



PERFORMANCE DA MAGNETITA SINTÉTICA PARA REMOÇÃO DE ÍONS UO_2^{2+} POR ADSORÇÃO

Roberto Leal* (IPEN, PG)
Mitiko Yamaura (IPEN, PD)
[*betoleal2@yahoo.com.br](mailto:betoleal2@yahoo.com.br)

RESUMO

A magnetita, também chamada de ferrita de ferro, é um minério conhecido como imã natural e encontrada em depósitos de ferro. Além desse comportamento intrínseco, a magnetita possui a capacidade de remover os íons metálicos do meio aquoso por fenômenos de adsorção. O seu caráter fortemente magnético a distingue de outros tipos de adsorventes, visto que, é facilmente removida do meio aquoso por separação magnética. Neste trabalho estudou-se a adsorção de urânio(VI), na forma de íons UO_2^{2+} , de solução nítrica pela magnetita sintética. Esta foi preparada por precipitação simultânea adicionando-se uma solução de NaOH à solução contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A magnetita sintética, na forma de um pó preto, exibiu uma resposta magnética de atração intensa na presença de um campo magnético, sem contudo tornar-se magnética, um comportamento típico de material superparamagnético constatado por medidas de magnetização. Estudou-se a influência dos parâmetros de adsorção de íons UO_2^{2+} tais como o pH, tempo de contato e a isoterma de equilíbrio. A máxima adsorção de urânio foi encontrada no intervalo de pH entre 4 e 5. Da relação entre adsorção e tempo de contato verificou-se que a remoção aumentou rapidamente com o tempo e atingiu-se a condição de equilíbrio em 30 min. Os resultados da isoterma de equilíbrio apresentaram maior concordância com o modelo de Langmuir, o qual permitiu a determinação da capacidade teórica de saturação da magnetita para os íons urânio.

ABSTRACT

Magnetite, also known as iron ferrite, is a mineral iron and a natural magnet found in iron deposits. In addition to its magnetic intrinsic behavior, the magnetite has the capacity to remove the metallic ions from aqueous medium by adsorption phenomena. The strong magnetic character of magnetite distinguishes it from other adsorbent types, which it allows to be readily removed from solution by magnetic separation. In this work, uranium (VI) adsorption, as UO_2^{2+} ions, from nitric solution by synthetic magnetite was investigated. It was prepared by simultaneous precipitation process, adding a NaOH solution into a solution containing Fe^{2+} and Fe^{3+} ions. The synthetic magnetite, a black powder, has exhibited a strong magnetic response in presence of a magnetic field, without nevertheless becomes magnetic. This typical superparamagnetic behavior was confirmed by magnetization measurements. Adsorption parameters of UO_2^{2+} ions such as pH, contact time and equilibrium isotherm were evaluated. Maximum uranium adsorption was observed in the pH 4-5 range. It was observed from the relation between adsorption and contact time that the removal has increased very fast with time, and achieved the equilibrium within 30 min. The results of equilibrium isotherm agreed well with the Langmuir model, and so the theoretical saturation capacity of the magnetite was determined for uranyl ions.

INTRODUÇÃO

O uso de materiais provenientes de descartes de processos industriais e de utilizações domésticas tem sido muito estudado para a busca de alternativas e soluções para a preservação do meio ambiente. Muitas empresas têm se preocupado com a questão ambiental, principalmente no que tange a adequação aos limites determinados pela legislação associada à melhoria de métodos e



