



Remoção de U(VI) de solução aquosa por nanocompósito magnético de zeólita de cinzas de carvão-óxido de ferro

Gabriel Ramos Craesmeyer; Denise Alves Fungaro; Mitiko Yamaura

1-Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil. Telefone: (055 11 31339315) – E-mail: gcrasmeier@gmail.com

RESUMO – Nanocompósito magnético de zeólita-óxido de ferro foi preparado pela mistura de zeólita de cinzas de carvão com nanopartículas de magnetita em suspensão. O nanocompósito magnético foi usado para a remoção de U(VI) de soluções aquosas pela técnica descontínua. Os efeitos do tempo de contato e da concentração inicial no processo de remoção foram avaliados. Os estudos cinéticos indicaram que a adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 22,4 mg g⁻¹. Os resultados revelaram que zeólita de cinzas de carvão-óxido de ferro, um adsorvente de baixo custo, exibiu considerável potencial para aplicação na remoção de urânio de solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: zeólita magnética, cinza leve de carvão, adsorção, urânio, adsorvente, nanopartículas magnéticas

ABSTRACT – Zeolite-iron oxide magnetic nanocomposite was prepared by mixing zeolite from coal fly ash with magnetite nanoparticles in suspension. The magnetic nanocomposite was used for the removal of U(VI) from aqueous solutions by a batch technique. The effects of contact time and initial concentration on the removal process were evaluated. The kinetics studies indicated that the adsorption followed the pseudo-second order model. The experimental data fitted well with the Langmuir model with maximum adsorption capacity of 22.4 mg g⁻¹. The results revealed that zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite, a low cost adsorbent, exhibited considerable potential for application in removal of uranium from aqueous solution.



1. INTRODUÇÃO

A remoção dos íons de urânio (VI) do meio ambiente é motivo de preocupação por causa de sua radioatividade associada e sua toxicidade. Os compostos de urânio são altamente tóxicos sendo uma ameaça para a saúde humana e o equilíbrio ecológico. Portanto, pesquisas sobre o tratamento de efluentes contendo urânio são muito importantes.

Muitos processos têm sido propostos para a remoção de U(VI) de águas residuárias industriais e resíduos radioativos, tais como, precipitação química, troca iônica, processos de membrana, extração com solvente, processos biológicos e de adsorção (Zou et al., 2011).

A adsorção é um dos processos que tem sido empregado com sucesso na efetiva remoção de íons U(VI) de solução aquosa com diversos adsorventes (Humelnicu et al., 2011). Tanto zeólitas naturais, quanto zeólitas sintéticas disponíveis comercialmente têm sido aplicadas no tratamento de efluentes contendo urânio (Akyil et al., 1998; Camacho et al., 2010). A zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão é uma alternativa de baixo custo a esses materiais (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro e Graciano, 2007).

No processo de adsorção podem ser utilizados adsorventes magnéticos, os quais combinam as técnicas de separação por adsorção e por magnetismo em um único processo simples e compacto (Yamaura et al., 2002; Oliveira et al., 2003; 2004). Esses adsorventes removem os poluentes por processo de adsorção e, posteriormente, são aglomerados e atraídos por um ímã e retirados do meio líquido, dispensando a filtração ou a centrifugação normalmente utilizadas na separação sólido-líquido.

Estudos recentes mostraram que adsorventes magnéticos preparados a partir de resíduos industriais ou agrícolas podem ser uma opção de baixo custo e sustentável por evitar os

impactos decorrentes da sua disposição inadequada no meio ambiente dando-lhes um destino nobre (Yang et al., 2008; Yamamura, 2009).

O objetivo desse trabalho foi sintetizar um nanocompósito magnético e avaliar a sua aplicação na remoção de U(VI) de solução aquosa. O compósito foi preparado pela mistura de zeólita com nanopartículas de magnetita em suspensão. A zeólita foi sintetizada a partir de cinzas de carvão por tratamento hidrotérmico alcalino. As nanopartículas de magnetita foram obtidas pela precipitação de íons Fe^{2+} em uma solução alcalina.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As cinzas leves retidas no precipitador eletrostático da Fase A da Usina Termelétrica Presidente Médici, situada em Candiota-RS foram utilizadas no estudo. As soluções de urânio foram preparadas a partir da diluição de solução nítrica padrão de U ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 155 ± 2 g L^{-1}) com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Mesa agitadora Quimis (mod. Q-225M), ímã e espectrofotômetro Micronal B582 foram usados.

2.1. Preparação da zeólita de cinzas de carvão (ZCC)

A amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L^{-1} . A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter pH ~ 11, e seco em estufa a 50 °C por 12h (Henmi, 1987).

