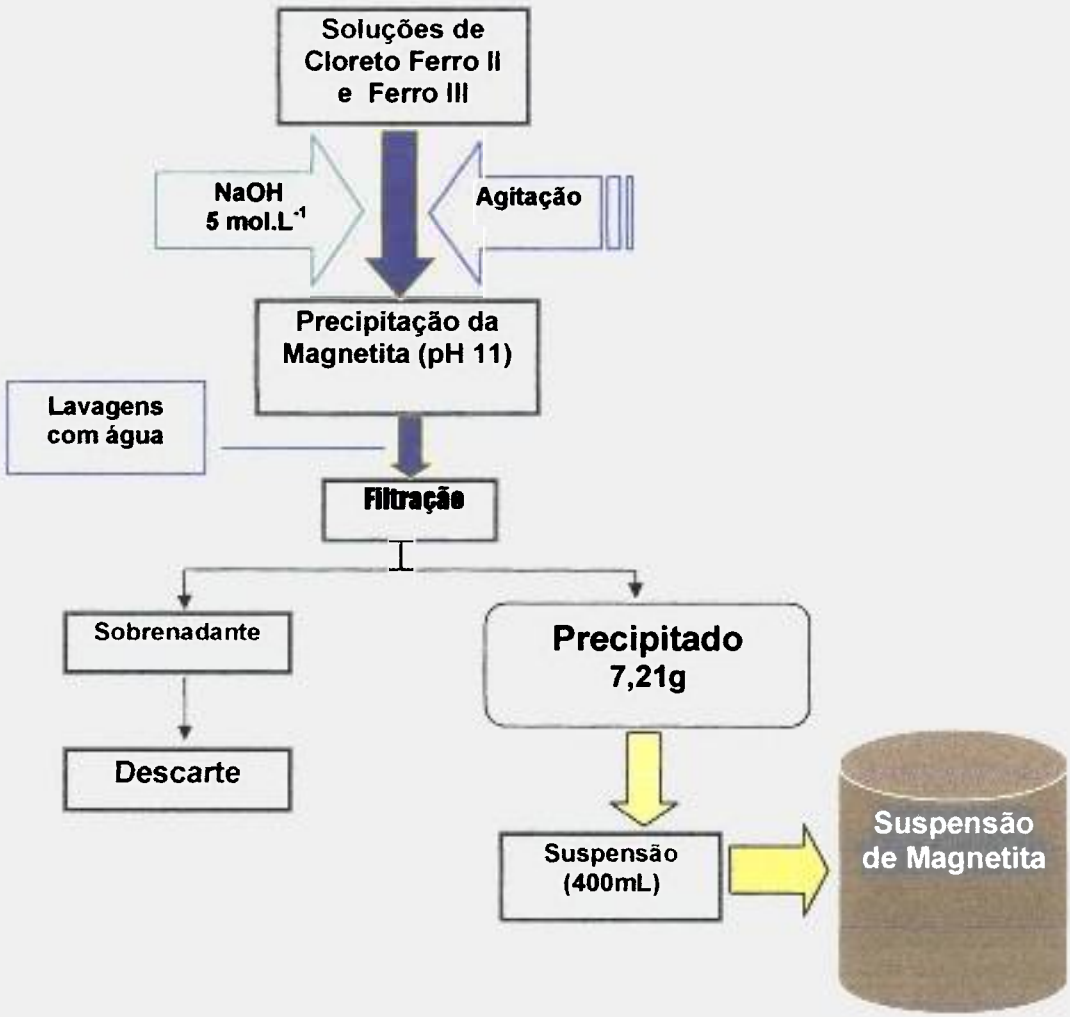


FIGURA 4.1 – Preparação das Partículas de Magnetita. (1ª Etapa).

4.2.2 Solução de quitosana (2ª Etapa)

Para a obtenção da solução de quitosana, pesaram-se 5,51 g de quitosana em pó e dissolvidos aos poucos em solução de ácido acético 2%, totalizando 400 mL de solução ácida de quitosana. Durante a dissolução, decantaram-se fibras ou cargas (quitina), que foram separadas vertendo-se cuidadosamente a solução em outro béquer. As fibras e o béquer foram lavados várias vezes com água destilada. Essa água de lavagem foi vertida no segundo béquer. O volume final de solução de quitosana atingido foi de 1,25 L, obtendo-se uma solução acética de quitosana de aproximadamente 4,4 $g.L^{-1}$.

4.2.3 Revestimento da magnetita pela quitosana e solidificação do revestimento (3ª e 4ª Etapas)

A seqüência de obtenção das PMQ consistiu em: revestimento das partículas de magnetita pela quitosana e solidificação da quitosana das PMQ por adição de NaOH 5 mol.L^{-1}. A FIG. 4.2 mostra a seqüência de preparação e obtenção das PMQ (3ª etapa). Sob intensa agitação de um dispersor, verteu-se lentamente a suspensão de magnetita sobre o volume de 1,25 L de solução de quitosana. Após a agitação de 18 min, a suspensão formada foi mantida sob agitação a um gradiente médio de velocidade 8000 rpm do dispersor por mais 10 min. O sistema ficou em repouso por 24 horas e então, colocado sobre um imã para a sedimentação das partículas. O sobrenadante foi retirado e descartado; foi mantido um volume final de 500 mL de suspensão. Em uma alíquota do sobrenadante retirado adicionaram-se gotas de solução de NaOH 1,8 mol.L^{-1}; neste teste ocorreu a formação de uma fase sólida esbranquiçada, indicando a presença de quitosana excedente que não revestiu a magnetita. Em princípio, a massa de quitosana utilizada garantiu o recobrimento de todas as partículas de magnetita. Em seguida, adicionou-se lentamente solução de NaOH 5 mol.L^{-1}, sob agitação, ao volume de 500 mL contendo PMQ, a fim de obter a quitosana solidificada (4ª etapa) nas partículas de magnetita. Após um repouso sobre o imã, o sobrenadante foi separado e descartado e realizaram-se lavagens de PMQ com água destilada. As duas últimas lavagens foram realizadas com acetona, a fim de acelerar o processo de secagem da PMQ. Após a secagem, foi obtido um pó fino e cristalino de cor preta. Foi separado em uma peneira granulométrica de 80 mesh. A massa final do pó de PMQ foi de 11,570 g.

4.3 Preparação de soluções de urânio

4.3.1 Preparação de soluções de urânio em diferentes valores de pH.

A partir de uma solução padrão de U (nitrato de uranilo 130,07 g.L^{-1}), de procedência do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA-IPEN), foram preparadas por diluição soluções com concentração de U 110 mg.L^{-1}, para pH 2, 3, 4, 5 e 10. As diluições foram realizadas com água destilada e o pH acertado ao valor desejado com adição de soluções de HNO_3 ou NaOH.

4.3.2 Preparação de soluções de urânio com concentrações diferentes

A partir de uma solução padrão de U (nitrato de uranilo 130,07 $g.L^{-1}$), foram preparadas soluções de U 50 $mg.L^{-1}$, 100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$, 200 $mg.L^{-1}$, 300 $mg.L^{-1}$, 400$mg.L^{-1}$ e 500 $mg.L^{-1}$. O pH foi fixado e ajustado em pH 5 com solução de NaOH 5,0 $mol.L^{-1}$.

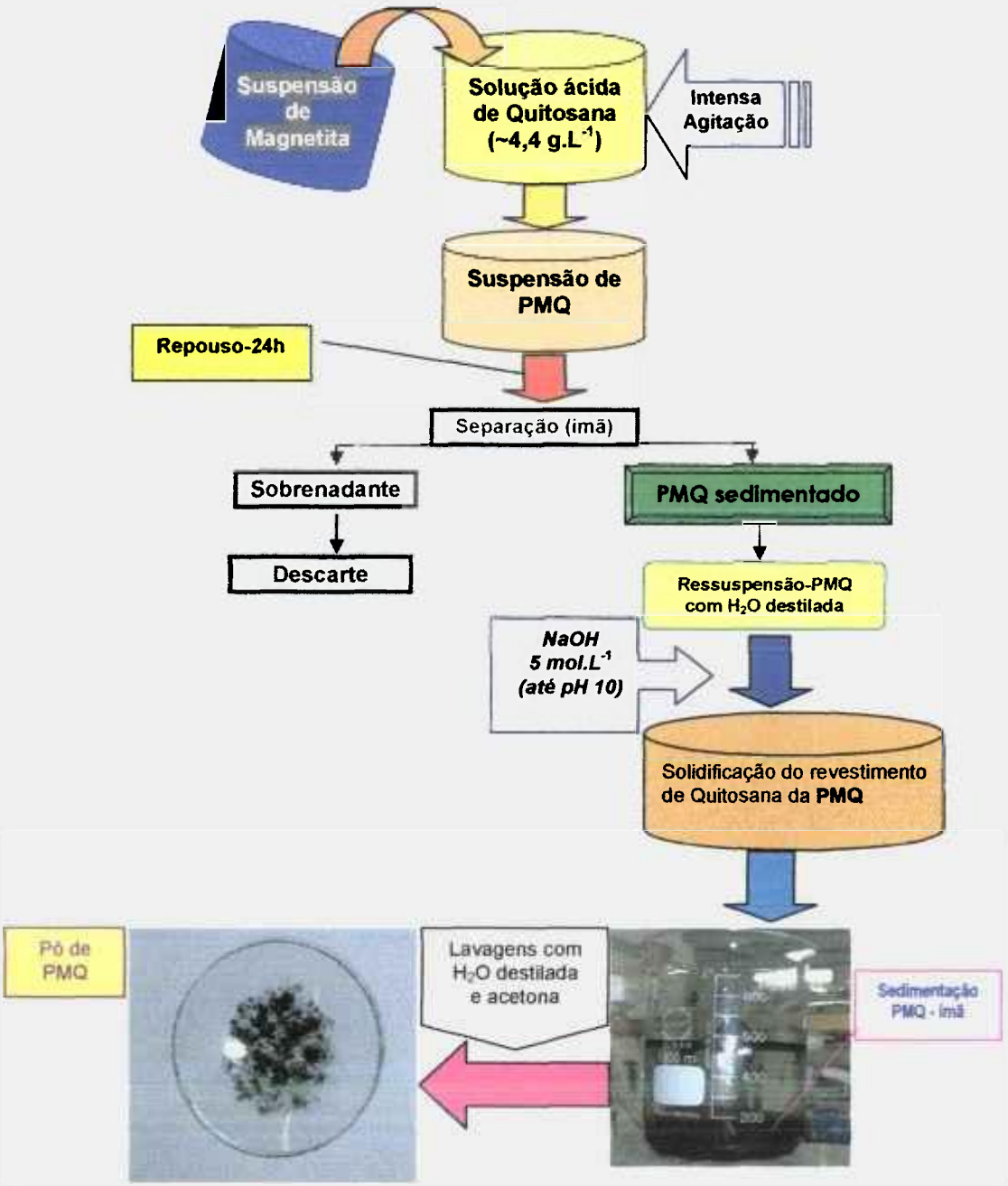


FIGURA 4.2 – Procedimento de revestimento das partículas de magnetita pela quitosana (3ª Etapa). Obtenção do adsorvente PMQ (4ª Etapa).

4.4 Caracterização

4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foram registrados espectros de infravermelho utilizando o Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet. As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de magnetita e do PMQ foram registrados no intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}.