processos para uma produção “limpa”, atendendo as exigências mercadológicas. Muito investimento vem sendo feito no intuito de pesquisadores de empresas, institutos de pesquisas, universidades, desenvolvam métodos e técnicas eficazes no controle de emissão de poluentes, com custos reduzidos e com ênfase no reaproveitamento de materiais. Em função de uma não conscientização por parte da população e um controle ineficiente da legislação ambiental, muitos resíduos industriais e domésticos são lançados em corpos d’água. Como o volume vem aumentando com o tempo, principalmente em áreas industriais e com grande densidade populacional, está cada vez mais evidente que só com implantação de métodos alternativos eficientes e de baixo custo, políticas e educação ambiental melhores, pode-se ter a certeza de uma melhor qualidade de vida futura. A técnica de adsorção tem sido uma das alternativas de baixo custo a ser investigada utilizando adsorventes orgânicos como os resíduos agro-industriais, o bagaço de cana-de-açúcar e a casca de arroz [2-4,8]. Entre os diversos adsorventes inorgânicos de baixo custo, existem os compostos de ferro que apresentam estrutura química favorável à adsorção de íons metálicos [6,7]. Um desses compostos de ferro é a magnetita (Fe_3O_4), um material magnético que pode ser obtido de resíduos de processos siderúrgicos ou por precipitação simultânea a partir de sais de ferro. Dentro desse cenário desponta-se a tecnologia combinando a técnica de separação química, como por exemplo por adsorção, com a técnica de separação magnética, como uma alternativa para substituir as tecnologias tradicionais. A aplicação de separação magnética tem se destacado devido à simplicidade de operação, baixo custo e sem geração, ou mínima, de efluentes secundários quando comparada com extração por solvente e troca iônica e, a técnica de separação por adsorção é altamente efetiva para descontaminação de baixas concentrações de contaminantes. A tecnologia de separação química e magnética no tratamento de efluentes industriais e radioativos torna-se possível somente com o uso de materiais adsorvedores magnéticos. A relevância e a finalidade prática deste estudo foi obter parâmetros para uma utilização eficiente da magnetita na tecnologia de separação química e magnética para o tratamento de rejeitos líquidos radioativos contendo urânio, tornando-os rejeitos radioativos sólidos compactos, de volume menor e conseqüente redução do espaço de armazenamento.

OBJETIVOS



O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a propriedade magnética e a eficiência de adsorção das partículas de magnetita (Fe_3O_4) sintética para os íons UO_2^{2+} . A magnetita foi obtida por precipitação simultânea de uma solução aquosa contendo os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e OH^- . Os estudos consistiram na caracterização do comportamento magnético da magnetita sintética, na determinação da influência do pH, do tempo de equilíbrio e avaliação da isoterma de adsorção para os íons urânio.

METODOLOGIA

Preparação de partículas de Magnetita

Pesaram-se 8,7g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 23,4g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que foram dissolvidos em 200mL de água, separadamente. Após juntar as duas soluções em um béquer de 1L, adicionou-se lentamente uma solução de NaOH $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ até atingir o pH próximo a 11. As partículas de magnetita foram obtidas por processo de precipitação simultânea, segundo a equação (1):



Lavou-se repetidamente o precipitado, acrescentando-se água, agitando-se manualmente o sistema e deixando-se em repouso, até o sobrenadante atingir um pH entre 6 e 7. Para acelerar a secagem, a última lavagem foi feita com metanol.

Medidas Magnéticas

Realizaram-se leituras de magnetização das partículas de magnetita sintética em um magnetômetro de amostra vibrante.

Preparação de Soluções de Urânio em Diferentes pH

A partir de uma solução padrão de U (nitrato de urânio $130,07 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), de procedência do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, foram preparadas, por diluição, todas as soluções de U utilizadas neste estudo.

Processo de Adsorção

Todos os estudos de adsorção foram realizados utilizando o ensaio em copo ou batelada. Agitou-se mecanicamente um frasco contendo uma determinada massa de magnetita e 1 mL de solução de nitrato de urânio durante um determinado tempo.



Após o equilíbrio, a magnetita foi retida no fundo do frasco com auxílio de um imã e a fase aquosa foi separada para análise do U remanescente, por espectrofotometria. Por diferença de concentração de U entre a solução inicial e a fase aquosa sobrenadante, determinou-se a quantidade de U adsorvida pela magnetita.

Análise de UO_2^{2+} em Arsenazo III por Espectrofotometria

Alíquotas entre 100 e 500 μ L de solução de urânio (sobrenadante ou fase aquosa), provenientes do estudo de adsorção foram analisadas pela leitura de absorbância no espectrofotômetro de UV-Vis, mod. B582, Micronal, no comprimento de onda igual a 650 nm [11] e a concentração de U foi determinada utilizando-se a curva de calibração.

Porcentagem de Remoção

A quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente foi avaliada pela porcentagem de remoção do soluto, calculada segundo a equação (2):

$$\% \text{ Remoção} = (C_o - C) \cdot 100/C_o \quad (2)$$

Em que: C_o e C são as concentrações iniciais e finais da espécie adsorvida, respectivamente.

