



BIOSSORÇÃO DE URÂNIO POR CASCAS DE BANANA E SEMENTES DE MORINGA.

M.R.Boniolo¹, F. T. Todo², D. A. Mortari³, M. L. Garcia⁴, A. A. Menegario⁵

1,4 - Instituto de Geociências e Ciências Exatas UNESP - Univ Estadual Paulista
Av. 24 A, 1515 – CEP: 13506 900 – Rio Claro -SP, Brasil

Telefone (19) 3526 9491 - E-mail: milenaboniolo@yahoo.com.br

2 - Centro de Estudos Ambientais – UNESP Univ Estadual Paulista

Av. 24-A, 1515 – CEP: 13506 900 - Rio Claro – SP, Brasil

Telefone (19) 3526 9491 – E-mail: todo.ft@hotmail.com

3 - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo

Avenida Trabalhador São-Carlense, nº 400 – CEP: 13566-590 - São Carlos – SP, Brasil

Telefone (16) 3373 8603– E-mail: danielamortari@yahoo.com.br

5 – Centro de Estudos Ambientais – UNESP Univ Estadual Paulista

Av. 24-A, 1515 – CEP: 13506 900 - Rio Claro – SP, Brasil

Telefone (19) 3526 9491 – E-mail: amenega@rc.unesp.br

RESUMO: A escassez qualitativa e quantitativa de água associada aos impactos ambientais impostos por águas residuárias tem agravado o cenário da situação ambiental brasileira. Um setor que merece destaque é o de mineração de urânio visto que o Brasil é a sexta maior reserva mundial deste elemento e existe grande quantidade de rejeitos acumulados contendo íons metálicos, semimetálicos e radiotóxicos. A biossorção tem se mostrado eficiente no tratamento das águas residuárias com íons que mesmo em baixas concentrações são tóxicos. Este trabalho teve como objetivo a redução da concentração de urânio em soluções sintéticas por meio da biossorção. As biomassas escolhidas foram cascas de banana e sementes de moringa. As variáveis analisadas para os ensaios foram definidas com planejamento fatorial de experimentos. Em soluções de 200 mg L⁻¹ a quantidade de urânio adsorvida pelas sementes de moringa foi igual a 17,7360 mg g⁻¹ e 2,4455 mg g⁻¹ para as cascas de banana.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, drenagem ácida de minas, urânio, cascas de banana, sementes de moringa

ABSTRACT: The qualitative and quantitative water scarcity associated with environmental impacts posed by wastewater has worsened the scenario of Brazilian environmental situation. One important sector is the uranium mining. The Brazil is the sixth, in the mundial reserve of this element, and there is large amount of accumulated tailings containing metallic, semi-metallic and radiotoxic ions. The biosorption has shown efficiency to treat residual waters in lower concentrations. This work aimed at reducing the concentration of uranium in synthetic solutions through biosorption. The chosen biomasses were banana peels and seeds of moringa. The design of experiments was apply for investigating the most significant variables for the studied process. In solutions of 200 mg L⁻¹ the amount of uranium adsorbed by the seed of moringa was equal to 17.7360 mg g⁻¹ and 2.4455 mg g⁻¹ for the banana peels.

KEYWORDS: biosorption, drainage acid mining, uranium, banana peel, moringa seeds

1. INTRODUÇÃO

A escassez qualitativa e quantitativa de água associada aos impactos ambientais



impostos por águas residuárias e efluentes industriais tem agravado o cenário da situação ambiental brasileira, sugere Moraes (2002). Um setor que merece destaque é o de mineração de urânio visto que o Brasil é a sexta maior reserva mundial deste elemento e existe grande quantidade de rejeitos acumulados que apresentam além de dificuldades técnicas para seu tratamento, um alto custo para remoção de íons metálicos, semimetálicos e radiotóxicos como demonstrado por Mkandawire e Dudek (2005).

Surge então a necessidade de estudos e a propostas de tratamentos alternativos e de baixo custo para remediar este problema.

A biossorção tem se mostrado eficiente no tratamento das águas residuárias visto que nos processos de tratamento, uma das dificuldades é a remoção de baixas concentrações de íons metálicos, que embora pareçam discretas são potencialmente tóxicas como tem sido demonstrado por Kadirvelu e Namasivayam (2003), Low et al (1995), Sekar et al (2004) e Kadirvelu (2003).