4.4.2 Magnetometria de amostra vibrante

As amostras foram pesadas e acondicionadas em cápsulas de teflon, que foram introduzidas no porta-amostra de plástico fixado na parte inferior da haste do magnetômetro. As amostras pesavam em torno de 25 mg, limitadas pelo volume do porta-amostra. As curvas de magnetização das amostras foram obtidas em magnetômetro de amostra vibrante GLOBALMAG e campo magnético até 20 kOe. As medidas foram realizadas à temperatura de 300 K.

4.5 Estudos de adsorção de U

Os estudos de adsorção foram realizados utilizando-se o ensaio em batelada ("batch method"). Agitou-se mecanicamente utilizando um 'shaker' um frasco contendo uma determinada massa de PMQ e 1 mL de solução de nitrato de uranilo. Após um tempo de agitação, o compósito PMQ-U foi separado com auxílio de um imã e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria para a determinação do U remanescente. Por diferença de concentrações de U entre a solução inicial C_0 e a solução final C do sobrenadante, determinou-se a quantidade de U adsorvida pela PMQ. A FIG. 4.3 mostra o esquema do procedimento experimental utilizado. Os valores das variáveis utilizados de massa do adsorvente, concentração de U, pH, tempo e velocidade de agitação foram descritos no capítulo de Resultados e Discussão para cada estudo realizado.

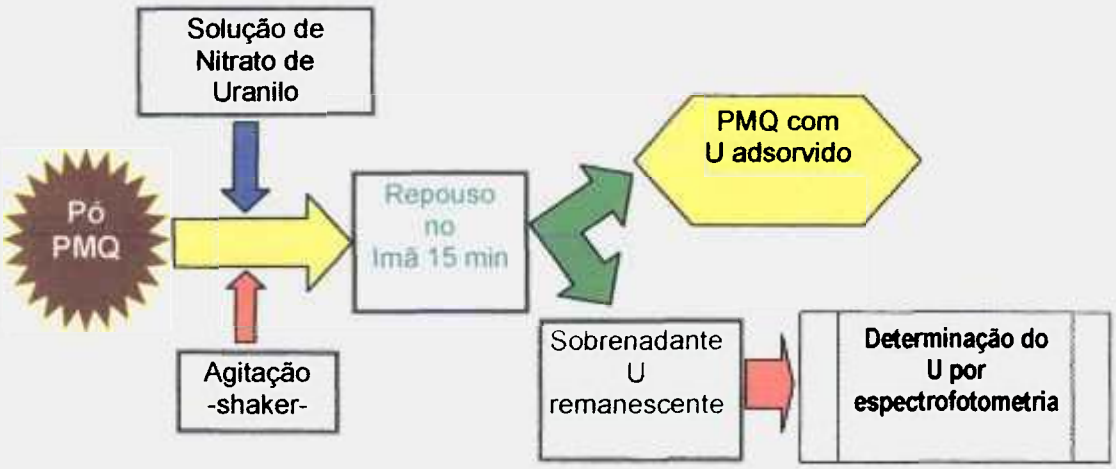


FIGURA 4.3 – Procedimento experimental utilizado nos estudos de adsorção.

4.6 Avaliação do processo de Adsorção

Os estudos de adsorção foram avaliados por meio dos valores de porcentagem de remoção, capacidade de adsorção, modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich e energia livre de Gibbs, descritos no item 3.5.

A porcentagem de remoção que descreve a quantidade de soluto adsorvido pelo adorvente foi calculada segundo a equação EQ. 4.1

$$\% \text{ Remoção} = (C_o - C) * 100/C_o \qquad \textbf{(EQ 4.1)}$$

◊ C_o ($mg.L^{-1}$) e C ($mg.L^{-1}$) são as concentrações do soluto na fase aquosa antes e depois do contato com o adsorvente, respectivamente.

4.7 Estudos de dessorção de U

Foram realizados ensaios visando à recuperação dos íons uranilo adsorvidos utilizando como eluentes 700 $mg.L^{-1}$ e 1100 $mg.L^{-1}$ de carbonato de sódio e 900 $mg.L^{-1}$ e 1400 $mg.L^{-1}$ de oxalato de sódio. As concentrações foram estimadas para remover todo o U retido no adsorvente. Foram feitas três reversões sucessivas para a mesma amostra usando a mesma concentração do dessorvente. As amostras foram inicialmente lavadas com 1 mL de água destilada e agitadas por 10 min; em seguida, sedimentou-se a suspensão de PMQ

carregada de U sobre o imã, descartou-se o sobrenadante e acrescentou-se a solução de reversão. Após o contato de 40 min com agitação a um gradiente médio de velocidade de 400 rpm, separou-se o sobrenadante para determinação da quantidade de U dessorvida por espectrofotometria, e determinou-se a porcentagem de dessorção. A etapa de reversão foi repetida por mais 2 vezes. A FIG. 4.4 mostra o esquema do procedimento experimental utilizado para os estudos de dessorção.

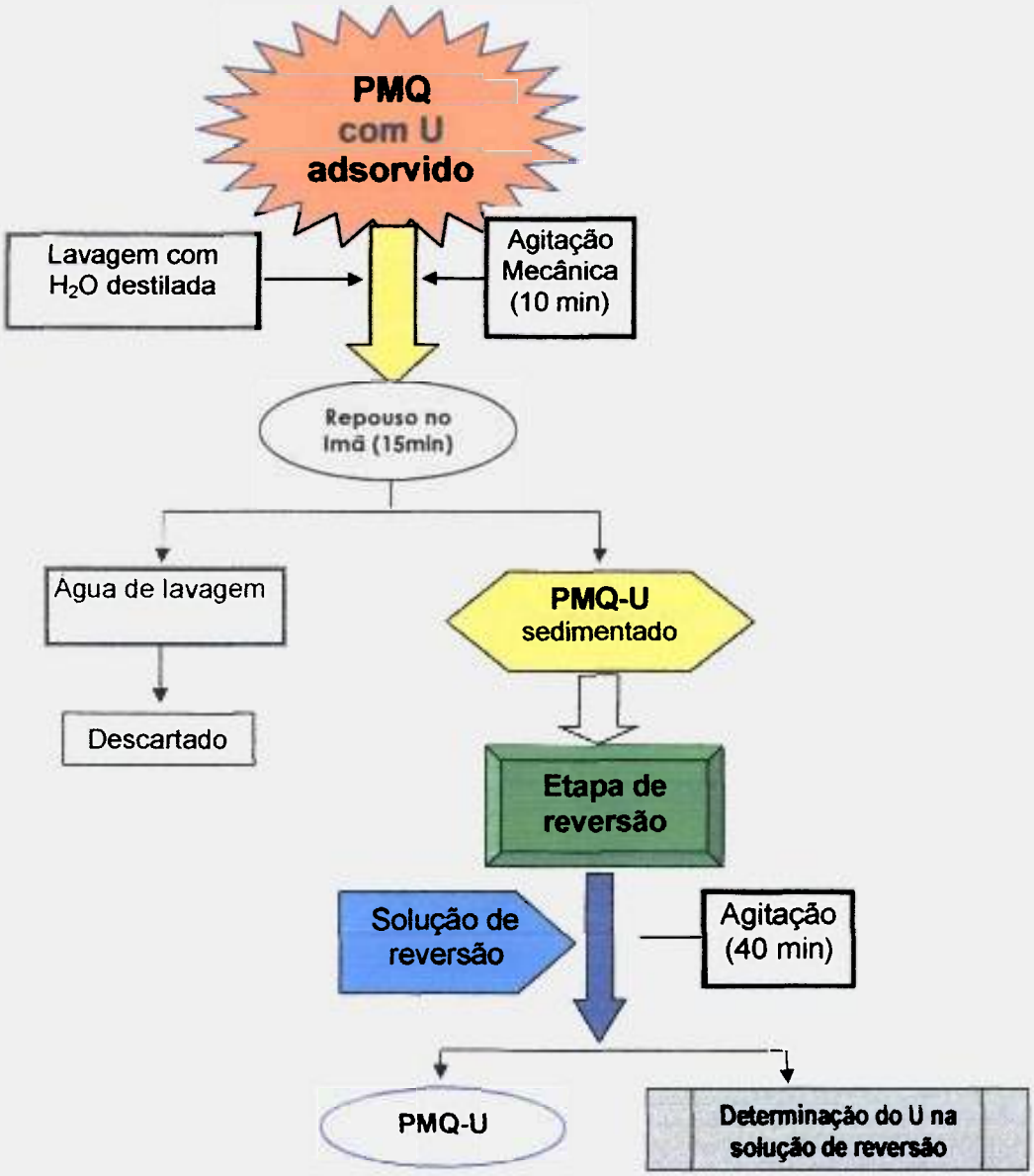


FIGURA 4.4 – Procedimento experimental utilizado nos estudos de dessorção.

4.8 Análise de UO_2^{2+} com arsenazo III por espectrofotometria

O controle analítico dos íons uranilo foi realizado pelo método de Arsenazo III[111], utilizando-se um Espectrofotômetro de UV-visível, modelo B582, Micronal. Alíquotas entre 100 e 300 μL de solução de íons uranilo (sobrenadante), provenientes dos estudos de adsorção e dessorção conforme descrito nos itens 4.5 e 4.7, foram colocadas em um balão volumétrico de 5 mL. Adicionaram-se à alíquota, na seqüência, 150 μL de ácido ascórbico 15 $g.L^{-1}$, 100 μL de ácido nítrico 0,56 $mol.L^{-1}$, 1,5 mL de arsenazo III 0,06% e completou-se com água destilada. Realizou-se a leitura de absorbância no espectrofotômetro no comprimento de onda 650 nm, e a concentração de íons uranilo foi determinada utilizando-se a curva de calibração. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

O pó de partículas magnéticas de quitosana (PMQ) apresentou-se de cor preta e magnético, as duas características são intrínsecas da magnetita. Assim sendo, fez-se uma caracterização do material obtido com a finalidade de comprovar a presença de quitosana no PMQ. As FIG. 5.1 e 5.2 ilustram respectivamente o pó de PMQ obtido após a secagem na ausência e presença de um campo magnético.

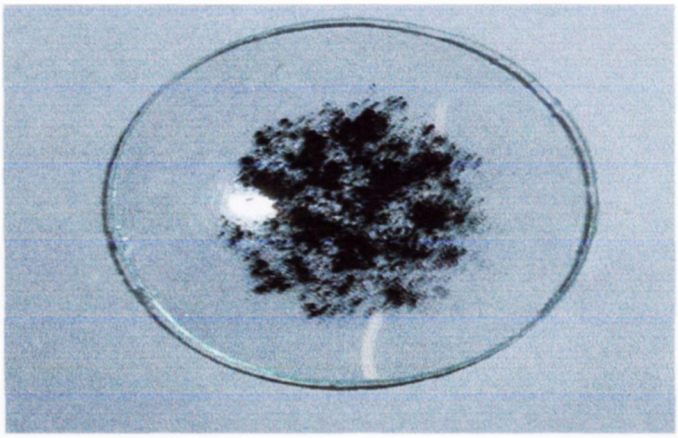


FIGURA 5.1 – Partículas magnéticas de quitosana (PMQ) em pó.