Isotermas de Adsorção

De um modo geral, a relação de equilíbrio entre a quantidade de um metal adsorvido e a sua concentração remanescente na solução é descrita e quantificada por meio de uma isoterma que permite conhecer a natureza dos processos de adsorção. A isoterma de adsorção geralmente é expressa em gráfico de concentração de metal adsorvido q_{eq} ($mg.g^{-1}$) versus a concentração na solução C_{eq} ($mg.L^{-1}$), em equilíbrio à temperatura constante [1]. Os dois modelos de isotermas de adsorção mais utilizados são: Isoterma **de Langmuir** e Isoterma **de Freundlich**.

Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si [1,9]. A equação de Langmuir foi definida baseada em adsorção química em superfície homogênea, considerando-se



um único adsorbato e que um sítio na superfície do adsorvente pode ser ocupado apenas por uma molécula de adsorbato.

O modelo descreve a seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{QK_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (3)$$

em que K_L é a constante de Langmuir relacionado com a energia de adsorção e Q é a capacidade máxima de adsorção. A equação (3) pode ser arranjada na forma linear:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{eq} K_L} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (4)$$

As constantes Q e K_L podem ser determinadas pela inclinação e o coeficiente linear da equação (3).

Isoterma de Freundlich

Esse modelo foi um dos pioneiros em equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. O modelo propõe que o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de moléculas de soluto, e assim, estas são “infinitamente” acumuladas na superfície, sem atingir a saturação do adsorvente. O modelo considera a não uniformidade da superfície e interações com as moléculas adsorvidas e propõe a seguinte equação:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

A sua forma linearizada é descrita pela equação (6):

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (6)$$

Em que K_F e $1/n$ são as constantes de Freundlich e são indicadores da capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. O valor de $1/n$ menor do que uma unidade indica uma adsorção favorável e se n for igual a 1, a isoterma se torna linear [1].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas Magnéticas

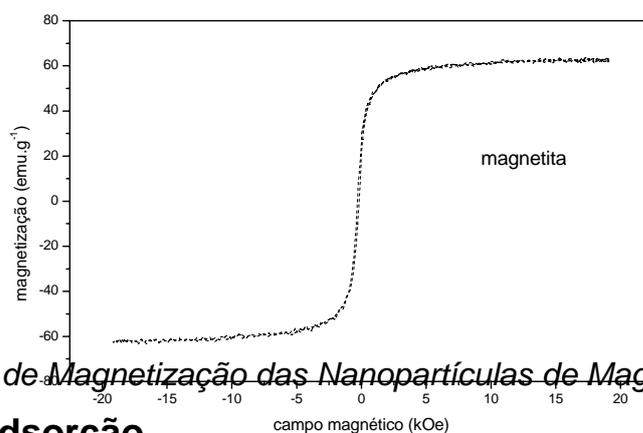
A magnetita obtida apresentou-se como um pó cristalino, de cor preta e uma excelente resposta magnética sem contudo tornar-se um material magnético, conforme apresentado na FIG. 1, de forma que estudou-se o seu comportamento magnético.





FIG. 1 – Partículas de Magnetita Sob Ação de um Campo Magnético de um Imã.

Como pode ser observado na FIG. 2, a curva de magnetização das partículas de magnetita não apresentaram histerese, sendo completamente reversíveis a 27°C. Elas responderam a um campo magnético mas não reteram a magnetização com a retirada do mesmo. Este comportamento está de acordo com a propriedade superparamagnética observada em nanopartículas de magnetita de tamanho menor do que 26 nm, como verificado em estudos já realizados [10].



FIGU. 2 – Curva de Magnetização das Nanopartículas de Magnetita.

Estudos de Adsorção

Influência do pH na Adsorção de UO_2^{2+} . Realizaram-se os experimentos variando-se o pH no intervalo de 2 a 10. Utilizaram-se 40 mg de magnetita, 30 min de agitação e velocidade de agitação de 360 rpm. Os resultados estão apresentados na FIG. 3 e mostram que a % de remoção aumentou com o aumento do pH no intervalo entre 3 e 5. Nota-se no pH 10 um considerável decréscimo na % de remoção. Atribui-se a queda no pH 10 à formação de espécies de hidróxi-uranilo negativamente carregado, como íons $UO_2(OH)_3^-$ de baixa adsortividade. Os valores obtidos para o pH 2 não foram apresentados na FIG. 3 em função da dissolução da magnetita [5]. A baixa adsorção observada em pH 3 foi devido a alta concentração de íons H^+ do meio.

