



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**BIOSSORÇÃO DE URÂNIO NAS CASCAS DE BANANA**

**MILENA RODRIGUES BONIOLO**

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  
2008

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia associada à universidade de São Paulo

**BIOSSORÇÃO DE URÂNIO NAS CASCAS DE BANANA**

**MILENA RODRIGUES BONIOLO**

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  
2008

*“A utilidade deve ser a principal intenção de qualquer publicação.  
Onde quer que essa intenção não apareça claramente, nem livros nem seus  
autores têm o menor direito à aprovação da humanidade.”*

*William Smellie  
Prefácio da 1ª ed.primeira edição da  
Encyclopedia Britannica,  
publicada em 1768.*

À **Thyago Morette Kiam**, pela paciência e incentivo em todos os momentos.

*Em concordância com Nietzsche, me ensinou que...*

*“Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar, para atravessar o rio da vida - ninguém, exceto tu, só tu.*

*Existem, por certo, atalhos sem números, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio; mas isso te custaria a tua própria pessoa; tu te hipotecarias e te perderias.*

*Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar.*

*Onde leva? Não perguntes, segue-o!”*

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, sem o qual nada teria acontecido.

À Dra. Mitiko Yamaura pelo apoio, paciência e profissionalismo com que orientou os estudos teóricos e práticos. Pela amizade, compreensão nos momentos difíceis e de dúvidas.

Ao Dr. Paulo Ernesto Lainetti, à Dra. Maria Aparecida Faustino Pires 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.

Ao Dr. Alcídio Abrão pelos ensinamentos trocados e boa música compartilhada durante as práticas laboratoriais.

Ao Dr. Oscar Vega e ao Msc. André Sassine pelas dicas, conversas, cafés, livros, CDs, artigos e teorias discutidas.

Aos colegas da divisão que direta e indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Paulo e Nice e irmão Giancarlo pelo amor dedicado e palavras de incentivo em todas as circunstâncias.

Aos amigos Raquel, Suelanny, Rodrigo, Pérola, Tokoro, Felipe e Carlos pelo companheirismo nas horas difíceis.

## SUMÁRIO

	Página
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>INDICE DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>04</b>
<b>3. ASPECTOS GERAIS.....</b>	<b>05</b>
3.1 Tratamento de águas residuárias .....	<b>05</b>
3.2 Efluentes radioativos.....	<b>07</b>
3.3 Urânio.....	<b>10</b>
3.3.1 Urânio no Brasil e no mundo.....	<b>11</b>
3.3.2 Produção de urânio no mundo.....	<b>13</b>
3.3.3 Características físicas, químicas e radioativas do urânio....	<b>13</b>
3.4 Fertilizantes.....	<b>17</b>
3.4.1 Fertilizantes e radiação.....	<b>18</b>
3.4.2 Rochas fosfatadas.....	<b>19</b>
3.4.3 Produção do ácido fosfórico e fosfogesso.....	<b>20</b>
3.4.4 Reutilização do fosfogesso.....	<b>24</b>
3.5 Banana.....	<b>25</b>
3.5.1 Produção mundial de banana.....	<b>25</b>
3.5.2 Comércio mundial de banana.....	<b>26</b>
3.5.3 Desperdício da banana.....	<b>27</b>
3.5.4 Alternativas sustentáveis ao desperdício de banana.....	<b>27</b>
3.6 Biossorção.....	<b>28</b>
3.6.1 Etapas do processo de biossorção.....	<b>28</b>
3.6.2 Biossorção com biomassa residual.....	<b>30</b>
3.6.3 Banana como biossorvente.....	<b>34</b>
3.6.4 Biossorção do urânio.....	<b>34</b>

<b>4</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>36</b>
4.1	Adsorção.....	36
4.1.1	Isotermas de equilíbrio.....	37
4.1.2	Modelos de isotermas de adsorção.....	39
4.1.3	Isoterma de Freundlich.....	39
4.1.4	Isoterma de Langmuir.....	40
4.1.5	Constante de Langmuir e a Energia livre de Gibbs .....	41
4.2	Termodinâmica química.....	42
4.2.1	Equilíbrio químico.....	43
4.2.2	Lei do equilíbrio químico e Lei de ação das massas .....	45
4.2.3	Primeiro princípio da termodinâmica.....	47
4.2.4	Segundo princípio da termodinâmica.....	48
4.2.5	Terceiro princípio da termodinâmica.....	49
4.2.6	Termodinâmica em sistemas não ideais.....	49
4.2.7	Constante de equilíbrio empírica ( $K_p$ ) .....	50
4.2.8	Constante de equilíbrio termodinâmico ( $K^\theta$ ) e a energia livre de Gibbs.....	51
4.2.9	Equação de Vant´Hoff.....	52
4.3	Cinética química.....	55
4.3.1	Equação e constante de velocidade.....	56
4.3.2	Velocidades média e instantânea.....	57
4.3.3	Leis de velocidade e ordem de reação.....	59
4.3.4	Leis de velocidade integradas de primeira e segunda ordens.....	60
4.3.5	Casos específicos: pseudo-primeira e segunda ordens.....	64
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>68</b>
5.1	Equipamentos e materiais de laboratório.....	68
5.2	Preparação do bioissorvente.....	69
5.3	Caracterização.....	70
5.4	Estudos de adsorção por ensaio em batelada.....	70
5.5	Determinação da concentração de íons $UO_2^{2+}$ por espectrofotometria.....	72
5.6	Curva de calibração do urânio com arsenazo III.....	72
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
6.1	Caracterização.....	74
6.2	Diâmetro da Partícula Adsorvente.....	78
6.3	Tempo de equilíbrio.....	79

6.4	Influência da variação de pH.....	80
6.5	Temperatura e remoção.....	81
6.6	Isotermas de equilíbrio de adsorção e Modelos.....	83
6.6.1	Isotermas com variação de temperatura.....	85
6.7	Cinética de adsorção.....	90
6.8	Constante de equilíbrio e temperatura – Equação de Vant´Hoff.....	92
6.9	Energia livre de Gibbs .....	95
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>99</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1	Reservas de urânio no Brasil.....	11
FIGURA 3.2	Decaimento alfa e beta do urânio ao chumbo .....	16
FIGURA 3.3	Exploração mundial de rocha fosfatada.....	20
FIGURA 3.4	Processo de produção do ácido fosfórico e geração do resíduo fosfogesso.....	21
FIGURA 3.5	Armazenamento do fosfogesso.....	23
FIGURA 3.6	Esquema de um processo de biossorção.....	29
FIGURA 4.1	Noção qualitativa de equilíbrio químico.....	44
FIGURA 5.1	Procedimento de preparo do biossorvente.....	69
FIGURA 5.2	Esquema do ensaio em batelada.....	71
FIGURA 6.1	Cascas de banana para aplicação nos estudos de adsorção do $UO_2^{2+}$ .....	74
FIGURA 6.2	Micrografia da casca de banana ampliada 1000x.....	75
FIGURA 6.3	Espectro de infravermelho da casca de banana.....	76
FIGURA 6.4	Relação entre tamanho da partícula adsorvente e o percentual de remoção.....	78
FIGURA 6.5	Tempo de equilíbrio do processo de remoção de $UO_2^{2+}$ pela casca de banana.....	79
FIGURA 6.6	Variação do pH comparado ao percentual de remoção de $UO_2^{2+}$ .....	81
FIGURA 6.7	Comparação percentual de remoção a diferentes temperaturas.....	82

FIGURA 6.8	Isoterma de equilíbrio de adsorção de $\text{UO}_2^{2+}$ pela casca de banana, a $25^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ .....	<b>83</b>
FIGURA 6.9	Modelo de isoterma linear de Freundlich para $\text{UO}_2^{2+}$ a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .....	<b>84</b>
FIGURA 6.10	Modelo de isoterma linear de Langmuir para $\text{UO}_2^{2+}$ a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .....	<b>84</b>
FIGURA 6.11	Comparação das isotermas de adsorção de $\text{UO}_2^{2+}$ pela casca de banana, a $25^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ .....	<b>86</b>
FIGURA 6.12	Comparação do modelo de isoterma linear de Freundlich para o $\text{UO}_2^{2+}$ a $30, 40$ e $50 \pm 2^\circ\text{C}$ .....	<b>86</b>
FIGURA 6.13	Comparação do modelo de isoterma linear de Langmuir para o $\text{UO}_2^{2+}$ a $30, 40$ e $50 \pm 2^\circ\text{C}$ Langmuir.....	<b>87</b>
FIGURA 6.14	Relação entre o tempo e $q_t$ (U mg/ B g).....	<b>90</b>
FIGURA 6.15	Modelo de pseudo-primeira-ordem linear para remoção de $\text{UO}_2^{2+}$ pela biossorção na casca de banana.....	<b>91</b>
FIGURA 6.16	Modelo de pseudo-segunda-ordem linear para remoção de $\text{UO}_2^{2+}$ pela biossorção na casca de banana.....	<b>91</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1	Reservas mundiais de urânio (ton).....	<b>12</b>
TABELA 3.2	Fórmula estrutural e nome de alguns minerais de urânio.....	<b>15</b>
TABELA 3.3	Produção mundial de banana.....	<b>26</b>
TABELA 3.4	Características dos processos de biossorção.....	<b>30</b>
TABELA 3.5	Efeito das concentrações iniciais de alguns solutos comparados com o coeficiente de correlação linear de pseudo-primeira e segunda ordens.....	<b>34</b>
TABELA 4.1	Classificação das isotermas de adsorção, Giles.....	<b>38</b>
TABELA 4.2	Quociente da Lei de Ação das Massas (Q) e constante de equilíbrio (K).....	<b>47</b>
TABELA 6.1	Principais grupos funcionais presentes na casca de banana.....	<b>77</b>
TABELA 6.2	Parâmetros das isotermas para o processo de adsorção de $UO_2^{2+}$ na casca de banana, pH 5.....	<b>85</b>
TABELA 6.3	Comparação entre os fatores de correlação linear das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.....	<b>87</b>
TABELA 6.4	Comparação entre os parâmetros do modelo de isoterma de Freundlich, em diferentes temperaturas.....	<b>88</b>
TABELA 6.5	Comparação entre os parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir, em diferentes temperaturas.....	<b>89</b>
TABELA 6.6	Parâmetros da cinética de adsorção de $UO_2^{2+}$ na casca de banana. Dose do adsorvente: $25g.L^{-1}$ .....	<b>92</b>
TABELA 6.7	Valores de $C_{eq}$ ( $mmol.L^{-1}$ ), $Q_{eq}$ ( $U mmol . B g^{-1}$ ) relacionados com a temperatura (K) para obtenção de $\ln k$ .....	<b>93</b>

TABELA 6.8	Valores da variação da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a 303, 313 e 323K, relacionados com a constante (k) e aos valores de variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) obtidos experimentalmente.....	<b>94</b>
TABELA 6.9	Comparação da energia livre de Gibbs pela constante de Langmuir e pelo método gráfico.....	<b>95</b>

## BIOSSORÇÃO DO URÂNIO NAS CASCAS DE BANANA

Milena Rodrigues Boniolo

### RESUMO

Cascas de banana foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura, e investigadas como bioissorvente de baixo custo para a remoção de íons de urânio provenientes de soluções nítricas. A influência das seguintes variáveis foi estudada: tamanho das partículas do adsorvente, tempo de contato, pH e temperatura. O percentual de remoção aumentou de 13 para 57% quando o tamanho da partícula foi reduzido de 6,000 para 0,074mm. O tempo de contato determinado foi de 40 minutos com remoção de 60% em média. A remoção aumentou de 40 para 55% quando o pH aumentou de 2 para 5. Os modelos de isotermas lineares de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever o equilíbrio de adsorção. A cinética do processo foi analisada a partir dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens. Parâmetros termodinâmicos como variações da entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foram calculados. No intervalo de concentração de 50 - 500mg.L<sup>-1</sup>, o processo de adsorção foi melhor descrito pela equação de Freundlich. A capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada pela equação de Langmuir, e o valor encontrado foi 11,50 mg.g<sup>-1</sup> a 25 ± 2°C. A cinética foi melhor representada pelo modelo pseudo-segunda ordem. O processo de bioissorção para a remoção de urânio das soluções foi considerado exotérmico, e os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtidos foram - 9,61 kJ.mol<sup>-1</sup> e 1,37J.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores da energia livre de Gibbs variaram de -10,03 para -10,06 kJ.mol<sup>-1</sup> quando a temperatura aumentou de 30 para 50°C. Este estudo mostrou o potencial de aplicação das cascas de banana como bioissorvente de íons de urânio.

## BIOSORPTION OF URANIUM ON BANANA PITH

Milena Rodrigues Boniolo

### ABSTRACT

Banana pith was characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, and investigated as a low cost biosorbent for the removal of uranium ions from nitric solutions. Influences variable as were studied: adsorbent particle size, contact time, pH and temperature were studied. The removal percentage was increased from 13 to 57% when the particle size was decreased from 6.000 to 0.074mm. The determined contact time was 40 minutes with 60% mean removal. The removal was increased from 40 to 55% when the pH varied from 2 to 5. The Langmuir and Freundlich linear isotherm models were applied to describe the adsorption equilibrium. The kinetic of the process was studied using the pseudo-first order and pseudo-second order models. Thermodynamics parameters such as  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta H$  were calculated. In concentration range of 50 - 500mg.L<sup>-1</sup>, the adsorption process was described better by the Freundlich equation. The adsorption capacity at equilibrium of uranium ions was determined from the Langmuir equation, and it was found 11.50 mg.g<sup>-1</sup> at 25 ± 2°C. The kinetic was better represented by the pseudo-second order model. The biosorption process for uranium removal from the solutions was considered an exothermic reaction, and the values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  obtained were -9.61 kJ.mol<sup>-1</sup> and 1.37J.mol<sup>-1</sup>, respectively. The values of the Gibbs free energy changed from -10.03 to -10.06 kJ.mol<sup>-1</sup> when the temperature was increased from 30 to 50°C. This study showed the potential application of the banana pith as biosorbent of uranium ions.

## 1. INTRODUÇÃO

Inúmeras situações que colocam em risco a biodiversidade do planeta, atitudes decorrentes do descarte incorreto de resíduos, emissões gasosas ou ainda casos de desmatamento [1, 2].

Ao mesmo tempo em que tais agressões ao meio ambiente são divulgadas ocorre também a veiculação de alertas a respeito da quantidade e qualidade da água potável no mundo, aquecimento global, contaminação de aquíferos e acidificação de oceanos.

O que preocupa é a inegável relação entre a qualidade ambiental e a ameaça à biodiversidade do planeta, nesta incluso a vida do ser humano.

Devido ao crescimento desordenado das cidades, várias atividades antrópicas, principalmente as industriais, têm consumido recursos naturais e gerado resíduos que contêm metais perigosos e tóxicos que afetam intensamente o meio ambiente [3,4].

De acordo com a Organização dos Estados Americanos (OEA), as indústrias que mais contaminam o meio ambiente são as dos setores de mineração e metalurgia, que lançam diariamente grandes volumes de gases, resíduos aquosos ou sólidos, contendo elementos de toxicidade variada. Esses setores devem assumir a responsabilidade social e ambiental, trabalhando dentro de rigorosos padrões de qualidade internacionais, visando a preservação da saúde pública em um conceito de desenvolvimento sustentável [3].

Para a preservação e manutenção dos recursos naturais foram criados legislações ambientais e órgãos fiscalizadores, como a Companhia de Tecnologia

de Saneamento Ambiental (CETESB) e a Secretaria do Meio Ambiente (SMA), em São Paulo.

Neste contexto, a Lei Estadual de Recursos Hídricos n.º 7.663/91 (SÃO PAULO, 1991) foi criada a fim de estabelecer a cobrança pelo uso de recursos hídricos [5].

Há também a Lei de Crimes Ambientais n.º 9.605/98 (BRASIL, 1998), na qual há penalidades criminais por danos ambientais decorrentes da implantação de vários estabelecimentos e pelo não cumprimento da Legislação pertinente [6]. Surge então a necessidade de obtenção de Licenças Prévias de Instalação e de Operação, como consta no Decreto n.º 47397/02 para as fontes de poluição, nas quais se enquadram as estações de tratamento de esgotos, por força do Decreto Estadual 8.468/76 [7].

Além disso, o crescente desenvolvimento da utilização da energia nuclear, leva a uma expansão dos setores do ciclo de combustível nuclear, mas conduz a problemas de segurança e surge a necessidade de controle dos despejos e tratamentos dos efluentes radioativos [8].

Como exemplo, pode-se citar as usinas de reprocessamento de Sellafield (Reino Unido) e Cap La Hague (França). Tais usinas são as principais fontes de contaminação na água do mar do Norte e áreas adjacentes [8].

Outro aspecto pertinente são as rochas fosfatadas, que por possuírem concentrações significativas de urânio, tório e rádio e serem utilizadas como matéria-prima de fertilizantes justificam uma disposição ambientalmente adequada junto ao meio ambiente [9].

Na produção do ácido fosfórico é utilizado o ácido sulfúrico para o ataque do concentrado fosfático, o que provoca um grande impacto ambiental causado pela geração de 5 a 6 toneladas de fosfogesso para cada tonelada de



ácido fosfórico produzida, razão pela qual tal técnica está sendo substituída em alguns países [10].

O problema é a estocagem deste material nas minas que além de provocar drenagem ácida e possível contaminação de lençóis freáticos, apresenta radioatividade, causada pela presença do elemento rádio, produto de decaimento do urânio (U-238) e do tório (Th-232). A remoção dos elementos radioativos do fosfogesso é difícil e dispendiosa.

Os radionuclídeos, mesmo em baixas concentrações, são tóxicos e causam danos ao ecossistema e ao homem. Esses elementos podem se acumular nos organismos e serem transferidos por meio da cadeia alimentar, chegando ao homem pelos alimentos que consome.

Para o controle de rejeitos nucleares há o órgão fiscalizador Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e suas normas e licenciamentos [11]. No entanto, só a fiscalização torna-se insuficiente para esta problemática.

Além de evitar que novos contaminantes entrem em contato com o meio ambiente, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para recuperar os recursos já prejudicados. Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento de efluentes devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência na capacidade de remoção dos poluentes.

É principalmente por este motivo que o estudo envolvendo a biomassa residual para tratar efluentes [12, 13] tem despertado grande interesse nos últimos anos. Trata-se de um material natural praticamente sem custo, abundante e que apresenta capacidades adsorptivas por metais [14,15] e compostos orgânicos [16].

## 2. OBJETIVOS

Avaliar o potencial das cascas de banana como biossorvente de baixo custo para os íons  $\text{UO}_2^{2+}$  a partir de soluções sintéticas.

Compreender por meio das ferramentas de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e infravermelho, os aspectos físicos e a natureza do biossorvente.

Estudar as variáveis destacadas a seguir no processo de remoção dos íons urânio.

- Influência das variáveis
  - Diâmetro da partícula do adsorvente
  - pH
  - Tempo de equilíbrio
  - Temperatura
  - Concentração inicial
  
- Estudar a isoterma de equilíbrio de adsorção e a cinética
  - Modelos de isotermas
  - Isotermas com variação da temperatura
  - Ordem da reação
  
- Estudar a termodinâmica química
  - Variação da entalpia
  - Variação da entropia
  - Energia livre de Gibbs

### **3. ASPECTOS GERAIS**

#### **3.1. Tratamento de águas residuárias**

As águas residuárias resultantes das atividades humanas sejam estas domésticas, industriais, agrícolas ou nucleares, devem passar por um tratamento antes de serem descartadas de modo seguro no meio ambiente.

Os métodos de tratamento de águas residuárias dependem de muitos fatores, incluindo o volume envolvido, composição química da água residuária, condições do local e os limites da legislação ambiental vigente.

Os processos mais utilizados para a remoção de íons metálicos são de troca iônica, precipitação química e adsorção. Tratamentos com uso de membranas ou a extração com solventes são utilizados em menor escala.

Na remoção de materiais orgânicos podem ser empregados processos por tratamento biológico, filtração por membrana, adsorção em zeólitas sintéticas ou em carvão ativado, não abordado neste trabalho.

#### **Troca iônica**

Na troca iônica ocorre uma reação química reversível, na qual os íons de uma solução são trocados por íons ligados a um leito de resina imobilizado.

A resina de troca iônica apresenta grupos funcionais que exibem alta afinidade pelos íons metálicos em solução, mas é facilmente obstruída pelo óleo disperso e pelos sólidos em suspensão requerendo um pré-tratamento adicional, como por exemplo, os meios filtrantes instalados no início do sistema de tratamento.

Devido à complexidade da resina de troca iônica quanto à seletividade e variedade das águas residuárias, normalmente, é necessária a realização de ensaios preliminares, em laboratório, antes da escolha do tipo de resina a ser utilizada na planta industrial.

### **Precipitação química**

Um dos processos de remoção de íons metálicos mais utilizados, é a precipitação química. Neste tipo de tratamento, duas soluções (normalmente sulfetos ou hidróxidos) são misturadas e geram um produto insolúvel (precipitado). Este precipitado formado, pode ser removido da suspensão.

Embora este método seja relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo, este lodo pode apresentar concentrações residuais dos íons metálicos acima das normas de lançamentos vigentes sendo necessário à aplicação de um processo complementar para purificação final do efluente além da problemática relacionada à disposição deste lodo.

A técnica de precipitação mais comum é a de hidróxidos, devido à simplicidade, baixo custo e facilidade de controle do pH. No entanto, este tipo de precipitação é ideal para efluentes contendo altas concentrações de metais, acima de 100 mg/L. Em concentrações diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, obrigando a adição extra de outros sais (como  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ou de polieletrólitos, que agem como coagulantes, diminuindo a força repulsiva entre as partículas e possibilitando melhor sedimentação.

### **Adsorção**

Fundamentos de biossorção e adsorção serão discutidos em detalhes nos itens 3.6 e 4.1 desta dissertação, respectivamente.

De forma geral, os processos de adsorção têm sido uma das opções mais estudadas no tratamento de águas e efluentes industriais. Entretanto, o alto custo dos materiais encontrados comercialmente (resinas quelantes e carvão ativado) inviabiliza o seu largo emprego em escala industrial.

Carvão ativado, vermiculita e zeólitas são muito utilizados como adsorventes. São empregados principalmente na remoção de íons metálicos presentes em muitos efluentes industriais, cuja remoção torna-se difícil ou inviável por processo de tratamento biológico convencional.

O carvão ativado é largamente empregado para tratamento de efluentes, já que apresenta uma elevada superfície de contato por unidade de massa e também pode ser empregado na remoção de íons metálicos.

