

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Campus de Rio Claro

MILENA RODRIGUES BONIOLO

REMOÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS POR
TÉCNICAS DE BIOSSORÇÃO

Rio Claro
2016

620.1122 Boniolo, Milena Rodrigues
B715r Remoção de urânio em águas de drenagem ácida de
minas por técnicas de biossorção / Milena Rodrigues Boniolo.
- Rio Claro, 2016
126 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Marcelo Loureiro Garcia
Coorientador: Amauri Antonio Menegario

1. Biodegradação. 2. Biomassa residual. 3. Sementes de
moringa. 4. Cascas de banana. I. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

MILENA RODRIGUES BONIOLO

REMOÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS
POR TÉCNICAS DE BIOSSORÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo L Garcia
Co-orientador: Amauri A Menegario

Rio Claro - SP

2016

MILENA R BONIOLO

REMOÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS POR TÉCNICAS DE BIOSSORÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia (IGCE/UNESP) - orientador

Prof(a). Dr(a). Lorena Oliveira Pires (IQ/UNESP)

Prof. Dr. Theo Syrto Octavio de Souza (PHA/USP)

Prof(a). Dr(a). Renata Piacentini Rodriguez (ICT/UNIFAL)

Profa. Dra. Clauciana Schmidt Bueno de Moraes (DEPLAN/ IGCE/UNESP)

Rio Claro, SP _____ de _____ de _____

*Dedico este trabalho a minha mãe,
pelo apoio incondicional em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me agraciado com força e paz em todos os momentos.

Aos meus pais, Paulo e Nice, pelo apoio e carinho em todos os momentos deste trabalho. Ao meu irmão Giancarlo, minha cunhada Karina e sobrinha Luíza (Lulu) por terem me emprestado a vovó Nice a fim de otimizar o meu tempo do trabalho.

Ao meu esposo Thyago, pelo companheirismo, carinho e paciência sempre demonstrados. A minha filha Tarsila, que desde o ventre acompanhou este trabalho, sendo após a autora, a segunda pessoa mais presente nas diferentes etapas do projeto (hoje ela me ajudou a organizar as páginas após impressão).

Ao Prof. Marcelo L. Garcia, pela orientação, pela sinceridade sempre presente, pelos ensinamentos transmitidos e pela amizade construída desde o início desta jornada.

Ao Prof. Amauri A. Menegario, pela disponibilização dos laboratórios, dos chás e das sugestões essenciais, sempre acompanhadas de uma boa “*febrada*”.

Ao pessoal do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP, pela constante prestatividade e auxílio, em especial ao professor Roberto Naves Domingos, *in memoriam*.

Aos alunos e amigos de jornada e laboratório Ana Carolina, Alfredo, Ana Marta, Cadu, Daniel, Felipe, Jorge, Karen, Lauren, Makenly, Thiago e tantos outros que estiveram comigo ao longo destes anos, pelas horas de trabalho compartilhadas, discussões e sugestões feitas ao meu trabalho e pelos bons momentos convividos. Com destaque aos amigos Felipe e Lauren pelo auxílio na rotina laboratorial e desenvolvimento de parcerias dentro e fora da universidade.

Aos amigos Suelanny, Raquel, Ana Virgínia, Daniela, Lilian, Patrícia e Jess, minhas irmãs, sem mais...

Aos amigos que fiz em outros departamentos da Unesp, ou melhor que a Tarsila fez, Eli, Nadya, Danilo(s), Carlos Otávio (Pássaro) e Bruna. Pelo apoio nos mais diversos momentos deste trabalho como babás, instrutores de baby yoga, músicos do horto, *cheiradores* de cangote, animadores de tardes, fotógrafos, massinha's experts, designer de bonecos, brinquedos e travesseiros, aficionados de Hayao Miyazaki, carregadores de mala, parceiros de sushi, tarê e afins.

A todos que de alguma forma me ajudaram a concluir esta etapa de minha vida, mas cujo nome me faltou à memória.