No entanto, em muitos estudos, após uma rotina de experimentos e testes chega-se a resultados não satisfatórios do ponto de vista técnico para uma posterior aplicação. Tal lacuna pode ser preenchida com o uso de análise prévia dos materiais por ensaios de porosimetria de adsorção de nitrogênio (N_2) como descrito por Rouquerol (1999). Esta técnica permite avaliar a área superficial e sua estrutura física, auxiliando assim na escolha das biomassas com características mais relevantes e com melhor potencial para a remoção de contaminantes por processos de biossorção.

Além disso, a utilização de ferramentas estatísticas como o planejamento fatorial de experimentos permite a análise multivariada e sua utilização tem inúmeras vantagens dentre as quais se destacam a redução no gasto de reagentes e geração de rejeitos no ambiente laboratorial bem como a avaliação da interação das variáveis de estudo diferentemente do método cartesiano já que é possível extrair o máximo de informação útil com um número

reduzido de experimentos como propões Neto et al (2007) e FERREIRA (1999).

Este trabalho teve como objetivo a redução da concentração de urânio total em soluções sintéticas por meio de técnicas de biossorção. Biomassas como cascas de banana e sementes de moringa foram caracterizadas por ensaios de porosimetria de adsorção de nitrogênio (N_2) e estudadas na remoção do urânio.

As variáveis em estudo e seus níveis foram determinados com o planejamento fatorial de experimentos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo dos Biossorventes

Cascas de banana (*musa cavendishi*) e sementes de moringa (*moringa oleífera lam*) foram desidratadas em estufa com circulação forçada de ar (FANEM Mod. 320 SE) no intervalo de temperatura de 35 – 40 °C por 12h. O material obtido foi triturado no moedor (Tecnal Mod. TE 633) e separadas nas frações de 125 e 250 μm com auxílio de peneiras granulométricas (Bronzinox). Os biossorventes foram armazenados para estudos posteriores em dessecador como realizado por Boniolo e Yamaura (2010).

2.2. Ensaios de Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio (N_2)

As biomassas preparadas tiveram suas características físicas estudadas, incluindo área superficial ($S_p \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), volume de poros ($V_P \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e diâmetro de poros ($D_P \text{ \AA}^0$) medidas via adsorção e dessorção de $N_{2(g)}$ no analisador Accelerated Surface Area ADN Porosimetry System 2020 (ASAP) Micromeritics a 77 K (-196 °C). Foram utilizados 2 g de biomassa para cada ensaio em triplicata. Antes dos ensaios de adsorção e dessorção de nitrogênio, as amostras foram secas em estufa por 12h, e passaram pelo processo de degaseificação (DEGAS).

2.3. Ensaios em Batelada



Alíquotas de 10 mL nas concentrações de 0,5 – 200 mg. L⁻¹ de urânio foram adicionadas em tubos de 50 mL com as quantidades dos bioissorventes estudadas. Nos ensaios iniciais, os frascos foram colocados sob agitação por 45 minutos (Labnet Orbit 300) e deixados em repouso por 15 minutos para sedimentação das partículas de biomassa carregadas com íons de urânio. Após agitação, o sobrenadante foi separado com auxílio de seringas dosadoras e filtros seringa de acetato de celulose de 0,45 µm (Sartorius). As porções obtidas foram diluídas com água ultrapura Milli-Q e acidificadas a 2% com ácido nítrico para posterior análise em espectrômetro óptico com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Thermo Scientific, modelo ICAP 600 série. As quantidades de urânio adsorvidas (mg) por massa dos bioissorventes (g) foram calculadas pela Equação 1.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (01)$$

Na qual q é a quantidade de urânio retida pelo bioissorvente (mg.g⁻¹), C₀ é a concentração inicial colocada em contato com as cascas de banana e sementes de moringa (mg.L⁻¹), C_f é a concentração do urânio após o ensaio em batelada (mg.L⁻¹), m é a massa das biomassas (g) e V é o volume da solução de urânio colocada em contato com os bioissorventes (L).

2.4. Planejamento Fatorial

Os ensaios de bioissorção do urânio nos bioissorventes supracitados foram realizados com base em planejamentos fatoriais simples 2ⁿ no qual o número 2 indica os níveis das variáveis estudadas e n indica a quantidade de variáveis estudadas. Os níveis das variáveis estudadas são representados pelos sinais +1 para nível máximo, -1 para o nível mínimo e 0 para o ponto central.