A adsorção de componentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água em carvão ativado pode proceder por adsorção física ou química. O composto adsorvido pode ser removido permitindo a reutilização do carvão por processos de dessorção [17,18].

### **3.2 Efluentes radioativos**

Qualquer técnica de tratamento de águas residuárias pode ser estendida ao tratamento de efluentes radioativos. A escolha do processo de tratamento para um efluente radiativo é baseada

nas propriedades físicas, químicas e radiológicas do rejeito.

A composição química do efluente é o fator decisivo para seleção do processo de descontaminação. As espécies iônicas no efluente são determinadas pelo potencial de óxido-redução e pelas constantes de estabilidade dos compostos presentes e poderão ser aniônicas, catiônicas ou neutras. Os compostos orgânicos dissolvidos ou não nos efluentes podem interferir nos processos de tratamento convencionais.

As mudanças no valor de pH podem causar uma precipitação intencional ou acidental dos compostos solúveis e podem alterar as espécies iônicas presentes. As propriedades físicas mais importantes na escolha do processo de tratamento são condutividade elétrica, turbidez, emulsão, densidade e a tensão superficial.

A leitura de condutividade elétrica de um líquido indica o teor de sais dissolvidos e se um tratamento eletroquímico pode ser considerado. A turbidez indica a presença de partículas coloidais em suspensão e se é necessário removê-las por algum tipo de processo de separação preliminar. A presença de líquidos orgânicos forma emulsão que pode afetar o desempenho das técnicas de floculação ou filtração. A densidade deve ser considerada quando se quer bombear ou misturar os líquidos e a tensão superficial pode afetar a incorporação de reagentes em pó.

Os níveis de radioatividade a serem observados nos efluentes radioativos, podem apresentar tanto de emissores alfa como beta e gama. Estas emissões afetam a escolha do processo de tratamento visando a segurança operacional do processo e a segurança dos operadores quanto aos efeitos radiológicos.

A radioatividade do efluente provoca reações de radiólise gerando gases tóxicos ou inflamáveis, degrada material orgânico em subprodutos que podem interferir no processo de tratamento ou podem provocar reações de catálise levando a uma rápida ou violenta liberação de energia.

### **Precipitação química e floculação**

Processos de precipitação são usados no tratamento de grandes volumes de rejeito. Estes também são indicados quando se tem altas

concentrações de sais e sólidos em suspensão ou ainda quando processos como evaporação ou troca iônica não podem ser utilizados.

Alternativamente, o processo de precipitação pode preceder uma outra técnica de tratamento. Para obter uma boa descontaminação do efluente radioativo uma combinação de tratamentos específicos é freqüentemente necessária. O uso de várias técnicas no tratamento de rejeito radioativo depende das normas de proteção radiológica regidas em cada instalação nuclear, das autoridades responsáveis pelo descarte de materiais radioativos e da descontaminação necessária para cada situação.

Vários processos de precipitação são conhecidos para o tratamento de efluentes líquidos radioativos [19]. Alguns dos processos foram estudados ou são utilizados para purificação de águas residuárias.

Os processos mais comuns de tratamento de efluentes radioativos são: precipitação de fosfato, precipitação de hidróxidos e precipitação de oxalato, descritos a seguir.

### **Precipitação com fosfato**

Fosfatos solúveis, especialmente o tri-sódio fosfato, são adicionados ao rejeito para formar os compostos insolúveis com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  dentre outros. O processo remove também o urânio e o plutônio. Em geral, valores de pH básicos favorecem a descontaminação.

### **Precipitação com hidróxidos**

Muitos íons metálicos, como o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , podem ser hidrolisados em meio alcalino precipitando-se em compostos os quais apresentam grande afinidade de adsorção e absorção de outros íons, removendo-os do meio líquido.

A precipitação de hidróxido de alumínio é usual no tratamento convencional de água contaminada, entretanto para o tratamento de efluentes radioativos, a precipitação de hidróxido de ferro III é preferida, visto que os íons de ferro estão presentes em alguns efluentes como produtos de corrosão das linhas de instalação e dos tanques de armazenamento [19]. Em geral, as partículas floculosas de ferro são maiores e sedimentam com maior facilidade do que o hidróxido de alumínio. Entretanto, o hidróxido de ferro III forma um precipitado volumoso e gelatinoso, o qual exhibe manuseio e desaguamento do lodo difícil. O processo de filtração não é efetivo, tal que a decantação por gravidade é usualmente utilizada para uma separação inicial. Há também a possibilidade de finas partículas ficarem em suspensão no sobrenadante. Geralmente, os flocos de ferro requerem uma etapa de drenagem antes de imobilização do resíduo sólido e os sobrenadantes freqüentemente necessitam de uma etapa adicional, como por exemplo, centrifugação, para atingir a descontaminação requerida [19].

### **Precipitação com oxalato**

A principal vantagem do processo de precipitação de oxalato é a remoção dos actínídeos e lantanídeos em valores de pH baixos, deixando a maioria dos produtos de fissão e o ferro em solução. Uma vez que os rejeitos líquidos radioativos são armazenados em soluções ácidas.

O precipitado de oxalato é cristalino e facilmente sedimentado. O processo OXAL, que utiliza ácido fórmico-oxálico em ebulição, desenvolvido em Ispra, Itália promoveu descontaminação do plutônio e Américo em pH de 0 a 1 [20].

### **3.3 Urânio**

No Brasil, o subsolo é rico, e contém depósitos minerais metálicos, não metálicos e energéticos. Na questão de metais energéticos, o Brasil é a sexta



maior reserva de urânio, sendo que de todo o território nacional apenas 30% foi prospectado.

A mina localizada no município de Caldas Novas - MG encontra-se fechada devido exaustão do minério. Já em Caetité - BA, a mina que entrou em operação há poucos anos funciona normalmente.

A atividade mineradora gera significativos impactos na qualidade do ar, solo, águas superficiais e subterrâneas. Na mineração de urânio, existem problemas relacionados aos radionuclídeos específicos descritos ao longo desta revisão.

### 3.3.1. Urânio no Brasil e no mundo

Na FIG 3.1 a seguir, são observadas as principais jazidas de urânio no Brasil.



FIG 3.1 – Reservas de urânio no Brasil. Fonte: INB 2007[21].

Além destas, são encontradas ocorrências de urânio, como constituinte da monazita, nos depósitos das praias nos litorais dos Estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Maranhão e nos depósitos fluviais da bacia do rio Açu no Estado do Rio Grande do Norte.

Para que se tornem economicamente viáveis e possam ser usadas e aproveitadas tecnologicamente, as reservas deste elemento dependem dos altos teores de urânio.

A unidade de Caldas em MG produzia o *yellow cake* (bolo amarelo) como matéria-prima para combustível para as usinas nucleares de Angra dos Reis-RJ. Como a unidade de Caldas entrou em exaustão, o urânio passou a ser extraído em Caetité. A quantidade de urânio existente nesta reserva é suficiente para o suprimento da Central Nuclear 21 Almirante Álvaro Alberto (usinas Angra I, II e III) de Angra dos Reis-RJ, por 100 anos e a continuidade das atividades de pesquisa e prospecção pode aumentá-la substancialmente [21].

As reservas mundiais de urânio chegam a 4.416.000 toneladas segundo as Indústrias Nucleares do Brasil - INB (TAB 3.1).

TAB 3.1 – Reservas mundiais de urânio (ton).

<b>País</b>	<b>Toneladas de urânio</b>
Cazaquistão	957.000
Austrália	910.000
África do Sul	369.000
Estados unidos	355.000
Canadá	332.000
Brasil	309.000
Namíbia	287.000
Total	4.416.000

Fonte: INB 2006 [22].

### 3.3.2 Produção de urânio no mundo

Como se trata de um elemento de ocorrência natural (abundância de 0,7% em minérios de urânio), os processos de extração do urânio são complexos. Estes são triturados e concentrados por processos físicos e químicos. O minério pode conter 0,2% de U, assim, uma tonelada de minério fornece menos que 2kg de  $U_3O_8$ .

Inicialmente, o minério é concentrado por flotação e em seguida, calcinado ao ar e extraído com  $H_2SO_4$  com agentes oxidantes a fim de assegurar a conversão a  $U^{+6}$ . Este é precipitado como diuranato amônio (DUA), um sólido amarelo conhecido como “torta amarela”, que é então dissolvido em  $HNO_3$  a fim de formar o nitrato de uranilo  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_n$ .

Os maiores produtores de urânio são Canadá, Austrália, Nigéria, Namíbia e Rússia [22].

### 3.3.3 Características físicas, químicas e radioativas do urânio

O elemento urânio foi descoberto por Martin H. Klaproth, na Alemanha, em 1789, na forma do mineral pitchblenda – então tido como um metal. O urânio elementar metálico, de fato, somente foi isolado (a partir do mineral pitchblenda) pelo químico francês Péligré em 1841 [23].

O urânio pertence à família dos actínídeos, sendo um dos poucos elementos desta família que ocorre naturalmente; a maioria dos actínídeos não se encontra na natureza, devido a sua grande instabilidade.

É um metal de branco-níquel, pouco duro (menos que o aço) e encontra-se em estado natural em minerais que ocorrem como constituintes menores em todas as rochas da crosta terrestre. Quando exposto ao ar, oxida facilmente.

A TAB 3.2 apresenta os principais minerais de urânio já encontrados nas mineralizações e nos depósitos do Brasil [24].

O urânio apresenta estados de oxidação variados de +2, +3, +4, +5 e +6. Os pontos de fusão e ebulição para o urânio são 1,130 e 3,930 °C, respectivamente, sua densidade é igual a 19,1g .cm<sup>-3</sup> [25]. O urânio é um metal reativo, que finamente dividido, reage com água em ebulição, formando uma mistura de UH<sub>3</sub> e UO<sub>2</sub>. O metal se dissolve em ácidos e reage principalmente com hidrogênio, oxigênio e halogênios.

O urânio natural é composto de diversos isótopos, o que resulta em átomos mais ou menos estáveis. Os principais isótopos naturais são U<sup>238</sup> que representa 99,27% do total disponível na crosta terrestre, U<sup>235</sup> representando 0,72% e U<sup>234</sup> que representa 0,0057%.

O U<sup>235</sup> é o único físsil, portanto no processo de enriquecimento do ciclo do combustível visa-se a concentração seletiva e controlada deste isótopo.

TAB 3.2 – Fórmula estrutural e nome de alguns minerais de urânio.

Mineral	Fórmula estrutural	Nome do composto químico
Uraninita	UO <sub>2</sub>	Dióxido de urânio
Pitchblenda	UO <sub>2</sub> ·2UO <sub>3</sub> (=U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	---
Coffinita	U[SiO <sub>4</sub> ] <sup>1-x</sup> [OH] <sub>4x</sub>	Silicato de urânio hidratado
Monazita	Ce[PO <sub>4</sub> ]; (Ce, La...)[PO <sub>4</sub> ]; até (Ce, La..., Th, Ca, U)[PO <sub>4</sub> , SiO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> ]	Fosfatos de cério e elementos terras raras leves, com tório, cálcio e urânio subordinado, e outros grupos aniônicos
Autunita	Autunita Ca[UO <sub>2</sub>  PO <sub>4</sub> ] <sup>2</sup> ·10-12H <sub>2</sub> O	Uranila fosfato de cálcio hidratado
Sabugalita	AlH[UO <sub>2</sub>  PO <sub>4</sub> ] <sup>4</sup> ·16H <sub>2</sub> O	Uranila fosfato de cálcio hidratado
Torbernita	Cu[UO <sub>2</sub>  PO <sub>4</sub> ] <sup>2</sup> ·8-12H <sub>2</sub> O	Uranila fosfato de cálcio hidratado
Renardita	Pb[(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> ] <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O)	Uranila hidroxila fosfato de chumbo hidratado
Columbita	(Fe <sup>2+</sup> , Mn)(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·(UO <sub>2</sub> )	---

Fonte: Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas [24]

Os átomos do urânio apresentam núcleos tão pesados e instáveis que são sujeitos a um decaimento espontâneo, em que emitem em conjunto com os seus 23 elementos, produtos do decaimento radioativo natural, partículas alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e radiação gama ( $\gamma$ ), FIG 3.2.

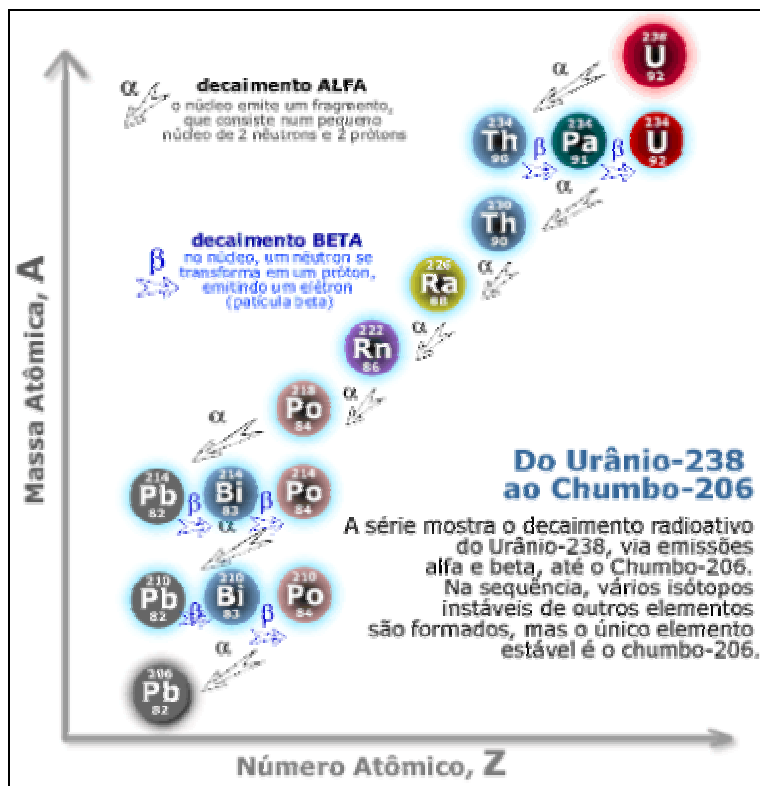


FIG 3.2 – Decaimento alfa e beta do urânio 238 ao chumbo 206.  
Fonte: UFSC [84]

A emissão de partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  e/ou de raios  $\gamma$  por núcleos atômicos ao se transformar em outro elemento é designada coletivamente como radioatividade [23]. Os primeiros pesquisadores a descobrir a radioatividade foram Becquerel, Curie e Rutherford [25].

A velocidade ou taxa nas quais estas transmutações ocorrem, numa certa quantidade de radionuclídeos, é chamada de atividade, cuja unidade padrão é o Becquerel (Bq); 1 Bq significa que estão ocorrendo transições nucleares espontâneas na taxa de uma transição por segundo [26].

A meia-vida é o tempo necessário para que a metade dos núcleos de um dado radionuclídeo, presente numa amostra, sofra decaimento ou desintegração [23,25]. A meia-vida é diferente e característica para os radionuclídeos individuais: para o isótopo  $U^{235}$  é de  $713 \times 10^6$  anos; já para o  $U^{238}$  é de  $4,5 \times 10^9$  anos.

Em sistemas geológicos fechados todos os radionuclídeos de uma determinada série de decaimento mantêm-se em equilíbrio secular, governado pelas respectivas meia-vidas. Nesse princípio se baseia a geocronologia – de datações radiométricas de minerais, rochas e minérios.

### **3.4 Fertilizantes**

Os fertilizantes são produtos aplicados no solo com o objetivo de fornecer aos vegetais nutrientes necessários a seu crescimento e produção. Estes seguem uma classificação: nitrogenados, fosfatados e potássicos, de acordo com a concentração dos respectivos elementos encontrados em maior quantidade [27].

Os fertilizantes fosfatados têm importância destacada visto seu valor comercial mundialmente crescente além da conhecida presença de urânio em quantidades relativamente altas provenientes de sua matéria-prima.

De acordo com Umisedo [27], os fertilizantes fosfatados são os insumos mais importantes na agricultura e contribuem com o aumento da produtividade de 30 a 50%, quando aplicados corretamente. Seus consumidores são desde o pequeno produtor rural em sua agricultura de subsistência até as grandes empresas interessadas em produção agrícola volumosa.

Nos últimos trinta anos, houve um aumento de quatro vezes no uso de fertilizantes em toda a América Latina. Em 2000, chegou-se a um total de 12 milhões de toneladas, sendo que o Brasil possui 50% desta produção [27].

A indústria produtiva de fertilizantes está concentrada no centro-sul e sudeste e praticamente ausente no nordeste e no norte do país, o que ressalta a posição estratégica de Itataia (CE) e Angico dos Dias (Ba) [21].

Angico dos Dias, no extremo norte do Estado da Bahia, próximo da fronteira com o Piauí, é um depósito formado por minério de fácil concentração, com reservas ainda mal definidas, mas certamente bem superiores às indicadas nos estudos iniciais, que não tiveram continuidade. Assim, este minério poderá suprir a importante área agrícola do rio São Francisco, em desenvolvimento [27,28].

Já Itataia, no interior do Ceará, outro importante depósito de fosfato no Nordeste e, simultaneamente a maior reserva de urânio do Brasil poderá contribuir para o desenvolvimento agrícola da região para qual há ambiciosos planos de irrigação [28].

### **3.4.1 Fertilizantes e radiação**

O uso de fertilizantes em grandes extensões de terra por longos períodos pode aumentar a dose de radiação ionizante na população. Isto ocorre porque os adubos contêm além de traços de metais pesados, alguns radionuclídeos naturais, que são membros da série de decaimento do urânio (FIG 3.2) e tório [27].

As concentrações relativamente altas de urânio são encontradas na matéria-prima de produção dos fertilizantes de minas de fosfato de formação sedimentar [28].

Nas rochas fosfatadas, os vários membros da série natural do Urânio ( $U^{238}$ ), Tório ( $Th^{232}$ ) e seus produtos de decaimento encontram-se em equilíbrio radioativo.

Após a digestão da rocha, em plantas, que utilizam o processo por via úmida para a produção de fertilizantes, o equilíbrio é quebrado, havendo redistribuição dos radionuclídeos. Aproximadamente 86% do  $U^{238}$  e 70% do  $Th^{232}$  vão para o fertilizante, enquanto 80% do  $Ra^{226}$  vão para o fosfogesso [10]. Os



radionuclídeos passam, então, a se comportar de acordo com suas propriedades químicas.

Como os radionuclídeos ocorrem naturalmente no solo, e também nos fertilizantes, estes elementos são encontrados nos tecidos humanos e nos alimentos.

Estudos no Rio de Janeiro [27] mostram que no consumo diário dos vegetais são ingeridos radionuclídeos naturais como  $\text{Th}^{232}$ ,  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{Ra}^{226}$ ,  $\text{Ra}^{228}$  e  $\text{Pb}^{210}$  em unidades de medida de 10 a 69mBq.

Em São Paulo, foi realizada uma avaliação da dose de urânio presente nos alimentos da dieta dos moradores. A presença destes radionuclídeos foi constatada pelos valores de concentração de 40-240  $\text{Bq.kg}^{-1}$  para vegetais e uma média de 130  $\text{Bq.kg}^{-1}$  para raízes [27].

Como exemplo, pode-se citar o limite de concentração máxima de urânio na água que a United States Environmental Protection Agency (USEPA) recomenda como sendo igual a 370mBq.L<sup>-1</sup> [28].

Indivíduos têm doses efetiva permitida diferente de trabalhadores expostos à radiação. O limite de dose efetiva para indivíduos ocupacionalmente expostos recomendado pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica ICRP-60 (ICRP-1990) é de 20  $\text{mSv.ano}^{-1}$ , enquanto que para o público em geral de 120 $\text{mSv.ano}^{-1}$  [29].

### **3.4.2 Rochas fosfatadas**

Os minérios de fosfatos originados de sedimentos marinhos estão localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, noroeste do Saara e Oriente Médio. Já os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos estão

presentes na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outras áreas, como pode se observar na FIG 3.3.



FIG 3.3 - Exploração mundial de rocha fosfatada [30].

O potencial econômico da exploração da rocha fosfática no Brasil ainda é pequeno, aproximadamente 3% da exploração mundial, que é liderada pelos Estados Unidos, China, Marrocos e Rússia, que detêm aproximadamente 72% da produção mundial [30].

As reservas fosfáticas brasileiras estão distribuídas nos estados de Minas Gerais com 73,8%, Goiás com 8,3% e São Paulo com 7,3%, que juntos participam com 89,4% das reservas totais do país, seguido dos estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia e Paraíba, com os 10,6% restantes [21].

### 3.4.3 Produção do ácido fosfórico e fosfogesso

#### Geração

A tecnologia para obtenção do ácido fosfórico consiste em desenvolver um meio reativo ideal, de forma a converter ao máximo o fósforo da rocha

fosfática em ácido fosfórico. As reações envolvidas permitem que os cristais de gesso formados como subproduto, desenvolvam condições necessárias de tipo e tamanho para minimizar as perdas na filtração [31].

Inicialmente, ocorre o ataque rocha fosfática com ácido sulfúrico concentrado em uma temperatura de aproximadamente 70°C [32]. Em seguida, acontece a filtração, separação do ácido fosfórico do fosfogesso conforme o diagrama abaixo (FIG 3.4).

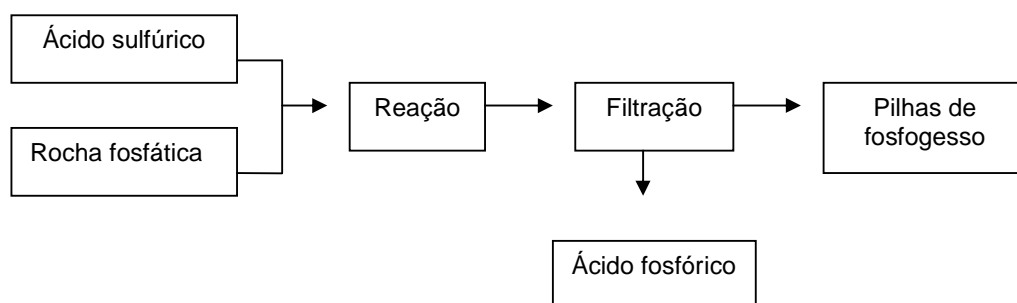


FIG 3.4 – Processo de produção do ácido fosfórico e geração do resíduo fosfogesso.

A cada tonelada de  $P_2O_5$  na forma de ácido fosfórico produzido, obtém-se de 4 a 6 toneladas de fosfogesso, dependendo da composição da rocha fosfática. Atualmente, no estado americano da Flórida, localiza-se o maior depósito de fosfogesso do mundo, que já atinge cerca de um bilhão de toneladas [31].

No Brasil, a geração oriunda dos estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás, atualmente, é da ordem de 6,5 milhões de toneladas por ano [32].