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 bioissorção tem se mostrado eficiente no tratamento das águas residuárias com íons que mesmo em baixas concentrações são tóxicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a redução da concentração de urânio em soluções e em amostras de águas de drenagem ácida de minas da mina Osamu Utsumi das Indústrias Nucleares do Brasil por meio da bioissorção. As biomassas escolhidas para uso como biosorvente foram cascas de banana, sementes de moringa e borra de café. Ensaios de decomposição térmica, porosimetria de adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura foram efetuados de modo a caracterizar fisicamente os biosorventes. As variáveis analisadas para os ensaios em batelada como tamanho e massa do biosorvente, temperatura do ensaio, tempo de contato, pH e concentração inicial da solução de urânio foram definidas com o planejamento fatorial de experimentos. A partir dos ensaios em batelada realizados, pôde-se observar que as biomassas com maior área superficial e menor volume de poros resultaram em maiores valores de eficiência de remoção, sendo a ordem crescente destes parâmetros: cascas de banana < borra de café < sementes de moringa. Dentre os biosorventes estudados as sementes de moringa apresentaram os maiores valores de eficiência de remoção, seguida pela borra de café e cascas de banana. Em soluções de 100 mg L^{-1} as eficiências de remoção das sementes de moringa e cascas de banana foram iguais a 0,7429 e 0,2483, respectivamente; em valores de concentração de 25 mg L^{-1} as borras de café apresentaram eficiência de remoção igual a 0,9358. Em amostras de efluente com concentrações de urânio na ordem de 5 mg L^{-1} , as sementes de moringa apresentaram-se como o biosorvente com melhor eficiência de remoção ($\sim 0,8$) quando comparadas as cascas de banana ($\sim 0,5$) e borra de café ($\sim 0,7$).

Palavras-chave: remoção de urânio, drenagem ácida de minas, bioissorção, biomassa residual, impactos ambientais, moringa, borra de café, casca de banana

ABSTRACT

The qualitative and quantitative water scarcity associated with environmental impacts posed by wastewater has worsened the Brazilian environmental scenario. Uranium mining is a prominent sector in Brazil context, since this country owns the sixth biggest uranium reserve in the world and there is large amount of accumulated tailings containing metallic, semi-metallic and radiotoxic ions. In general, biosorption has shown significant efficiency on effluent treatment, removing ions which even in low concentrations present toxicity. This work aimed to reduce the concentration of uranium by using biosorption in both cases, lab scale solutions and acid mining drainage effluent samples from Osamu Utsumi mine, which belongs to Usinas Nucleares do Brasil. The selected biomasses used as biosorbent were banana peels, moringa's seeds and coffee waste. Thermal decomposition, nitrogen adsorption porosimetry and scanning electron microscopy were performed for physical characterization. The studied variables for the batch tests as size and mass of biosorbent, temperature of tests, contact time, pH and initial concentration of solutions of uranium were defined by using design of experiments. From the tests carried out it was observed that the biomasses with a higher surface area and smaller pore volume resulted in higher removal efficiency values, with an ascending order of these parameters: banana peels < coffee grounds < seed moringa. Among the studied biosorbents, moringa seeds showed the highest values of removal efficiency followed by the coffee waste and banana peel. Based on tests using uranium solutions of 100 mg L⁻¹, the removal efficiency of moringa seeds and banana peel were 0,7429 and 0,2483, respectively; assuming concentration of 25 mg L⁻¹ the coffee waste has shown efficiency of removal of 0,9358. In effluent samples with uranium concentrations in the order of 5 mg L⁻¹, the moringa seeds were presented as the biosorbent with better removal efficiency (~ 0.8) when compared to banana peels (~ 0.5) and coffee waste (~ 0.7).

Keywords: uranium removal, acid mine drainage, biosorption, residual biomass, environmental impacts, moringa, coffee waste, banana peel