2.2. Preparação da zeólita magnética (ZM)

Na primeira etapa, a magnetita foi preparada por precipitação a partir dos íons de Fe^{2+} obtidos da dissolução de sulfato ferroso



(1,8 g) em 100 mL de água. Uma solução de NaOH 2 mol L⁻¹ foi adicionada lentamente, sob agitação, com um dispersor da Quimis Q252-K28, à solução de Fe²⁺ até pH 11. O precipitado foi aquecido em banho-maria a fim de obter a magnetita. Após o resfriamento, o precipitado preto foi lavado com água destilada. Na segunda etapa, a magnetita foi resuspensa em água destilada. Adicionou-se lentamente ZCC, sob agitação no dispersor, usando uma relação zeólita/magnetita igual a 3 (m/m). O composto magnético foi lavado com água destilada, separado magneticamente e seco à temperatura ambiente (Yamaura et al., 2000).

2.3 Estudos de adsorção

Alíquotas de 1 mL da solução do íon urânio com concentrações iniciais de 100, 225 e 500 mg L⁻¹ foram adicionadas a 10 mg de ZM em frascos de vidro. As suspensões foram agitadas a 200 rpm por intervalos de tempo entre 5 e 180 min. Ao final de cada período de tempo, o frasco foi colocado sobre um ímã por 2 min e uma alíquota de 0,9 mL do sobrenadante foi retirada com uma pipeta e colocada em um novo frasco. Este frasco foi então colocado sobre o ímã durante 1 h. O sobrenadante foi retirado com uma pipeta e a concentração do íon urânio foi determinada pelo método do Arsenazo III.

A capacidade de adsorção do íon metálico sobre o adsorvente (q em mg g⁻¹) foi calculada conforme a equação:

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \quad (1)$$

onde V (L) é o volume da solução do íon metálico, C_o (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução do íon metálico, C_f (mg L⁻¹) é a concentração final da solução do metálico obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

A eficiência de remoção foi calculada usando-se a equação:

$$R = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (2)$$

onde R é a eficiência de remoção (%); C_o é a concentração inicial do íon metálico (mg L⁻¹); C_f é a concentração final do íon metálico no tempo t (mg L⁻¹).

As isotermas de adsorção foram determinadas com concentrações iniciais do íon urânio entre 100 a 500 mg L⁻¹, no tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos, à 25 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos cinéticos

A Figura 1 mostra o efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na eficiência de remoção do UO₂²⁺ pela ZM. O tempo de equilíbrio foi estabelecido após 180 min para todas as concentrações e a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração inicial do íon.

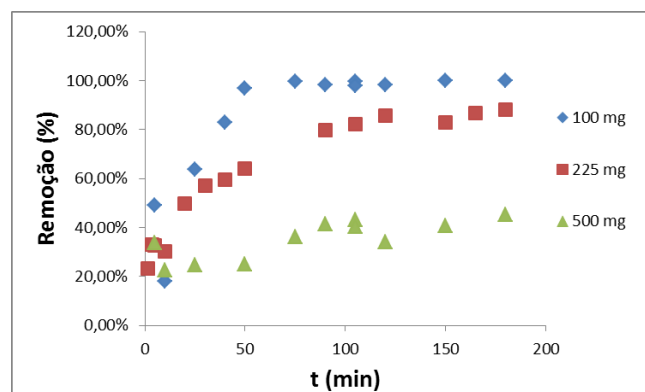


Figura 1 - Efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do UO₂²⁺ sobre ZM (T= 25 °C; pH = 3,5)

O mecanismo que controla o processo de adsorção do sistema UO₂²⁺/ZM foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho et al., 1996) e a difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). Os modelos de pseudo-primeira ordem e difusão



intrapartícula mostraram-se inadequados para descrever os fenômenos observados apresentando coeficientes de correlação muito baixos ($R^2 < 0,1$ para ambos em algumas concentrações estudadas). Sendo assim, foram calculados somente os parâmetros de equação do modelo de pseudo-segunda ordem a partir do gráfico linear t/q_t vs t . Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 1, onde os valores de q_e determinados experimentalmente ($q_{e,exp}$) também são mostrados para comparação com q_e calculados ($q_{e,calc}$).

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção do UO_2^{2+} pela ZM

Conc Inicial (mg)	K_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R_2^2
100	0,547	57,8	10,3	10,4	0,998
225	0,074	30,7	20,3	19,3	0,980
500	0,019	15,8	29,0	23,3	0,771

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores de $q_{e,calc}$ bastante próximos dos valores de $q_{e,exp}$ e os valores de coeficiente de correlação (R_2^2) próximos da unidade.

3.2. Isoterma de adsorção

Os dados de isotermas de adsorção foram analisados usando-se os modelos de Langmuir e Freundlich, cujas equações 3 e 4 na forma linearizada, são as seguintes, respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

onde Q_o ($mg\ g^{-1}$) é a capacidade de adsorção máxima, b ($L\ mg^{-1}$) é a constante relacionada com a energia de adsorção, K_f [$(mg\ g^{-1}) \cdot (L\ mg^{-1})^{1/n}$] é a constante relacionada com a capacidade de adsorção e n é a constante relacionada com a intensidade de adsorção.