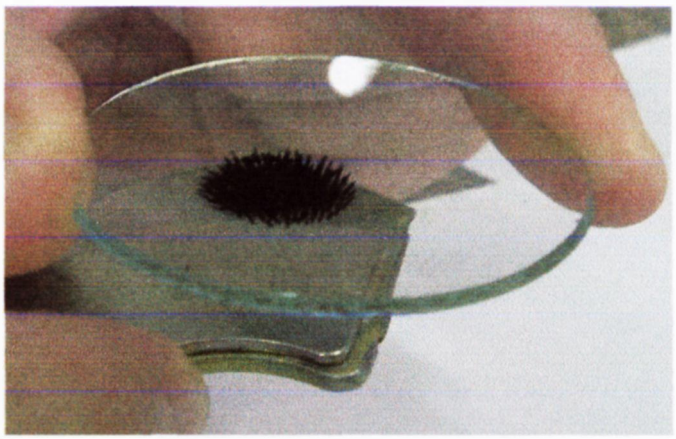


FIGURA 5.2 – PMQ sob ação de um campo magnético.

5.1.1 Espectro na região do infravermelho

Observando a FIG. 5.3, que ilustra o espectro de absorção no infravermelho das nanopartículas de magnetita, verificou-se que esta é caracterizada pelas duas bandas de absorção 556 cm^{-1} e 635 cm^{-1}, referentes às vibrações das ligações Fe-O e Fe-O-Fe. As bandas em 1614 cm^{-1} e 3408 cm^{-1} correspondem às vibrações do grupo O-H da água adsorvida pela magnetita.

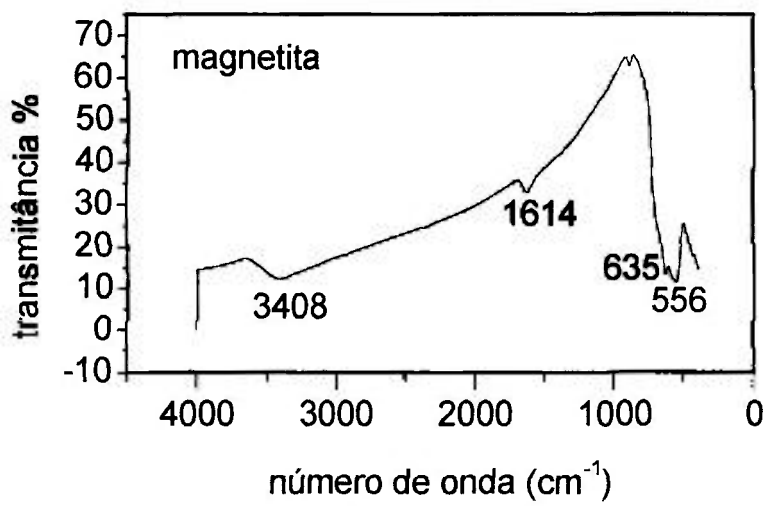


FIGURA 5.3 - Espectro de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de magnetita.

No espectro de absorção de infravermelho do adsorvente PMQ mostrado na FIGURA 5.4, observou-se que o PMQ é formado por magnetita e quitosana devido às bandas que lhes são características, referentes às vibrações das ligações. Foram verificadas as bandas em 632 cm^{-1} e 558 cm^{-1} que são típicas da magnetita. As bandas de absorção que se seguem foram observadas e estão associadas à quitosana: em 1063 cm^{-1} absorção intensa do grupo éter C–O e C–N, bem como na região de 3424 cm^{-1} banda larga e forte para álcoois e banda média para aminas N–H (primária e secundária), a banda 1622 cm^{-1} corresponde aos grupos –OH e N–H do polímero e está também associada às vibrações do grupo carbonila C=O proveniente do grupo amida primária residual do biopolímero; as bandas na região 1300-1000 cm^{-1} estão associadas ao álcool e éter; as bandas na região 1375-1460 cm^{-1} podem

ser atribuídas à presença de hidrocarbonetos –CH e deformação C-N ; a região em torno de 2921 cm^{-1} é característica do grupo –CH do composto orgânico.

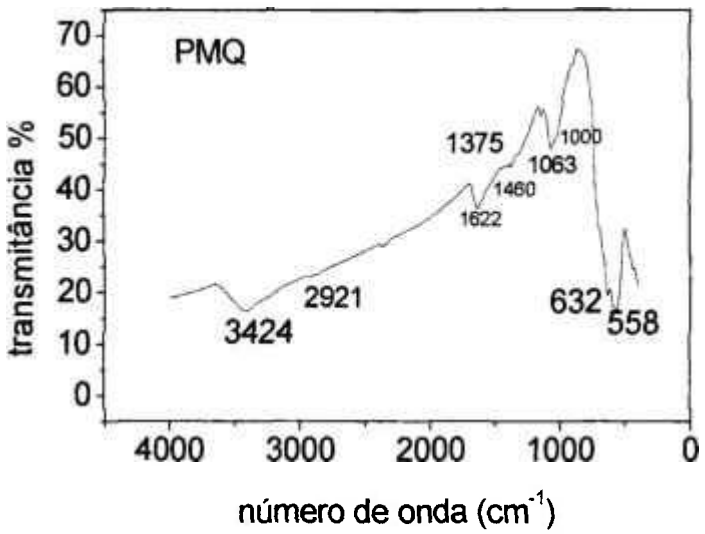


FIGURA 5.4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do adsorvente PMQ.

5.1.2 Curva de magnetização

O adsorvente PMQ exibiu uma forte atração magnética na presença de um imã, tão intensa quanto às partículas de magnetita. As duas amostras foram submetidas às medidas de magnetização a fim de compará-las.

Observando a FIG. 5.5, nota-se que as curvas de magnetização obtidas não apresentaram histerese [36,49]. A magnetita e o PMQ exibiram intensa resposta de magnetização, ou seja, um alto valor de magnetização de saturação e não apresentaram retentividade nem coercitividade, sendo assim, não mantiveram a magnetização. Este comportamento é conhecido como superparamagnetismo de partículas magnéticas em dimensões nanométricas. Teoricamente, o superparamagnetismo das partículas de magnetita é observado em dimensões menores que 26 nm [36,73].

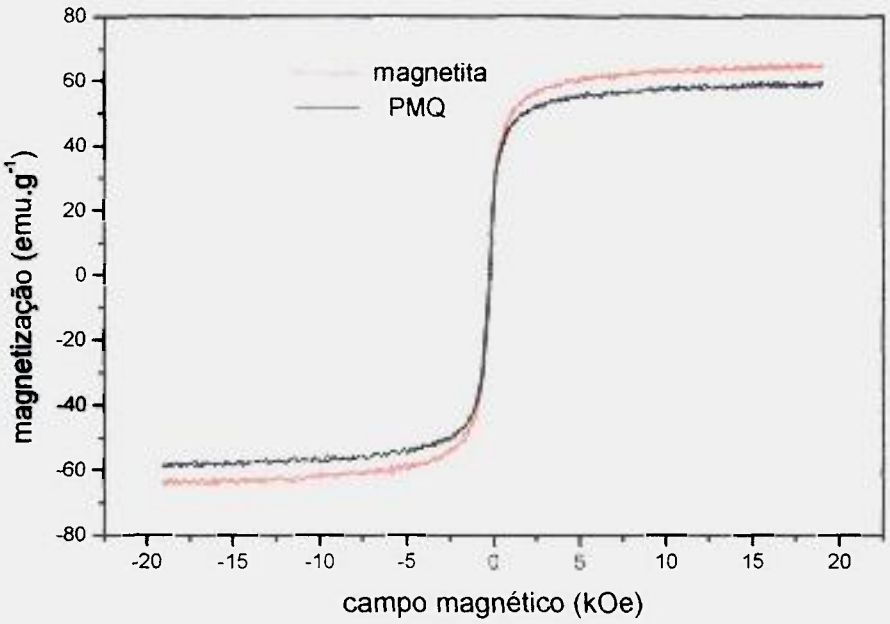


FIGURA 5.5 – Curvas de magnetização da magnetita e do PMQ.

Comparando as duas curvas de magnetização verifica-se um pequeno decréscimo no valor de magnetização de saturação do PMQ em relação ao da magnetita. Este decréscimo pode ser atribuído aos efeitos da camada não magnética de quitosana presente no PMQ. Portanto, a redução confirma a presença de quitosana incorporada nas partículas magnéticas de magnetita.

5.2 Estudos de adsorção

5.2.1 Influência do pH na adsorção de UO_2^{2+}

Piron e Domard [112], estudando a transição por raios-X do complexo quitosana – íon uranilo, propuseram um 'modelo pingente' para o modo de coordenação do complexo de transição quitosana – metal mostrado na FIG. 5.6. Estas interações não são de natureza eletrostática mas correspondem à formação de um complexo neutro simples (complexação), onde os metais são coordenados com um grupo amino, tais interações entre este grupo ativo e os metais se devem a sua desprotonação.

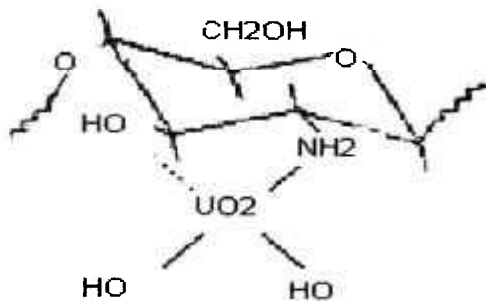


FIGURA 5.6 - Representação esquemática do "complexo pingente" proposto entre quitosana e íon uranilo por Piron e Domard [112].

A evolução das espécies de urânio, de concentrações diluídas em soluções aquosas, com o aumento do pH comporta-se como apresentada na FIG.5.7 [113,114]: observa-se que no intervalo pH 3 a pH 5,5 as formas catiônicas de uranilo são marcantes; a partir do pH 5,5 a forma neutra de uranilo evolui e em pH 7 torna-se absoluta; a forma aniônica de uranilo, $UO_2(OH)_3^-$, apresenta uma crescente a partir do pH 7 e é única a partir do pH 10.

Considerando a variação das espécies de íons uranilo com o pH, faz-se necessário verificar o desempenho de adsorção do PMQ. O estudo foi realizado segundo o procedimento descrito no item (4.5) utilizando 30 mg de PMQ para 1 mL de solução de nitrato de uranilo 110 $mg.L^{-1}$. A faixa de pH investigada variou de 2 a 10, mantendo fixos o tempo de agitação de 40 minutos e a um gradiente médio velocidade de agitação em 360 rpm. Os valores de porcentagem de remoção, calculados segundo a equação EQ. 4.1, para cada ponto, estão apresentados na TAB. 5.1 e mostrado na FIG. 5.8.

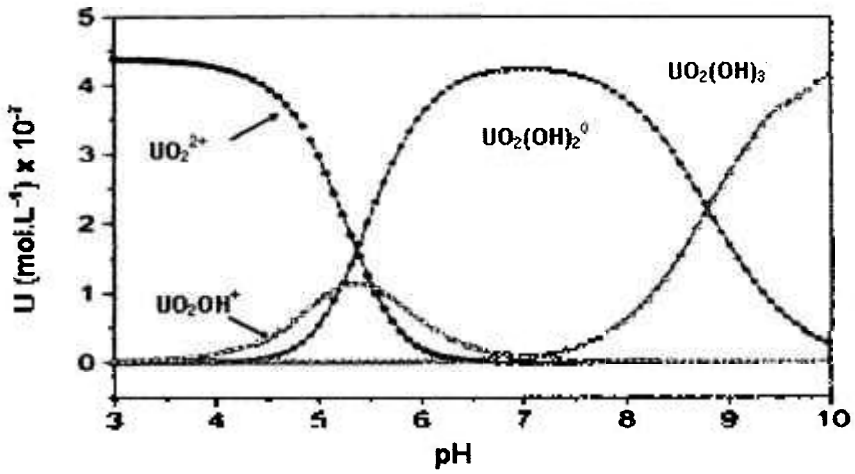


FIGURA 5.7 - Formação de principais espécies de íons uranilo em solução aquosa com o aumento do pH. Força iônica igual 0,11 mol. L^{-1} e U igual 4,4. 10^{-7} mol. L^{-1} (0,10mg.L^{-1}) [113].