No planejamento fatorial I, foi realizado um fatorial completo 2³ com oito ensaios realizados em duplicata. Os fatores estudados foram tamanho da partícula do bioissorvente: 125 e 250 µm, temperatura do ensaio em

batelada 25 e 50°C e massa do bioissorvente 0,1 e 0,2 g. O pH da solução inicial foi mantido em 1, o tempo de contato igual a 45 minutos e a velocidade de rotação empregada igual a 60 rpm.

A partir dos resultados do Planejamento Fatorial I, o tamanho, a temperatura e a massa dos bioissorventes foram mantidas no ponto ótimo e de máxima resposta e mais três variáveis foram estudadas para ambos bioissorventes no Planejamento Fatorial II 2⁴ com quatro replicatas no ponto central, o qual contou com 20 ensaios realizados em duplicata: pH: 1, 3 e 5, concentração inicial da solução 10, 30 e 50 mg.L⁻¹ e tempo de equilíbrio 20, 60 e 100 minutos, sendo B e M utilizados para representar aos bioissorventes cascas de banana e sementes de moringa, respectivamente.

A fim de investigar a máxima concentração que as supracitadas biomassas são capazes de remover foi realizado o Planejamento Fatorial III 2³ com oito ensaios em duplicata e 5 replicatas no ponto central, o que totalizou 13 ensaios para cada material. Os fatores estudados anteriormente foram otimizados e variaram-se apenas a concentração da solução inicial 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ e o tempo de equilíbrio 120, 150 e 180 minutos.

3. RESULTADOS

Na Tabela 1 são apresentadas as médias dos resultados da análise dos ensaios adsorção de nitrogênio como área superficial S_P (m² g⁻¹), volume de poros V_P (cm³g⁻¹) e diâmetro de poros D_P (Å), realizados em duplicata para cada bioissorvente.

Tabela 1. Parâmetros físicos médios obtidos pela análise de porosimetria de adsorção de N₂ para as sementes de moringa e cascas de banana.

Bioissorvente	S _P (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	D _P (Å)
Sementes de Moringa	0,5549	0,001484	131,752
Cascas de Banana	0,1657	0,000351	133,551



Observou-se que a área superficial das sementes de moringa é aproximadamente três vezes maior que a da casca de banana; 0,5549 e 0,1657 m² g⁻¹, respectivamente na média.

O volume de poros nas sementes de moringa é uma ordem de grandeza maior que o da banana e a diferença entre o diâmetro dos poros não mostrou-se significativa sendo 131,752 (Å) para as sementes de moringa e 133,551 (Å) para as cascas de banana.

A fim de otimizar o processo de biossorção, variáveis como tamanho do biossorvente (μm), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), massa do biossorvente m_b (g), pH, concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e tempo de equilíbrio (min) foram estudados nos intervalos apresentados pelas Tabelas 2, 3 e 4.

Na Tabela 2 é apresentada a matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial I relacionada a quantidade de urânio adsorvida q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabela 2 – Matriz de experimentos relacionada às médias dos resultados de q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) calculados para as sementes de moringa (qM) e cascas de banana (qB).

Ensaio	Tamanho (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	m_b (g)	qB ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	qM ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	125	25	0,1	0,7334	10,622
2	250	25	0,1	0,4604	10,595
3	125	50	0,1	0,6539	10,508
4	250	50	0,1	0,5394	10,448
5	125	25	0,2	0,4293	10,610
6	250	25	0,2	0,271	10,600
7	125	50	0,2	0,4226	10,547
8	250	50	0,2	0,2064	10,485

Tendo em vista os resultados obtidos com o Planejamento Fatorial I, a temperatura foi fixada em 25 $^{\circ}\text{C}$, a massa dos biossorventes em 0,1g e embora o tamanho de 125 μm tenha resultado em melhores remoções para as cascas de banana, optou-se em trabalhar com a fração de 250 μm já que sua obtenção é mais

rápida e prática e os percentuais de remoção não variam tanto para as sementes de moringa.