### **Disposição e estocagem do fosfogesso**

Em escala mundial, são produzidas cerca de 150 Mt/ano de fosfogesso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). O problema é que esse produto permanece estocado nas minas e além de provocar drenagem ácida e possível contaminação de lençóis freáticos, apresenta radioatividade, causada pela presença do elemento rádio, produto de

decaimento do urânio e do tório. A remoção dos elementos radioativos do fosfogesso é difícil e muito dispendiosa.

Mundialmente são gerados 10.000 t/ano de resíduos radioativos. Os EUA dispõem de Yucca Mountain, local capaz de estocar 70.000 t ao custo de 15 bilhões de dólares [33].

A estocagem final do resíduo fosfogesso é sempre acompanhada de elevados gastos às empresas já que exige quase sempre, a disponibilidade de grandes áreas, que, dependendo do preço das terras, pode elevar muito o custo da disposição [31,32].

Por exigência dos órgãos ambientais, deve ser realizado um projeto de impermeabilização bem como estrutural das pilhas, como forma de evitar possíveis acidentes no local. O monitoramento das pilhas por profissionais especializados também se faz necessário. As áreas de estocagem, preferencialmente, devem estar localizadas próximas às fábricas, caso contrário, o gasto operacional pode ser até cinco vezes maior [32].

O descarte final do fosfogesso depende da disponibilidade e do custo de áreas apropriadas, da localização das fábricas de ácido fosfórico e, da legislação ambiental vigente. Esta pode ser realizada a “seco” ou “úmido”.

Na disposição final realizada “a úmido”, o fosfogesso é descartado juntamente com a água residual da unidade industrial, na forma de polpa, através de bombeamento para lagoas de sedimentação, onde ele é sedimentado, e depois de seco é acumulado em pilhas em áreas destinadas para a disposição [32], como pode ser visto na FIG 3.5.



FIG 3.5 – Armazenamento do fosfogesso [32].

As lagoas de sedimentação são limitadas por diques construídos com o próprio fosfogesso. A água ácida é separada e drenada para lagoas chamadas de “lagoas pulmões”. Estas lagoas funcionam para coletar a água da chuva e também a água escoada da polpa de fosfogesso para a recirculação na planta da fábrica de ácido fosfórico.

O excesso de água das “lagoas pulmões” é geralmente enviado para estações de tratamento. O tratamento da água contaminada, para ser reutilizada para consumo, é muito dispendioso e por isso, evitado pelas empresas fabricantes de ácido fosfórico.

Na disposição “a seco”, o fosfogesso é transportado direto da unidade de ácido fosfórico por correias ou caminhões para áreas de disposição final, onde é acumulado em pilhas [31].

A disposição em áreas próximas às fábricas é a forma mais comum de descarte do fosfogesso, e é freqüentemente adotado em quase todo mundo.

Segundo a Resolução 307/02 do CONAMA [34], o gerador deve garantir o confinamento dos resíduos após a geração até a etapa de transporte, assegurando em todos os casos em que seja possível, a condição de reutilização e de reciclagem.

#### 3.4.4 Reutilização do fosfogesso

No Brasil, a produção do resíduo fosfogesso é de cerca de 6,5 milhões de toneladas ao ano. Este material fica armazenado em pilhas nos locais onde é produzido, principalmente nas regiões de Goiás, Minas Gerais e São Paulo.

A reutilização do fosfogesso tem sido alvo de estudos em vários países, discute-se a respeito de sua utilização como fonte de cálcio e enxofre em culturas agrícolas, condicionador de solos, cobertura de aterros sanitários municipais, construção de estradas, e principalmente como substituto do gesso natural na fabricação de telhas e blocos.

O gás radônio  $Rn^{222}$  é resultado do decaimento do  $Ra^{226}$ , uma impureza encontrada no fosfogesso. O uso do fosfogesso como material de construção, principalmente em ambientes onde a taxa de ventilação é baixa, pode provocar impactos radiológicos devido à exalação do gás  $Rn^{222}$ , que é cancerígeno [35].

Singht [36] obteve êxito com pesquisas e estudos que avaliaram a extração de impurezas contidas no fosfogesso através de soluções ácidas e lavagem do material para a aplicação deste na fabricação de cimento e gesso.

Em alguns países onde não são encontradas jazidas de gesso, o fosfogesso tem competido economicamente com esse mineral, como por exemplo no Japão, onde o material já é utilizado como gesso inclusive na produção de artefatos para a construção civil [35].

Segundo Jacomino [37], embora alguns autores [35,36] tenham publicado diferentes métodos para a remoção de fluoretos, metais pesados do fosfogesso, os mesmos se mostraram inviáveis sob o ponto de vista econômico.

### **3.5 Banana**

A banana, fruta popular no Brasil, é uma das mais importantes no mundo, tanto na produção quanto na comercialização. Além de fonte alimentar a banana possui extrema relevância social e econômica, e trata-se de um produto de exportação agrícola.

Em Uganda, o consumo *per capita* de banana chega a 200kg por ano e no Brasil, principalmente no estado do Amazonas, a banana é o fruto de maior consumo e um alimento básico da população carente.

Em 2001, as exportações mundiais de banana atingiram a cifra de 4,2 bilhões de dólares, a maior entre todos os produtos frutícolas. Os mercados mais importantes são os da União Européia, Estados Unidos e Japão, responsáveis pela importação de aproximadamente 70% do volume e 79% do valor mundialmente comercializado nesse ano [41].

#### **3.5.1 Produção mundial de banana**

Dentre os países produtores de banana, destacam-se: Índia (16.000 mil toneladas em 2001-02), Equador (7.561 mil toneladas), Brasil (6.164 mil toneladas), China (5.516 mil toneladas) e Filipinas (5.080 mil toneladas) como maiores produtores, a produção de outros países podem ser observados na TAB 3.3 a seguir.

TAB 3.3 – Produção mundial dos principais produtores de banana, 1991-92, 1996-97 e 2001-2, em mil toneladas.

<b>País</b>	<b>1991-2</b>	<b>1996-7</b>	<b>2001-2</b>
Índia	8.188	11.471	16.000
Equador	3.760	6.610	7.561
Brasil	5.805	5.286	6.164
China	2.413	2.887	5.516
Filipinas	2.978	3.543	5.080
Indonésia	2.561	3.040	3.600
Costa Rica	1.820	2.350	2.135
México	1.992	1.962	2.010
Tailândia	1.625	1.725	1.750
Burundi	1.606	1.544	1.549
Venezuela	1.227	1.074	1.050
Uganda	565	590	981
Colômbia	1.660	1.549	1.513
Gana	4	14	10
Costa do Marfim	174	240	250
Camarões	825	893	850
Mundo	49.276	57.322	68.999

Fonte: Food and agriculture organization of the United Nations (FAO) 2003 [42].

### 3.5.2 Comércio mundial de banana

A banana, ao contrário da maioria das frutas tropicais, apresenta uma presença muito importante nos mercados mundiais. Estima-se que entre 20% e 25% da banana produzida no mundo é comercializada na forma de fruta fresca.

O Brasil, apesar de ser um dos maiores produtores mundiais de banana, ocupa uma posição bem afastada das primeiras posições do *ranking* dos grandes exportadores. Muitos países destacam-se como grandes produtores de banana, mas apresentam uma participação muito pequena ou nula no comércio mundial [43].

Embora apresentem vantagens comparativas, como condições de clima, solo e mão-de-obra que lhes permitem destacarem-se como produtores,



não souberam ou não puderam transformar essas condições em vantagens suficientes para competir nos mercados mundiais (qualidade e organização comercial).

### **3.5.3 Desperdício da banana**

Diversas indústrias do ramo alimentício geram biomassas residuais, isto é, resíduos orgânicos não aproveitados no processo industrial, a casca de banana é uma delas.

O Brasil apesar de destacar-se como um dos principais produtores mundiais da fruta, também é o país com o maior índice de desperdício. Estimativas apontam que as perdas variam de 20% a 40% da produção nacional, o que equivale a mais de dois bilhões de dólares [41].

As perdas significativas ocorrem nas etapas de comercialização, colheita e transporte além da indústria alimentícia, que muitas vezes utiliza somente a polpa da fruta, desfazendo-se das cascas.

A quantidade destas biomassas residuais é muito grande, as prefeituras negam-se a recolher tal material, que não raras ocasiões chegam a mais de quatro toneladas por semana [44]. Com isso surgem a poluição e impacto ambiental local.

### **3.5.4 Alternativas sustentáveis ao desperdício de banana**

Na capital de São Paulo, por semana, são geradas aproximadamente quatro toneladas de cascas de banana em restaurantes. Em média 300 quilos são doados a programas como Mesa SP, que reutiliza as cascas para culinária, o restante, vai para o lixo. Também ocorrem perdas durante a comercialização, apenas uma parcela, entre 50 a 60% da produção, chega à mesa do consumidor, as perdas da comercialização ficam em torno de 40% [44].

Para minimizar essas perdas, o aproveitamento dos frutos excedentes ou impróprios para o consumo "in natura" já é realizado, como a banana passa, banana chips, bananada e balas de banana.

Com a farinha produzida a partir da biomassa (casca de banana ou dos frutos verdes) pode-se criar inúmeros alimentos como pães, macarrão, bolos, biscoitos e sorvete dentre outros. Esta alternativa permite o uso das frutas rejeitadas para a venda in natura [45].

A pesquisa de Ditchfield do departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica também viu um mercado promissor para o desperdício da banana. Ela criou um purê feito a partir de bananas maduras, que pode ser usado em diversos produtos alimentícios. Sua idéia era aproveitar a fruta, normalmente desperdiçada pelo comércio [46].

### **3.6 Bioissorção**

A bioissorção é baseada na utilização de biomassas (animal ou vegetal) na remoção de poluentes. Os estudos envolvendo biomassa para a remoção de metais pesados de soluções aquosas teve início nos anos 80 [47].

A captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo executado por meio de interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa.

#### **3.6.1 Etapas do processo de bioissorção**

Um processo de bioissorção envolve basicamente o contato do adsorvente com o adsorbato e uma etapa de separação sólido-líquido. Algumas vezes a regeneração da biomassa e reaproveitamento do material ocorrem (FIG 3.6).

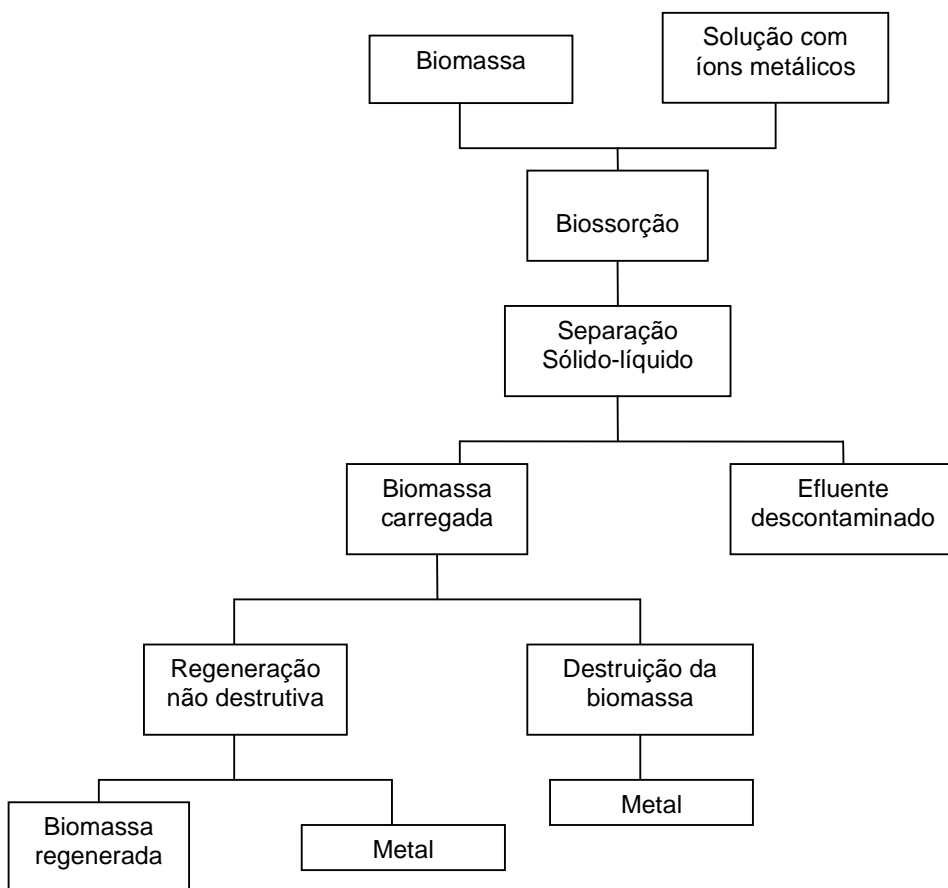


FIG 3.6 – Esquema de um processo de biossorção.[48]

A captura dos íons das espécies metálicas pode acontecer por diferentes mecanismos que ocorrem de forma isolada ou combinados (TAB 3.4).

TAB 3.4 – Mecanismos e características dos processos de bioadsorção.  
[48 modificada].

Tipo de adsorção	Mecanismo	Características
Química	Complexação	Formação de espécies devido à associação de duas ou mais espécies.
Química	Coordenação	Átomo central de um complexo unido a outros átomos por ligações covalentes.
Química	Quelação	Formam-se quelatos que são complexos nos quais há um composto orgânico unido ao metal.
Química	Troca iônica	Intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas com a perda ou ganho de elétrons.
Física	Adsorção	Moléculas aderem-se a uma superfície sólida, devido a cargas eletrostáticas.
Física	Microprecipitação	Ocorre quando há variação nas condições do sistema próximo da superfície da biomassa, como exemplo, a variação do pH que pode levar a uma precipitação.

### 3.6.2 Bioadsorção com biomassa residual

A bioadsorção tem grande vantagem no tratamento de efluentes já que possui capacidades adsorptivas tanto por metais quanto por compostos orgânicos. Outra vantagem é o baixo custo do material bioadsorvente, já que a matéria prima vem de descartes industriais, urbanos, florestais ou agrícolas.

Na literatura são encontrados vários trabalhos na área de remoção de poluentes por biomassa residual [13,14,15,16].

Metais como o zinco e cobre podem ser removidos por resíduos florestais [49]. A casca do coco é utilizada para adsorver os íons metálicos como o tório, chumbo e níquel [50] e ainda o bagaço de cana na remoção de hidrocarbonetos do petróleo [51].

De acordo com Ho e McKay [52], a partir de 1984 o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos ou metálicos tem sido amplamente estudados com uso de biossorventes.

Nos últimos anos, as pesquisas para este tipo de aplicação têm sido realizadas principalmente em países em desenvolvimento. Há grande expectativa na aplicação de processos de biossorção em função de sua versatilidade, capacidade de remoção e baixo custo.

Namasivayam e Kanchana [53] utilizaram as cascas de banana no tratamento de efluentes da indústria têxtil. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, e a influência da concentração dos corantes, o tempo de contato e o pH foram estudados. A capacidade máxima de biossorção obtida foi igual a 13,10 mg.g<sup>-1</sup> para os corantes violeta em pH 2 em concentração inicial de 20mg.L<sup>-1</sup>.

Yamuna e Namasivayam [54] utilizaram biogás na biossorção de cromo hexavalente, como uma alternativa de baixo custo. Além de avaliarem variáveis comumente relacionados aos estudos de biossorção, aplicaram modelos da equação de Van't Hoff para obter parâmetros termodinâmicos como  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , e  $\Delta S$ . Constataram que o biogás foi eficiente no tratamento de águas residuárias contendo cromo. O processo foi dependente do pH e melhores remoções foram obtidos em valores de pH 2. A reação foi de primeira-ordem. Os valores termodinâmicos indicaram um processo endotérmico.

Ho e McKay estudaram a remoção de chumbo a partir da turfa [55]. Variáveis do processo como temperatura da solução, tamanho da partícula

adsorvente, concentrações do metal e da turfa foram analisados. A remoção do chumbo variou de 56,5 a 78.6 mg. g<sup>-1</sup>, quando variou-se o tempo de agitação de 0 a 90 minutos. Em temperaturas mais baixas, a capacidade de bioadsorção mostrou-se maior sendo de 72,2mg.g<sup>-1</sup> a 279K e 51.2 mg.g<sup>-1</sup> a 318K. O diâmetro da partícula mostrou influencia significativa na remoção do chumbo, tendo as partículas de diâmetros menores, remoções mais eficazes que variaram de 20 a 70 mg.g<sup>-1</sup> quando o diâmetro das partículas variou de 500 a 710µm. O intervalo de concentração investigado foi de 100 a 500mg.L<sup>-1</sup>, sendo que em aproximadamente 210mg.L<sup>-1</sup> de chumbo ocorreu saturação da biomassa.

Namasivayam e Kumar [56] avaliaram o potencial da biomassa residual de palha de coco para remover corantes dos efluentes. O efeito do tempo de agitação, dose do adsorvente e da variação do pH sobre a remoção, além dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir foram estudados. Os valores da capacidade máxima de adsorção calculados foram de 4,3 a 20,2mg.g<sup>-1</sup>. O modelo de isoterma de Langmuir adequou-se melhor aos dados experimentais.

A remoção de íons de cobre foi estudada por Ho com a utilização do bioadsorvente produzido a partir de árvores de samambaia [49]; os valores de capacidade de bioadsorção obtidos por meio da isoterma de Langmuir foram 8,98 e 11,7mg.g<sup>-1</sup>.

Mall utilizou as cinzas de bagaço para adsorver corantes vermelhos, comuns na Índia. As quantidades removidas ficaram entre 1,4 e 2,0 mg de corante por grama de cinza do bagaço. A ordem da reação foi estudada e o modelo obedecido foi o de pseudo-segunda ordem, com o fator de correlação linear obtido igual a 0,9946 [57].

Em Nova Delhi, Raghuvanshi utilizou o bagaço in natura e quimicamente modificado no tratamento de águas contendo corantes azuis. O tempo de contato, a concentração e a temperatura foram as variáveis estudadas.

Em média, a capacidade de biossorção nas ficou em torno de 18% e o modelo de isoterma de Freundlich foi o mais adequado [58].

Estudos termodinâmicos com aplicação da equação de Van't Hoff na biossorção foram realizados por Bhattacharyya e Sharma [59]. O biossorvente utilizado foi o pó das folhas de *Neem*, uma planta típica da Índia com diversas aplicações nas áreas médica, cosmética e veterinária. A pesquisa consistiu em remover o corante vermelho do congo de soluções aquosas. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram estudados. Concluíram que 1000g do biossorvente tem a capacidade de descolorir 95% de corante de uma solução aquosa contendo  $40\text{mg.L}^{-1}$  com tempo de agitação de 5h. A capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de isoterma de Langmuir encontrado foi  $72,38\text{g.kg}^{-1}$ . A reação seguiu o modelo de segunda-ordem. Por meio de análise dos parâmetros termodinâmicos obtidos concluiu-se que o processo era exotérmico com valor de  $\Delta H$  igual a  $-12,75\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Ho trabalhou com a remoção de cádmio a partir de folhas de samambaia [49]. Em seu estudo foram avaliados parâmetros cinéticos e obteve-se capacidade de biossorção em torno de 9,64 mg de cádmio para cada grama de adsorvente.

Outra biomassa estudada foi a palha do arroz na remoção de zinco de soluções aquosas, realizada por Wang e Qin [60]. A influência do pH e diâmetro da partícula de adsorvente foram analisados a fim de se obter melhores capacidades de remoção. Os valores obtidos para a remoção de zinco a  $30^{\circ}\text{C}$  ficaram entre 14,17 e 18,31 mg de metal por grama de adsorvente.

Azizian verificou que um mesmo sistema de adsorção pode obedecer tanto a pseudo-primeira ordem quanto pseudo-segunda ordem, o fator determinante era a concentração da espécie a ser adsorvida. Na TAB 3.5 nota-se tal comportamento.

TAB. 3.5 – Efeito das concentrações iniciais ( $C_o$ ) de alguns solutos comparados com o coeficiente de correlação linear de pseudo-primeira ordem ( $r_1^2$ ) e pseudo-segunda ordem ( $r_2^2$ ).

Soluto	Adsorvente	$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$r_1^2$	$r_2^2$
Cu <sup>2+</sup>	Turfa	25	---	1,00
Cu <sup>2+</sup>	Turfa	200	---	0,996
Corante azul básico BB69	Turfa	50	0,661	1,000
Corante azul básico BB69	Turfa	500	0,920	0,997
Corante azul básico AB25	Madeira	20	0,978	0,996
Corante azul básico AB25	Madeira	200	0,998	0,917
Corante vermelho ácido AR114	Cascas	25	0,968	0,997
Corante vermelho ácido AR114	Cascas	150	0,993	0,985

Fonte: Azizian [61]

### 3.6.3 Banana como bioissorvente

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

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

### 3.6.4 Bioissorção do urânio

O interesse na bioissorção do urânio tem aumentado recentemente visto que este metal tem aplicações industriais nas áreas de mineração ou nuclear.

Em geral, o equilíbrio de bioissorção para este metal em baixas concentrações segue o modelo de Freundlich. Estudos com a variação de temperatura mostram que na maior parte dos casos, a temperatura ideal de trabalho para que haja bioissorção é de 5 a 35° C [62].



O valor de pH tem relevância no estudo da biossorção do urânio, o valor de pH ideal fica no intervalo de 4 a 5. A variação do pH favorece a hidrólise dos íons em solução, o que conseqüentemente afeta o processo de biossorção. De modo geral, a biossorção do urânio também é afetada pela presença de outros íons em solução, sendo necessários estudos que avaliem a competição iônica [62].

Estudos sobre a dessorção do urânio sugerem que a biossorção deste radionuclídeo é um processo reversível, e portanto, o urânio removido pode ser recuperado [62].

## 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 4.1 Adsorção

A adsorção é o processo pelo qual um componente presente em um gás ou líquido adere à superfície de um sólido. Tal aderência deve-se à presença de cargas superficiais no adsorvente e na espécie química a ser adsorvida, chamada adsorbato, ou ainda por poros contidos na superfície do material. Na adsorção verifica-se a formação de uma camada de adsorbato sobre a superfície de um sólido. Tal camada é formada após um intervalo de tempo pré-determinado experimentalmente.

A intensidade do efeito da adsorção depende da temperatura, natureza e concentrações do adsorbato e adsorvente, pH do meio, solubilidade do soluto, tempo de contato e agitação dentre outros.

O diâmetro molecular é bastante significativo num processo de adsorção visto que compostos menores tem maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e como resposta tem-se maior adsorção.