TABELA 5.1 – Variação da remoção de UO_2^{2+} em função do pH.

pH	% Remoção
2	82,7
3	96,8
4	95,6
5	97,4
10	43,6

Os resultados mostrados na FIG.5.8 indicam que a melhor adsorção ocorreu no intervalo de 3 a 5. Observou-se uma diminuição na % de remoção em pH 2; nota-se aqui que apesar do U estar totalmente na forma UO_2^{2+}, em meio ácido, o excesso de íons H^+ compete pelos sítios ativos $-NH_2$ do PMQ, levando assim a uma queda na remoção; no intervalo de pH 3 a pH 5, a remoção atinge a máxima, próxima de 100%, pois as formas catiônicas de uranilo (UO_2^{2+} e UO_2OH^+) são predominantes, evidenciando a grande afinidade pelo sítio do PMQ [112]. Nas soluções preparadas no intervalo de pH 6 a pH 9, foram observados precipitados de U alterando, portanto, a concentração da solução, razão pela qual não foram realizados estudos para verificação da influência do pH neste intervalo. Segundo a FIG. 5.7, neste intervalo forma-se a espécie neutra do uranilo, levando-o à precipitação. A partir do pH 7, há formação de espécie aniônica hidroxi-uranilo $UO_2(OH)_3^-$, que aumenta com o

aumento do pH, sendo predominante em pH 10. Como apresenta a mesma carga do adsorvente, esta espécie tem menor afinidade, evidenciado pelo valor de remoção mais baixo encontrado em pH 10.

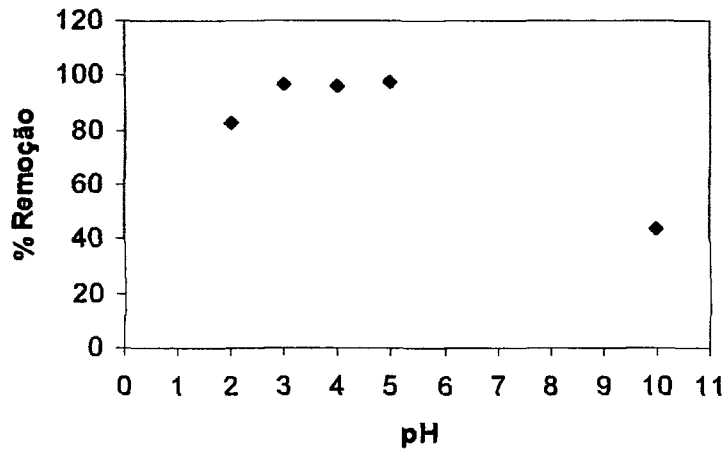


FIGURA 5.8 – Variação da remoção de UO_2^{2+} pelo PMQ em função do pH. $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$

5.2.2 Estudo de dose de partículas magnéticas de quitosana (PMQ)

O objetivo foi verificar o comportamento de adsorção em relação à dose, ou seja, a quantidade de PMQ (mg) por volume (mL) de solução em contato. Variou-se a massa do adsorvente entre 5 e 25mg para 1mL de solução de U (110 $mg.L^{-1}$), mantendo-se fixos o tempo de agitação de 40 min e a velocidade de 360 rpm. O estudo foi realizado em pH 4 e pH 5, separadamente. Na TAB. 5.2 são apresentados os resultados da remoção dos experimentos realizados em pH 4 e pH 5, variando-se a massa do adsorvente (PMQ).

TABELA 5.2 – Remoção dos íons UO_2^{2+} em função da dose de PMQ.

PMQ (mg)	Dose ($g.L^{-1}$)	% Remoção	% Remoção
		pH 4	*pH 5*
5	5	45,6	89,7
10	10	89,2	98,2
15	15	95,6	98,9
20	20	100	99,3
25	25	100	98,6

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Os valores de adsorção encontrados em % de remoção para cada dose estudada estão ilustrados na FIG. 5.9. Nota-se pelas curvas da FIG. 5.9 que a adsorção aumenta com o aumento da dose de PMQ até atingir o máximo de 100%, para o pH 4. Na TAB. 5.3 são apresentados os resultados de capacidade de adsorção do PMQ obtidos nos experimentos realizados variando-se a dose, em pH 4 e pH 5.

TABELA 5.3 – Capacidade de adsorção (Ads) do PMQ em função da dose para UO_2^{2+}.

Dose ($g.L^{-1}$)	Capacidade Ads ($mg.g^{-1}$)	Capacidade Ads ($mg.g^{-1}$)
	pH 4	***pH 5***
5	0,0108	0,0201
10	0,0096	0,0113
15	0,0072	0,0076
20	0,0057	0,0057
25	0,0045	0,0046

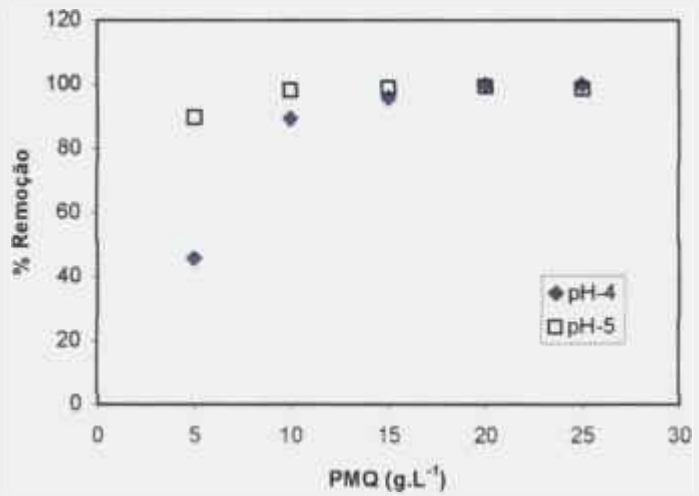


FIGURA 5.9 – Variação da remoção do UO_2^{2+} em função da dose, em solução nítrica. $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$

Os valores de capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$) determinados para cada dose estudada foram colocados no gráfico da FIG. 5.10. Neste caso,

observou-se que a capacidade de adsorção apresenta um comportamento inverso da remoção.

A capacidade caiu exponencialmente com o aumento da dose para o pH 5, sendo que para pH 4 houve uma queda mais suave. A partir de 25 $g.L^{-1}$ de adsorvente a capacidade tende a uma constante.

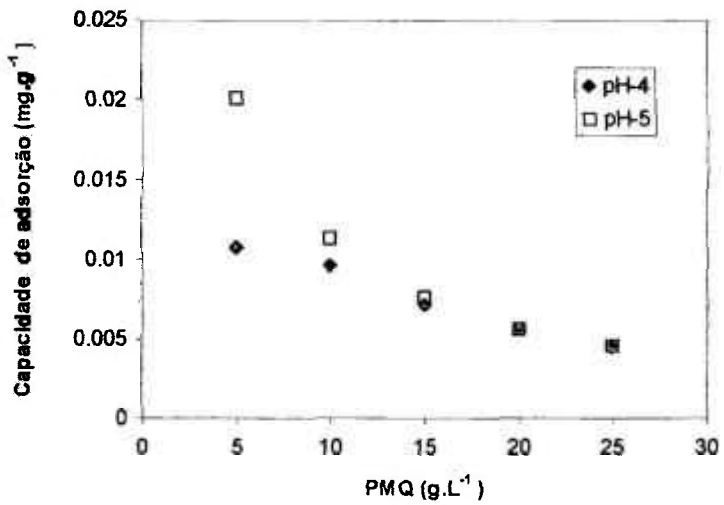


FIGURA 5.10 – Variação da capacidade de adsorção do PMQ em função da dose para UO_2^{2+}, em solução nítrica. $[UO_2^{2+}]$ = 110 $mg.L^{-1}$

Portanto, baseado nas FIG. 5.9 e 5.10, uma boa indicação para o tratamento de rejeito é utilizar 15 $g.L^{-1}$ de PMQ para solução de U em pH 4 e pH 5. Nessas condições, garante-se remoção máxima com a utilização de maior capacidade do PMQ. Sugere-se que esse comportamento relaciona-se com a área específica de contato, com o aumento da quantidade de PMQ, as partículas tendem a agregar-se e boa parte dos sítios ativos torna-se inacessível, diminuindo a área de superfície específica do adsorvente. Este estudo mostrou que existe um compromisso entre a eficiência de remoção e o melhor aproveitamento do adsorvente sem desperdício do material.

5.2.3 Cinética da adsorção

Em todo fenômeno de adsorção, a relação entre o tempo de equilíbrio e a eficiência de adsorção é que determina a viabilidade de utilização do material como adsorvente. A concentração de íons uranilo que permanece na solução

após o contato com o PMQ decresce com o tempo até alcançar um valor constante não indicando mais remoção de íons. A solução de contato está em estado de equilíbrio dinâmico, as quantidades de íons uranilo adsorvidas e dessorvidas são as mesmas. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio. No estudo de cinética determinou-se o tempo de equilíbrio dos íons uranilo para PMQ e verificou-se também a influência do gradiente médio de velocidade, ou simplesmente da velocidade de agitação, no processo de adsorção.

5.2.3.1 Estudo do tempo de equilíbrio

Neste estudo fixou-se a massa de PMQ em 10mg (10 $g.L^{-1}$) e variou-se o tempo, sendo que cada amostra de U foi colocada em contato com PMQ em diferentes tempos, no intervalo de 10-50 min, sob um gradiente médio de velocidade 360 rpm. Considerou-se somente um valor de concentração inicial de uranilo 110 $mg.L^{-1}$ em pH 5. Na TAB. 5.4 são apresentados os resultados da remoção obtidos nos experimentos realizados variando-se o tempo de contato do adsorvente (PMQ).

TABELA 5.4 – Remoção de íons UO_2^{2+} em função do tempo de contato.

Tempo (min)	% de Remoção
10	98,8
20	99,6
30	99,5
40	99,7
50	99,7

Tomando como base os resultados da TAB. 5.4, os valores da remoção foram colocados no gráfico em função do tempo, como mostra a FIG. 5.11. A partir da curva obtida é possível verificar que o equilíbrio do processo de adsorção de íons uranilo para a concentração estudada foi atingido em 20 min de contato com o PMQ. Segundo estudos realizados por Petroni [115], o tempo de equilíbrio pode aumentar com a concentração do adsorbato. Sendo assim, para os demais

estudos fixou-se o tempo em 40 min, a fim de garantir o estado de equilíbrio dinâmico do sistema para diferentes concentrações de íons uranilo.

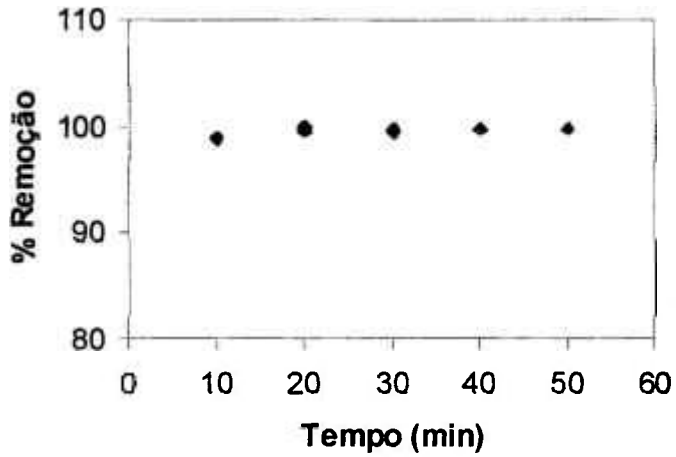


FIGURA 5.11 – Variação da remoção de UO_2^{2+} de solução nítrica em função do tempo de agitação. $[UO_2^{2+}]$ = 110 mg.L^{-1}, pH 5, 10 mg PMQ.