No Planejamento Fatorial II investigou-se a influência do pH, da concentração inicial da solução de urânio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e do tempo de equilíbrio (min) na remoção do urânio, os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial II relacionada a quantidade de urânio adsorvida (q) em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Ensaio	Biossorvente	pH	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	t (min)	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	B	1	10	20	0,4921
2	M	1	10	20	0,5104
3	B	5	10	20	0,6856
4	M	5	10	20	0,9038
5	B	1	50	20	18,352
6	M	1	50	20	21,202
7	B	5	50	20	37,341
8	M	5	50	20	47,477
9	B	1	10	100	0,5234
10	M	1	10	100	0,5382
11	B	5	10	100	0,6622
12	M	5	10	100	0,9177
13	B	1	50	100	17,595
14	M	1	50	100	22,171
15	B	5	50	100	39,757
16	M	5	50	100	49,674
17	B	3	30	60	23,366
18	M	3	30	60	29,440
19	B	3	30	60	23,264
20	M	3	30	60	29,470

Como os biossorventes estudados não mostraram sinais de saturação nos intervalos de concentração analisados, a fim de encontrar a capacidade máxima de remoção que os biossorventes podem suportar, foi realizado o Planejamento Fatorial III. Os experimentos



realizados relacionados aos valores calculados de q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial III relacionada a quantidade de urânio adsorvida nas cascas de banana (q_B) e sementes de moringa (q_M), ambas em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Ensaio	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	t (min)	q_B ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	q_M ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	100	120	27,520	70,470
2	100	150	22,675	70,380
3	100	180	24,835	74,290
4	150	120	19,155	121,910
5	150	150	25,950	119,780
6	150	150	20,625	121,220
7	150	150	36,015	119,990
8	150	150	37,860	118,400
9	150	150	34,425	119,270
10	150	180	25,140	116,700
11	200	120	24,455	177,360
12	200	150	40,355	174,150
13	200	180	52,490	170,710

Ao analisar os resultados da Tabela 4, observou-se que o tempo de equilíbrio não foi uma variável significativa na biossorção de urânio pelas cascas de banana nas concentrações de 100 e 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; na solução de concentração igual a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ quando variou-se o tempo de 120 a 180 minutos a quantidade de urânio retida nas cascas de banana (q_B) manteve-se em torno de 2,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e em torno de 2,0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ na solução de 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Já em concentrações maiores como a de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o aumento do tempo de contato de 120 para 180 minutos elevou o q_B de 2,44 para 5,24 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Os resultados de q_M mostram que o aumento no tempo de equilíbrio não afeta de forma

significativa a remoção já que ao elevar-se o tempo de contato de 120 para 180 minutos a remoção permanece em torno de 17,41 na média para a solução de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização física indicaram que as sementes de moringa apresentam melhores características para a biossorção já que possui maior área superficial e maior volume de poros quando comparada as cascas banana. Tal hipótese confirmou-se ao se realizar os ensaios em batelada nas diferentes situações experimentais visto que a moringa apresentou melhores resultados da quantidade de urânio adsorvido pelos biossorventes q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e mesmo na concentração de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ este biossorvente não apresentou sinais de saturação.

Os estudos continuam a aplicar estes materiais em amostras de efluente obtido da usina Osamu Utsumi das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) localizada em Caldas – MG.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

BONIOLO, M.R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R.A. Biomassa residual para remoção de íons urânio, *Quím. Nova*, v. 33, n. 3, p. 27-33, 2010.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial, *Quím.Nova*, v.22, n.5, p. , 1999.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from



aqueous solution, Adv. Environ. Resour., v. 7, p. 471-478, 2003.

KADIRVELU, K.; KAYIPRIVA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M. VENNILAMANI, N.; PATTABHIS, 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.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; LEO, A.C. Removal of metals from electroplating wastes using banana pith, Bioresour. Technol., v. 51, pp.227-231, 1995.

MKANDAWIRE, M.; DUDEK, E. G. Accumulation of arsenic in Lemna gibba L. (duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany. Scie. tot. environ., v. 336, n. 1-3, p. 81-89, 2005.

MORAES, D.S.L; JORDÃO, B.Q. Water resources deterioration and its impact on human health. Rev. Saúde Publ., v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

NETO, B.B.; SCARMINIO. I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos, Unicamp: Campinas, 2007, 480 p.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K.S.W. Adsorption by powders and porous solids – Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999.

SEKAR, M.; SAKTHI, S.; S. RENGARAJ. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. Coll. Interf. Sci., v. 279, p. 307-313, 2004.

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, 2004, Florianópolis. *Anais ...Florianópolis*, 2004.