Os fenômenos de adsorção podem ser físicos, também chamados de fisissorção, ou químicos, conhecidos como quimissorção.

A adsorção física é rápida e reversível, o adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) que embora possuam longo alcance, são fracas. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. O aumento da temperatura produz notável redução na quantidade adsorvida. Valores típicos de entalpia para este tipo de adsorção estão na faixa de  $20\text{kJ. mol}^{-1}$  [63,64].

Já a adsorção química envolve uma reação química entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente por meio das valências livres destas moléculas, que tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máxima com o adsorvente. Valores de entalpia de adsorção representativos de quimissorção encontram-se na ordem de  $2000 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [63,64]. A adsorção química não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente. Por este motivo, o modelo de isoterma de Langmuir é satisfatório quando se tem uma quimissorção.

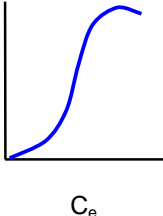
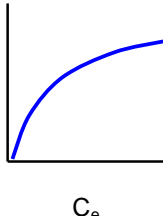
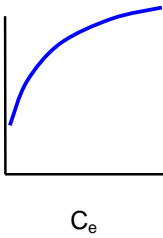
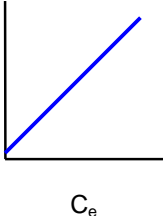
Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico [64]. Mas podem ocorrer situações nas quais o adsorbato se dissocie e tenha elevada mobilidade. Em processos endotérmicos ocorre a absorção da energia disponível no meio para que a adsorção seja realizada. Já em processos exotérmicos há liberação de energia durante a aderência do adsorbato na superfície do adsorvente. Com a introdução de calor no sistema, ocorre aumento na agitação das espécies presentes o que dificulta a fixação destas na superfície da espécie adsorvente.

#### **4.1.1 Isotermas de equilíbrio**

A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato da fase fluida, e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração em equilíbrio é conhecida como *isoterma de adsorção*; estas são ferramentas essenciais para que se compreenda melhor o processo de adsorção.

Giles e colaboradores dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("spherical"), L ("langmuir"), H ("high affinity") e C ("constant partition"), TAB 4.1, [65].

TAB. 4.1 – Classificação das isotermas de adsorção, Giles.

Isoterma	Características	Modelo
S "Spherical"	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inclinação linear e convexa</li> <li>• Adsorção inicial é baixa</li> <li>• Aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.</li> </ul>	
L "Langmuir"	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inclinação não linear e côncava</li> <li>• Diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.</li> </ul>	
H "High affinity"	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caso especial de curva do tipo L</li> <li>• É observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.</li> </ul>	
C "Constant partition"	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente</li> <li>• Curva de aspecto linear</li> <li>• As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.</li> </ul>	

#### 4.1.2 Modelos de isothermas de adsorção

Em estudos de adsorção, a utilização de modelos de isothermas é fundamental, estes nos permitem quantificar as transformações ocorridas no processo adsorptivo.

Com as curvas traçadas referentes a cada modelo, é possível quantificar o material adsorvido e a capacidade máxima de adsorção prevista para o adsorvente em uso, dentre outras características citadas a seguir.

#### 4.1.3 Isotherma de Freundlich

Trata-se de um modelo bastante utilizado, considerado empírico, teoricamente é possível interpretá-lo em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas.

A isoterma de Freundlich supõe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto e baseia-se no conceito que os íons são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente, como descrito pela EQ 4.1. A EQ 4.2 é a forma linear do modelo de Freundlich. Desta são calculadas a constante de Freundlich ( $K_F$ ), que indica a intensidade de adsorção e  $1/n$  que informa se a adsorção é um processo favorável ou desfavorável. Quando  $1/n$  é menor que 1, diz-se que a adsorção é um processo favorável [63,64].

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (4.1)$$

$$\log q_{eq} = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \quad (4.2)$$

$q_{eq}$ : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_{eq}$ : concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$K_F$ :  $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$

#### 4.1.4 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados no tratamento matemático de dados experimentais de processos de adsorção. Aplicável na adsorção em superfícies homogêneas, é baseado teoricamente em três hipóteses:

- A adsorção não ocorre além de uma monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme;
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos, isto é, pressupõe que não haja interações entre as moléculas adsorvidas.

Neste modelo, a adsorção aumenta linearmente com o aumento de concentração do soluto e aproxima-se de um valor constante devido ao número limitado de sítios de adsorção. Este modelo representa melhor as observações quando comparado ao de Freundlich quando se formam camadas monomoleculares.

O modelo é descrito pela EQ 4.3. A sua forma linear descrita pela EQ 4.4 serve para determinar as constantes de capacidade máxima de adsorção (Q) e de Langmuir ( $K_L$ ), pelos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção (Q) indica a quantidade máxima dos íons adsorvidos (mg) por unidade de adsorvente (g). Já a constante de Langmuir ( $K_L$ ) está relacionada à energia de adsorção [63,64] e à constante de equilíbrio, sua unidade é  $L \cdot mg^{-1}$  [66].

$$q_{eq} = \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4.3)$$

$$C_{eq} / q_{eq} = 1/Q K_L + C_{eq} / Q \quad (4.4)$$

#### 4.1.5 Constante de Langmuir e a Energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ )

Em estudos de adsorção, o conhecimento da variação da energia livre de Gibbs é um fator importante para determinação da espontaneidade e do tipo da reação, se física ou química.

Uma discussão sobre a energia livre de Gibbs relacionada com a constante de equilíbrio termodinâmico encontra-se no item 4.2.8.

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) pode ser calculada pela EQ 4.5.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (4.5)$$

R = constante universal dos gases perfeitos  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T = temperatura absoluta (K)

K= constante de equilíbrio

Sabendo-se o valor da energia livre de Gibbs pode-se identificar se o processo de adsorção é químico ou físico. Valores de  $\Delta G^\circ$  maiores que 20 kJ indicam adsorção química. Já valores inferiores indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física [63,67].

A espontaneidade de uma reação química também pode ser prevista a partir do valor de  $\Delta G$ . Quando este é negativo, a reação é espontânea, analogamente, valores positivos indicam reações não espontâneas.

A constante  $K_L$  obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir tem sido frequentemente considerada como a constante de equilíbrio e utilizada em cálculos da variação da energia livre de Gibbs da reação de adsorção [68,69,70].

Para que sejam feitas tais considerações, as unidades de concentração das espécies envolvidas devem apresentar-se em mol.L<sup>-1</sup>; caso contrário, a aplicação da constante de equilíbrio do modelo de Langmuir no cálculo da energia livre de Gibbs dá-se de forma incorreta. Apenas nas unidades de concentração mencionadas pode-se igualar a constante do modelo com a de equilíbrio para posteriores cálculos da energia livre de Gibbs [66].

Algumas vezes, na literatura, as espécies não estão expressas em concentração molar e as constantes de Langmuir são diretamente aplicadas na Equação de Gibbs e o valor calculado erroneamente.

## **4.2 Termodinâmica química**

### **Termodinâmica clássica**

A termodinâmica estuda as relações entre calor, temperatura, trabalho e energia. Qualquer sistema físico que seja capaz ou não de trocar energia e matéria com o ambiente, tende a um estado de equilíbrio, que pode ser descrito pelas suas propriedades, como pressão, temperatura ou composição química.

Caso as condições externas se alterem, as propriedades se modificam. A termodinâmica descreve matematicamente essas mudanças e prevê as condições de equilíbrio do sistema.

### **Breve histórico da termodinâmica química**

O início da estruturação teórica da Termodinâmica em 1850 ocorreu com os trabalhos de Thomson (Lord Kelvin) e de Clausius (Alemanha) principalmente, quando as máquinas térmicas e mudanças de fase (líquidos, vapores e gases) eram os principais motivos de estudo.



Nos 25 anos que se seguiram a 1850, vários pesquisadores perguntaram se a Segunda Lei da Termodinâmica seria válida para sistemas nos quais houvessem reações químicas.

O estudo de equilíbrios químicos é fundamentado na Lei de Ação das Massas ou Lei do Equilíbrio Químico (LEQ) que foi introduzida em 1864 e 1867 pelos noruegueses Gulberg e Waage.

Mas, desde o início do século, as tendências para este novo campo de aplicação já estavam sendo delineados por Berthollet (França). A partir de 1850, algumas investigações de Wilhelmy e estudos de Berthelot e Saint-Gille, realizadas em 1862 e 1863, sobre cinética de reações químicas serviram de suporte para as idéias de Gulberg e Waage.

O início da Termodinâmica Química pode ser atribuído, principalmente, aos trabalhos de Gibbs e Van't Hoff, a partir de 1876. Neste ano, foi publicado nos EUA, o trabalho de Gibbs sobre equilíbrios heterogêneos e, na Europa, na mesma época, desconhecendo o trabalho de Gibbs, Van't Hoff e Le Chatelier também desenvolveram a teoria do equilíbrio químico.

A partir destes trabalhos, obteve-se a aplicação dos princípios termodinâmicos (primeira e segunda leis) na Lei dos Equilíbrios Químicos e surgiu o que hoje se chama de termodinâmica química; o que de fato trouxe a confirmação da generalidade das Leis da Termodinâmica e sua utilidade no trabalho dos químicos [64].

#### **4.2.1 Equilíbrio químico**

Para compreender melhor o comportamento dos equilíbrios químicos em seu aspecto quantitativo, segue-se uma breve exposição de como um equilíbrio é alcançado e reage às perturbações externas que podem ser identificadas como mudanças de pressão e temperatura dentre outros [23, 71].

Para uma reação química genérica constituída de reagentes A e B, e produtos C e D no estado gasoso (g), representada pela EQ 4.6 e FIG 4.1:

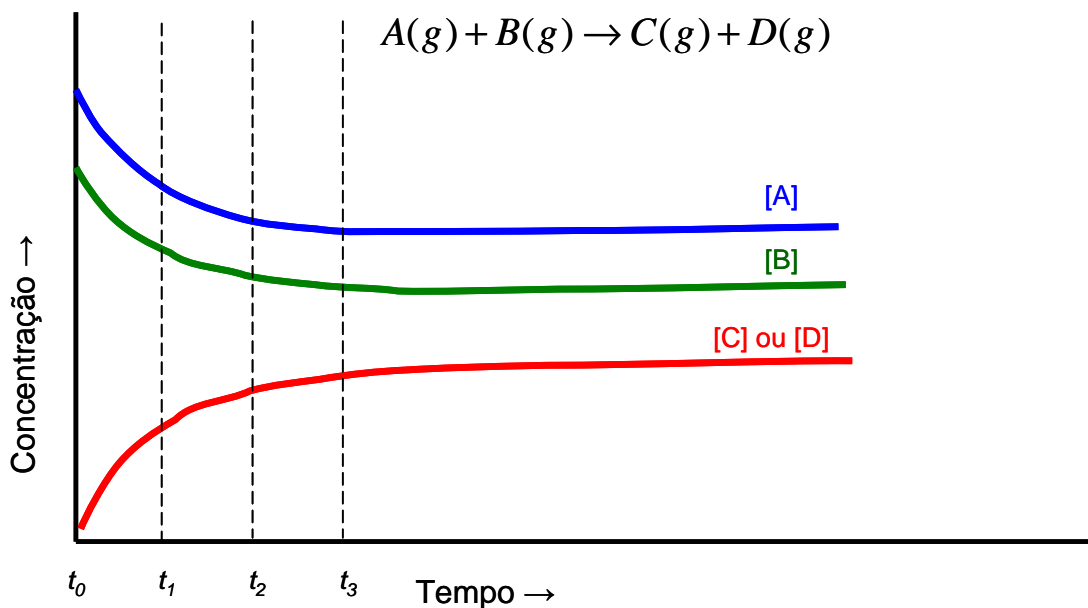
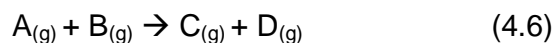


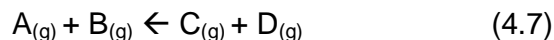
FIG 4.1 – Noção qualitativa de equilíbrio químico [71].

podem ser feitas algumas observações:

- Quando a reação tem início, as concentrações de A e B diminuem e as de C e D aumentam com o passar do tempo.

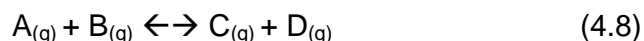
- No tempo  $t_0$  a reação só poderá ocorrer no sentido da formação dos produtos, C e D e a equação química é representada pela EQ. 4.6, inicialmente apresentada.

- Já em  $t_1$ , certa quantia de C e D foram formados, logo a reação no sentido dos reagentes poderá ocorrer como pode ser visto na EQ 4.7:



- No tempo  $t_2$  nota-se que à medida que C e D são formados a velocidade da reação diminuiu já que as concentrações de A e B também diminuem. Ao mesmo tempo, a velocidade da reação inversa aumenta já que as concentrações de C e D estão em elevação.

- Em  $t_3$  as velocidades de formação de C e D e a de reação de A e B se igualam. A partir deste ponto, não existe variação em nenhuma concentração: os reagentes e produtos são formados e consumidos com mesma velocidade, ou seja, o equilíbrio químico foi atingido, EQ 4.8:



O equilíbrio químico pode ser rompido quando o sistema é submetido a perturbações exteriores, ou seja, o equilíbrio desloca-se no sentido contrário a esta perturbação, segundo o enunciado do Princípio de Le Chatelier.

Conforme ocorre o ajuste do sistema, a posição do equilíbrio pode ser deslocada no sentido dos produtos ou dos reagentes.

#### 4.2.2 Lei do equilíbrio químico (LEQ) e Lei de ação das massas (Q)

O tratamento quantitativo de equilíbrios depende de uma relação chamada lei do equilíbrio químico (LEQ) ou Lei de Ação das Massas, que surgiu de observações empíricas e cinéticas.

Em 1867, Guldberg e Waage estabeleceram a “*Lei de Ação das Massas*” explicada pela proporcionalidade entre a velocidade de uma reação química e o produto das concentrações ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) dos reagentes, a uma temperatura constante.

Em uma reação química em equilíbrio, a relação das concentrações entre os reagentes e produtos sempre obedece a um valor constante, o qual denomina-se constante de equilíbrio.

Portanto, a Lei de Ação das massas pode ser enunciada da seguinte forma:

*“A velocidade de uma reação química é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes”.*

A expressão da Lei de ação das massas (Q) é um quociente que tem como numerador o produto das concentrações dos produtos e como denominador o produto das concentrações dos reagentes. Para uma reação química genérica como da EQ 4.6, a aplicação da Lei de ação das massas é representada pela EQ 4.9:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4.9)$$

O valor da expressão da Lei de Ação das Massas (Q) para uma certa reação em equilíbrio a uma dada temperatura é uma constante conhecida como constante de equilíbrio, K, EQ 4.10.

$$Q = K \quad (4.10)$$

Quando na Lei de Ação das Massas foi introduzida a constante de equilíbrio, esta passou a ser conhecida também como a Lei do Equilíbrio Químico (LEQ). As principais considerações entre a constante de equilíbrio e o quociente da Lei de Ação das Massas estão listadas na TAB 4.2.

TAB. 4.2- Quociente da Lei de Ação das Massas (Q) e constante de equilíbrio (K) [71 modificado].

$Q > K$	$Q = K$	$Q < K$
A quantidade de produtos é maior que a desejada para o equilíbrio.	As quantidades obedecem à Lei de Ação das Massas.	A quantidade de reagentes é maior que a desejada para o equilíbrio.
O sistema não atingiu o equilíbrio.	O sistema está em equilíbrio.	Ainda não existe equilíbrio.
A reação inversa tem maior velocidade.	As reações direta e inversa têm mesma velocidade.	A reação direta tem maior velocidade.

A ordem de grandeza de uma constante de equilíbrio indica a posição do equilíbrio de determinada reação.

Se K for grande, por exemplo, 100 ou mais, significa que na expressão da Lei de Ação das Massas o numerador é pelo menos 100 vezes maior que o denominador, no equilíbrio. Em outras palavras, no equilíbrio, as concentrações dos produtos são altas. Se por outro lado, K for pequeno, conclui-se que ao alcançar o equilíbrio o sistema gera quantidades pequenas de produtos [72].

### 4.2.3 Primeiro princípio da termodinâmica

O primeiro princípio da termodinâmica consiste na conservação da energia interna (U). A energia interna está diretamente associada à temperatura, trata-se da soma de todas as energias que o sistema armazena dentro de si, tal

energia é responsável pela agitação dos átomos e moléculas e é capaz de realizar trabalho. A energia interna total de um sistema é conhecida como entalpia. [63,64]

O enunciado do primeiro princípio da termodinâmica diz que, em qualquer sistema isolado, o somatório das energias ao início de qualquer processo é igual ao somatório das energias ao final do processo. A primeira Lei da termodinâmica pode ser sintetizada da seguinte forma:

*“Num sistema isolado a energia interna permanece constante”.*

#### **4.2.4 Segundo princípio da termodinâmica**

O segundo princípio da termodinâmica relaciona conceitos como “ordem” e “desordem” da matéria com a energia térmica e a transferência de calor, além de estabelecer a diferença entre processos reversíveis e irreversíveis. [63,67].

Quando na termodinâmica uma mudança é considerada irreversível significa que a mudança não se reverterá espontaneamente sem alguma alteração nas condições da vizinhança. Não significa que ela não possa ser revertida.

A entropia, um conceito matemático, é uma função de estado termodinâmico com o objetivo de quantificar as transformações de energia ocorridas com a variação do calor e trabalho. Pode ser formulada como o seguinte enunciado [67]:

*“Em qualquer processo termodinâmico que vai de um estado de equilíbrio para outro, a entropia do conjunto sistema mais ambiente aumenta ou permanece constante.”*

A Entropia do sistema aumenta com o aumento da temperatura absoluta do sistema. Isto significa que o sistema é mais desordenado a altas temperaturas. Também significa que se a temperatura diminui, a entropia diminui e ao mesmo tempo o sistema fica mais ordenado [63,64].

#### 4.2.5 Terceiro princípio da termodinâmica

Um estado de perfeita ordem é um estado no qual a entropia é mínima. A termodinâmica estabelece que à temperatura de zero absoluto todas as vibrações atômicas e movimento cessam e a entropia é nula, porque não há movimento desordenado. Tal estado só pode existir num cristal perfeito no zero absoluto [67].

O terceiro princípio da termodinâmica afirma que:

*“A entropia de um sólido cristalino puro e perfeito é igual a zero no zero absoluto”.*

#### 4.2.6 Termodinâmica em sistemas não ideais

Ao retomar a história da termodinâmica, à medida que aumentaram a exatidão e a precisão das medidas notou-se que alguns sistemas não seguiam o comportamento ideal. Para contornar estes desvios utilizaram-se coeficientes de correção.

Lewis introduziu, em 1901, o conceito de *fugacidade* na correção do comportamento gasoso e em 1907, o conceito de *atividade*, para corrigir o comportamento de misturas líquidas, o que permitiu aplicar as mesmas equações da termodinâmica que antes eram válidas apenas para sistemas ideais.

A fugacidade é uma grandeza termodinâmica, medida em unidades de pressão e caracterizada pela sua tendência de escape de uma fase. Assim, a

variável termodinâmica da fugacidade substitui a pressão de um gás na expressão analítica do seu potencial químico, e permite expressar de forma relativamente simples as propriedades de um gás. A palavra fugacidade vem do latim *fugacitas* que é a expressão da qualidade de fugaz, ou seja, aquilo que com velocidade foge ou desaparece [64].

O conceito de atividade está relacionado à idéia de “massas ativas” e que hoje se associam a concentração das espécies envolvidas no sistema. Qualitativamente pode-se pensar que uma reação ocorre mais facilmente quanto mais ativas forem as substâncias envolvidas, o que deu origem ao nome atividade. A atividade quase sempre é proporcional à concentração das substâncias presentes.

A partir de experiências foram estabelecidas regras práticas para determinar a atividade das substâncias em diferentes sistemas.

No caso de soluções pode-se usar a razão entre as concentrações do soluto após e antes do equilíbrio. A concentração das espécies envolvidas deve ser expressa em mol.L<sup>-1</sup> para a determinação da atividade ( $\alpha$ ), EQ 4.11:

$$\alpha(\text{solute}) = \frac{c}{c^\theta} \quad (4.11)$$

$c$  = quantia de soluto por volume de solução antes do equilíbrio (mol.L<sup>-1</sup>)

$c^\theta$  = quantia de soluto por volume de solução após o equilíbrio (mol.L<sup>-1</sup>)

#### 4.2.7 Constante de equilíbrio empírica ( $K_p$ )

Como mencionado, a LEQ (Lei do Equilíbrio Químico) surgiu de observações empíricas e cinéticas. Posteriormente foi obtida simultaneamente e independentemente por Gibbs e Van't Hoff. A partir destas informações podem-se relacionar as grandezas da Termodinâmica com as constantes de equilíbrio. Ao considerar um sistema gasoso ideal, EQ (4.12):





Pela LEQ, tem-se a relação da EQ 4.13:

$$K_p = \frac{p(M_2)}{[p(M)]^2} \quad (4.13)$$

$K_p$  é chamada constante de equilíbrio empírica. Se seu valor permanece constante ao longo do tempo, o sistema está em equilíbrio. Quando ocorrem alterações na pressão parcial de uma substância, também há variação na outra, desta forma, o quociente  $K_p$  permanece constante.

No exemplo citado, o sistema considerado é o gasoso ideal, porém estas considerações devem ser estendidas a outras fases. Neste caso, ao invés de pressão, devem-se usar grandezas convenientes: fração molar e concentração dentre outras.

#### 4.2.8 Constante de equilíbrio termodinâmico ( $K^\theta$ ) e a energia livre de Gibbs

A partir das relações termodinâmicas, pode-se obter outra grandeza semelhante à constante de equilíbrio empírica chamada constante de equilíbrio termodinâmico,  $K^\theta$ , definida para um sistema qualquer a pressão e temperaturas constantes [64].

A expressão da constante de equilíbrio termodinâmico pode ser obtida em função da atividade das substâncias, as quais são funções de outras grandezas como pressão, fração molar ou concentração, dentre outros. Portanto  $K^\theta$  pode ser expresso em função destas.

A partir de tratamentos matemáticos chega-se a uma das equações mais importantes da termodinâmica, a equação de cálculo da energia de Gibbs (Eq. 4.14) que é uma expressão da Lei de Equilíbrio Químico (LEQ) [64].

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (4.14)$$

Na qual:

$\Delta_r G^\ominus$  = energia de Gibbs

R = constante universal dos gases perfeitos  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T = temperatura absoluta (K)

$K^\ominus$  = constante de equilíbrio

A energia livre de Gibbs define o estado de equilíbrio de um sistema; são consideradas apenas as propriedades do sistema e não as propriedades da redondeza, portanto é chamada de função de estado. Assim  $\Delta G$  pode ser entendida como a energia que está disponível no sistema para a realização de trabalho.