5.2.3.2 Estudo da velocidade de agitação

No processo de adsorção, a agitação é necessária para que ocorra uma homogeneização na interface de contato entre a superfície do adsorvente e o meio que contém o adsorbato. Neste estudo verificou-se a influência da velocidade de agitação mantendo fixos a concentração da solução de íons uranilo 110 mg.L^{-1}, em pH 5, massa de PMQ de 10 mg e tempo de agitação em 40 min. Estudaram-se 3 velocidades em rpm: 240, 340 e 600.

Na TAB. 5.5 são apresentados os resultados da remoção nos experimentos realizados variando-se a velocidade. Na FIG. 5.12 os valores da remoção foram colocados em um gráfico em função da velocidade. Observou-se que a remoção manteve-se alta, próxima de 100%, independentemente das velocidades consideradas. Portanto, fixou-se a velocidade de agitação em 360 rpm

TABELA 5.5 – Variação da remoção de íons UO_2^{2+} em função da velocidade de agitação.

Velocidade de agitação (rpm)	Remoção %
240	99,3
340	99,2
600	99,6

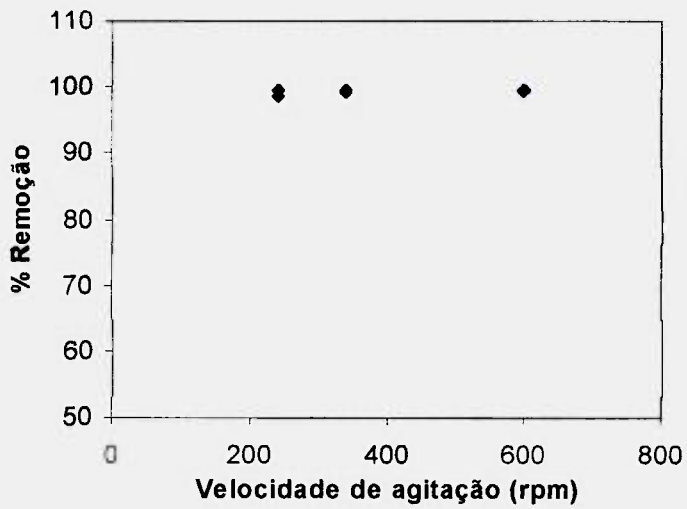


FIGURA 5.12 – Variação da remoção de UO_2^{2+}, de solução nítrica de pH 5 em função da agitação. $[UO_2^{2+}] = 110\ mg.L^{-1}$

5.3 Isoterma de adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção quantifica a capacidade do adsorvente bem como os fenômenos físico-químicos envolvidos na interação com o adsorbato. Essa quantificação é feita por meio das isotermas de adsorção a partir dos dados de equilíbrio.

5.3.1 Isoterma de adsorção de UO_2^{2+} de soluções nítricas para o adsorvente de PMQ

A isoterma de adsorção de U no PMQ foi obtida no intervalo de 50 $mg.L^{-1}$ a 500 $mg.L^{-1}$ de U de solução nítrica em pH 5. Fixou-se a massa do adsorvente em 10 mg. O tempo de agitação foi de 40 minutos e velocidade de 360 rpm, à temperatura ambiente (27°C ± 1°C).

Para cada experimento realizado de diferentes valores de concentração inicial de U obtiveram-se os valores de concentração em equilíbrio entre a solução e o adsorvente. Os resultados encontram-se na TAB. 5.6, os quais foram colocados em um gráfico de concentração de U na solução, C_{eq}, em equilíbrio com a quantidade adsorvida, q_{eq}, como mostra a FIGURA 5.13, obtendo-se a isoterma de equilíbrio de adsorção. A quantidade de U adsorvido no PMQ foi calculada por diferença entre as concentrações inicial e final, na solução, multiplicada pelo volume de solução de U (1 mL) utilizado.

TABELA 5.6 – Dados de equilíbrio de adsorção de UO_2^{2+} pelo PMQ.

C_{eq} (mg.L^{-1})	q_{eq} (PMQ)(mg.g^{-1})
1,59	7,28
1,77	14,99
4,33	22,19
5,61	22,07
13,84	31,82
38,89	40,72
50,77	37,67
51,87	37,56
57,35	38,88

A isoterma apresentada na FIG. 5.13 mostra que os íons uranilo foram favoravelmente adsorvidos pelo PMQ no intervalo de concentração estudado. O processo de adsorção evoluiu rapidamente até um determinado valor de C_{eq}. A partir de então, verificou-se uma tendência a um patamar em um valor máximo de q_{eq}, indicando a saturação do PMQ nessas condições.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

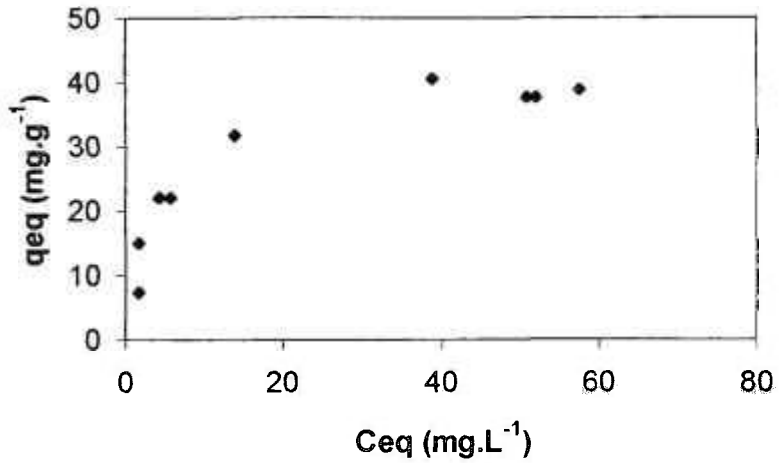


FIGURA 5.13 – Isoterma de equilíbrio de adsorção UO_2^{2+} pelo PMQ, de solução nítrica de pH 5, à temperatura de 27°C ± 1°C.

Com o objetivo de representar matematicamente a isoterma de adsorção apresentada na FIG. 5.13, os dados experimentais da TAB. 5.6 foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A TAB. 5.7 mostra os valores os quais foram utilizados para obter as equações EQ. 3.2 e EQ. 3.4, correspondentes às formas lineares dos modelos.

TABELA. 5.7 – Dados de equilíbrio de adsorção de UO_2^{2+} pelo PMQ para os modelos de Langmuir e Freundlich.

C_{eq} (mg.L^{-1})	C_{eq}/q_{eq} (g.L^{-1})	Log C_{eq}	Log q_{eq}
1,59	0,218	0,20	0,86
1,77	0,118	0,25	1,18
4,33	0,195	0,64	1,35
5,61	0,254	0,75	1,34
13,84	0,435	1,14	1,50
38,89	0,955	1,59	1,61
50,77	1,348	1,71	1,58
51,87	1,381	1,71	1,57
57,35	1,475	1,76	1,59

As FIG. 5.14 e 5.15 ilustram as retas obtidas. As equações lineares foram y = 0,024 x + 0,111, r^2 = 0,994, da isoterma de Langmuir e y = 0,354 x + 1,014, r^2 = 0,829 da isoterma de Freundlich.

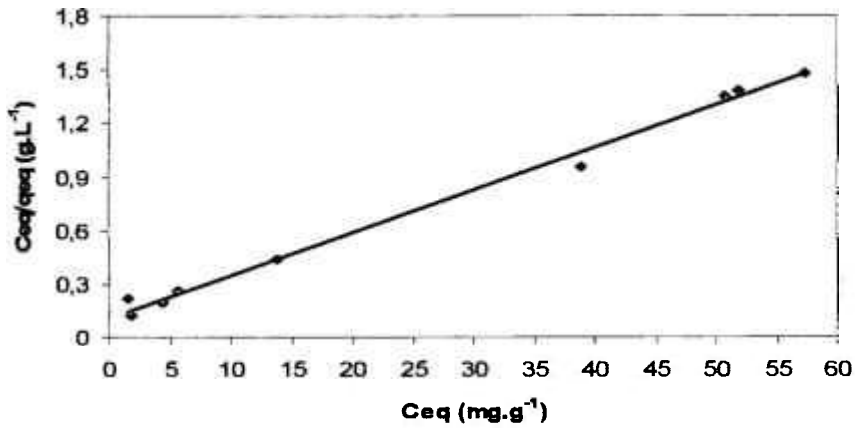


FIGURA 5.14 - Isoterma linear de Langmuir para adsorção de íons UO_2^{2+} de solução nítrica, pH 5, pelo PMQ.

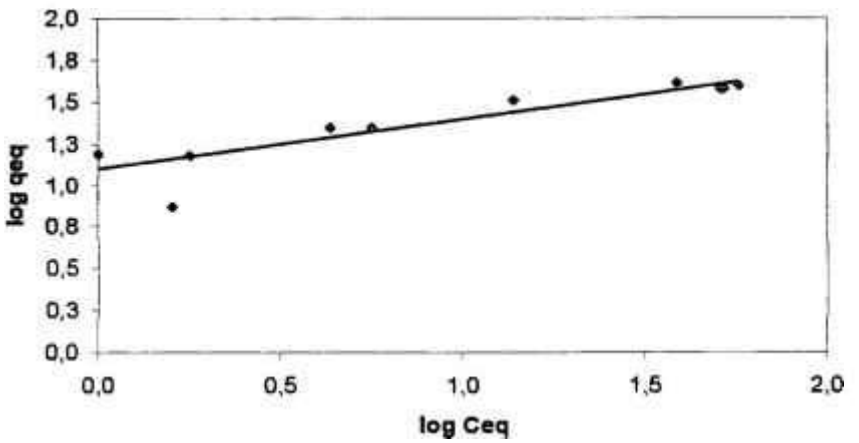


FIGURA 5.15 - Isoterma linear de Freundlich para adsorção de íons UO_2^{2+} de solução nítrica, pH 5 em PMQ.

Os valores da capacidade de adsorção, da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção (1/n) e da constante de Freundlich (K_F) foram calculados considerando-se os coeficientes angulares e lineares das equações e estão apresentadas na TAB. 5.8.

TABELA 5.8 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons de urânio de meio nítrico, pH 5, dose 10 $g.L^{-1}$, a 27°C, pelo PMQ.

	R^2	K_L ($L.mg^{-1}$)	Q ($mg.g^{-1}$)	K_F[$(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$]	1/n
Langmuir	0,994	0,216	41,7	-	-
Freundlich	0,829	-	-	10,33	0,354

A capacidade máxima de adsorção foi de 41,7 $mg.g^{-1}$, ou seja, para cada grama de PMQ tem-se uma remoção de 41,7 mg de íons uranilo UO_2^{2+}. O valor de 1/*n* é menor do que uma unidade indicando que o processo de adsorção do UO_2^{2+} pelo PMQ é favorável, anteriormente verificado pela isoterma de adsorção da FIG. 5.13. O modelo teórico que melhor representou o processo de adsorção foi o de Langmuir, pois apresentou coeficiente de correlação superior ao de Freundlich. Segundo as hipóteses de Langmuir, o fenômeno ocorreu com formação de monocamada do adsorbato (íons uranilo) sobre um número definido de sítios na superfície do adsorvente (quitosana magnética), indicando o caráter químico da adsorção, assim, cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida.

