

ADSORÇÃO DE ÍONS URÂNIO EM NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Helber Holland e Mitiko Yamaura

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brasil
helberholland@hotmail.com
myamaura@ipen.br

RESUMO

A magnetita é um minério conhecido como imã natural e encontrado em depósitos de ferro. Além desse comportamento intrínseco, a magnetita possui a capacidade de remover íons metálicos do meio aquoso por fenômenos de adsorção. No presente 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 adicionando-se uma solução de NaOH à solução contendo os íons Fe^{2+} . Verificaram-se o tempo de contato e a isoterma de equilíbrio de adsorção de íons UO_2^{2+} . A isoterma de equilíbrio apresentou maior concordância com o modelo de Freundlich, o qual caracterizou uma superfície de adsorção heterogênea das nanopartículas de magnetita. A grande vantagem desta tecnologia é a combinação de duas técnicas de separação, por adsorção e magnética, resultando em um sistema altamente eficiente e reutilizável.

1. INTRODUÇÃO

Magnetita, um óxido constituído de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , é um imã natural devido as suas propriedades magnéticas. Somado a este comportamento intrínseco, a magnetita possui a capacidade de combinar com íons metálicos em meio aquoso por fenômenos de adsorção. O seu caráter fortemente magnético a distingue de outros tipos de adsorventes inorgânicos, visto que, após a adsorção de íons metálicos pode ser facilmente removida do meio aquoso por técnica de separação magnética. Nanopartículas de magnetita sintética podem ser preparadas a partir de sais de Fe. Estas apresentam a propriedade adsorviva e exibem características superparamagnéticas devido ao tamanho nanométrico. Os materiais superparamagnéticos são fortemente atraídos pelo campo magnético, sem contudo tornarem magnéticos. Dessa forma, as partículas de magnetita sintética desaglomeram-se com a retirada do campo magnético e podem ser resuspensas em um outro líquido, possibilitando a reutilização após a dessorção dos contaminantes. Neste trabalho estudou-se a adsorção de urânio (VI), na forma de íons UO_2^{2+} , de solução nítrica pelas nanopartículas de magnetita sintética.

2. OBJETIVO

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintética, proveniente da precipitação de íons Fe^{2+} com uma base forte, como um adsorvente magnético para os íons UO_2^{2+} por meio da determinação do tempo de equilíbrio e isoterma de adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Magnetita

A magnetita ou ferrita de ferro, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, é um óxido formado por íons de ferro de valências diferentes. É um minério de ferro conhecido como imã natural encontrado em depósitos de ferro e um dos mais usados para a obtenção de ferro e aço. Ela possui em sua composição química 31,0 % de FeO e 69,0 % de Fe_2O_3 e cristalografia isométrica de classe hexaocáédrica. Sua densidade é de $5,2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, dureza 5,5 a 6 e seu ponto de fusão é de 1597°C . É um composto solúvel em ácido e insolúvel em água. É encontrada sob a forma de cubos ou em pó e tem como cor o preto metálico e brilho lustroso [1].

Na presença de um campo magnético externo, o pó constituído de nanopartículas de magnetita tende a se orientar segundo o campo, podendo ser facilmente separado de uma solução com a aproximação de um ímã. Com o distanciamento do campo magnético, o pó perde a magnetização adquirida. Essa propriedade é característica de materiais superparamagnéticos.

Como apresenta uma estrutura cristalina simples, a magnetita pode ser facilmente preparada em laboratório por precipitação básica de uma solução aquosa contendo íons férricos e ferrosos com uma solução alcalina de NaOH [2].

A magnetita é um composto com uma estrutura cristalina favorável à utilização como material adsorvedor, pois em solução aquosa possui espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positivamente como negativamente [3].