Em sistemas onde o  $\Delta G > 0$ , houve absorção de energia pela reação por isso não são transformações espontâneas. Quando  $\Delta G < 0$ , significa que houve liberação de energia, ou seja são espontâneos.

#### 4.2.9 Constante de equilíbrio e temperatura – Equação de Vant´Hoff

Embora sejam chamados de constantes, os valores numéricos das constantes de equilíbrio podem variar. Um exemplo dessa situação é quando ocorre a variação da temperatura. A seguir se tem a dedução da equação de Van´t Hoff.

Várias funções de estado ou termodinâmicas são estudadas devido seu grande interesse prático, a equação de Gibbs-Helmholtz (EQ 4.15) é uma

delas, que informa o efeito da temperatura sobre a energia livre de Gibbs em função da entalpia.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4.15)$$

Quando aplicada a uma reação química, em uma pressão padrão, tem-se a EQ 4.16 a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4.16)$$

Como  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , ao substituir o termo em 4.16 tem-se EQ 4.17:

$$\frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4.17)$$

R é a constante universal dos gases, e, os sinais negativos de ambos os lados da equação se anulam, assim tem-se a equação de Van't Hoff (EQ 4.18):

$$\frac{\delta \ln K}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.18)$$

A equação de Van't Hoff também pode ser utilizada com a constante de equilíbrio empírica. Algumas considerações importantes:

-  $\Delta H > 0$ : K aumenta com o aumento de T e diminui com a redução de T. Reações endotérmicas são deslocadas na direção dos produtos quando se eleva a temperatura.

-  $\Delta H < 0$ : com o aumento da temperatura há redução do valor da constante. Reações exotérmicas variam na direção dos reagentes quando a temperatura é elevada.

Tais tendências estão de acordo com o Princípio de Le Chatelier.

Uma forma matematicamente equivalente da equação de Van't Hoff pode ser vista na EQ 4.19:

$$\frac{\delta \ln k}{\delta \frac{1}{T}} = \frac{-\Delta H}{R} \quad (4.19)$$

Nesta forma, a equação torna-se útil visto que ao traçar a curva  $\ln k$  versus  $1/T$  o coeficiente angular da mesma é igual a  $-\Delta H/R$ . Desta forma os valores da variação de entalpia podem ser determinados graficamente a partir dos valores das constantes de equilíbrio em função da temperatura.

Outra forma da equação de Van't Hoff pode ser obtida ao mudar as variáveis de temperatura para apenas um lado, então, ao integrar ambos os lados da EQ 4.19 obtém-se as Equações 4.20 e 4.21:

$$d \ln k = \frac{\Delta H}{RT^2} dt \quad (4.20)$$

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dt \quad (4.21)$$

Se  $\Delta H$  não variar com a mudança da temperatura, pode ser removida da integral junto com R, e tem-se a *nova* EQ 4.22:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.22)$$

As possibilidades de aplicação da equação acima são duas: estimar a constante K em diferentes temperaturas, ou ainda, calcular a variação da entalpia quando se tem um par de valores de K em duas temperaturas diferentes [64].

### **4.3 Cinética química**

O estudo da cinética química fornece importantes aproximações sobre a ocorrência, o comportamento e o mecanismo das transformações químicas. Em procedimentos cinéticos há o interesse nos estágios intermediários do processo em estudo. Enquanto a termodinâmica estuda a direção e extensão de uma transformação química, a cinética estuda as mudanças nas propriedades químicas ao longo do tempo [71, 72,73].

Durante os últimos anos vários estudos envolvendo cinética química e adsorção foram realizados. Uma grande diversidade de modelos de ordem de reação pode ser utilizada nestes estudos a fim de expressar parâmetros relevantes aos processos em estudo.

#### **Velocidade das reações químicas**

A velocidade de uma reação é determinada pelas propriedades e concentrações dos reagentes ou produtos envolvidos na reação e influenciada principalmente pela temperatura. Alguns fatores como as concentrações de outras espécies ou da área de superfície também podem interferir na velocidade de uma reação.

Em síntese, a velocidade de uma reação química é a mudança na concentração de uma espécie dividida pelo tempo em que a mudança leva para ocorrer.

### 4.3.1 Equação e constante de velocidade

A velocidade de uma reação, normalmente, depende da concentração de um ou mais reagentes além das concentrações dos produtos ou até mesmo de substâncias que não aparecem na equação da reação global.

Para uma reação genérica como a EQ 4.23:



se a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração de A, temos uma proporcionalidade direta entre estes parâmetros.

A expressão  $-d[A]/dt$  indica a velocidade de desaparecimento da espécie A ao longo do tempo.

Na EQ 4.24 tem-se indicada esta proporcionalidade em questão:

$$\frac{-\delta[A]}{\delta t} \propto [A] \quad (4.24)$$

Caso a concentração da espécie B também tenha proporção direta com a velocidade, tal relação pode ser expressa pela EQ 4.25:

$$\frac{-\delta[A]}{\delta t} \propto [B] \quad (4.25)$$

Ao combinar as duas relações, temos a EQ 4.26:

$$-\frac{\delta[A]}{\delta t} \propto [A][B] \quad (4.26)$$

Ao substituir o sinal de proporcionalidade pela igualdade, tem-se a EQ 4.27:

$$-\frac{\delta[A]}{\delta t} = k[A][B] \quad (4.27)$$

Onde  $k$  = constante de proporcionalidade e é denominado *constante de velocidade da reação* e possui valor fixo para as concentrações de A e B em uma temperatura fixa. A expressão que relaciona  $k$  com as concentrações envolvidas é chamada “Lei ou Equação de Velocidade”.

### 4.3.2 Velocidades média e instantânea

#### Velocidade média ( $V_m$ )

A velocidade média ( $V_m$ ) de uma reação química é dada pela variação na concentração de um dos reagentes (R) dividida pelo intervalo de tempo no qual ocorre a transformação (EQ 4.28) e é sempre um valor positivo.

$$V_m(R) = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad (4.28)$$

Onde:

$\Delta R$  = variação na concentração do reagente R

$\Delta t$  = variação de tempo

Como os reagentes são consumidos em uma reação, a concentração de R decresce com o tempo e o  $\Delta R$  é uma quantidade negativa.

Se como indicativo de nossa reação utilizar a concentração de um dos produtos (P), a equação da velocidade média ( $V_m$ ) fica como mostra a EQ 4.29:

$$V_m(P) = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad (4.29)$$

Na qual:

$\Delta P$  = variação na concentração do produto P

$\Delta t$  = variação de tempo

Neste caso  $\Delta P$  é uma quantidade positiva porque o produto é formado ao longo do tempo.

A velocidade média única ( $V_{mu}$ ) de uma reação química do tipo (EQ 4.30):



pode ser dada pela EQ 4.31 na qual qualquer uma das quatro quantidades seguintes representa a velocidade média de um fenômeno químico:

$$V_{mu} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (4.31)$$

Como mencionado anteriormente, os sinais negativos nas espécies "A" e "B" indicam a velocidade de desaparecimento dos reagentes enquanto que a ausência destes nos quocientes das espécies "C" e "D" indicam a velocidade de formação dos produtos C e D.

### **Velocidade instantânea**

Para a maioria das reações, a velocidade se reduz com o passar do tempo, visto que os reagentes estão sendo consumidos.



Para se ter certeza de que a velocidade da reação se aplica a um determinado instante, no decurso de uma reação, é preciso fazer duas medidas as mais próximas no tempo desejado.

A melhor aproximação para se obter o valor da velocidade em um instante único é traçar uma tangente neste instante no gráfico de concentração versus tempo. O coeficiente angular desta tangente é denominado velocidade instantânea da reação.

### 4.3.3 Leis de velocidade e ordem de reação

Como dito, a velocidade inicial é função da concentração inicial, o que pode ser escrito como EQ 4.32:

$$\text{Velocidade inicial} = k \cdot \text{concentração inicial} \quad (4.32)$$

Neste caso, a velocidade de reação é diretamente proporcional às concentrações, mas, algumas vezes, essa proporcionalidade não é tão simples e direta.

Para uma equação de velocidade genérica como a 4.33:

$$\text{Velocidade} = k \cdot (\text{concentração})^a \quad (4.33)$$

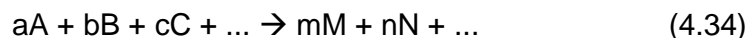
se **a** for igual a 1 diz-se que a reação possui ordem 1 ou que trata-se de uma reação de primeira ordem, o que significa que a velocidade da reação química é proporcional à primeira potência da concentração de um reagente.

Quando dobra-se a concentração, a velocidade dobra, quando triplica-se a concentração, a velocidade triplica, e assim por diante.

Caso  $a$  tenha valor igual a 2 a reação possui ordem 2 ou seja é uma reação de segunda ordem. Reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade é proporcional à segunda potência da concentração, ou em outras palavras, duplicando-se a concentração molar do reagente, a velocidade da reação quadruplica.

Também existem reações de ordem zero na qual a velocidade independe da concentração. Ordens podem ser números inteiros ou fracionários e até mesmo ser números negativos. Uma ordem negativa implica que a concentração aparece no denominador da equação de velocidade. Ao se aumentar a concentração desta espécie, normalmente um produto, desacelera-se a reação, porque essa espécie participa em uma reação inversa.

Algumas reações químicas têm leis de velocidade que dependem das concentrações de mais de um reagente. Neste caso, a ordem total da reação a ser determinada experimentalmente será a soma dos expoentes dos termos de concentração, como exemplo cita-se a reação genérica (EQ 4.34):



A equação de velocidade fica como na EQ 4.35:

$$v \propto [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (4.35)$$

Os coeficientes  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  não guardam relação com os coeficientes estequiométricos  $a$ ,  $b$  e  $c$  e a ordem total da reação é dada por  $\alpha + \beta + \gamma$ .

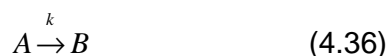
#### 4.3.4 Leis de velocidade integradas de primeira e segunda ordens

As leis de velocidade integradas são úteis quando se deseja confirmar qual é a ordem da reação estudada e também para conhecer sua constante que é dedutível a partir do método gráfico.

As equações são integradas e as formas lineares são usadas para determinar os parâmetros das leis de velocidade ao traçar-se uma curva da concentração da espécie estudada versus tempo.

### Leis de velocidade integradas de primeira ordem

Para uma reação química genérica como a da EQ 4.36:



A velocidade de desaparecimento de A fica (EQ 4.37):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.37)$$

Que pode ser rearranjada para a EQ 4.38:

$$\frac{-d[A]}{[A]} = k dt \quad (4.38)$$

No tempo  $t = 0$ ,  $[A] = [A]_0$ , e quando  $t = t$ ,  $[A] = [A]_t$ , torna-se necessário integrar a equação anterior, como na EQ 4.39:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad (4.39)$$

Como  $\int \frac{1}{x} dx = \ln x$ , a nova forma da equação fica como a EQ 4.40:

$$(-\ln[A]_t - \ln[A]_0) = kt \quad (4.40)$$

que pode ser reescrita da seguinte forma a fim de facilitar a aplicação da EQ junto aos dados experimentais (EQ 4.41):

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (4.41)$$

A partir de uma curva  $\ln[A]_t$  em função de  $t$ , a reta obtida terá coeficiente angular  $-k$ , o coeficiente angular fornece constante da velocidade de primeira ordem  $k$  a qual tem a unidade em  $s^{-1}$  (ou  $\text{mol} \cdot s^{-1}$ ).

### Leis de velocidade integradas de segunda ordem

A lei de velocidade para reações de segunda ordem é descrita pela EQ 4.42:

$$\text{velocidade} = k[A]^2 \quad (4.42)$$

Como a lei de velocidade é uma equação diferencial, a equação torna-se (EQ 4.43):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (4.43)$$

Esta pode ser rearranjada na forma a seguir (EQ 4.44):

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \quad (4.44)$$

Para resolver esta EQ, é necessário integrar entre os mesmos limites inferior e superior usados no caso da primeira ordem que são  $[A]_0$  e  $[A]_t$ , desta forma tem-se a EQ 4.45.

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + cte \quad (4.45)$$

Com esta integral aplicada aos limites de concentrações da espécie tem-se a EQ 4.46:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad (4.46)$$

e obtém-se a EQ 4.47:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \quad (4.47)$$

esta expressão pode ser rearranjada para a EQ 4.48:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt} \quad (4.48)$$

e tem sua forma linear 4.49:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (4.49)$$

A EQ 4.49 pode ser representada graficamente ao se traçar a curva de  $1/[A]_t$  em função do tempo. Desta forma se pode obter a constante de velocidade e a ordem da reação construindo-se o gráfico apropriado.

#### 4.3.5 Casos específicos: pseudo-primeira e segunda ordens

Para examinar o mecanismo de controle da adsorção como a transferência de massa e a reação química, vários modelos cinéticos podem ser usados na avaliação dos dados experimentais.

Os modelos largamente utilizados como os de primeira e segunda ordem costumam ser limitados quando se têm as concentrações iniciais do soluto a ser adsorvido muito baixa ou muito alta [61].

A partir desta problemática, surgiram novas adaptações que permitiram processos antes limitados serem estudados, como exemplo podem ser citados os modelos pseudo-primeira e segunda ordens, que são baseados na capacidade de adsorção dos solutos.

Segundo a literatura [61,74], a variação nos valores da concentração do soluto a ser adsorvido é o fator que indica qual melhor modelo se aplica a cada processo de adsorção. Uma mesma reação química pode adaptar-se a diferentes modelos de ordem de reação de acordo com a variação das concentrações iniciais das espécies em questão.

##### **Pseudo-primeira ordem**

Lagergren, em 1898, foi o primeiro pesquisador a estudar a Lei de velocidade em um sistema sólido-líquido. A equação de Lagergren (4.50) é uma das mais utilizadas para descrever a ordem de reação de um sistema de adsorção de um soluto presente em fase líquida pelo material adsorvente [52,82].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4.50)$$

Ao integrar a EQ 4.50 para entre limites de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q = 0$  a  $q = q$ , tem-se a EQ 4.51, a qual é a lei de velocidade integrada para uma reação de pseudo-primeira ordem.

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t \quad (4.51)$$

Na qual:

$q$  e  $q_e$  = miligramas do soluto adsorvido por grama de adsorvente em um tempo qualquer e no equilíbrio ( $\text{mg. g}^{-1}$ ), respectivamente.

$k_1$  = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

A EQ 4.51 pode ser rearranjada para sua forma linear e representada pela EQ 4.52.

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4.52)$$

A curva  $\ln(q_e - q)$  em função do tempo nos fornece a constante de velocidade ( $k_1$ ) deste modelo.

Na prática, é traçada uma curva de  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função do tempo, desta curva, por extrapolação é estimado o valor  $q_e$ .

Da equação da reta obtida pelo modelo de Lagergren é possível checar o valor de  $q_e$ , o qual se for muito diferente do obtido por estimativa não pode ser considerado, mesmo que o coeficiente de correlação linear seja próximo de 1 [74,82].

Muitos trabalhos publicados [55,76,85] utilizam o modelo de pseudo-primeira ordem e consideram a constante de velocidade de adsorção  $k_1$  como uma propriedade intrínseca. Porém, Azizian [61] demonstrou, matematicamente,

que esta consideração está incorreta. Azizian mostrou que  $k_1$  é uma combinação de  $k_a$  e  $k_d$ , constantes de adsorção e dessorção, respectivamente.

A constante  $k_1$  é uma função da concentração inicial do soluto  $C_o$ , e ao traçar a curva  $k_1$  versus  $C_o$ , obtém-se uma reta sendo o coeficiente angular igual a constante de adsorção ( $k_a$ ) e o coeficiente linear a constante de dessorção ( $k_d$ ).

### Pseudo-segunda ordem

Outro modelo usado nos estudos da cinética de adsorção é o pseudo-segunda ordem, aplicável ao sistema com baixas concentrações de soluto [52,85].

A EQ 4.53 descreve o modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.53)$$

Ao integrar a EQ 4.53 para os limites  $t = 0$  para  $t = t$  e  $q = 0$  para  $q = q_t$ , tem-se a EQ 4.54:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4.54)$$

que tem como forma linear equivalente a EQ 4.55:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.55)$$

$q_t$  e  $q_e$  = miligramas do soluto adsorvido por grama de adsorvente em um tempo qualquer e no equilíbrio, respectivamente

$k_2$  = constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem [g/(mg min)]



A partir de uma curva  $t/q$  versus  $t$ , é possível obter  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$  pelo valor da intersecção e  $\frac{1}{q_e}$  pelo coeficiente angular da mesma. Isto é, a quantidade em miligramas do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ) pode ser deduzida a partir do coeficiente angular e a constante  $k_2$  pelo coeficiente linear.

Segundo Ho e Mckay [52,85], o modelo de pseudo-segunda ordem pressupõe que no processo ocorra ligação química entre adsorbato e adsorvente por meio de valências livres das espécies envolvidas, ou seja, quimissorção.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Equipamentos e materiais de laboratório

Espectrofotômetro UV-Vis mod. B582 Micronal

Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet, Nesus 670)

Microscópio eletrônico de varredura LEO 440i

Balança analítica digital micronal

pHmetro Micronal B 474

Agitadores mod. AD8850, Donner

Agitador homogeneizador, Quimis

Peneiras granulométricas 0,074; 0,180; 0,420; 2,500 e 6,000mm Bertel

Micropipetas automáticas de volume fixo e variável Petcelm e Mettler Toledo

Processador de alimentos Max Chopper

Dessecador

Balões volumétricos

Béqueres

Placas de petri

Termômetros

Papel de pH universal

Soluções nítricas de urânio

Soluções nítricas de urânio: a partir de uma solução padrão de nitrato de urânio  $130,07 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$ , de procedência do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA-IPEN) foram preparadas as diluições necessárias ao estudo em questão. Ajustes no valor de pH foram feitos com adição de ácido nítrico ou hidróxido de sódio.

Arsenazo III (1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-ácido sulfônico-2,7 bis (azo-2)-ácido arzônico)

Soluções de ácido nítrico

Soluções de hidróxido de sódio

Obs. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

## 5.2 Preparação do bioissorvente

As cascas da banana foram picadas em pequenos pedaços e secas na temperatura ambiente sob ação do sol a uma temperatura média de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Após a secagem, foi utilizado um processador de alimentos para a moagem do material. O pó obtido foi separado em diferentes frações com auxílio de peneiras granulométricas: 0,074; 0,18; 0,42;  $(2,5 \pm 0,5)$  mm e  $(6 \pm 0,5)$  mm. As porções obtidas foram armazenadas para estudos posteriores. A FIG 5.1 ilustra o procedimento utilizado para a transformação da casca de banana em um adsorvente.

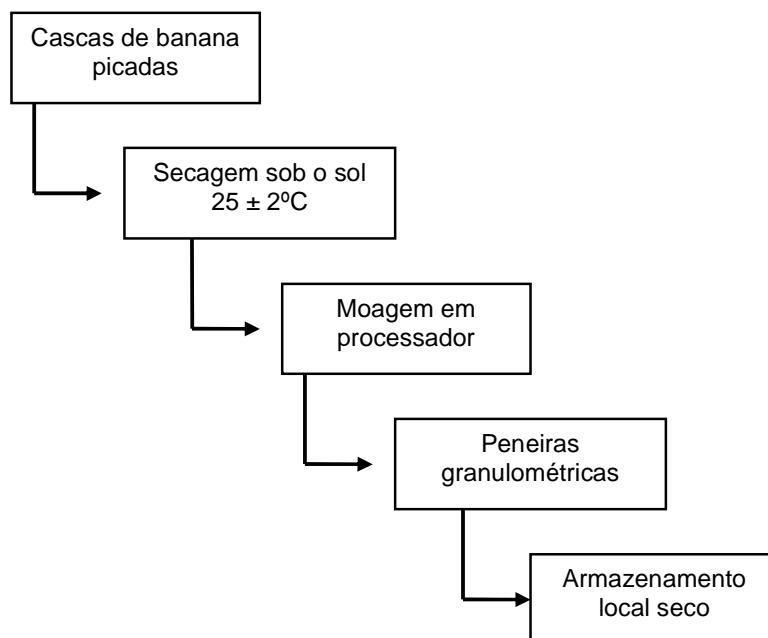


FIG. 5.1 – Procedimento de preparo do bioissorvente.

### 5.3 Caracterização

As cascas de banana preparadas como descrito no item 5.2 foram deixadas por 24 horas em um dessecador para então serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (IR).

A microscopia eletrônica de varredura forneceu dados a respeito da morfologia do material. A espectroscopia na região de infravermelho informou a respeito dos grupos funcionais característicos da biomassa estudada.

### 5.4 Estudos de adsorção por ensaio em batelada

Os experimentos de adsorção dos íons de urânio (VI) foram realizados por ensaios em batelada à temperatura ambiente  $25 \pm 2$  °C (FIG 5.2).

Com auxílio de um agitador mecânico, agitaram-se  $(50 \pm 1)$  mg da casca de banana com  $(2,000 \pm 0,001)$  mL de soluções nítricas de urânio, durante um intervalo de tempo a ser definido experimentalmente.

Após o contato, cada amostra foi deixada em repouso por 10 minutos, para a sedimentação das partículas do adsorvente carregado de íons de urânio. Separou-se o sobrenadante com auxílio de pipeta volumétrica e determinou-se a concentração de íons de urânio (VI) remanescente por espectrofotometria, descrito no item 5.5.