Substituindo-se os valores dos parâmetros da TAB. 5.8 nas EQ. 3.1 e EQ. 3.3, obtiveram-se as equações: $q_{eq} = 41,7 * 0,216 * C_{eq} / (1+0,216 * C_{eq})$ e $q_{eq} = 10,33 * C_{eq}^{0,354}$, respectivamente, para os modelos de Langmuir e Freundlich.

As equações foram aplicadas para cada concentração de UO_2^{2+} de solução (C_{eq}) para determinar a concentração adsorvida em equilíbrio no PMQ. As TAB. 5.9 e 5.10 mostram os valores modelados que foram colocados nas FIG. 5.16 e 5.17 a fim de ilustrar as curvas de adsorção de UO_2^{2+} pelo PMQ segundo Freundlich e Langmuir. Comparando-se as curvas confirma-se mais

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

uma vez que o modelo que melhor se correlacionou aos dados experimentais é o de Langmuir.

TABELA 5.9 – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção de UO_2^{2+} pelo PMQ aplicados no modelo de Freundlich.

(X) C_{eq}	(Y) $q_{eq} = K_F.C_{eq}^{1/n}$
1,59	12,17
1,77	12,64
4,33	17,35
5,61	19,02
13,84	26,19
38,89	37,75
50,77	41,48
51,87	41,80
57,35	43,31

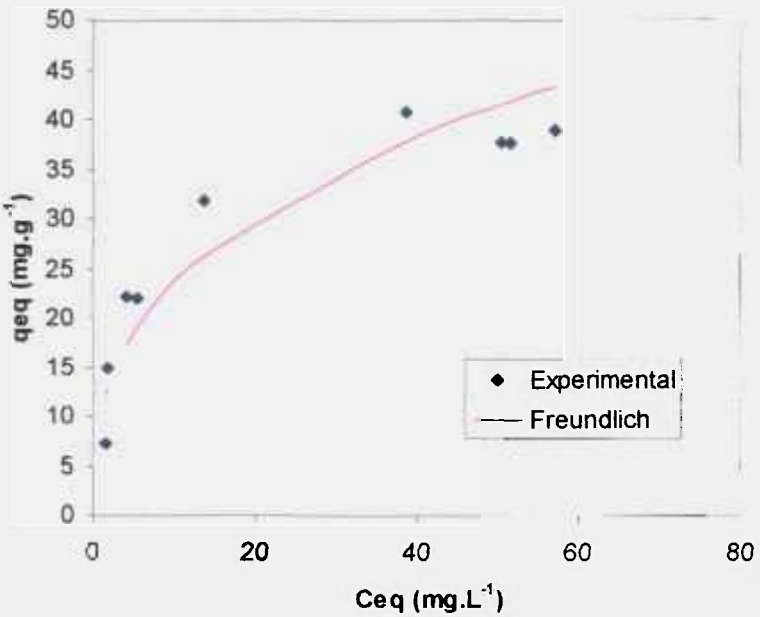


FIGURA 5.16 - Isoterma de adsorção de Freundlich para UO_2^{2+} de solução nítrica, pH 5, pelo PMQ, à temperatura de 27°C ± 1°C.

TABELA 5.10 – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção de UO_2^{2+} pelo PMQ aplicados no modelo de Langmuir.

(X) C_{eq}	(Y) $q_{eq} = QK_L . C_{eq} / (1 + K_L . C_{eq})$
1,59	10,66
1,77	11,53
4,33	20,15
5,61	22,85
13,84	31,25
38,89	37,26
50,77	38,22
51,87	38,28
57,35	39,59

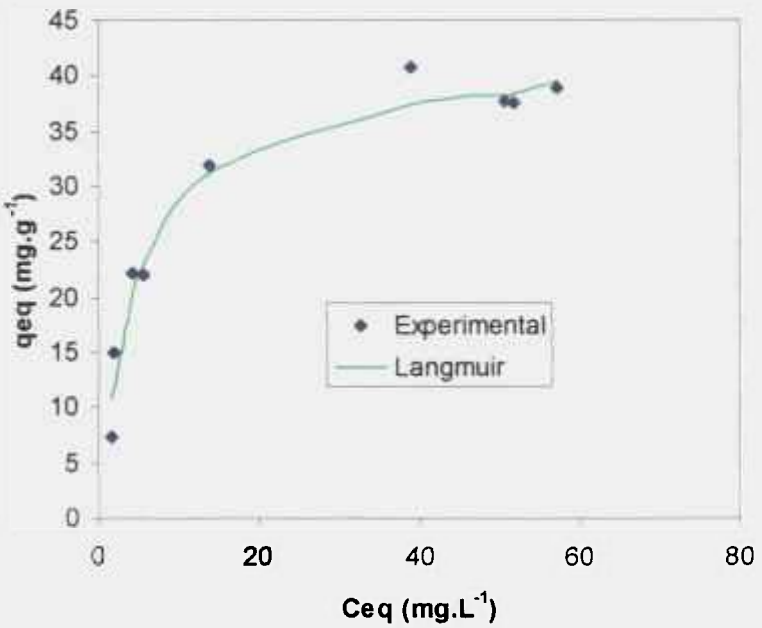


FIGURA 5.17 - Isoterma de adsorção de Langmuir para os íons UO_2^{2+} de solução nítrica, pH 5, pelo PMQ, à temperatura de 27°C ± 1°C.

5.4 Determinação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção de U

A isoterma de Langmuir permitiu calcular a energia livre de Gibbs, ΔG°_{ads}, por meio da constante K_L. A energia livre de Gibbs, ΔG°_{ads}, foi estimada substituindo os valores da TAB. 5.11 na EQ 3.5, determinando-se se o processo de adsorção foi físico ou químico. Para o PMQ, o valor ΔG°_{ads} encontrado foi de $-27,2$ kJ.mol^{-1}. O valor de $|\Delta G^{\circ}_{ads}|$ maior que 25 kJ.mol^{-1} indica que ocorreu processo de adsorção química (forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato; interações não eletrostáticas mas sim de um complexo neutro simples onde os metais são coordenados com um grupo amino), e o sinal indica que a adsorção é espontânea, sem qualquer estímulo energético à temperatura de trabalho de 27°C.

TABELA 5.11 - Parâmetros para o cálculo da energia livre de Gibbs.

R* (J.K^{-1} mol^{-1})	K_L (L.mol^{-1})	T (K)
8,314	58.320	300

* Constante Universal dos Gases Perfeitos

K_L foi convertido em mol de uranilo (UO_2^{2+}): massa molar = 270g

5.5 Comportamento de dessorção de U

As TAB. 5.12, TAB. 5.13, TAB. 5.14 e TAB. 5.15 mostram os valores de remoção dos três contatos sucessivos com cada uma das soluções de dessorção estudadas, carbonato de sódio e oxalato de sódio. A eluição ácida foi descartada no procedimento de reversão, pois em pH baixo (pH<2) tanto a magnetita quanto a quitosana do PMQ poderiam sofrer dissolução.

TABELA 5.12 – Eficiência da dessorção dos íons de U adsorvidos no PMQ com Na_2CO_3 – 0,7 $g.L^{-1}$.

nº de contato	U $_{PQM}$ ($\mu g.g^{-1}$)	U $_{removido}$ (μg)	% dessorção
-	115,3	-	-
1	77,5	37,8	**33**
2	45,1	32,4	**42**
3	23,6	21,5	**48**
U_{total} removido (μg)		*91,7*	*80*

TABELA 5.13 – Eficiência da dessorção dos íons de U adsorvidos no PMQ com Na_2CO_3 – 1,1 $g.L^{-1}$.

nº de contato	U $_{PQM}$ ($\mu g.g^{-1}$)	U $_{removido}$ (μg)	% dessorção
-	114,5	-	-
1	54,0	60,5	53
2	18,5	35,5	59
3	6,7	11,8	64
U_{total} removido (μg)		*107,8*	*94*

TABELA 5.14 – Eficiência da dessorção de U adsorvidos no PMQ com $Na_2C_2O_4$ – 0,9 $g.L^{-1}$.

nº de contato	U $_{PQM}$ ($\mu g.g^{-1}$)	U $_{removido}$ (μg)	% dessorção
-	115,8	-	-
1	107,7	8,1	7,01
2	94,4	13,3	12,4
3	83,6	10,8	13,8
U_{total} removido		*32,2*	*27,8*

TABELA 5.15 – Eficiência da dessorção do íon de U adsorvidos no PMQ com $Na_2C_2O_4$ – 1,4 $g.L^{-1}$.

nº de contato	U $_{PQM}$ ($\mu g.g^{-1}$)	U $_{removido}$ (μg)	% dessorção
-	147,7	-	-
1	124,1	23,6	15,8
2	100,3	23,8	19,3
3	74,0	26,3	26,4
	U_{total} removido	*73,3*	*49,9*

Verifica-se que os melhores resultados de recuperação foram obtidos pelos íons carbonato. Foram retirados 94% de U adsorvido em 3 estágios de equilíbrio. Isso mostra que com uma coluna de separação, um sistema onde se observam vários estágios de equilíbrio, contendo o PMQ carregado de U, é possível recuperar todo o U na fase líquida percolando-se uma solução de carbonato. Tanto o PMQ livre de U como o U recuperado em solução de carbonato podem ser reutilizados.

6. CONCLUSÕES

O estudo das partículas magnéticas de quitosana (PMQ), para remoção de íons uranilo (UO_2^{2+}) em meio nítrico, demonstrou ser um material adsorvedor, eficiente e de baixo custo com grandes perspectivas de aplicação no tratamento de efluentes líquidos radioativos nucleares, bem como ser facilmente recuperado e separado do U em etapas de dessorção possibilitando sua reutilização.

Dos estudos de caracterização, observou-se pelo espectro de absorção na região de infravermelho que o adsorvente PMQ é formado por magnetita e quitosana devido às bandas que lhes são características, referentes às vibrações das ligações dos grupos Fe–O / Fe–O–Fe da magnetita e aos grupos éter, amino e amida residual do polímero de quitosana, confirmando assim a incorporação da magnetita pela quitosana. Pelas medidas de magnetização observou-se que o PMQ apresentou forte magnetização sem apresentar histerese, características de materiais superparamagnéticos.

Dos estudos de adsorção verificou-se que a remoção de uranilo é influenciada pelo pH da solução de contato e da dose de adsorvente. A melhor remoção obtida ocorreu em pH 5 e atingiu um máximo muito próximo de 100% em doses a partir de 15 $g.L^{-1}$.

A cinética de equilíbrio de adsorção também foi considerada como fator importante no comportamento deste sistema, tendo como melhores tempo e velocidade de agitação, 40 minutos e 360 rpm, respectivamente.

O modelo de isoterma, à temperatura ambiente e nas condições estabelecidas neste estudo, que melhor se aplicou aos dados experimentais de adsorção de UO_2^{2+} foi de Langmuir. A energia livre de Gibbs descreveu o processo de adsorção química e espontânea para remoção de íons uranilo pelo PMQ. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi 41,7 $mg.g^{-1}$(*mg* de íons UO_2^{2+} por *g* de PMQ).