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Depósitos minerais de urânio, fonte INB 2014.....	23
FIGURA 2 - Cava da mina de urânio localizada em Caldas, MG.....	28
FIGURA 3 - Esquema clássico de um processo de biossorção.....	39
FIGURA 4 – Fórmula estrutural de um glucosinolato e do isotiocianato.....	46
FIGURA 5 – Modelo de um gráfico para análise dos efeitos principais de um planejamento fatorial.....	50
FIGURA 6 – Modelo de gráficos de interação (a) e sem interação (b) entre os fatores X_1 e X_2	50
FIGURA 7 - Fluxograma da parte experimental desde a coleta dos biossorventes até as análises quantitativas.....	51
FIGURA 8 – Fluxograma dos ensaios em batelada realizados.....	56
FIGURA 9 – Esquema do ensaio em batelada.....	57
FIGURA 10 – Modelo ilustrativo do Diagrama de Pareto.....	65
FIGURA 11 - Curvas de decomposição térmica dos biossorventes estudados.....	67
FIGURA 12 – Imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura dos biossorventes cascas de banana, sementes de moringa e borra de café antes e após os ensaios em batelada.....	71
FIGURA 13 – Espectro de análise de EDS do biossorvente casca de banana, antes (A) e após (B) o ensaio em batelada para remoção de urânio.....	72
FIGURA 14 - Espectro de análise de EDS do biossorvente borra de café, antes (A) e após (B) o ensaio em batelada para remoção de urânio.....	74
FIGURA 15 – Espectro de análise de EDS do biossorvente sementes de moringa antes (A) e após (B) o ensaio em batelada para remoção de urânio.....	75
FIGURA 16 - Diagrama de Pareto gerado a partir dos dados experimentais das Tabelas 18 e 19 para os fatores tamanho (tam), temperatura (T) e massa dos biossorvente (m_b).....	79
FIGURA 17 – Imagens geradas pelo software JUMP 10.0 para os ensaios em batelada em diferentes temperaturas para o biossorvente sementes de moringa.....	81
FIGURA 18 - Valores médios de eficiência de remoção (E) relacionados às três variáveis estudadas: massa do biossorvente m_b (g), tamanho (μm) e temperatura ($^{\circ}C$) para o biossorvente cascas de banana.....	82
FIGURA 19 - Valores médios de eficiência de remoção (E) relacionados às três variáveis estudadas: massa do biossorvente m_b (g), tamanho (μm) e temperatura ($^{\circ}C$) para o biossorvente sementes de moringa.....	82
FIGURA 20 - Diagrama de Pareto gerado a partir dos dados experimentais das Tabelas 20 e 21 para os fatores pH, tempo (min) e concentração da solução inicial de urânio ($mg L^{-1}$).....	85
FIGURA 21 - Valores médios de eficiência de remoção (E_B) relacionados às três variáveis estudadas: pH, tempo de equilíbrio (min) e concentração inicial da solução de urânio (C_o) para o biossorvente cascas de banana.....	87
FIGURA 22 - Valores médios de eficiência de remoção (E_M) relacionados às três variáveis estudadas: pH, tempo de equilíbrio (min) e concentração inicial da solução de urânio (C_o) para o biossorvente sementes de moringa.....	87
FIGURA 23 - Diagramas de Pareto gerado a partir dos dados experimentais das	

Tabelas 22 e 23 para os fatores concentração da solução inicial de urânio (mg L^{-1}) e tempo de equilíbrio (min).....	89
FIGURA 24 - Diagrama de Pareto gerado a partir dos dados experimentais da Tabela 26 para os fatores concentração de urânio C_0 (mg L^{-1}), massa do biosorvente m_b (g), pH e tempo t (min).	93
FIGURA 25 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de urânio pela borra de	95
FIGURA 26 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para urânio	96
FIGURA 27 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de urânio pela casca de banana	98
FIGURA 28 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para urânio	98
FIGURA 29 – Modelo de isoterma linear de Langmuir para urânio	99
FIGURA 30 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de urânio pelas sementes	100
FIGURA 31 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para urânio	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Identificação dos bota foras associados a área ocupada.....	29
TABELA 2 – Quantidade de estéreis e resíduos gerados durante exploração em Caldas.	30
TABELA 3 - Maiores estados cultivadores e produtores de banana.....	41
TABELA 4 – Matriz de experimentos para um planejamento 2^3 em dois níveis.	48
TABELA 5 - Condições de operação durante as análises no ICP-OES.	58
TABELA 6 – Níveis dos fatores estudados no Planejamento Fatorial I.	60
TABELA 7 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial I.	61
TABELA 8 – Níveis dos fatores estudados no Planejamento Fatorial II.	61
TABELA 9 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial II.	62
TABELA 10 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial III.	62
TABELA 11 – Níveis dos fatores estudados para o processo de biossorção de urânio no biosorvente borra de café.	63
TABELA 12 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial 2^4 para o processo de biossorção de urânio na borra de café.	63
TABELA 13 - Parâmetros físicos médios obtidos pela análise de porosimetria de adsorção de N_2 para as sementes de moringa, cascas de banana e borra de café.	69
TABELA 14 - Parâmetros físicos médios obtidos pela análise de porosimetria de adsorção de N_2 para carvão ativo, turfa, argila A e argila VP.	70
TABELA 15 – Dados obtidos do EDS para o biosorvente casca de banana antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.	73
TABELA 16 – Dados obtidos do EDS para o biosorvente borra de café antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.	74
TABELA 17 – Dados obtidos do EDS para o biosorvente sementes de moringa antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.	76
TABELA 18 - Matriz de experimentos do PFI relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_B) e densidade de adsorção q_B ($mg\ g^{-1}$) calculados para o biosorvente casca de banana.	78
TABELA 19 - Matriz de experimentos do PFI relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_M) e densidade de adsorção q_M ($mg\ g^{-1}$) calculados para o biosorvente sementes de moringa.	78
TABELA 20 - Matriz de experimentos do PFII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_B) e densidade de adsorção q_B ($mg\ g^{-1}$) calculados para o biosorvente casca de banana.	84
TABELA 21 - Matriz de experimentos do PFII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_M) e densidade de adsorção q_M ($mg\ g^{-1}$) calculados para o biosorvente sementes de moringa.	84
TABELA 22 - Matriz de experimentos do PFIII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_B) e densidade de adsorção q_B ($mg\ g^{-1}$) calculados para o biosorvente casca de banana.	88
TABELA 23 - Matriz de experimentos do PFIII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_M) e densidade de adsorção q_M ($mg\ g^{-1}$) calculados para o biosorvente sementes de moringa.	89