3.2. Urânio

O urânio é um elemento natural classificado como metal radioativo, denso, e mal condutor de eletricidade e está em estado sólido à temperatura ambiente. De todos os elementos encontrados na natureza é o de maior número atômico e os elementos que o seguem na tabela periódica são todos artificiais. O urânio reage praticamente com todos os elementos não-metálicos, exceto gases nobres; dissolve-se em ácido clorídrico e nítrico, enquanto que os ácidos não oxidantes como o sulfúrico, fosfórico e similares, dissolvem-no muito lentamente. Pode ser encontrado na natureza na forma de três isótopos: ^{238}U com 99,28 %, ^{235}U com 0,71 % e ^{234}U com 0,006 %. O urânio-235 sofre fissão nuclear com nêutrons lentos e é utilizado como combustível em reatores nucleares e em função de sua reduzida quantidade é necessário obtê-lo pelo processo de enriquecimento de átomos ou isótopos de urânio-238 de

forma a aumentar a porcentagem do urânio-235. Esse processo é realizado nas usinas de enriquecimento, por meio de ultracentrífugas [1].

Para a obtenção de urânio, o minério é extraído do solo por procedimentos de mineração e submetido aos processos de beneficiamento, que consiste na lixiviação e irrigação do minério por ácido sulfúrico para a retirada do urânio nele contido. Posteriormente, o urânio retirado é submetido a processos de purificação e concentração.

O urânio extraído tem como aplicações principais o uso em geração de energia como fonte de combustível, material radioativo para uso na medicina e na agricultura [4].

Como o urânio é um metal pesado e radioativo, todo processo industrial que o utiliza como matéria-prima acaba gerando rejeitos que não podem ser descartados antes de passarem por severas etapas de tratamento. Apesar disso, devido a grande demanda para geração de energia em usinas nucleares assim como diversas outras aplicações, sejam elas industriais, medicinais ou em centros de estudos avançados, o urânio se despejado na natureza por meio de efluentes sem antes passar por métodos de tratamento adequados, pode ser absorvido por plantas e animais. O acúmulo desse rejeito à medida que é passado na cadeia alimentar, quando excede o gradiente de $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$, segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), podem causar desde câncer até má formação genética.

3.3. Adsorção

Atualmente, muito dos casos de contaminação de efluentes por rejeitos radioativos são tratados utilizando técnicas de adsorção, precipitação, reações de troca iônica e tecnologia de membranas. Em alguns casos, é necessária a conjugação de mais de uma técnica para diminuir a quantidade de contaminante.

Dentre os métodos descritos, o de separação por adsorção é uma alternativa que vem sendo largamente utilizada devido a sua eficácia na retirada de íons uranilo. Além disso, esta técnica pode ser aplicada associada a resíduos de biomassa como bagaço de cana-de-açúcar e fibras de coco verde, tornando-se economicamente viável e sustentável.

A adsorção nada mais é do que a aglomeração de uma determinada substância em uma interface. A substância a ser adsorvida, chamada adsorbato, fica ligada à interface sólida, chamada adsorvente por meio de ligações físicas de Van der Waals ou ligações químicas.

A quantidade de substância adsorvida na interface sólida, mais precisamente a superfície do adsorvente, diminui com o aumento da temperatura, visto que a maioria dos processos de adsorção são exotérmicos [5]. À temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração do adsorbato, cuja curva que descreve este comportamento é chamada de isoterma de equilíbrio de adsorção.

A adsorção de metais densos, caracterizados pelo seu alto ponto de fusão e pela durabilidade, é frequentemente iniciada rapidamente e é seguida por uma diminuição na taxa de adsorção [6].

Existem modelos matemáticos que podem ser aplicados à isotema de adsorção para descrever o comportamento do fenômeno.

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos. Esse modelo presume que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato [7].

Em outros casos o sistema pode ser descrito pelo modelo de isoterma de Freundlich. Em geral, em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, ao invés de ser de uma monocamada apenas [7].