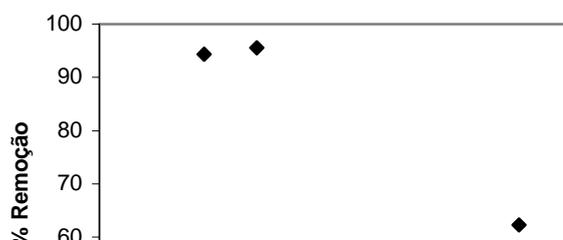




FIG. 3 – Variação da % de Remoção de UO_2^{2+} pela Magnetita em Função da Variação do pH.

Cinética de Adsorção

Estudo do Tempo de Equilíbrio. Fixou-se a massa de magnetita em 15 mg e variou-se o tempo de agitação entre 10 e 60 min. Os experimentos foram realizados em soluções de U $100 \pm 1 \text{ mg.L}^{-1}$ de pH 4 e pH 5 e com velocidade de agitação de 360 rpm. Os resultados apresentados na FIG. 4 mostram que a adsorção aumentou com o aumento do tempo de agitação, porém a partir de 40 min a % remoção tornou-se constante, atingindo o equilíbrio.

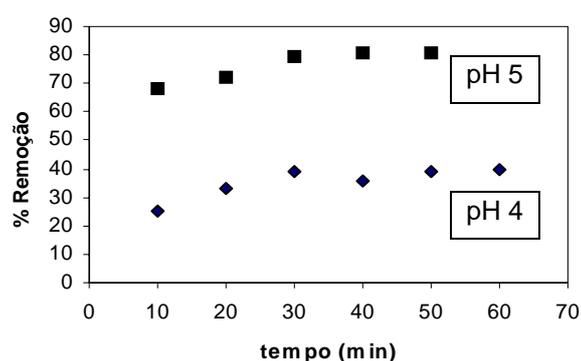


FIG. 4 – Variação da % de Remoção de UO_2^{2+} de Soluções Nítricas, em Função do Tempo de Agitação.

Isotermas de Adsorção



A isoterma de adsorção de U na magnetita foi conduzida no intervalo de 50 mg.L^{-1} a 500 mg.L^{-1} de U de solução nítrica, em pH 5. Fixou-se a massa de magnetita em 15 mg. O tempo de agitação foi de 40 min, velocidade de agitação de 360 rpm e temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram apresentados na FIG. 5, na forma linear dos modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

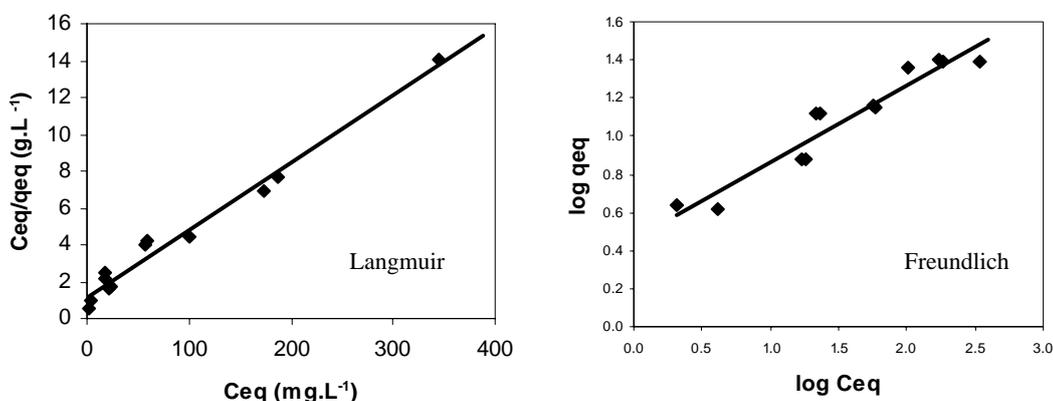


FIG. 5 – Isotermas lineares de Langmuir e de Freundlich para UO_2^{2+} de Soluções Nítricas em pH 5 para a Magnetita, a 27°C .

Os valores da capacidade, da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção ($1/n$) e da constante de Freundlich (K_F) foram determinados e conforme observa-se na TAB.1, tem-se que a capacidade máxima de adsorção é de $27 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$. O valor de $1/n$ é menor do que uma unidade indicando que o processo de adsorção do UO_2^{2+} pela magnetita é favorável. O modelo que melhor se aplicou ao processo de adsorção, segundo a forma linearizada, é o de Langmuir, pois apresentou maior correlação dos dados experimentais, verificado pelo alto valor de coeficiente de correlação linear (r^2).