TABELA 24 – Tabela síntese dos resultados dos ensaios em batelada para as cascas de banana e sementes de moringa nos três planejamentos fatoriais (PF) estudados..	91
TABELA 25 - Matriz de experimentos relacionada às médias dos resultados de eficiência de remoção (E_c) e densidade de adsorção q_C ($mg.g^{-1}$) calculados para o biosorvente borra de café.....	92
TABELA 26 – Fatores e níveis estudados para o biosorvente borra de café.	94
TABELA 27 – Valores dos parâmetros obtidos a partir dos estudos das isothermas de equilíbrio de adsorção para os biosorventes estudados.	103
TABELA 28 – Biosorventes estudados relacionados aos valores de capacidade máxima de remoção ($mg g^{-1}$).	104
TABELA 29 – Resultados da análise de cromatografia de íons.	106
TABELA 30 – Fatores e níveis empregados para os testes dos biosorventes cascas de banana, sementes de moringa e borra de café em amostra de efluente.	107
TABELA 31 – Valores de concentração inicial (C_o) e concentração final (C_f) $mg L^{-1}$ relacionados a eficiência de remoção (E) calculada para os biosorventes estudados.	108

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Estados de oxidação do urânio e características principais.....	20
QUADRO 2 - Fórmula estrutural de minerais de urânio de ocorrência no Brasil.	22
QUADRO 3 - Minerais sulfetados suscetíveis a formação da DAM.	26
QUADRO 4 - Impactos gerados na UTM – Caldas, MG.....	31
QUADRO 5 - Características da adsorção física e química.	34
QUADRO 6 - Comparação entre métodos usuais de tratamento de efluentes comparados à biossorção.	38
QUADRO 7 - Identificação das amostras do efluente 075 da INB.....	59
QUADRO 8 - Fases do planejamento experimental.....	60

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIEA Agência Internacional de Energia Atômica

ANA Agência Nacional de Águas

BF Bota fora

CCTM Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

CEASA centrais de abastecimento

CECAV Centro de Estudo de Cavernas

CENA Centro de Energia Nuclear

CETEM Centro de Tecnologia Mineral

CIPC Complexo Industrial Minerio Poços de Caldas

CNEN Comissão Nacional de Energia Nuclear

CNRH Conselho Nacional de Recursos Hídricos

CONAB Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

CQMA Centro de Química e Meio Ambiente

DAM drenagem ácida de minas

DNPM Departamento Nacional de Produção Mineral

DTG termogravimetria diferencial

EDS espectrômetro de energia dispersiva

EESC Escola de Engenharia de São Carlos

EIA Estudo de Impacto Ambiental

FAO Food and Agriculture Organizations

IBAMA Instituto Brasileiro de Meio Ambiente Recursos Naturais Renováveis

ICP-OES espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

INB Indústrias Nucleares do Brasil

IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

LEBAC Laboratório de Análises de Bacias
MEV microscopia eletrônica de varredura
MMA Ministério do Meio Ambiente
MME Ministério de Minas e Energia
PAE Plano de Aproveitamento Econômico da Jazida
PF planejamento fatorial
PRAD Plano de Recuperação da Área Degradada
RIMA Relatório de Impacto Ambiental
RMSP Região Metropolitana de São Paulo
SESC Serviço Social do Comércio
SMM/MME Secretaria de Minas e Metalurgia
TGA análise termogravimétrica
UNESP Universidade Estadual Paulista
USP Universidade São Paulo
UTM Unidade de Tratamento de Minérios