Do estudo da dessorção foram removidos 94% de U adsorvido em 3 estágios de equilíbrio. De forma que, em um processo de coluna de separação contendo o PMQ carregado de U e percolando-se uma solução de CO_3^{2-} é possível a recuperação de todo o U na fase líquida.

O uso de PMQ superparamagnético possibilita a aplicação da técnica de separação magnética reduzindo os custos operacionais visto que dispensa as etapas de centrifugação e ou filtração utilizadas na separação líquido-sólido. Após a adsorção de U, o PMQ pode ser facilmente removido do meio líquido por aplicação de um campo magnético sem gerar efluentes secundários. O rejeito de U adsorvido no PMQ é um rejeito sólido de armazenamento mais fácil e seguro que a forma líquida. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que o adsorvente PMQ carregado de U pode ser submetido a um processo de dessorção de U com solução de carbonato para um posterior aproveitamento deste U recuperado no ciclo do combustível, bem como a reutilização do PMQ no processo de adsorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] National Nanotechnology Initiative. Disponível em: www.nano.gov Acessado em setembro 2006.

[2] There's Plenty of Room at the Bottom. Feynman, R.P. *Engineering and science*: Californian Institute of Technology, 1960. Disponível em: http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html Acessado em agosto 2006.

[3] Definition of Nanotechnology. Disponível em: http://nanodot.org/article.pl?sid=01/06/04/1217257; Acessado em agosto 2006.

[4] TANIGUCHI N., "On the Basic Concept of 'NanoTechnology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.

[5] Binnig, G. et al. E.; Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, p.57, 1982.

[6] Binnig, G; Quatec, C.F.; Gerber, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, v.56, p.930, 1986.

[7] Drexler, K.E. Engines of Creation, Anchor Books, New York, 1986.

[8] LIEC LABORATÓRIO DE CERÂMICA. Nanotecnologia. Universidade de São Carlos, 2004-2006. Disponível em: <www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/nanotecnologia >. Acesso em 03 ago. 2006.

[9] LACAVA, Z.G.M.; MORAIS, P.C. Nanobiotecnologia e Saúde. ***Nanociência e Nanotecnologia***, nov 2002. Disponível em:<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>. Acesso em 03 ago. 2006.

[10] SILVA, C.G.; O que é nanotecnologia. ***Nanociência e Nanotecnologia***, nov 2002. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm> Acesso em 21 jun. 2006.

[11] TOMA, H.E.; ARAKI, K. Nanociência e Nanotecnologia. O gigantesco e promissor mundo do muito pequeno. ***Ciência Hoje***, v.37, n. 217, p. 24-31. Disponível em:<http://www.nanoaventura.org.br/nano.pdf>. Acesso em 7 nov. 2006.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

[12] NANOTECNOLOGIA. Disponível em: <www.tokamaki.hpg.ig.com.br/nano.htm>. Acesso em 03 ago. 2006.

[13] CHAVES, A. Nanociência e Nanotecnologia ***Nanociência e Nanotecnologia***, nov 2002. Disponível em:<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm> Acesso em 03 ago. 2006.

[14] DURÁN, N.; AZEVEDO, M.M.M. ***O que é nanotecnologia? Atualidades e perspectivas.*** Instituto de Química, UNICAMP, 2003.

[15] GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Review: Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. ***Biomaterials*** v. 26, p. 3995-4021, 2005.

[16] JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; FÄHLING, H.; FELIX, R. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 201, p. 413-419, 1999.

[17] MORNET, S.; VASSEUR, S.; GRASSET, F.; VEVERKA, P.; GOGLIO, G.; DEMOURGES, A.; PORTIER, J.; POLLERT, E.; DUGUET, E. Magnetic nanoparticles design for medical applications ***Prog. Solid. State Chem.*** v. 34, n. 2-4, p. 237-247, 2006.

[18] TARJAT, P.; MORALES, M.P.; GONZÁLES-CARREÑO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, C.J.; SERNA, C.J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 290-291, p. 210-217, 2005.

[19] TARJAT, P.; MORALES, M.P.; GONZÁLES-CARREÑO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, C.J.; SERNA, C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. ***J. Phys. D: Appl. Phys.*** v. 36, p. 182-197, 2003.

[20] BAUTISTA, M.C.; BOMATI-MIGUEL, O.; ZHAO, X.; MORALES, M.P; GONZÁLES-CARREÑO, T.; ALEJO, R.P.; RUIZ-CABELLO, J.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. Comparative study of ferrofluids based on dextran-coated iron oxide and metal nanoparticles for contrast agents in magnetic resonante imaging. ***Nanotechnology***, v.15, p. 154-159, 2004.

[21] KEWAL, J.K. Review: Nanotechnology in clinical laboratory diagnostics. ***Clin. Chim. Acta***, v.358, p. 37-54, 2005.

[22] MEGENS, M.; PRINS, M. Magnetic biochips: a new option for sensitive diagnostics. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 293, p. 702-708, 2005.

[23] NEUBERGER, T.; SCHÖPF, B.; HOFMANN, H.; HOFMANN, M.; RECHENBERG, B.V. Review: Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilites and limitations of a new drug delivery system. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 293, p. 483-496, 2005.

[24] ITO, A.; SHINKAI, M.; HIROUYUKI, H.; KOBAYASHI, T., Review: Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. ***J. Biosci. Bioeng***, v.100, n.1, p. 1-11, 2005.

[25] PRODĚLALOVÁ, J.; RITTCHI, B.; ŠPANOVÁ, A.; PETROVÁ, K.; BENEŠ, M.J. Isolation of genomic DNA using magnetic cobalt ferrite and silica particles. ***J. Chromatogr. A*** v. 1056, p. 43-48, 2004.

[26] PHAN, N.T.S.; JONES, C.W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: an alternative to functionalized porous silica catalysts. ***J. Mol. Catal. A: Chem.*** v. 253, p. 123-131, 2006.

[27] AMBASHITA, R.D.; WATTAL, P.K.; SINGH, S.; BAHADUR, D. Nanoaggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 267, p. 335-340, 2003.

[28] KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L. Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 293, p. 483-496, 2005.

[29] NUÑEZ, L.; KAMINSKI, M.D. Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carries. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 194, p. 102-107, 1999.

[30] BABINCOVÁ, M.; LESZCZYNSKA, D.; SOURIVONG, P.; ČIČMANEC, P.; BABINEC, P. Superparamagnetic gel as a novel material for electromagnetically induced hyperthermia. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 225, p.109-112, 2001.

[31] SOPPIMATH, K.S.; AMINABHAVI, T.M.; KULKARNI, A.R.; RUDZINKI, W.E. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. ***J. Controlled Release,*** v. 70, p. 1-20, 2001.

[32] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. M.Yamaura; R.L. Camilo; L.C.S. LIMA. ***Nanomateriais superparamagnéticos e processo para obtenção.*** BR Pat. 0302329-0, 2003.(depósito)

[33] NGOMSIK, A.F.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G.; CABUIL, V. Magnetic nano and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. ***C. R. Chim.*** v. 8, p. 963-970, 2005.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

[34] YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; MOURA, E. Preparação de nanopartículas magnéticas silanizadas para utilização em técnicas de separação magnética. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC) / VI NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS (ENAC), *11-16 ago., 2002, Rio de Janeiro, Brasil.* ***Anais...,*** *2002.* CD-ROM, 4 p.

[35] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. M.Yamaura; A.P.G. de Souza; M. Hamaguchi; R. L. Camilo. ***Biomassa modificada.*** BR Pat. 0403075-3. 2004. (depósito)

[36] CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. Addison Wesley Publishing Company, 1972.

[37] FUENTES, M.; MATEO, C.; GUISÁN, J.M.; FERENANDEZ-LAFUENTE, R. Preparation of inert magnetic nanoparticles for the directed immobilization of antibodies. ***Biosens. Bioelectron.*** v. 20, n.7, p. 1380-1387, 2005.

[38] NANI, S. Vantagens e riscos da nanotecnologia ao meio ambiente. ***Nanociência e Nanotecnologia***, nov 2002. Disponível em:<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano04.htm>. Acesso em 04 ago. 2006.

[39] ASTOLFI, P.C. Magnetismo. ***Cola da Web*** Disponível em:<www.coladaweb.com/fisica/magnetismo.htm>. Acesso em 04 ago. 2006.

[40] SINNECKER, J.P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. ***Rev. Bras. Ensino de Física.*** v. 22, n.3, p. 396-405, 2000.

[41] **Criando um imã.** Disponível em:<http://www.fc.unesp.br/experimentosdefisica/ele14.htm>. Acesso em 14 fev. 2006.

[42] JILES, D. ***Introduction to magnetism and magnetic materials.*** *London* Chappman&Hall, 1991.

[43] GOYA, G.F. Superparamagnetismo. ***Instituto de Física – USP,*** São Paulo. Disponível em:<macbeth.if.usp.br/~goya/spm.htm>. Acesso em 04 ago. 2006.

[44] MSPC INFORMAÇÕES TÉCNICAS. Eletricidade Eletromagnetismo. Eletromagnetismo II A. 2004. Disponível em:<http://www.mspc.eng.br>. Acesso em 03 ago. 2006.

[45] JAKUBOVICS, J.P. ***Magnetism and magnetic materials.*** 2. ed. Institute of Materials. 165 p., London, 1994.

[46] PROPRIEDADES MAGNÉTICAS. Ferromagnetismo. Disponível em: <http://www.geocities.com/castanhola2000/ferromagnetismo.htm>. Acesso em 04 ago. 2006.

[47] **Conceitos básicos sobre o ferromagnetismo.** Disponível em: <http://sites.uol.com.br/lancarot/intro.html>.Acesso em 03 out. 2006.

[48] GUIMARÃES, A.P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. ***Rev. Bras. Ensino de Física.*** v. 22, n.3, p. 382-386, 2000.

[49] ELETROMAGNETISMO. Coordenação de Antônio C.C. Lima. Desenvolvido pela Universidade Federal da Bahia, 2005. Disponível em:<http://www.dee.eng.ufba.br/trabalho/histerese/teoria.html>. Acesso em 04 ago. 2006.

[50] LEAL, R; ***Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons uranilo.*** 2006. Tese (mestrado) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPEN, São Paulo, p. 1-56 e p. 66-105.

[51] PANKHURST, Q.A.; CONNOLLY, J.; JONES, S.K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. ***J. Phys. D: Appl. Phys.*** v. 36, p. R167-R181, 2003.

[52] KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. ***Ciência Hoje***, abr.2000. Seção Física. Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~knobel/pessoal/pdf/cienciahoje.pdf>. Acesso em 04 ago. 2006.

[53] KNOBEL, M. *Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência* gigante. ***Rev. Bras. de Ensino de Física.*** v. 22, n.3, p. 387-395, 2000.

[54] POLYMAR CIÊNCIA E NUTRIÇÃO S/A Padetec- UFCE. Disponível em:<http://www.polymar.com.br>. Acesso em 08 ago. 2006.

[55] LENNINGER, A. L. ***Princípios de Bioquímica.*** 2.ed. São Paulo: Servier, 1995.

[56] SECRETARIA ESPECIAL DE AQÜICULTURA E PESCA - SEAP. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/seap>. Acesso em 08 ago. 2006.

[57] PADETEC - Parque de Desenvolvimento Tecnológico – UF-Ceará. Ciência e Tecnologia. Disponível em: <http://www.padetec.ufc.br/novapagina/outros/pilulasperfume.php>. Acesso em: 20 abr 2006.