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1. Equipamentos

- Balança semi-analítica QUIMIS MOD Q-500L210C;
- Espectrofotômetro MICRONAL MOD B582;
- pHmetro Metrohn Herison MOD E512;
- Mesa agitadora QUIMIS Série 163;
- Pipetas Eppendorf-Research MOD 2055656;
- Arsenazo III;
- Solução de Nitrato de Urânio;
- Sulfato de Fe^{2+} heptahidratado Merck COD TA 988065133;
- Hidróxido de Sódio Vetec COD 0705986;
- Acetona ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) Merck;
- Banho-Maria IKA-Combimag MOD RCT;
- Homogeneizador QUIMIS MODQ-252-K28;
- Termômetro de Mercúrio MOD 21110-00;
- Vidraria Laboratorial (béqueres, bastões de vidro, balões, vidro de relógio etc).

4.2. Preparação das Nanopartículas de Magnetita Superparamagnéticas

Pesou-se 1,81 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de Ferro(II) hepta-hidratado) que foram dissolvidas em 100 mL de água destilada. Em seguida, a solução de íons Fe^{2+} foi levada ao homogeneizador e adicionaram-se aproximadamente 5 ml de NaOH (hidróxido de sódio) 2 mol.L^{-1} até atingir pH 11. A solução inicialmente de coloração esbranquiçada adquiriu coloração verde escuro com adição de NaOH. Posteriormente, o sistema foi aquecido em banho-maria por 30 minutos e colocado sobre um ímã. No intervalo de 2 minutos, o precipitado de magnetita foi totalmente atraído e sedimentado no fundo do frasco separando-se do sobrenadante. O sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado várias vezes com água destilada. A última lavagem foi realizada com acetona e o precipitado deixado para secar em capela por 24 horas. Após este período, obteve-se um pó preto cristalino brilhante com características superparamagnéticas [8].

4.3. Processo de Adsorção

Os experimentos seguiram a técnica em batelada. Pesou-se 0,0500 g de magnetita que foi colocada em contato com uma solução de nitrato de urânio $0,100 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 4. Cada sistema magnetita/solução foi agitado (300 rpm) por um intervalo de tempo. Em seguida, os sistemas foram colocados sobre o ímã onde o sobrenadante foi separado da magnetita, e encaminhado para a determinação da concentração de íons urânio por espectrofotometria utilizando o Arsenazo III.

4.4. Determinação da Concentração de Íons Urânio

Colocaram-se 200 mL do sobrenadante em um balão de 5 mL onde adicionaram-se 100 μL de HNO_3 $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$, 1,5 mL de Arsenazo III (0,06 %) e H_2O destilada. O balão foi agitado para homogeneizar a solução e esta foi colocada em uma cubeta para a leitura da absorbância no espectrofotômetro em 650 nm, relacionada à concentração de U pela curva de calibração.

A solução de referência, chamada branco, foi feita segundo o procedimento acima, porém sem a adição de sobrenadante.

Por diferença de concentração de U entre a solução inicial e a fase aquosa sobrenadante, determinou-se a quantidade de U adsorvida pela magnetita.

4.5. Porcentagem de Remoção

Uma grandeza que descreve a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente é a porcentagem de remoção do soluto, demonstrada na equação (1):

$$\% \text{ Remoção} = (C_0 - C) \cdot \frac{100}{C_0} \quad (1)$$

onde C_0 e C são as concentrações do adsorbato (mg.L^{-1}) no sobrenadante, respectivamente, antes e após o contato.

4.6. 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 [9].

O modelo é descrito pela equação (2):

$$q_{eq} = \frac{QK_L \cdot C_{eq}}{(1 + K_L \cdot C_{eq})} \quad (2)$$

sendo K_L a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção e Q a capacidade máxima de adsorção. A equação (2) pode ser rearranjada para uma equação linear (3):

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

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

4.7. 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 [9]. O modelo considera a não uniformidade da superfície e interações com as moléculas adsorvidas. O processo de adsorção acrescenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e propõe a equação (4):

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

A sua forma linearizada é descrita pela equação (5):

$$\log(q_{eq}) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (5)$$

sendo 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 n igual a 1, a isoterma se torna linear.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pó preto de magnetita sintética obtida a partir de íons de Fe^{2+} exibiu uma forte atração magnética pelo imã como mostra a Fig.1, sem contudo tornar-se magnético com a retirada do campo magnético. Segundo a caracterização apresentada na referência [11], o pó é constituído de aglomerados de nanopartículas de magnetita que exibem a propriedade superparamagnética. Devido a esta propriedade, após o ensaio em batelada, foi possível realizar uma separação rápida e eficiente das partículas de magnetita do meio aquoso (sólido-líquido) por aplicação de um campo magnético de um imã por 2 minutos.