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Urânio.....	20
3.1.1	<i>Principais jazidas de Urânio no Brasil</i>	23
3.1.2	<i>Políticas sobre a extração de urânio no Brasil</i>	24
3.2	Drenagem ácida de minas.....	25
3.3	Área de estudo.....	27
3.3.1	<i>Impactos e tratamentos na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Osamu Utsumi</i>	28
3.4	Adsorção.....	33
3.4.1	<i>Isotermas de equilíbrio</i>	34
3.4.2	<i>Modelo de isoterma linear de Freundlich</i>	35
3.4.3	<i>Modelo de isoterma linear de Langmuir</i>	36
3.5	Biossorção.....	36
3.5.1	<i>Etapas da biossorção</i>	38
3.5.2	<i>Biossorção com biomassa residual</i>	40
3.6	Biomassas.....	40
3.6.1	<i>Banana: fruto e casca</i>	41
3.6.2	<i>Borra de café</i>	43
3.6.3	<i>Biomassa Moringa</i>	45
3.7	Quimiometria e planejamento de experimentos.....	46
3.7.1	<i>Planejamento de experimentos</i>	47
3.7.2	<i>Planejamento fatorial completo</i>	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1	Preparo dos biossorventes.....	52
4.1.1	<i>Cascas de banana</i>	52
4.1.2	<i>Borra de café</i>	52
4.1.3	<i>Sementes de moringa</i>	52
4.1.4	<i>Secagem</i>	52
4.1.5	<i>Moagem e peneiramento</i>	53
4.2	Análise termogravimétrica.....	53
4.3	Ensaio de Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio (N ₂).....	53
4.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	54
4.5	Ensaio em Batelada.....	54
4.6	Densidade de adsorção e eficiência de remoção.....	57

4.7	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.....	58
4.8	Amostras do efluente	58
4.9	Cromatografia iônica.....	59
4.10	Planejamento de experimentos.....	59
4.10.1	<i>Fase I – Cascas de banana e sementes de moringa.....</i>	<i>60</i>
4.10.2	<i>Fase II: Café</i>	<i>62</i>
4.10.3	<i>Fase III: Biomassas em efluente</i>	<i>64</i>
4.10.4	<i>Diagrama de Pareto.....</i>	<i>64</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Análise térmica	66
5.2	Ensaio de Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio	68
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado ao espectrômetro por dispersão de energia (EDS)	70
5.4	Resultados dos ensaios em batelada	77
5.4.1	<i>Cascas de banana e sementes de moringa</i>	<i>77</i>
5.4.2	<i>Borra de café</i>	<i>91</i>
5.4.3	<i>Isotermas de equilíbrio de adsorção</i>	<i>94</i>
5.4.4	<i>Amostras de águas da drenagem ácida de minas.....</i>	<i>105</i>
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	109
7	CONCLUSÕES.....	110
8	RECOMENDAÇÕES	112
	REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

Em decorrência do modelo de desenvolvimento sócio econômico adotado no Brasil, a partir dos anos 90, houve acréscimo da demanda de energias provenientes de diferentes fontes e a energia nuclear reapareceu no cenário brasileiro.

O subsolo nacional é rico em depósitos minerais energéticos, como exemplo pode-se citar o urânio, no qual o Brasil é a sexta reserva mundial deste elemento, sendo que apenas 30% do território nacional foi investigado (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, 2010). Associada a este cenário, encontra-se a atividade mineradora e o processamento de urânio, os quais geram significativos impactos na qualidade dos diferentes compartimentos ambientais, além das áreas contaminadas existentes que necessitam de tratamento e adequação ambiental.

Áreas afetadas por contaminação de íons metálicos são comumente tratadas por meio de processos físico-químicos, como a precipitação química associada a sedimentação e filtração. No entanto, quando existe grande volume de efluente com íons metálicos a baixas concentrações, este tipo de tratamento pode ser ineficiente, sendo necessária uma etapa posterior denominada tratamento terciário ou polimento que engloba diversos procedimentos dentre os quais encontram-se os adsorbtivos, tema central desta tese de doutorado. Após tratamento, o efluente é classificado e sua destinação determinada, podendo este ser conduzido a um corpo hídrico ou enviado a um aterro industrial.