O percentual de remoção do processo de adsorção foi calculado pela EQ 5.1:

$$\% \text{ rem} = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (5.1)$$

$C_i$  = concentração inicial de urânio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na fase aquosa antes do contato com o adsorvente

$C_f$  = concentração final de urânio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na fase aquosa após o contato com o adsorvente

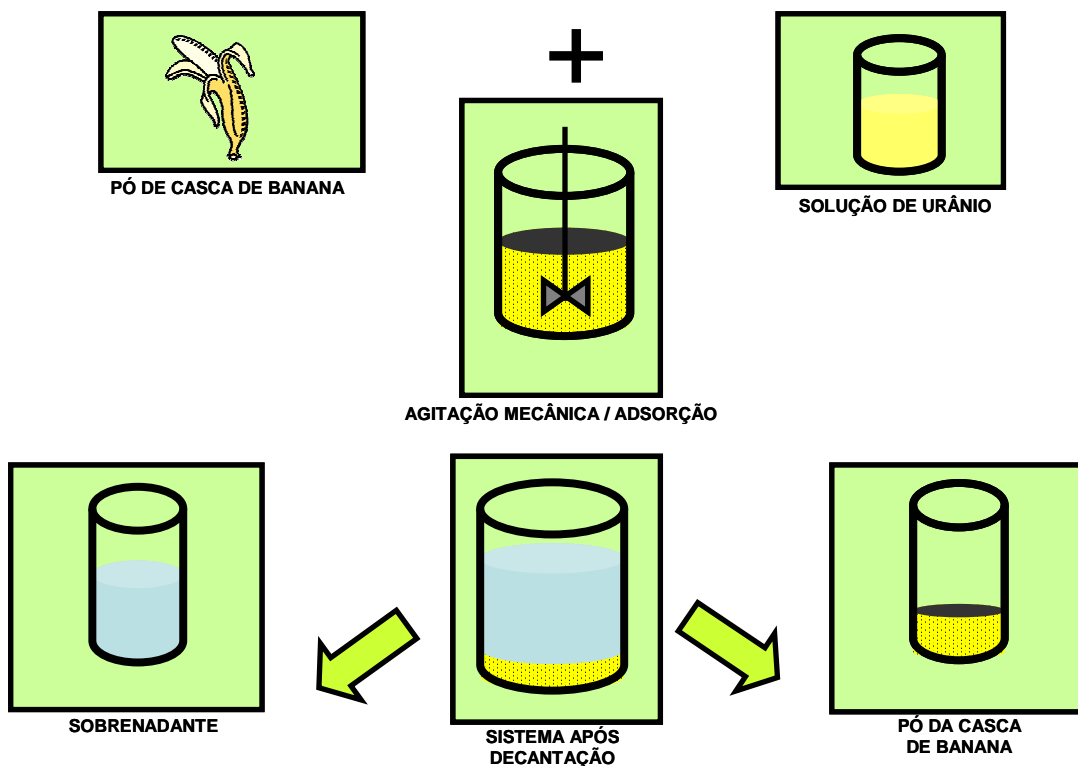


FIG 5.2 – Esquema do ensaio em batelada.

A quantidade de urânio adsorvido ( $q$ ) foi determinado pela EQ 5.2:

$$q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = (C_i - C_f) \cdot \frac{V}{M} \quad (5.2)$$

Sendo:

$V$  = volume da solução de urânio em L

$M$  = quantidade de casca de banana em g

### 5.5 Determinação da concentração de íons $\text{UO}_2^{2+}$ por espectrofotometria

A concentração de íons urânio foi determinada pelo método de Arsenazo III, e utilizando um espectrofotômetro de UV-visível [77,78].

A alíquota de sobrenadante contendo íons  $\text{UO}_2^{2+}$  proveniente do estudo de adsorção foi colocada em um balão volumétrico de 5 mL. Adicionaram-se 1,5 mL de arsenazo III a 0,06% e alíquotas de ácido nítrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  para ajustar o pH final no intervalo de 1 a 2. Completou-se o volume com água destilada. O branco foi preparado nas mesmas condições, entretanto, sem a alíquota de sobrenadante.

Realizou-se a leitura de absorvância do complexo  $\text{UO}_2^{2+}$ -arsenazo III no comprimento de onda igual a 650nm. Os resultados são a média de análises realizadas em triplicata de cada amostra.

Por meio da curva de calibração para o urânio, relacionou-se a absorvância com a massa de urânio e obtiveram-se os valores de concentração de urânio remanescente no sobrenadante.

### 5.6 Curva de calibração do urânio com arsenazo III

Amostras contendo diferentes massas ( $\mu\text{g}$ ) de urânio foram preparadas e a absorvância de cada amostra foi medida em 650 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ). A solução de partida foi uma solução padrão de urânio  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os valores de absorvância correspondente a cada massa de urânio foram plotados em um gráfico e obteve-se a EQ 5.3 da curva de calibração.

$$y = 0,0483x - 0,0114 \quad (5.3),$$
$$r^2 = 0,9996$$

Sendo:

Y = absorvância

X = massa de urânio ( $\mu\text{g}$ )

$r^2$  = coeficiente de correlação linear

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização

As cascas de banana preparadas para os estudos de adsorção estão ilustradas na FIG.6.1.

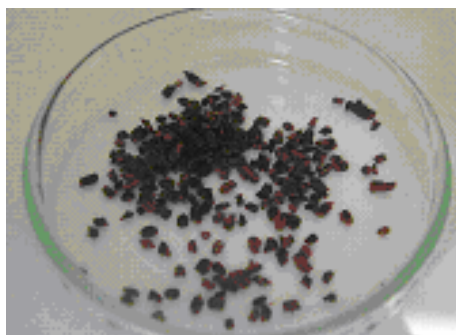


FIG. 6.1 – Cascas de banana para aplicação nos estudos de adsorção do  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Após a secagem da biomassa conforme descrição do item 5.2 (material e métodos) notou-se o escurecimento da mesma que apresentou nuances de marrom a preto. As porções de biomassa apresentaram-se rígidas e com leve odor adocicado.

A FIG. 6.2 exibe a micrografia eletrônica de varredura obtida para uma amostra de 0,018mm do pó da casca de banana *in natura*.

Na imagem ampliada 1000 vezes, pôde ser notada a natureza fibrosa e irregular do material analisado. As cascas de banana formam camadas sobrepostas de fibras nas quais são observados alguns grãos menores aderidos aos grupos maiores da biomassa.

Este tipo de morfologia favorece a aderência dos metais presentes em soluções aquosas em sua superfície já que sua forma irregular favorece a fixação dos metais nas diferentes seções deste material [48].



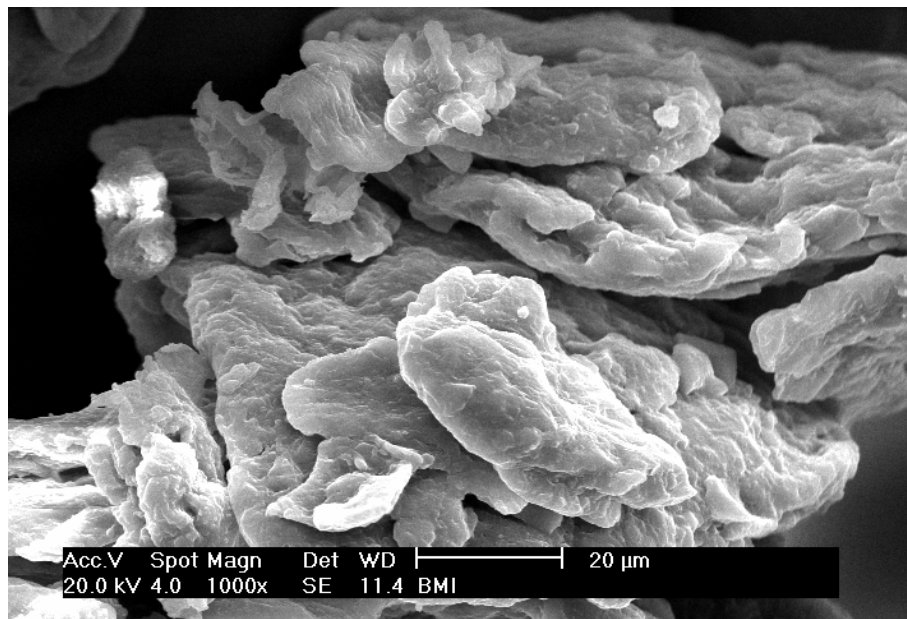


FIG 6.2 – Micrografia da casca de banana ampliada 1000x.

Por se tratar de uma biomassa, a casca da banana é formada principalmente por elementos como o carbono, o oxigênio e o hidrogênio. Por meio da análise do espectro de absorção na região do infravermelho foi possível verificar como estes elementos estão ligados e a quais grupos funcionais pertencem.

Na FIG 6.3 podem ser observadas as principais bandas de absorção na região do infravermelho presentes nas cascas de banana. Tal ensaio teve a finalidade de se conhecer os grupos envolvidos no processo da bioabsorção.

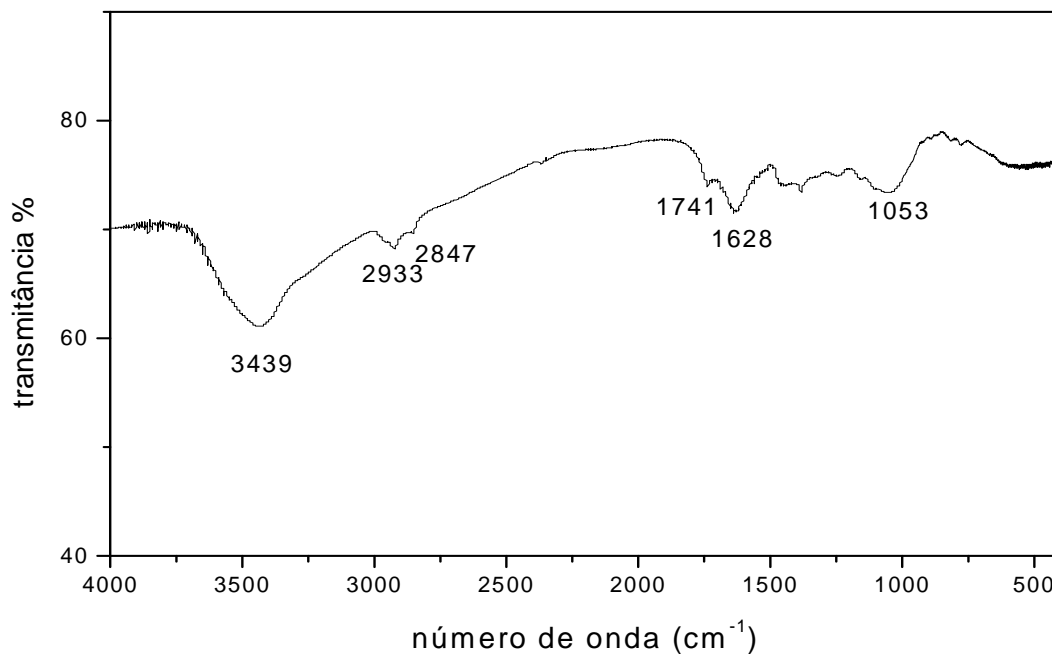


FIG 6.3 - Espectro de infravermelho da casca de banana.

As bandas de absorção foram comparadas na literatura [83] e foram atribuídas aos grupos funcionais como mostrados na (TAB 6.1).

Biomassas como palha de arroz, apresentam banda de absorção em 1735 cm<sup>-1</sup> atribuída a lignina e hemicelulose [79].

A celulose apresenta bandas de absorção em torno de 1628 a 1632 cm<sup>-1</sup> referentes às moléculas de hidroxila da água [80].

As cascas de coco verde têm em sua estrutura o grupo OH representado pela banda em 3378 cm<sup>-1</sup>, característica da vibração O-H, de alcoóis ou fenóis [48]. Nessa região de absorbância verifica-se também a contribuição de OH das moléculas de H<sub>2</sub>O presentes.

As principais bandas de absorção para a lignina ocorrem na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A presença de bandas na região entre  $1650$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$  sugere a existência de carbonila de éster de origem de carboidratos [81].

TAB. 6.1 – Principais grupos funcionais presentes na casca de banana.

Banda de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Função orgânica
3439	O-H	Alcoóis Fenóis Carbonila
1628	O-H	Hidroxila da água
2933 2847	C-H	Alcanos alifáticos
1741	C = O	Aldeídos Ésteres Cetonas
1053	C-O	Ésteres saturados, insaturados e aromáticos Alcoóis

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

## 6.2 Diâmetro da Partícula Adsorvente

As etapas de moagem do material e posterior peneiração levam tempo e geram custos no processo final. A fim de se otimizar o mesmo, foram realizados ensaios com a variação no diâmetro de partícula adsorvente.

Por meio da literatura, sabe-se que partículas menores têm melhor desempenho na adsorção, mas a forma e a superfície da partícula também influenciam na remoção [63].

Os diâmetros da amostra de casca de banana estudados foram: 0,074; 0,180; 0,420; 2,500 e 6,000 mm. As frações obtidas foram colocadas em contato com  $(2,000 \pm 0,0001)$  mL de uma solução nítrica de urânio  $(100 \pm 1)$  mg L<sup>-1</sup> com pH 3, e agitadas por 30 minutos segundo o ensaio em batelada, descrito no item 5.4 (materiais e métodos).

Na FIG.6.4, são apresentados os resultados de percentual de remoção para as diferentes frações estudadas.

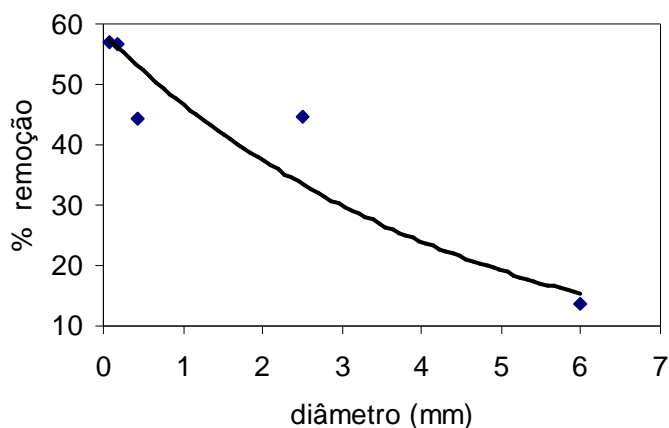


FIG 6.4 Relação entre o diâmetro da partícula do adsorvente e o percentual de remoção.

Como pôde ser observado na FIG 6.4, quanto menor o tamanho do adsorvente, melhor é o percentual de remoção, este fato deve-se ao aumento na área de superfície. O processo de adsorção aumenta com o aumento da área de superfície específica [63].

O percentual de remoção aumentou de 13 para 57% quando o tamanho da partícula diminuiu de 6,000 para 0,074mm. As partículas com 0,074mm apresentaram melhores capacidades de remoção, no entanto, optou-se trabalhar com a fração de 0,180mm, uma fração de obtenção experimental mais simples e rápida.

### 6.3 Tempo de equilíbrio

Fixou-se o tamanho da partícula adsorvente em 0,180mm e variou-se o tempo de contato de 10 a 60 minutos para determinar o tempo de equilíbrio do processo adsorção de urânio.

A relação entre os percentuais de remoção e o tempo de contato estudados encontram-se na FIG. 6.5.

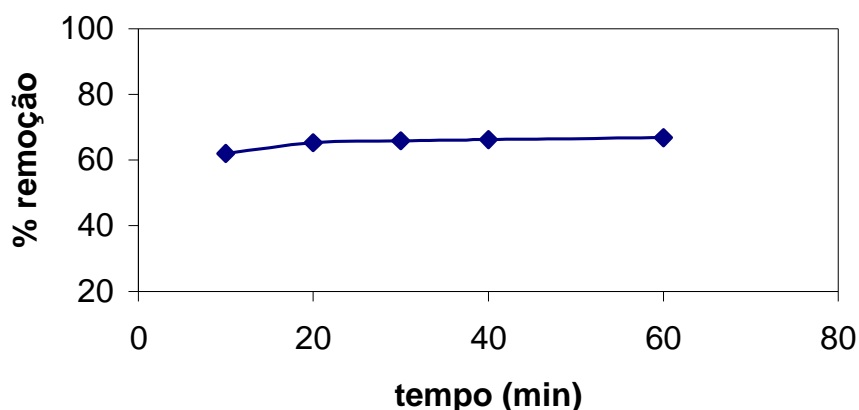


FIG 6.5 – Influência do tempo de contato do processo de adsorção de  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $100\text{mg L}^{-1}$  em U) pela casca de banana.

De acordo com a FIG 6.5, observou-se que a cinética de adsorção é relativamente rápida. A partir de 30 minutos o equilíbrio foi atingido para  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  da solução nítrica de urânio. Após este período, os valores de remoção apresentam-se constantes.

Após 30 minutos não ocorre mais remoção de urânio e a quantidade de íons de urânio adsorvida apresenta-se em equilíbrio dinâmico com os íons urânio presentes na solução.

O rápido equilíbrio observado tem a vantagem de reduzir os custos operacionais, e de implantação e dimensionamento do tanque, caso o ensaio seja realizado em escalas maiores.

Para os estudos posteriores, o tempo de contato da casca de banana com solução de urânio foi fixado em 40 minutos.

#### **6.4 Influência da variação de pH**

O pH da solução é uma importante variável no processo de biossorção visto que a variação em seu valor pode favorecer o surgimento e/ou o desaparecimento de espécies iônicas dos metais [62].

A fim de analisar a influência do pH no processo estudado, foram realizados experimentos em batelada com soluções nítricas de urânio  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em diferentes valores de pH: 2,3,4 e 5. O pH das soluções foi ajustado com soluções diluídas de ácido nítrico ou hidróxido de sódio.

Na FIG. 6.6 pode ser visto o comportamento do percentual de remoção relacionado à variação do pH.

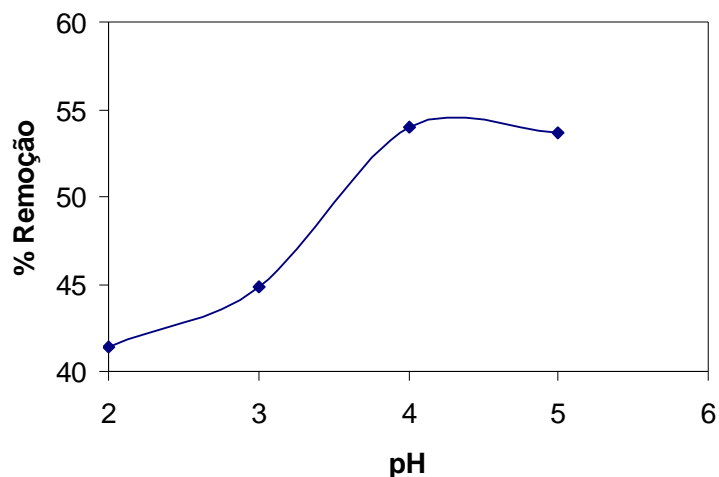


FIG 6.6 - Influência do pH no processo de remoção dos íons  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $100\text{mg L}^{-1}$  em U) pelas cascas de banana.

De acordo com a curva verificou-se que a remoção aumentou de 40 para 55% quando o valor do pH foi elevado de 2 para 5. Em pH acima de 5, observou-se a formação de precipitados de hidróxidos de urânio, razão pela qual foi estudado somente o intervalo em questão.

As espécies dominantes em pH menor que 5, na região onde os processos de remoção são mais eficientes, são  $\text{UO}_2^{2+}$  e  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ . Já em valores de pH entre 5,5 e 8,5 tem-se  $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$  e em pH maior que 8,5 o  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  é a espécie dominante [25].

### 6.5 Influência da temperatura no processo de adsorção

Os ensaios foram realizados em batelada com soluções nítricas de urânio em diferentes concentrações e temperaturas. A concentração das soluções utilizadas variou de  $50$  a  $500\text{ mg.L}^{-1}$  em pH 5 e, as temperaturas de trabalho foram  $30$ ,  $40$  e  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  (FIG 6.7).

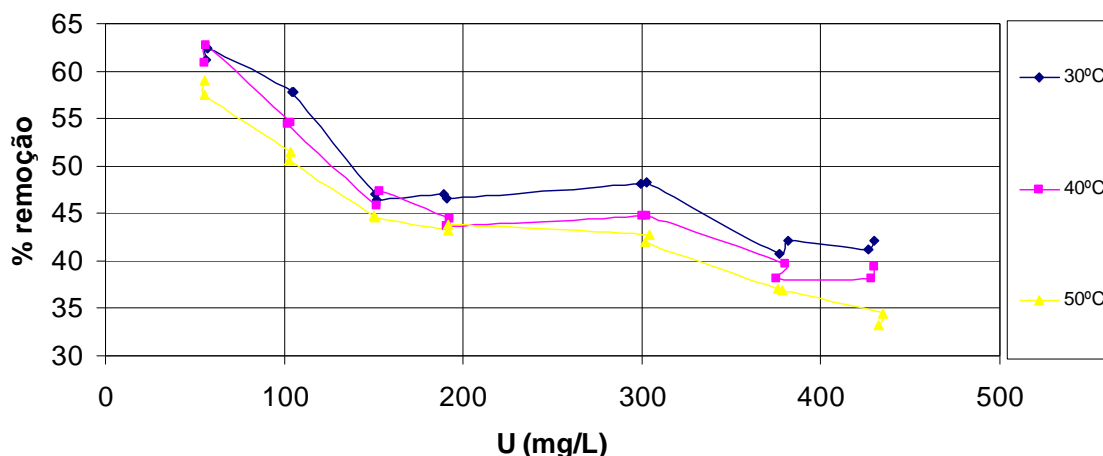


FIG 6.7 – Comparação percentual de remoção a diferentes temperaturas.

Para a solução de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , o percentual de remoção variou de 63 para 58% quando a temperatura elevou-se de 30 para  $50^\circ\text{C}$ . Observou-se que o aumento de temperatura diminuiu a eficiência de adsorção em todas as concentrações no intervalo estudado. No entanto, a variação de temperatura de 30 a  $50^\circ\text{C}$  não se mostrou significativa.

Em processos endotérmicos, há absorção da energia disponível no meio para que seja realizada a adsorção e em processos exotérmicos há liberação de energia durante a aderência do adsorbato na superfície do adsorvente.

O comportamento observado na FIG 6.7 sugere que o processo adsorptivo entre as cascas de banana e os íons de  $\text{UO}_2^{2+}$  é um processo exotérmico. A introdução de calor no sistema provoca aumento na agitação das moléculas e íons, o que dificulta a retenção destas nos sítios ativos do adsorvente. Os melhores percentuais de remoção ocorreram a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 6.6 Isotermas de equilíbrio de adsorção e Modelos

Estudou-se a isoterma de equilíbrio de adsorção do U para o intervalo de concentração de  $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5. A massa do adsorvente utilizada foi



50mg (dose igual a  $25\text{g.L}^{-1}$ ) e o tempo de agitação foi de 40 minutos. Os experimentos foram realizados a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Para cada concentração inicial de urânio ( $C_{\text{eq}}$ ), após o contato, obteve-se a quantidade de urânio adsorvido pela casca de banana (B g) em equilíbrio com a quantidade em solução ( $Q_{\text{eq}}$ ), como mostra a isoterma obtida na FIG. 6.8.