Figura 1. Nanopartículas de magnetita sob a ação do campo magnético de um ímã.

5.1. Influência do Tempo de Agitação e Determinação do Tempo de Equilíbrio

No presente experimento, estudou-se a relação entre o comportamento de adsorção de íons urânio e o tempo de agitação submetido ao sistema. Os ensaios foram realizados utilizando a técnica em batelada de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.

Os valores de % de remoção de cada ensaio foram relacionados ao tempo de agitação na curva mostrada na Fig.2.

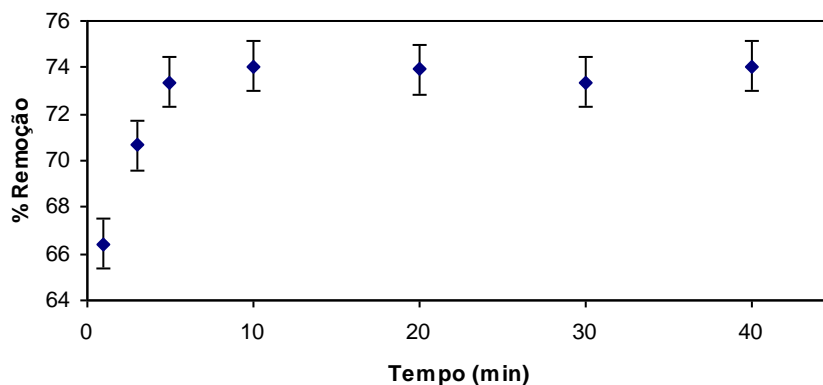


Figura 2. Variação da % de remoção de íons urânio pela magnetita com relação ao tempo de agitação.

Observa-se que a partir de um determinado tempo, aproximadamente 10 minutos, a porcentagem de remoção dos íons urânio torna-se constante em torno de 74 %. A partir deste instante, o sistema encontra-se em equilíbrio dinâmico, ou seja, a quantidade de urânio adsorvida se equivale a quantidade de urânio dessorvida.

5.2. Isoterma de Adsorção

Para descrever o comportamento de adsorção com a variação da concentração de U obteve-se a curva de isoterma de equilíbrio utilizando um tempo de equilíbrio de 30 min e 300 rpm de agitação, à temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Os valores de concentração de U na solução, C_{eq} , em equilíbrio com a quantidade adsorvida, q_{eq} , foram colocados em um gráfico como mostra a Fig. 3. Observa-se que a adsorção aumenta com o aumento da concentração de U até a concentração estudada de 400 mg L^{-1} . Nas condições deste estudo, não se observou a saturação do adsorvente. Aplicaram-se as equações lineares dos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para determinar as características do processo de adsorção.

Comparando-se os valores de coeficiente de correlação linear (R^2) entre as duas equações, verificou-se que o de Freundlich foi maior que do Langmuir, e próximo de valor 1, de modo que, o modelo de Freundlich descreveu melhor o comportamento de adsorção de U, nas condições deste estudo. O modelo presume uma interação em superfície heterogênea de magnetita sem ocorrer saturação da mesma, corroborando com a isoterma de equilíbrio linear observada na Fig. 3. A Fig. 4 ilustra o modelo linear de Freundlich e os valores dos parâmetros foram determinados a partir delas e estão descritos na Tabela 1. O valor de $1/n$ menor que 1 indicou que o processo de adsorção foi favorável.