Tendo em vista este cenário torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias e alternativas de baixo custo a fim de mitigar e remediar este problema. Pesquisas envolvendo o uso de materiais naturais na remoção de íons indesejados, como a biossorção, tem sido amplamente realizadas e se mostrado eficiente no tratamento das águas residuárias (KADIRVELU e NAMASIVAYAM 2003; LOW et al., 1995; SEKAR et al., 2004). Algumas das principais vantagens no uso destes materiais referem-se ao fato de que a maioria das biomassas utilizadas ainda não apresentam valor comercial, uma vez que na maior parte dos casos são subprodutos de um processo industrial ou ainda considerados resíduos, devido ao grande volume em que são gerados nos setores alimentício e agroindustrial.

Além disso, esta linha de trabalho vai ao encontro da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) apresentada pela LEI 12.305 de 2010 a qual sugere o uso

e aumento do ciclo de vida dos materiais orgânicos e agrícolas a fim de reduzir os resíduos desta categoria.

A área de estudo contemplada por este trabalho é a Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Osamu Utsumi, pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) localizada em Caldas – MG, em fase de descomissionamento desde 1995. A área escolhida apresenta inúmeros problemas relacionados a poluição ambiental, um dos que mais destaca-se é a presença de urânio nas águas de drenagem ácida de minas (DAM); esta que surge a partir da oxidação de minerais sulfetados na presença de água e oxigênio favorecendo assim a formação do ácido sulfúrico que ao reduzir o pH do meio possibilita a dissolução de íons metálicos. Estas águas devem ser tratadas antes de serem descartadas no meio, uma vez que baixos valores de pH frente a este cenário apresentam elevado potencial poluidor necessitando, portanto de manejo e gestão eficientes.

Biomassas como sementes de moringa e biomassas residuais como cascas de banana e borra de café, podem auxiliar no tratamento desses efluentes uma vez que possuem capacidades adsorptivas para íons metálicos (BHATNAGAR et al., 2015; BHATNAGAR E SILLANPAAB, 2010). Grandes volumes de cascas de banana tem sido descartados desde a etapa de colheita do fruto até o consumidor final; o descarte também ocorre no preparo e fabricação de doces por indústrias do ramo alimentício e restaurantes tradicionais e de *fast food*, o que sugere que novos usos para este tipo de material são necessários de forma a minimizar os impactos ambientais causados por esta cadeia produtiva (MOHAMMED, 2014). O interesse para o uso da borra de café como biosorvente surgiu ao observar o alto consumo da bebida no Brasil e o elevado descarte do material pelas cafeterias, sendo que para cada bebida com volume de 50 mL são utilizados aproximadamente sete gramas de pó, que após preparo são descartados em lixo comum (ABIC, 2015). As sementes de moringa não são consideradas biomassas residuais, no entanto seu extensivo uso para o tratamento de águas para consumo humano chamou a atenção e a investigação de suas propriedades foi estudada para o tratamento do problema da drenagem ácida, apresentado anteriormente (RODRIGUES, 2013).

Pelo exposto acima, esta tese de doutorado visa contribuir com o estudo de viabilidade do uso de biomassas como potenciais biosorventes de urânio para remediação em águas de drenagem ácida de minas.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho foi avaliar a remoção de urânio total do efluente da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Osamu Utsumi pertencente as Indústrias Nucleares do Brasil (INB) localizada em Caldas – MG, por meio de técnicas de biossorção com o uso dos biosorventes: cascas de banana, borra de café e sementes de moringa; os objetivos específicos são listados a seguir:

- Verificar a viabilidade de utilização das biomassas a partir da determinação de suas características físicas,
- Avaliar a influência dos parâmetros de controle e operacionais (massa e diâmetro do biosorvente, temperatura, pH, tempo de equilíbrio, concentração inicial das soluções de urânio) na remoção de urânio total de água residual sintética, para os três biosorventes,
- Determinar quantitativamente os parâmetros de desempenho dos cenários indicados acima, para os três biosorventes, e os parâmetros das relações de equilíbrio,
- Correlacionar as propriedades físicas das biomassas com os resultados de desempenho de remoção,
- Avaliar a aplicação dos cenários investigados na amostra de efluente 075 da drenagem ácida de minas (DAM).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Urânio

O urânio, descoberto na Alemanha em 1789 por M. H. Klaproth, pertencente à família dos actinídeos, foi inicialmente obtido como mineral pitchblenda, e posteriormente, em 1841 o urânio elementar metálico foi isolado pelo francês Péligré (ATKINS e JONES, 2006).