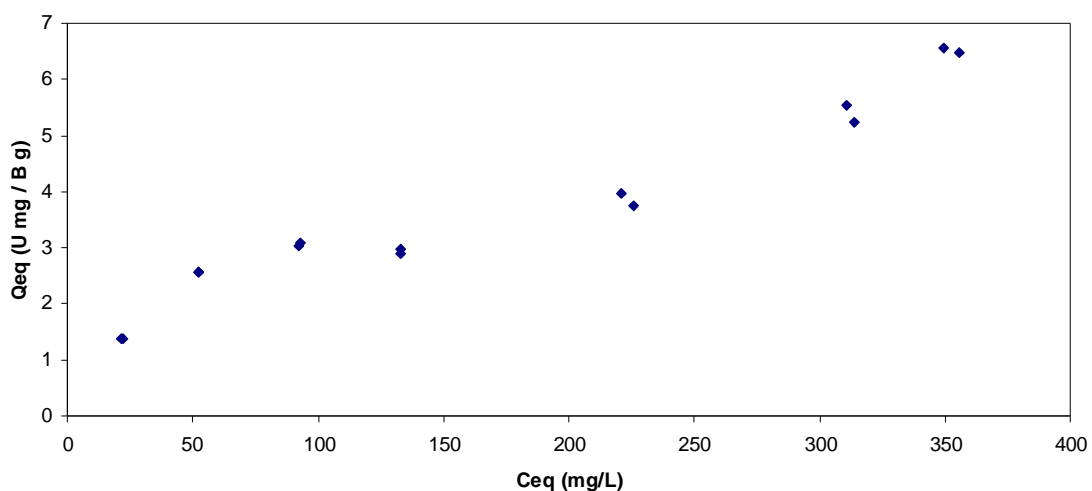


FIG 6.8 Isoterma de equilíbrio de adsorção de  $\text{UO}_2^{2+}$  pela casca de banana, a  $25^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ .

De acordo com a classificação de isotermas de adsorção proposta por Giles, como descrito no item 4.1.1, a isoterma de equilíbrio estudada tem a tendência em seguir o modelo do tipo C ("constant partition"), que indica uma curva de aspecto linear.

A isoterma de adsorção foi analisada segundo os modelos lineares das isotermas de Freundlich e Langmuir ilustrados nas FIG 6.9 e 6.10.

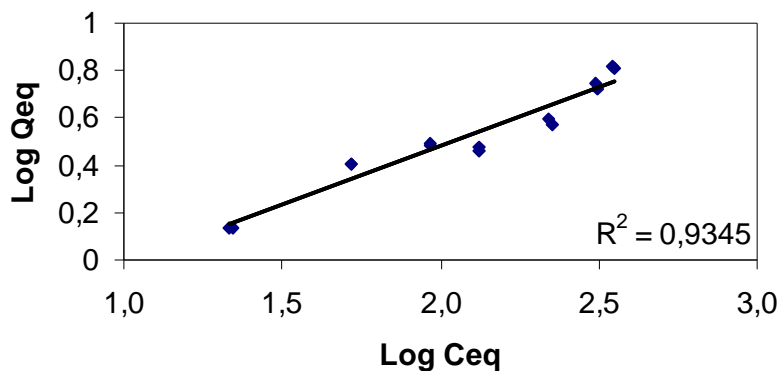


FIG 6.9 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para  $\text{UO}_2^{2+}$  a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

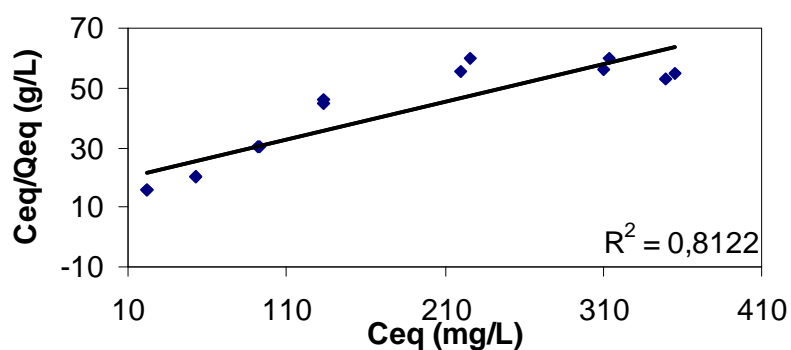


FIG 6.10 Modelo de isoterma linear de Langmuir para  $\text{UO}_2^{2+}$  a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Comparando-se os valores dos coeficientes de correlação linear dos modelos estudados, verificou-se que a adsorção foi melhor descrita pelo modelo de isoterma de Freundlich. O coeficiente de correlação linear obtido para este modelo foi igual 0,9345 enquanto que para o modelo de Langmuir o valor da correlação linear foi igual a 0,8122.

Por meio do modelo de Freundlich, com análise do parâmetro  $1/n$ , a adsorção mostrou-se um processo favorável, visto que  $1/n$  apresentou valor menor que 1. A capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ), estimado pelo modelo de isoterma de Langmuir foi igual a 11,50 mg de urânio por g de casca de banana. Os valores dos parâmetros obtidos podem ser vistos na TAB 6.2.

TAB 6.2 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de  $UO_2^{2+}$  na casca de banana, pH 5.

	$Q$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$K_F$ [( $mg.g^{-1}$ ) ( $L. mg^{-1}$ ) $^{1/n}$ ]	$1/n$	$r^2$
<b>Freundlich</b>	---	---	0,315	0,489	0,9345
<b>Langmuir</b>	11,50	$4,25 \times 10^{-3}$	---	---	0,8122

Por meio da constante de Langmuir,  $K_L$ , que relaciona as quantidades de urânio na solução e no adsorvente, estimou-se a energia livre de Gibbs (EQ. 4.14), utilizando o valor de 1 mol de U igual a 238 g:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_L \quad (4.14)$$

O valor obtido foi  $-17,3\ kJ.mol^{-1}$ , o que indicou que o o processo é espontâneo e físico.

### 6.6.1 Isotermas com variação de temperatura

A partir dos dados experimentais descritos no item 6.5, estudaram-se as isotermas de adsorção com variação da temperatura. Analisou-se tal influência no processo adsorptivo de urânio pelas cascas de banana.

O intervalo de concentração de urânio estudado foi  $50 - 500\ mg\ L^{-1}$  em pH 5. A massa do adsorvente utilizada foi  $50\ mg$  (dose igual a  $25\ g.L^{-1}$ ) e o tempo de agitação foi de 40 minutos. Os experimentos foram realizados a 30, 40 e  $50^\circ C$  e os resultados colocados na (FIG 6.11).

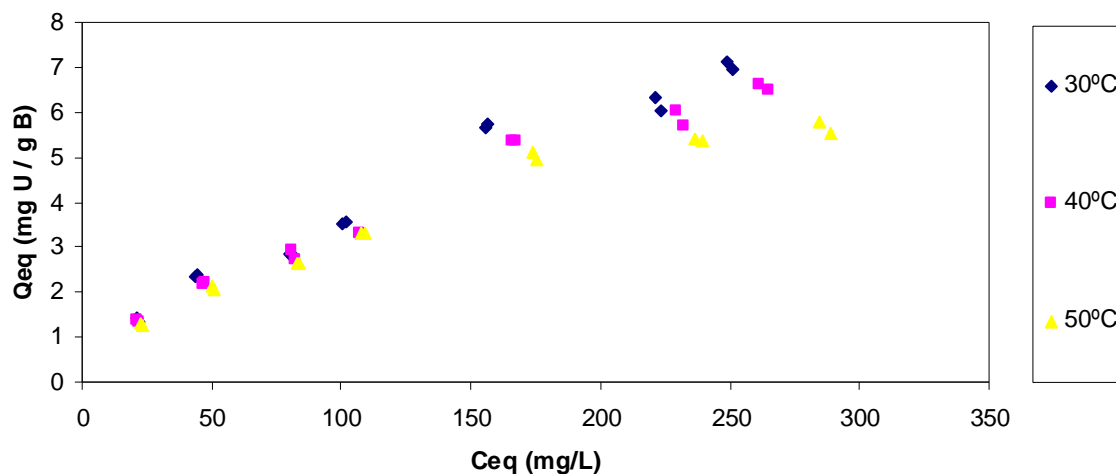


FIG 6. 11 – Comparação das isotermas de adsorção de  $\text{UO}_2^{2+}$  pela casca de banana, à temperatura de 30, 40 e 50°C.

Por meio da análise gráfica das isotermas de adsorção traçadas na FIG 6.11, nota-se a tendência das mesmas em seguir o padrão de uma isoterma linear de acordo com a classificação de Giles [65].

Os modelos lineares de isoterma de Freundlich nas três temperaturas estudadas foram traçados. Os resultados podem ser vistos na FIG 6.12 e comparados na TAB 6.3.

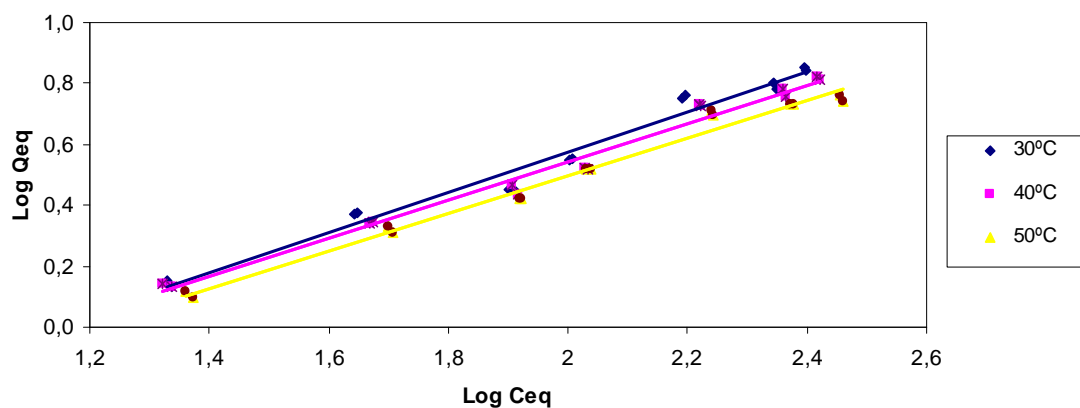


FIG 6.12 – Comparação do modelo de isoterma linear de Freundlich para o  $\text{UO}_2^{2+}$  a 30, 40 e 50 ± 2°C.

TAB 6.3 – Comparação entre os parâmetros do modelo de isoterma de Freundlich, em diferentes temperaturas.

	30°C	40°C	50°C
$K_F$ [(mg.g <sup>-1</sup> ) (L. mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	0,0279	0,0253	0,0226
$1/n$	0,6605	0,6294	0,6185
$r^2$	0,9762	0,9821	0,9858

Pela análise dos resultados nota-se que a intensidade da adsorção foi reduzida com o aumento da temperatura já que o valor de  $K_F$  diminuiu de 0,0279 para 0,0226 quando se variou a temperatura da solução de 30 para 50°C. Tal comportamento indica que o equilíbrio foi afetado pela elevação no valor da temperatura da solução.

O parâmetro  $1/n$  indicou que a adsorção é favorável, teve seu valor reduzido de 0,6605 para 0,6185 quando se alterou a temperatura de 30 para 50°C. As curvas para o modelo linear de isoterma de Langmuir traçadas a 30, 40 e 50°C apresentam-se na FIG 6.13.

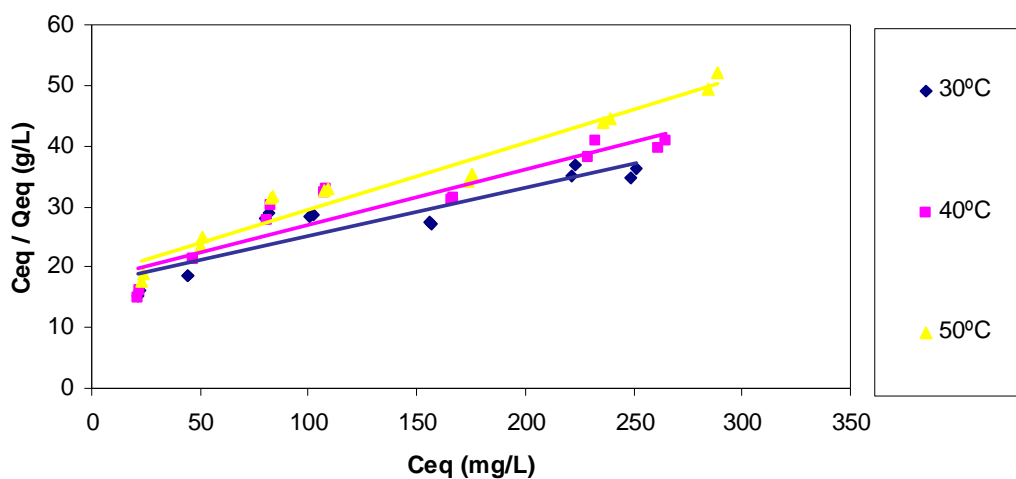


FIG 6.13 – Comparação do modelo de isoterma linear de Langmuir para o  $UO_2^{2+}$  a 30, 40 e 50 ± 2°C Langmuir.

Os valores de correlação linear ( $r^2$ ), capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) estão listados na TAB 6.4 junto com o valor da variação da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), calculado para cada temperatura.

TAB 6.4 – Comparação entre os parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir, em diferentes temperaturas e valores de  $\Delta G$  calculados.

	30°C	40°C	50°C
$K_L$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )	$3,297 \times 10^{-3}$	$3,046 \times 10^{-3}$	$2,644 \times 10^{-3}$
Q ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	14,07	12,41	10,34
$r^2$	0,8304	0,8629	0,9445
$\Delta G$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	-17,8	-18,5	-19,4

Por meio da análise da TAB 6.4 pôde-se observar que a energia envolvida no processo de adsorção aumentou, já que os valores de  $K_L$  variaram de  $3,297 \times 10^{-3}$  para  $2,644 \times 10^{-3}$  quando a temperatura variou de 30 a 50°C.

A capacidade de remoção fornecida pelo Q do modelo de isoterma de Langmuir teve alteração com o aumento da temperatura. A 30°C a capacidade máxima de remoção obtida foi 14,07mg de urânio por grama de casca de banana; já a 50°C este valor foi reduzido para 10,34. Em síntese, a temperatura apresentou impacto negativo no processo de remoção, reduzindo as quantidades adsorvidas quando se eleva a temperatura.

O valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), confirmou a natureza espontânea do processo estudado, já que o parâmetro calculado valores menores que zero, como pôde ser visto na TAB 6.4. A partir desta análise, constatou-se que os dados obtidos experimentalmente estão em concordância com a teoria apresentada (item 4.1.5).

Ao compararem-se os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos pelo modelo de isoterma de Langmuir a 25, 30, 40 e 50°C nota-se uma diferença nos valores, abaixo reproduzidos (TAB 6.5).

TAB 6.5 – Comparação dos valores da capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) obtidos em diferentes temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	25	30	40	50
Q ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	11,50	14,07	12,41	10,34

O valor da capacidade máxima de remoção igual  $11,50\text{mg.g}^{-1}$  obtido para a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , teoricamente, deveria ser superior aos valores obtidos a 30, 40 e  $50^{\circ}\text{C}$  já que o processo foi considerado exotérmico e a elevação da temperatura prejudicou o processo de remoção.

No entanto, o estudo da isoterma de adsorção a  $25^{\circ}\text{C}$  foi realizado a temperatura ambiente, enquanto que os demais estudos (a 30, 40 e  $50^{\circ}\text{C}$ ) foram efetuados em laboratório fechado com temperatura da solução de urânio controlada.

Os valores dos fatores de correlação linear ( $r^2$ ) apresentaram alterações com a variação da temperatura. Ao comparar os valores de  $r^2$  obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich nas três temperaturas estudadas (TAB 6.3 e TAB 6.4), nota-se que os melhores valores de correlação linear correspondem ao modelo de isoterma linear de Freundlich.

Tal comportamento sugere que o processo de adsorção é um processo físico visto que os dados experimentais adaptaram-se melhor ao modelo de isoterma de Freundlich, o que pôde ser comprovado pelos valores de  $\Delta G$  obtidos (TAB 6.4 e item 6.6) todos abaixo de  $20\text{kJ.mol}^{-1}$ , valor indicado na literatura para processos de adsorção física [63,64].

### 6.7 Cinética de adsorção

Neste trabalho, utilizaram-se as equações da lei de velocidade: pseudo-primeira e segunda ordens correspondentes às equações lineares 4.52 e 4.55.

Utilizou-se solução  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de urânio em pH 4, 50 mg de casca de banana e o tempo de agitação variou no intervalo de 10 a 60 minutos. Em valores de pH 4 e 5 os percentuais de remoção foram aproximadamente os mesmos.

Para obter o valor de  $q_e$  para aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem conforme descrição no item 4.3.5, traçou-se a curva apresentada na FIG 6.14, que relaciona o tempo (min) com a quantidade de urânio adsorvida (mg) por unidade de casca de banana (B g). Por extrapolação, conforme a linha pontilhada da FIG, o valor de  $q_e$  obtido junto ao eixo y foi  $2,70 \text{ mg.g}^{-1}$ .

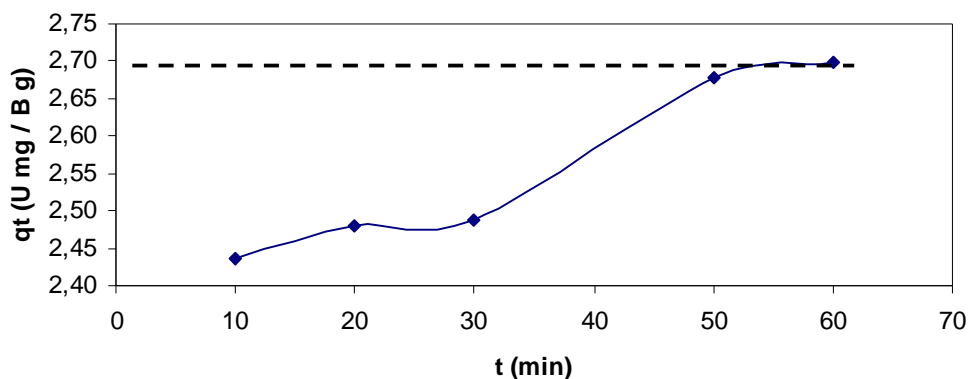


FIG 6.14 – Relação entre o tempo e  $q_t$  (U mg/ B g).

Com o valor de  $q_e$  obtido, traçou-se a curva correspondente ao modelo de pseudo-primeira ordem linear (FIG 6.15).



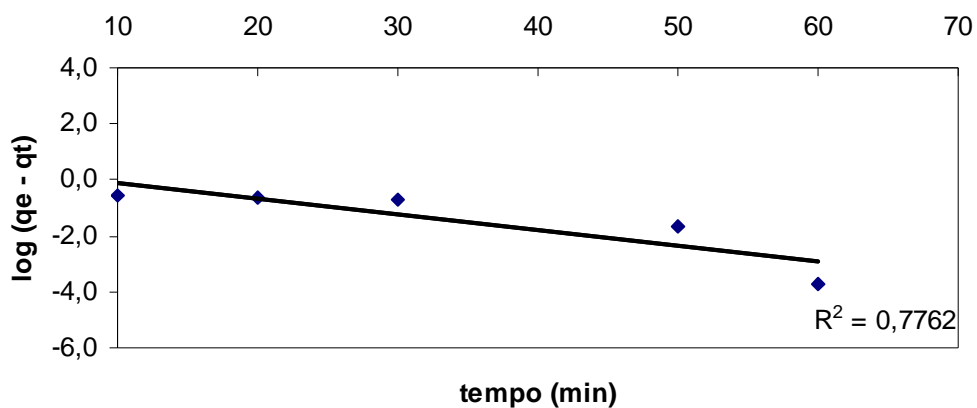


FIG 6.15 – Modelo linear de pseudo-primeira ordem para remoção de  $UO_2^{2+}$  pela biossorção na casca de banana.

Na FIG 6.16, observa-se a curva correspondente ao modelo linear de pseudo-segunda ordem.

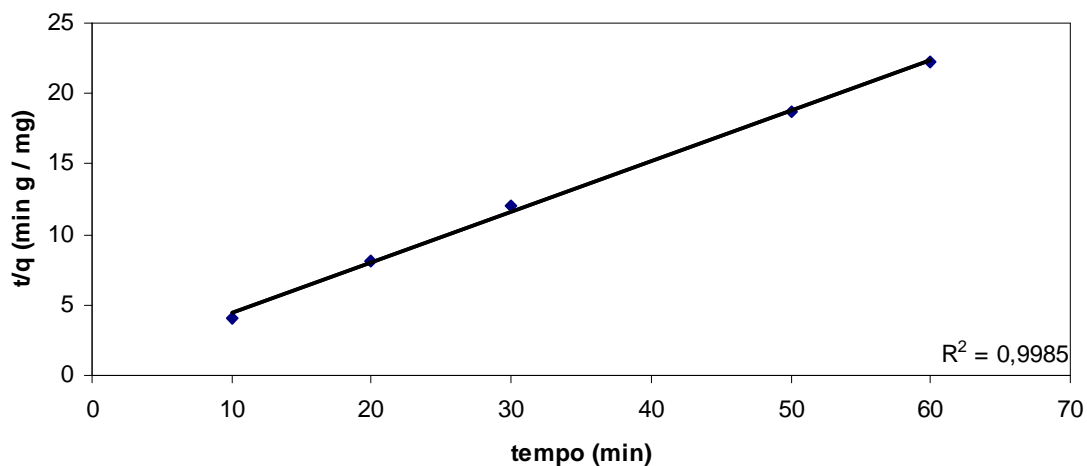


FIG 6.16 – Modelo linear de pseudo-segunda ordem para remoção de  $UO_2^{2+}$  pela biossorção na casca de banana.

As curvas das equações dos modelos de ordem de reação foram utilizadas para obter as constantes e os fatores de correlação linear respectivos como  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_{e1}$  ( $\text{mg/g}$ ) e  $r_1^2$  para pseudo-primeira ordem e  $k_2$  ( $\text{g} / \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $q_{e2}$  ( $\text{mg/g}$ ) e  $r_2^2$  para pseudo-segunda ordem. Os valores obtidos encontram-se na TAB 6.6.

TAB. 6.6 – Parâmetros da cinética de adsorção de  $UO_2^{2+}$  na casca de banana.  
Dose do adsorvente:  $25g.L^{-1}$ .

Adsorvente	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$r_1^2$	$q_{e1}$ ( $mg g^{-1}$ )	$k_2$ [ $g/(mg min)$ ]	$r_2^2$	$q_{e2}$ ( $mg g^{-1}$ )
Casca de banana	$5,63 \cdot 10^{-2}$	0,7762	2,89	$1,54 \cdot 10^{-2}$	0,9985	2,79

Comparando-se os valores de  $r^2$  dos dois modelos verificou-se um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para a concentração de U  $100 mg.L^{-1}$ .