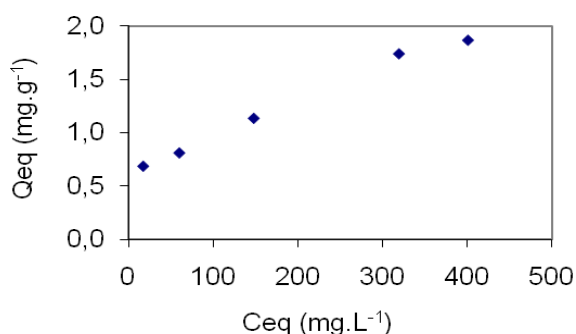


Figura 3. Isoterma de equilíbrio de adsorção de íons UO_2^{2+} em solução nítrica pelas partículas de magnetita.

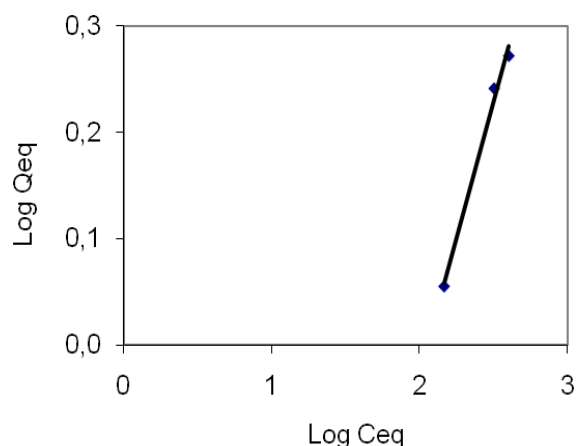


Figura 4. Modelo linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de íons UO_2^{2+} em solução nítrica pelas partículas de magnetita.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de equilíbrio Freundlich para o processo de adsorção de U nas nanopartículas de magnetita.

Freundlich		
R^2	$1/n$	$k_F (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$
0,9922	0,5137	0,0879

6. CONCLUSÕES

Os resultados preliminares apresentados mostraram que as nanopartículas de magnetita obtidas a partir de íons Fe^{2+} possui um potencial como adsorvente magnético de íons UO_2^{2+} .

A cinética de adsorção é rápida, atingindo o equilíbrio em 10 minutos para solução de concentração $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, proporcionando uma remoção de 73-75%. O modelo de isoterma de Freundlich descreveu melhor o comportamento de adsorção de íons UO_2^{2+} pelas nanopartículas de magnetita.

A separação magnética das nanopartículas de magnetita da solução de U mostrou-se eficaz com a aplicação de um campo magnético gerado por um ímã.

É uma tecnologia com perspectivas de aplicação em processos de tratamento de rejeitos radioativos contendo U, e estudos de variáveis, como o pH, influência de metais e compostos orgânicos, entre outros, são necessários para viabilizar a tecnologia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

1. R. Leal, *Estudo da Magnetita como Material Adsorvedor de Íons Uranilo*, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPEN, São Paulo & Brasil (2006).
2. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH publishers, Inc, New York & USA (1991).
3. R. Leal, *Estudo da Magnetita como Material Adsorvedor de Íons Uranilo*, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPEN, São Paulo & Brasil (2006) *apud* N. Ortiz, *Estudo de Utilização da Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em Solução*, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPEN, São Paulo & Brasil, p. 1-56 e p. 66-105 (2000).
4. "INB - Indústrias Nucleares do Brasil," http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/Interna2.aspx?secao_id=47 (2009).
5. R. Donat, "The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite," *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, pp. 829–835 (2009).
6. P. Atkins, P. Julio, *Físico-Química*, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro & Brasil (2002).
7. R. Aveyard, D. A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press, England & UK (1973).
8. M. Yamaura, R. L. Camilo, L. C. Sampaio, M. A. Macedo, M. Nakamura, H. E. Toma, "Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **279**, pp. 210–217 (2004).
9. S. D. Faust, O.M. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*, Butterworths Publishers, Boston & USA (1987).
10. G. H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham, R. C. Denney, *Análise Química Quantitativa*, Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro & Brasil, pp. 522-588 (1992).
11. M. Yamaura, D. A. Fungaro, T. E. M. de Carvalho. "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).