TAB. 1 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para Adsorção de Íons de Urânio de Meio Nítrico, pH 5, magnetita=15mg, a 27°C .

Modelos de Isotermas	r^2	K_L	Q (mg.g^{-1})	K_F	$1/n$
Langmuir	0,9782	0,0316	27 ± 1	-	-
Freundlich	0,9202	-	-	2,88	0,4049

A FIG. 6 mostra as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, levantados a partir das equações obtidas, confirmando que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de Langmuir.

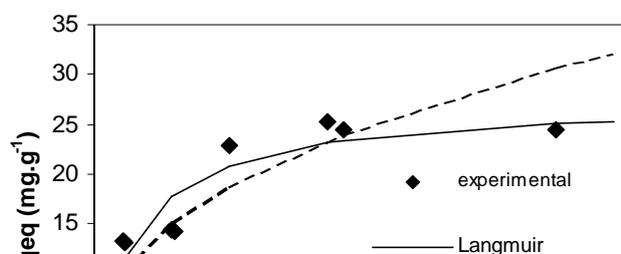




FIG. 6 - Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich para UO_2^{2+} de Soluções Nítricas em pH 5 para a Magnetita, a 27°C.

CONCLUSÕES

O estudo de nanopartículas de magnetita, para remoção de íons UO_2^{2+} em meio nítrico, demonstrou que a magnetita é um material adsorvedor eficiente e de baixo custo que pode ser utilizado no tratamento de rejeitos líquidos radioativos provenientes do ciclo do combustível nuclear. Verificou-se que o processo de adsorção de íons UO_2^{2+} é influenciado pelo pH da solução em que os mesmos estão contidos. Os estudos indicaram que o melhor pH foi 5 e o equilíbrio de adsorção atingido foi em 40 min. A isoterma de adsorção de íons urânio pela magnetita comportou-se segundo o modelo de Langmuir, de forma que a capacidade máxima de adsorção encontrada foi $27 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$. O uso de magnetita superparamagnética possibilita a aplicação da técnica de separação magnética, reduzindo os custos operacionais visto que dispensa as etapas de centrifugação e ou filtração utilizadas na separação líquido-sólido. Após a adsorção de UO_2^{2+} , a magnetita pode ser facilmente removida do meio líquido por aplicação de um campo magnético. O rejeito de urânio adsorvido na magnetita é um rejeito sólido, de armazenamento fácil e seguro que a forma líquida.

REFERÊNCIAS

- [1] FAUST, S.D.; ALY, O.M., Adsorption processes for water treatment. Boston, MA: Butterworths, 1987.
- [2] GUPTA, V.K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.271, p. 321-328, 2004.
- [3] KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTRIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, v. 87, p. 129-132, 2003.



- [4] KUMAR, U.; BANDYPADHYAY, M. Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk. **J. Hazardous Materials**, v. b 129, p. 253-259, 2006.
- [5] ORTIZ, N., **Estudo de utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPEN, São Paulo, p. 1-56 e p. 66-105.
- [6] ORTIZ, N.; SUSCA, C; OLIVEIRA, K.M.R.; BRESSIANI, J.C. Estudo da estabilidade química da magnetita como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 216-222, 2003.
- [7] RODRIGUES, K. C. **Caracterização cristalina e magnética de precipitados de magnetita obtidos na preparação do ferrofluido $Fesub3Osub4+Dsub2O$** . 1994. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPEN, São Paulo, p. 1-40.
- [8] SAEED, A.; AKHTER, M.W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Sep. Purif. Technol.**, v.45, p. 25-31, 2005.
- [9] SINGH, K.P.; MOHAN, D; TANDON, G.S.; GUPTA, G.S.D. Vapor-Phase Adsorption of Hexane and Benzene on Activated Carbon Fabric Cloth: equilibrium and Rate Studies. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 41, p. 2480-2486, 2002.
- [10] YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; MOURA, E. Preparação de nanopartículas magnéticas silanizadas para utilização em técnicas de separação magnética. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC) / VI NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS (ENAC), 11-16 ago., 2002, Rio de Janeiro, Brasil. **Anais...**, 2002. CD-ROM, 4 p.
- [11] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio(VI) com arsenazo III, em meio nítrico. **Rev. Bras. Pesq. Des.** v. 4, n. 3, p. 1024-1028, 2002.