Dentro da família dos actinídeos, é um dos poucos elementos de ocorrência natural e apresenta estados de oxidação de +3 a +6 como exibido no Quadro 1 (OSMOND e COWART, 1992; LUO e GU, 2011). É um metal reativo que, quando finamente dividido, reage com água em estado de ebulição formando uma mistura de UH_3 e UO_2 , dissolve-se em ácidos e reage principalmente com hidrogênio, oxigênio e halogênios. Apresenta pontos de fusão e ebulição iguais a 1132 e 3926 °C e possui número atômico 92 e número de massa 238 (LEE, 2003).

QUADRO 1 - Estados de oxidação do urânio e características principais.

Número de oxidação	Espécie dominante	Características
+3	U^{3+}	Instável
+4	U^{4+}	Estável, facilmente oxidado
+5	UO_2^*	Instável
+6	UO_2^{2+}	Estável em solução

Fonte: LEE, 2003 (modificada).

Trata-se de um metal branco níquel encontrado em estado natural em minerais que ocorrem nas rochas da crosta terrestre como constituintes menores. Os minerais contendo urânio apresentam átomos de oxigênio, íons hidroxila e/ou moléculas de água, assim sendo, os compostos apresentam solubilidade em água quando em ambiente redutor.

No Quadro 2 encontram-se listados os principais minerais de urânio catalogados em depósitos do Brasil.

QUADRO 2 - Fórmula estrutural de minerais de urânio de ocorrência no Brasil.

Mineral	Fórmula estrutural	Nome do composto químico
Uraninita	UO_2	Dióxido de urânio
Pitchblenda	$\text{UO}_2\text{UO}_3 = \text{U}_3\text{O}_8$	---
Coffinita	$\text{U}[\text{SiO}_4]_{1-x}[\text{OH}]_{4x}$	Silicato de urânio hidratado
Monazita	$\text{Ce}[\text{PO}_4]$; $(\text{Ce}, \text{La} \dots)[\text{PO}_4]$; até $(\text{Ce}, \text{La} \dots, \text{Th}, \text{Ca}, \text{U})[\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4]$	Fosfatos de cério e elementos leves de terras raras, contendo tório, cálcio e urânio anexados a outros grupos aniônicos
Autunita	$\text{Ca}[\text{UO}_2 \text{PO}_4]_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$	Uranila, fosfato de cálcio hidratado
Sabugalita	$\text{AlH}[\text{UO}_2 \text{PO}_4]_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Uranila, fosfato de alumínio hidratado
Torbernita	$\text{Cu}[\text{UO}_2 \text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{-}12\text{H}_2\text{O}$	Uranila, fosfato de cobre hidratado
Renardita	$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_4 (\text{OH})_4 (\text{PO}_4)_2] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	Uranila fosfato de cobre hidratado
Columbita	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6 \cdot (\text{UO}_2)$	---

Fonte: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>, 2015

3.1.1 Principais jazidas de Urânio no Brasil

O subsolo nacional é rico em depósitos minerais metálicos, não metálicos e energéticos. No que tange a categoria de elementos energéticos encontra-se o urânio que de acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e as Indústrias Nucleares do Brasil (INB), é a sexta reserva mundial de urânio possuindo 309.000 toneladas sendo a Austrália o país com a maior reserva (1.243.000 de toneladas), seguida pelo Cazaquistão, Rússia, África do Sul, Canadá e Estados Unidos em ordem decrescente. No início da exploração das reservas geológicas, em 1975, eram conhecidas apenas 9.400 toneladas (INB, 2014; AIEA, 2007). A quantidade de urânio em subsolo pode ser ainda maior já que apenas 30% do território nacional foi prospectado. Na Figura 1, encontram-se em destaque as principais jazidas deste minério. Na produção do concentrado de urânio (U_3O_8), que tem como objetivo a aplicação energética nas usinas Angra I e II, o Brasil ocupa a décima segunda posição no ranking mundial.



FIGURA 1 – Depósitos minerais de urânio, fonte INB 2014.

A primeira pesquisa mineral brasileira foi iniciada em 1948, e de 1974 a 1982 a primeira usina para extração do minério de urânio foi construída em Caldas - MG, esta reserva foi explorada por 13 anos e desde 1995 encontra-se em fase de descomissionamento (FERNANDES, 1997; CIPRIANI, 2002).