É importante salientar algumas considerações a respeito do modelo cinético de Lagergren. No processo de aplicação dos dados experimentais ao modelo, inicialmente foi traçada uma curva de  $q_t$  versus  $t$ , e por extrapolação o valor de “ $q_e$ ” foi obtido (Fig. 6.14). Com base no  $q_e$  encontrado, o modelo cinético de Lagergren foi estudado.

Com a equação do modelo, um novo valor de  $q_{e1}$  igual a  $2,89mg.g^{-1}$  foi estimado matematicamente, no entanto, este valor diferiu do  $q_e$  obtido por extrapolação cujo valor era  $2,70mg.g^{-1}$ . Portanto, a cinética de adsorção de urânio não pôde ser considerada como pseudo-primeira ordem de acordo com Ho e McKay [82], como discutido no item 4.3.5.

Os dados obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem da TAB 6.6, como  $q_{e2}$  de valor  $2,79mg.g^{-1}$  e  $r_2^2$  de valor 0,9985, comprovaram que a cinética de adsorção do processo estudado pode ser representada por este modelo.

### 6.8 Constante de equilíbrio e temperatura – Equação de Vant´Hoff

Para obter parâmetros termodinâmicos como os valores da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ), a equação de Van´t Hoff foi utilizada (EQ 4.18).

Trabalhou-se com concentração de urânio de 50 – 500mg L<sup>-1</sup> em pH em três temperaturas diferentes: 303, 313 e 323K.

Para traçar a curva definida pelo modelo, que relaciona o logaritmo natural da constante de equilíbrio k com o inverso da temperatura, foi obtida a constante de equilíbrio (k) de acordo com a EQ 6.1.

$$k = \frac{Q_{eq}}{C_{eq}} \quad (6.1)$$

A constante k (L.g<sup>-1</sup>) , relaciona a quantidade de urânio (Q<sub>eq</sub>) adsorvido em mg por massa de banana (g), com a quantidade de urânio (C<sub>eq</sub>) em mg.L<sup>-1</sup>, no equilíbrio.

Na TAB 6.7 são apresentados os valores de C<sub>eq</sub> (mg. L<sup>-1</sup>), Q<sub>eq</sub> (Umg. B g<sup>-1</sup>) e k (mL.g<sup>-1</sup>) nas temperaturas 303, 313 e 323 K utilizados para a obtenção de ln k e posteriormente em cálculos de parâmetros termodinâmicos.

TAB 6.7 – Valores de C<sub>eq</sub> (mg. L<sup>-1</sup>), Q<sub>eq</sub> (mg . g<sup>-1</sup>), k (mL.g<sup>-1</sup>) e ln K relacionados com a temperatura (K).

T (K)	C <sub>eq</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Q <sub>eq</sub> U mg / B g	k mL. g <sup>-1</sup>	ln k
303	44,39	2,38	53,79	3,98
313	47,14	2,22	47,06	3,85
323	50,19	2,13	42,41	3,75

Ao analisar os valores de  $k$  (TAB 6.7), notou-se que os mesmos foram reduzidos com a elevação da temperatura. Ao elevar-se a temperatura de 303 para 323K, a constante  $k$  teve seu valor reduzido de 53,8 para 42,4mL.g<sup>-1</sup>.

Notou-se que o aumento da temperatura prejudicou a formação do produto (casca de banana-adsorbato), o que pôde ser evidenciado pela redução nos valores das constantes de equilíbrio ( $k$ ).

Com os valores TABdos (TAB 6.7), foi traçada a curva de Van't Hoff, que relaciona o  $\ln K$  com  $1/T$  (K), o fator de correlação linear ( $r^2$ ) obtido foi igual a 0,9975. Os cálculos da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) foram obtidos do coeficiente angular e linear da curva, seus valores são -9,61 kJ.mol<sup>-1</sup> e 1,37 J.mol<sup>-1</sup>, respectivamente (TAB 6.8).

O cálculo da variação da energia livre de Gibbs foi efetuado a partir da EQ 4.14. Os valores calculados para as três temperaturas de trabalho encontram-se na TAB 6.8 correlacionados com as variações da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) e, logaritmo natural da constante  $k$  ( $\ln k$ ), utilizados no cálculo.

TAB. 6.8 – Valores da variação da energia livre de Gibbs (kJ.mol<sup>-1</sup>) a 303, 313 e 323K, relacionados com a constante ( $k$ ) e aos valores de variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) obtidos experimentalmente.

T (K)	ln k	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J . mol <sup>-1</sup> )
303	3,98	-10,03		
313	3,85	-10,02	-9,61	1,37
323	3,75	-10,06		

A partir da análise do valor de  $\Delta H$  obtido, -9,61 kJ.mol<sup>-1</sup>, o processo de remoção dos íons UO<sub>2</sub><sup>3+</sup> pelas cascas de banana foi considerado exotérmico, ou seja, não é necessária a adição de energia para que as moléculas do adsorbato unam-se ao adsorvente.

As reações classificadas como exotérmicas deslocam-se na direção dos reagentes quando a temperatura é elevada de forma que houve uma redução na constante de equilíbrio  $k$  que variou de 53,8 para  $42,4\text{mL.g}^{-1}$  quando a temperatura variou de 303 a 323K.

O valor positivo da variação de entropia obtida para o processo,  $1,37\text{ J.mol}^{-1}$ , indicou que durante o processo de adsorção houve aumento da desordem do sistema urânio-casca de banana. Os valores de  $\Delta G$  obtidos são negativos, o que indica espontaneidade do processo adsorção.

### 6.9 Energia livre de Gibbs

Neste trabalho, o valor da energia livre de Gibbs foi calculado de duas formas. A primeira a partir da constante do modelo de isoterma de Langmuir ( $K_L$ ), como pôde ser visto nos itens 6.6 e 6.6.1. E, a segunda com as constantes de equilíbrio de acordo com as premissas do modelo de Van 't Hoff, como descrito no item 6.8. Os valores estão sumarizados na TAB 6.9.

TAB 6.9 – Valores de  $\Delta G$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) calculados a partir da constante de Langmuir e de Van 't Hoff para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C.

Temperatura (°C)	$\Delta G$ com $K_L$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$\Delta G$ com Van 't Hoff ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
25	-17,3	---
30	-17,8	-10,03
40	-18,5	-10,02
50	-19,4	-10,06

Ambos os cálculos descrevem o processo de adsorção como espontâneo, já que na TAB 6.9 todos os valores calculados para a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foram menores que zero.

No entanto, como o processo de remoção estudado não seguiu o modelo de isoterma de Langmuir, consideraram-se os valores da energia livre de Gibbs obtidos a partir das premissas de Van't Hoff que melhor descreveram o sistema termodinâmico do processo de adsorção de urânio nas cascas de banana em termos de constante de equilíbrio.

## 7. CONCLUSÕES

A casca de banana sendo uma biomassa residual abundante torna-se uma opção alternativa de baixo custo e que respeita o desenvolvimento sustentável e ecoeficiente.

O uso da casca de banana como adsorvente reduz o impacto ambiental provocado nos locais onde é depositada em grande quantidade e pelos efluentes contaminados que podem ser tratados por este resíduo natural.

Por meio da espectroscopia de infravermelho, confirmou-se a presença dos grupos carbonila e hidroxila na casca de banana, possíveis sítios de adsorção dos íons de urânio de soluções nítricas.

Da micrografia eletrônica de varredura, observou-se que as cascas de banana formam camadas sobrepostas de fibras que favorecem o ancoramento de metais em sua superfície.

Na remoção de íons de urânio de soluções nítricas, a casca de banana mostrou-se um biossorvente eficaz com grandes perspectivas de aplicação, em um único estágio de equilíbrio de 40 minutos e utilizando a relação solução de urânio / casca de banana de 2 : 0,050 (mL:g) removeu mais de 50% de  $\text{UO}_2^{2+}$  da solução nítrica de urânio  $100\text{mg L}^{-1}$ .

O estudo com a variação no valor de pH indicou que maiores fatores de remoção ocorreram em pH 4.

No intervalo de concentração estudado, 50 - 500  $\text{mg L}^{-1}$ , a adsorção de  $\text{UO}_2^{2+}$  na casca de banana correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

O aumento de temperatura desfavorece o processo de adsorção de U pelas cascas e as capacidades máximas de adsorção reduziram de 14 para 10 mg de urânio por grama de banana quando a temperatura elevou-se de 30 para 50°C.

A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com fator de correlação linear igual a 0,9985.

No estudo da termodinâmica foram obtidos os valores de variação da entalpia ( $\Delta H$ ) igual a  $-9,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e o da entropia ( $\Delta S$ ) igual a  $1,37 \text{ J.mol}^{-1}$ . O processo de remoção dos íons  $\text{UO}_2^{2+}$  pelas cascas de banana foi considerado exotérmico.

Os valores negativos de  $\Delta G$  obtidos, iguais a  $-10,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 30°C,  $-10,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 40°C e  $-10,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 50°C, indicaram a espontaneidade do processo e caracterizaram a adsorção como física.

Trata-se de um processo inovador, além da matéria-prima apresentar baixo custo, ser natural, abundante e biodegradável.



## **8. RECOMENDAÇÕES**

Um aspecto importante é a reutilização dos metais adsorvidos que podem ser recuperados pelo simples processo de dessorção mediante adição de soluções ácidas, resultando assim na redução do volume do efluente.

Esta inovação tecnológica possibilita a criação de um mercado essencial a regiões como o Vale do Ribeira / SP, na qual a quantidade desta biomassa é enorme assim como a quantidade de corpos d'água contaminados com metais pesados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JUNIOR, A.P.; MALHEIROS, T.F.; **Saneamento, Saúde e Ambiente – Fundamentos para um desenvolvimento sustentável**. São Paulo, SP: MANOLE, 2005. cap.6, águas residuárias industriais: visão de saúde pública e ambiental. p. 181-219.
- [2] MORAES, D.S.L; JORDÃO, B.Q.; Water resources deterioration and its impact on human health. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.
- [3] SINGHAL, R.K.; MEHROTRA, A.K. Process for the treatment of effluents on the mining. In: 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL ISSUES AND MANAGEMENT OF WASTE IN ENERGY E MINERAL PRODUCTION, may 30 – june 2, 1992, Calgary Canada. **Proceedings**...Canada,1991. p 1-12.
- [4] TIBURTIUS , E. R. L.; ZAMORA, P. P. Contaminação de águas por Btxs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.
- [5] CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS - CRH. **Deliberação CRH nº 02/93, de 25 de novembro de 1993**. Disponível em: <[http://www.rekursoshidricos.sp.gov.br/Legisl\\_CRH/CRH\\_02.htm](http://www.rekursoshidricos.sp.gov.br/Legisl_CRH/CRH_02.htm)>. Acesso em: 19 mar. 2008.
- [6] PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA CASA CIVIL. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L9605.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9605.htm)>. Acesso em: 19 mar. 2008.
- [7] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976**. Disponível em <[www.cetesb.sp.gov.br/institucional/DEC8468.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/DEC8468.pdf)>. Acesso em: 19 mar. 2008.
- [8] RUBENS C. L.; FIGUEIRA, E.; CUNHA, I.L. A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos. **Química Nova**, v. 21 n. 1, p. 73-77, 1998.
- [9] BRAGANÇA, M. J. C. S. Minerais fosfatados para serem utilizados como materiais de referência radioativos. ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE METROLOGIA, 1-5 set. 2003, Recife, **Trabalho completo**... Recife.

- [10] BANDEIRA, L. F. M; LOUREIRO, F. E. L.; ARAÚJO, R. V. V. **Estudo da lixiviação nítrica de concentrado fosfático**. Disponível em <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_X\\_jic\\_2002/Luiz.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Luiz.pdf)>. Acesso em: 19 mar.2008.
- [11] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN), **Ministério da Ciência e Tecnologia**. Disponível em <<http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/normas.asp>> Acesso em 1 fev. 2008.
- [12] YAMAURA, M.; BONIOLO, M. R.; MONTEIRO, R.A. Características de adsorção de íons radiotóxicos por um resíduo natural. In: CONGRESSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 17-20 out., 2004, Florianópolis, SC. **Anais ...**, 2004. CD-ROM.
- [13] KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, **Advances in Environmental Research**, v. 7 , p. 471-478, 2003.
- [14] LOW, K.S.; LEE, C.K.; LEO, A.C. Removal of metals from electroplating wastes using banana pith, **Bioresource Technology**, v. 51, pp.227-231 1995.
- [15] SEKAR, M.; SAKTHI, S.; S. RENGARAJ. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p.307-313, 2004.
- [16] KADIRVELU, K. et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 129-132, 2003.
- [17] BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, p.1911-1918, 2007.
- [18] ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 158-163, 2006.
- [19] ALWIN, J, L.; CORIZ, F. Plutonium oxide polishing for MOX fuel fabrication. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 445, p. 564-568, 2007.

- [20] GASCÓ, C.; ANTÓN, M. P.; GONZÁLEZ, A. M.; PAPUCCI, C.; DELFANTI, R.  
Distributions of Pu, Am and Cs in margin sediments from the western Mediterranean.  
**Journal of Environmental Radioactivity**, v. 59, p. 75-89, 2002.
- [21] INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. **Reservas de Urânio no Brasil**. Disponível em:  
< <http://www.inb.gov.br/reservasBrasil.asp>>. Acesso em: 19 mar. 2008.
- [22] INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. **Reservas de Mundiais de Urânio**. Disponível  
em: < <http://www.inb.gov.br/reservasMundiais.asp>>. Acesso em: 19 mar. 2008.
- [23] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química – Questionando a vida moderna e o  
meio ambiente**. Porto Alegre, RS, Bookman, 2001. cap 17, Química Nuclear. p. 817-845.
- [24] MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A.; **Enciclopédia Multimídia de Minerais  
e Atlas de Rochas**. Disponível em: < [www.rc.unesp.br](http://www.rc.unesp.br)>. Acesso em: 12 mar. 2008.
- [25] LEE, J.D., **Química Inorgânica não tão Concisa**, São Paulo, SP, Edgard Blücher, 1999.  
cap 30, Os Actinídeos. p. 448-461.
- [26] FELLEBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. São Paulo, SP  
Ed. Pedagógica e Universitária, 1980.
- [27] UMISEDO, N.K. **Dose de radiação ionizante decorrente do uso de fertilizantes  
agrícolas**. 2007. Tese (doutorado) – UNIVERSIDADE SÃO PAULO, São Paulo.
- [28] SILVEIRA, L. P. M. **Principais impactos ambientais e alternativas de recuperação da  
área de mineração de urânio – estudo de caso da mina de caldas da indústrias**. 2006.  
Trabalho de conclusão de curso – FACULDADES OSWALDO CRUZ, São Paulo.
- [29] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION – ICRP. **ICRP  
Publication 60**. Oxford; Pergamon Press; 1990.
- [30] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. **Utilization des phosphates  
naturels pour une agriculture durable**. Disponível em: <[www.fao.org/documents](http://www.fao.org/documents)>.  
Acesso em 5 de jan. 2008.

- [31] OLIVEIRA, S. M. F. **Estudo do comportamento mecânico de misturas de fosfogesso e cal para utilização na construção rodoviária**. 2005. Dissertação (mestrado) – UNIVERSIDADE SÃO CARLOS, São Paulo.
- [32] CANUT, M. M. C. **Estudo da viabilidade do uso do resíduo de fosfogesso como material de construção**. 2006. Dissertação (mestrado) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Minas Gerais.
- [33] MATTHES, F.; ROSENKRANZ, G; BERMANN, C. **A energia nuclear em debate – Mitos, realidades e mudanças climáticas**. Berlim, Alemanha: Fundação Heinrich Böll, 2005.
- [34] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 307 de 5 de julho de 2002**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 20 mar. 2007.
- [35] RABI, J.A.; SILVA, N.C. Radon exalation from phosphogypsum building boards: symmetry constraints, impermeable boundary conditions and numerical simulation of a test case. **Journal of Environmental Radioactivity**, p.1 -12, 2005.
- [36] SINGHT, M.; GARG, M. Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder. **Cement and Concrete Research**, v.3., p. 449-456.1996.
- [37] JACOMINO, V. M. F. **Fosfogesso**. Belo Horizonte: CDTN/CNEN, 2003.17 p.
- [38] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- [39] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004. 16p.
- [40] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.3 p.
- [41] SILVA, C.S. et al. Avaliação econômica das perdas de banana no mercado varejista: um estudo de caso. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 2, p. 229-234, 2003.
- [42] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. **Production yearbook**. 238 p., 1991.

- [43] FIORAVANÇO, J. C. Mercado mundial da banana: produção, comércio e participação brasileira. *Informações Econômica*, v.33, n.10, p. 15-27., 2003.
- [44] TV CULTURA. **Desperdício de biomassas residuais na Grande São Paulo**. Disponível em: <<http://www.tvcultura.com.br/caminhos/15desperdicio/desperdicio1.htm>>. Acesso em 20 de mar. 2008.
- [45] TAIPINA, M. S. Aceitabilidade sensorial de suco de manga adicionado de polpa de banana (Musa sp) verde. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 63, n. 1, p. 49-55, 2004
- [46] DITCHFIELD, C.; TADINI, C.C.; SINGH C.; RAKESH, K.; TOLEDO, R.T. Heat transfer during thermal processing of a temperature dependent non-Newtonian fluid in a tubular heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 472-476, 2007.
- [47] VOLESKY, B.; *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 p, 1990.
- [48] PINO, G. A. H. *Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)*. 2005. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [49] HO, Y.S.; HUANG, C.T. and HUANG, H.W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, v. 37, n. 12, p. 1421-1430, 2002.
- [50] MONTEIRO, R. A.; YAMAURA, M.; Coir pith of the Green coconut in the decontamination of radioactive aqueous effluent. In: 2007 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC 2007, Santos, SP, Brazil, sep 30 – oct 05, 2007. **Proceedings**...,2007. CD ROM.
- [51] YAMAURA, M.; SOUZA, A. P. G.; HAMAGUCHI, M.; CAMILO, R.L. *Biomassa modificada* (depósito), PI 040375-3, 2004.
- [52] HO, Y.S., MCKAY, G. – Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, p. 183-191, 1998.
- [53] NAMASIVAYAM, C.; KANCHANA, N. Waste banana pith as an adsorbent for color removal from wastewaters. *Chemosphere*, v.25, p. 1691-1705, 1992.

- [54] NAMASIVAYAM, C.; YAMUNA, R.T. Adsorption of chromium (VI) by a low cost adsorbent: biogas residual slurry. *Chemosphere*, v.30, p. 561-578, 1995.
- [55] HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. *Adsorption Science & Technology*, v. 16, p. 243-255, 1998.
- [56] NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, D.M.; SELVI, K.; BEGUM, R.; ASHRUFFUNISSA, T.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. Waste coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, v. 21, p. 477-483, 2001.
- [57] MALL, I.; SRIVASTAVA, C.; AGARWAL, N. K.; MISHRA, I. M. Removal of Congo Red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, v. 61, p. 492- 501, 2005.
- [58] RAGHUVANSHI, S. P.; SINGH, R; KAUSHIK, C. P. Kinetics Study of Methylene Blue dye Bio-adsorption on Baggase. *Applied Ecology and Environmental Research*, v. 2, p. 35-43, 2004.
- [59] BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *Journal of Environmental Management*, v. 71, n. 3, p. 217-229, 2004.
- [60] WANG, X.S; QIN, Y.; Biosorption of zinc from aqueous solutions by rice bran : Kinetics and equilibrium studies. *Separation Science Technology*, v. 41, p. 747-756, 2006.
- [61] AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption; a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 47-52, 2004.
- [62] VOLESKY, B.; *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 p, 1990.
- [63] ATKINS, P. *Físico-Química*, Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1999.
- [64] CHAGAS, A. P. *Termodinâmica química*, Campinas, SP, Editora da Unicamp, 1999.
- [65] HINZ, C. Description of sorption data with isotherm. *Geoderma*, v.99, p. 225-243, 2001.
- [66] LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, v. 274, p. 34-36, 2006.

- [67] CASTELAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro, RJ. LTC, 1975. cap 18, Fenômenos de Superfície p. 441-463.
- [68] BENEQUELLA, B., BENAÏSSA, H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. **Water Research**, v.36, p. 2463–2474, 2002.
- [69] POLAKOVIC, M., GORNER, T., VILLIÉRAS, F., DONATO, P. BERSILLON, J. L. Kinetics of salicylic acid adsorption on activated carbon. **Langmuir**, v. 21, p. 2988-2996, 2005.
- [70] FATHIMA, R., ARAVINDHAN, R., RAO, J. R., NAIR, B. U. Solid Waste Removes Toxic Liquid Waste: Adsorption of Chromium (VI) by Iron Complexed Protein Waste. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 2804-2810, 2005.
- [71] RUSSELL, J. B. **Química geral**. São Paulo, SP. McGraw-Hill, 1981. cap. 15 Equilíbrio químico p. 465-486.
- [72] SOUZA, E. **Fundamentos da Termodinâmica e Cinética Química**. Minas Gerais, MG. UFMG, 2005. cap. 7 Cinética de processos químicos p. 219 – 247.
- [73] SOUZA, E. **Fundamentos da Termodinâmica e Cinética Química**. Minas Gerais, MG. UFMG, 2005. cap. 8 A influência da temperatura sobre a velocidades das reações p. 249 – 261.
- [74] HO, Y. S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. **Water Research**, v. 40, p. 119-125, 2006.
- [75] HO, Y. S.; MCKAY, G. The Sorption of lead (II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, p. 578-584, 1999.
- [76] HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v.23, p. 171-193, 1999.
- [77] SAVVIN, S.B. Analytical use of Arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. **Talanta**, v. 8, p. 673-685, 1961.
- [78] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III em meio nítrico. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 4, n. 3, p.1024-1028, 2002.



- [79]FÁVARO, S. L.; LOPES, M. S.; CAMPESE, G.; RADOVANOVIC A. Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com cascas de arroz e estudo de suas propriedades físico-químicas e morfológicas. In: 17º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 15 - 19 nov., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...**Foz do Iguaçu, PR.
- [80]D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W. *et al.* Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, Jan./Mar. 2005, vol.15, no.1, p.59-62. ISSN 0104-1428.
- [81]ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **Cerne**, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.
- [82]HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.
- [83]BUENO, W. A. **Manual de espectroscopia vibracional**. McGraw-Hill, São Paulo, 1989.
- [84]Revista eletrônica do departamento de química – UFSC. **O núcleo instável**. Disponível em:<[www.qmc.ufsc.br/artigos/nucleos/introducao.html](http://www.qmc.ufsc.br/artigos/nucleos/introducao.html)>. Acesso em: 20 mar.2008.
- [85]HO, Y.S., MCKAY, G. - Pseudo second order for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, p. 451-465, 1999.