[58] SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J.K.V.; JEAN, YOU-J. Food applications of chitin and chitosans. ***Trends Food Sci. Technol.*** v. 10, p. 37-51, 1999.

[59] CHAO, A.C.; SHYU, S.S.; LIN, Y.C.; MI, F.L. Enzymatic grafting of carboxyl groups on chitosan to confer the property of a cationic dye absorbent. ***Bioresour. Technol,*** v. 91, p. 157-162, 2004.

[60] GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. ***Separation and Purification Technology***, v. 38, p. 43-74, 2004.

[61] ROLLAND, A.; MUMPER R.J., Chitosan related compositions and methods for delivery of nucleic acids and oligonucleotides into a cell. ***US Pat n. 6184037 B1,*** 2001.

[62] HSIEN, T-YANG.; RORRER, G.L. Heterogeneous croos-linking of chitosan gel beads: kinetics, modeling and influence on cadmium ion adsorption capacity. ***Ind. Eng. Chem. Res.*** v. 36, p. 3631-3638, 1997.

[63] HU, Q.; CHEN, F.; LI, B.; SHEN, J. Preparation of three-dimensional nano-magnetite/chitosan rod. ***Mat. Lett.,*** v. 60, p. 368-370, 2006.

[64] JANSSON-CARRIER, M.; GUIBAL, E.; ROUSSY, J.; SURJOUS, R.; CLAIREC, P.Le. Dynamic removal of uranium by chitosan: influence of operating parameters. ***Wat. Sci. Tech.*** v. 34, n. 10, p. 169-177, 1996.

[65] LASKO, C.L.; HURST, M.P. An investigation into the use of chitosan for removal of soluble silver from industrial waste water. ***Environ. Sci. Technol.*** v. 33, p. 3622-3626, 1999.

[66] RORRER, G.L.; T-YANG.; WAY J.D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. ***Ind. Eng. Chem. Res.*** v. 32, p. 2170-2178, 1993.

[67] LIMA, S.I.; RIBEIRO, E.S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. ***Quím. Nova***, v. 29, n.3, p. 501-506, 2006.

[68] HIROUYUKI, H.; KAWABE, A.; SHINKAI, M.; KOBAYASHI, T., Development of chitosan-conjugated magnetite for magnetic cell separation. ***J. Ferm. Bioeng.***, v.86, n.2, p. 191-196, 1998.

[69] SHEPHERD, R.; READER, S.; FALSHAW, A. Chitosan functional properties. ***Glyconjugate J.***, v.14, p. 535-542, 1997.

[70] GLASSER, W.G.; SAMARANAYABE, G.; TOFFEY, A. ***Chitin-based coatings.*** US Pat. 5.900.497. May 4,1999.

[71] AN, H.K.; PARK, B.Y.; KIM, D.S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. ***Wat. Res.*** v. 35, n.15, p. 3551-3556, 2001.

[72] HASSAN, E.E.; PARISH, R.C.; GALLO, J.M. Optimized Formulation of magnetic chitosan microphereres containing the anticancer agent, Oxantrazole. ***Pharm. Res.*** v. 9, n.3, 1992.

[73] YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACÊDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. ***J. Magn. Magn. Mater.*** v. 279, n. 2-3, p. 210-217, 2004.

[74] YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetic particles. ***J. Alloys Compd.,*** v. 344, p. 152-156, 2002.

[75] RHAZI, M.; DESBRIÈRES, J.; TOLAIMATE, A; RINAUDO, M.; VOTTERO, P.; ALAGUI, A.; EL MERAY, M. Influence of the nature of the metal íons on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. ***Eur. Poliym. J.***, v. 38, p. 1523-1530, 2002.

[76] XIAONING, A.; SU Z. Characterization and application of high magnetic property chitosan particles. ***J. of Appl. Polym. Sci.*** v. 81, p. 1175-1881, 2001.

[77] XIAONING, A.; SU Z.; ZENG H. *Preparation of highly magnetic chitosan* particles and their use for affinity purification of enzymes. ***J. Chem. Technol. Biotechnol.*** v. 78, p. 596-600, 2003.

[78] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR – CNEN. ***Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radioativas***. (CNEN-NE-6.05). Disponível em:<http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_605.pdf>. Acesso em 24 nov. 2006.

[79] PORTAL DO BIODIESEL. Radiação e Radioatividade. Radioatividade Natural. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/energia/nuclear/radiacao-radioatividade.htm>. Acesso em 08 ago. 2006.

[80] INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL - INB. Indicadores Tecnológicos. Minério de Urânio. Disponível em:<www.inb.gov.br/uranio.asp>. Acesso em 08 ago. 2006.

[81] URÂNIO. Empobrecimento. Disponível em: <http://www.energiatomica.hpg.ig.com.br/uran.htm>. Acesso em 24 nov. 2006.

[82] ARAUJO, S.G.; SCIANI, V.; SAMPA, M.H.O.; LIMA, W.; RELA, P.R. ***O cyclotron do IPEN – CNEN/SP – atividades recentes. Anais do 3º Encontro Nacional de Aplicações Nucleares***, Belo Horizonte: CNEN, 7-11 de Agosto, 1995, Águas de Lindóia, SP. p. 859-863, 2002.

[83] KNAPP, F.F. (Ed.); BUTLER, T.A. (Ed.) ***Radionuclide generations. New systems for nuclear applications***. Washington, 1984. 236p (ACS Symposium series, 241).

[84] RAYUDU, GARIMELLA V.S. (Ed.) ***Radiotracers for medical applications***. v.1. Boca Raton – CRC Pr, 1983. v. 1. 304p (CRS series in radiotracers in biology and medicine).

[85] IAEA. ***Methods for the Minimization of Radioactive Waste from Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities***. Viena, 2001 (Technical Reports Series n. 401).

[86] IAEA. ***Organization and Management for Decommissioning of Large Nuclear Facilities*** Viena, 2000 (Technical Reports Series n. 399).

[87] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY-IAEA. ***Regulation for the safe transport of radioactive materials.*** 1985 Edition (As Amend 1990), Viena, 1990. (Safety series 6)

[88] FUJII, H.; MORISHIMA, A., Directory of nuclear power plants in the world 1994. Tokyo: Japan Nuclear Energy Information Center, 1994

[89] IAEA. ***Hydrogeological Investigation of Sites for the Geological Disposal of Radioactive Waste***. Viena, 1999 (Technical Reports Series n. 391).

[90] IAEA. ***Sealing of Undreground Repositories for Radioactive Wastes***. Viena, 1990 (Technical Reports Series n. 319).

[91] REJEITOS NUCLEARES E SUA ESTOCAGEM. Descomissionamento. Disponível em: <http://www.energiatomica.hpg.ig.com.br/cnen.html>. Acesso em 08 ago. 2006.

[92] FERNANDES, H.M; RIO, M.A.P; FRANKLIN, M.R. Impactos Radiológicos da Indústria do Fosfato – CETEM/MCT ***Série Estudos & Documentos,*** 2004. Disponível em:<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_SED_56.pdf>. Acesso em 04 ago. 2006.

[93] EI, Y-Z. ; YAMAGUCHI, M.; KUMAGAI, M.; TAKASHIMA, Y.; HOSHIKAWA, T.; KAWAMURA, F. Separation of actinides from simulated spent fuel solutions by an advanced ion-exchange process. ***J. Alloys Compd.,*** v. 271-273, p. 693-696, 1998.

[94] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Chemical precipitation processes for the treatment of aqueous radioactive wastes.*** Vienna, 1992 (Technical Report Series n. 337)

[95] KIITAHYALI, C.; ERAL, M. Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using actived carbon prepared from charcoal by chemical activation. ***Sep. Purif. Technol.,*** v. 40, p. 109-114, 2004.

[96] LADEIRA, A.C.Q.; MORAIS, C.A. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange-column experiments. ***Min. Eng.*** 18, p. 1337-1340, 2005.

[97] MCKAY, H.A.C.; MILES, J.H.; SAWANSOM, J.L. The Purex Process. In: SCHULZ, W.W.; BURGER, H.L.; NAVRATIL, J.D., ***Science and technology of tributyl phosphate. V. III – Application of tributyl phosphate in nuclear fuel reprocessing.*** CRC Press, Inc., Boca Raton, fl. v.3, p. 1-9, 1990.

[98] NOBRE, J.S.M. ***Separação e concentração de urânio por cromatografia de extração – sistema U(VI) – H_3PO_4.*** 1981. Dissertação (mestrado) – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN), São Paulo.

[99] YAMAURA, M. ***Partição de actinídeos e de produtos de fissão de rejeito líquido de alta atividade.*** 1999. Tese (doutorado) - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN), São Paulo.

[100] YAMAURA, M.; MATSUDA, H.T. Sequential separation of actinides and lanthanides by extraction chromatography using a CMPO-TBP/XAD7 column. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 241, n. 2, p. 277-280, 1999.

[101] MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S.; BARKAT, M. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. ***J. Colloid Interface Sci.*** v. 296, n. 2, p.434-441, 2006.

[102] PARAB, H.; JOSHI, S.; SHENOY,N.; VERMA, R.; LALI, A.; SUNDERSANAN, M. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. ***Bioresour. Technol.*** v. 96, n. 11, p. 1241-1248, 2005.

[103] CATALANO, J.G.; BROWN JR, G.E. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. ***Geochim. Cosmochim. Acta.*** v. 69, n. 12, p. 2295-3005, 2005.

[104] YAMAMURA, A.P.G; YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC) / VII NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS (ENAC), 28 ago.– 02 set., Santos, Brasil, 2005. ***Anais...***, 2005.

[105] BONIOLO, M.R.; YAMAURA, M. Viabilidade do uso da casca de banana como adsorvente de íons de urânio. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC) / VII NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS (ENAC), 28 ago.– 02 set., Santos, Brasil, 2005. ***Anais...***, 2005.

[106] KAPLAN, D.I.; SERKIZ, S.M. Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.*** v.248, p.529, 2001.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

[107] ARANIAK, L.; BERNHARD, G.; NITSCHE, H. Influence of hydrothermal wood degradation products on the uranium adsorption onto metamorphic rocks and sediments. ***J. Radioanal. Nucl. Chem***. v. 253, p.185, 2002.

[108] YU, L. *Some consideration on the Langmuir isotherm equation.* ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineerring Aspect***, v.274, p. 34-36, 2006..

[109] CASTELAN, G.W. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro, RJ. LTC, 1975. Fenômenos de Superfície, cap.18

[110] LANDFESTER, K.; RAMÍREZ, L. P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application ***J. Physics: Condens. Matter***, v. 15, p. 1345-1361, 2003.

[111] YAMAURA, M.; WADA, L.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico. ***Rev. Bras. Pesq. Des.*** v. 4, n. 3, p. 1024-1028, 2002.

[112] PIRON, E.; DOMARD, A. Interactions between chitosan and α emitters: ^{238}Pu and ^{241}Am. ***Int. J. Biol. Macrom.***, v. 23, p. 121-125, 1998.

[113] MISSANA, T.; GARCIA-GUTIÉRREZ, M.; MAFFIOTTE, C. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. ***J. Colloid Interface Sci.*** v. 260, p. 291-301, 2003.

[114] VENKATARAMANI, B.; GUPTA, A.R. Effect of anions on the sorption of uranyl ions on hydrous oxides: Application of the surface hydrolysis model. ***Colloids Surf.***, v. 53, *n.* 1, p. 1-19, 1991.

[115] PETRONI, S. L. G. Avaliação cinética e de equilíbrio no processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. 2004. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.