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção do UO_2^{2+} sobre ZMS, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

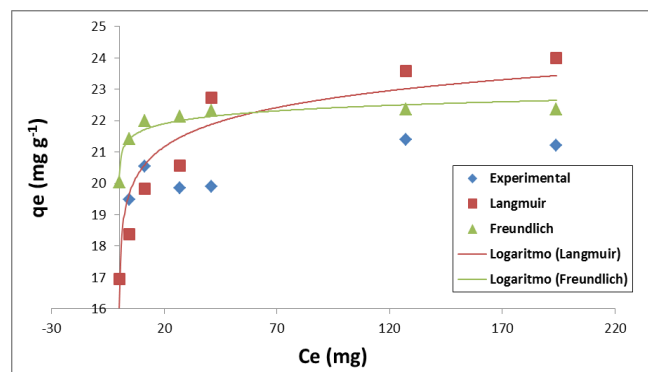


Figura 2. Isoterma de adsorção do UO_2^{2+} sobre ZMS ($T = 25\ ^\circ C$; t agitação = 180 min)

Os parâmetros das isotermas foram determinados por regressão linear dos gráficos dos modelos e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para UO_2^{2+} sobre ZMS

	Langmuir	Freundlich	
Q_0 ($mg\ g^{-1}$)	22,4	K_f [$(mg\ g^{-1}) \cdot (L\ mg^{-1})^{1/n}$]	14,9
b ($L\ mg^{-1}$)	1,87	n	11,4
R	0,998	R	0,851

Os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo da isoterma de Langmuir, conforme evidenciado pelo valor do coeficiente de correlação (R^2).

4. CONCLUSÃO

A adsorção do íon urânio de solução aquosa sobre composto magnético de zeólita de cinzas de carvão-óxido de ferro foi estudada em função do tempo de contato e concentração inicial do íon. O processo de adsorção foi



bastante rápido e obedeceu ao modelo de cinética de pseudo-segunda-ordem. Os dados de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de 22,4 mg g⁻¹. A eficiência de adsorção alcançada foi de 99,9% mostrando que o compósito magnético obtido a partir do produto da combustão de carvão é um adsorvente efetivo para remoção de U(VI) de solução aquosa.

5. REFERÊNCIA

- AKYIL, S.; ASLANI, M. A. A.; AYTAS, S. Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system. *J. Alloys Compd.*, v. 271, p. 769–773; 1998
- CAMACHO, L.M, DENG, S. AND PARRA, R.R. Uranium Removal from Groundwater by Natural Clinoptilolite Zeolite: Effects of pH and Initial Feed Concentration, *J. Hazard. Mater.*, v. 175, p. 393-398; 2010.
- FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G.; Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quim. Nova*, 25, p. 1081–1085; 2002
- FUNGARO, D. A.; GRACIANO, J. E. A.; Adsorption of Zinc Ions from Water Using Zeolite/Iron Oxide Composites. *Adsorpt. Sci. Technol.* v.10, p. 729 -740; 2007
- HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 33, p. 517-521; 1987.
- HO, Y.S; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.* v.17, p.71-77;1996.
- HUMELNICU D, DINU MV, DRAGAN ES. Adsorption characteristics of UO₂(2+) and Th(4+) ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *J Hazard Mater.* v.1:p.447-55; 2011
- LAGERGREN, S.Zur theorie dersogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.* v.24, p.1-39, 1898.
- OLIVEIRA, L. C. A., RIOS, R. V. R. A., FABRIS, J. D., SAPAG, K., GARG, V. K.,LAGO, R. M., Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science* v. 22, p. 169-177, 2003
- OLIVEIRA, L. C. A., PETKOWICZ, D. I., SMANIOTTO, A., PERGHER, S. B. C. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research* v. 38, p. 3699-3704, 2004
- YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. *J. Alloys Compd.*, v. 344, n. 1/2, p. 152-156, Oct. 2002
- YAMAURA, M.; FUNGARO, D.A.; CARVALHO, T. E. M. Caracterização dos Compósitos Magnéticos de Zeólita Sintética *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 18º CBECiMat* , Porto de Galinhas, 24 a 28 de novembro (2008)
- YAMAMURA, A. P. G. Aplicação de nanotecnologia no meio ambiente: biossorvente magnético na remoção de urânio, [Dissertação]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009.
- YANG, N.; ZHU, S.; ZHANG, D.; XU, S. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters* v. 62, p. 645-647; 2008
- WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div.*, American Society Chemical Engineering, v. 89, p. 31–60; 1963.
- ZOU W., ZHAO L., HAN R. Adsorption characteristics of uranyl ions by manganese oxide coated sand in batch mode. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 288 p. 239–249; 2011