No ano de 1998 teve início a exploração do urânio em Caetité, BA, esta área possui uma reserva de 100.000 toneladas do minério e produz 400 toneladas de concentrado de urânio a fim de abastecer as usinas Angra I e Angra II. Com a intenção de atender o mercado externo e a demanda das usinas nucleares nacionais para os próximos vinte anos, a INB já possui o plano de trabalho para a exploração da reserva de Santa Quitéria CE; esta mina apresenta capacidade de produção igual a 1.100 toneladas de urânio que encontra-se associado ao fosfato. No mês de novembro de 2014, ocorreram as audiências públicas para a apresentação, consulta e discussão do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) junto à população (INB, 2014; WORLD NUCLEAR ASSOCIATION 2014).

3.1.2 Políticas sobre a extração de urânio no Brasil

No Brasil, os órgãos que tem responsabilidade de gerir regulamentações, bem como concessões, fiscalização e cumprimentos das legislações mineral e ambiental são:

- Ministério do Meio Ambiente (MMA)
- Ministério de Minas e Energia (MME)
- Secretaria de Minas e Metalurgia (SMM/MME)
- Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)
- Serviço Geológico do Brasil (CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais)
- Agência Nacional de Águas (ANA)
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)
- Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH)
- Instituto Brasileiro de Meio Ambiente Recursos Naturais Renováveis (IBAMA)

- Centro de Estudo de Cavernas (CECAV – IBAMA)
- Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

Já no caso de minérios radioativos há atuação da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), que participa tanto nas atividades de regularização, licenciamento e produção de qualquer mineral radioativo, quanto nas atividades de fiscalização do monitoramento ambiental e radiológico (BARROS, 2008).

Para o licenciamento ambiental das atividades que aproveitam os recursos minerais, sejam estas de instalação ou ampliação, é imprescindível o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) anexado ao Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) de caráter público para que possa, quando desejado, ser consultado em audiências públicas, como determinado pela resolução CONAMA nº237/97.

O Decreto nº 99.274/90 regula o licenciamento e delega aos órgãos estaduais de meio ambiente o controle das licenças prévias, de instalação e de operação. Na prévia, deve ser apresentado o Plano de Aproveitamento Econômico da Jazida (PAE) e o Plano de Recuperação da Área Degradada PRAD (FERNANDES, 1998). Como regra geral, de acordo com a resolução CONAMA nº307/02 o gerador deve garantir o confinamento dos resíduos após a geração até a etapa de transporte, assegurando que, quando possível deve haver reutilização e reciclagem.

3.2 Drenagem ácida de minas

A oxidação de minerais sulfetados, mediada ou não por bactérias, na presença de água e oxigênio promove a drenagem ácida de minas (DAM), que possibilita a formação do ácido sulfúrico resultando no aumento da acidez do meio favorecendo a dissolução de metais vindos das matrizes rochosas, alguns metais comumente encontrados nessas águas são arsênio, cádmio, zinco, urânio dentre outros que podem surgir a depender das características de solo e rochas locais (CAMPANER e SILVA, 2003).

Os minerais mais suscetíveis a geração da DAM são pirrotita, pirita, maracassita, bornita, calcopirita e arsenopirita, as fórmulas químicas dos mesmos encontram-se no Quadro 3 (EPA 1994). Sem dúvida, a pirita é o mineral mais comumente encontrado em situações de geração de drenagem ácida de minas; visto sua abundância a ruptura deste mineral é promovida via alterações

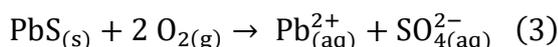
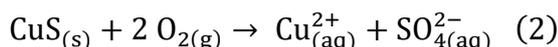
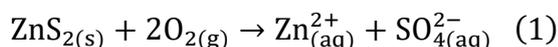
na morfologia, grau de cristalinidade, reatividade e tamanho das partículas (RODRIGUES 2001; PASTORE e MIOTO 2000).

QUADRO 3 - Minerais sulfetados suscetíveis a formação da DAM.

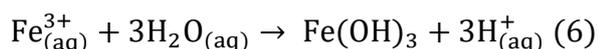
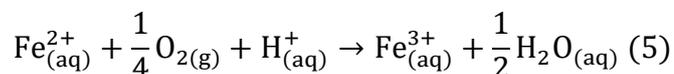
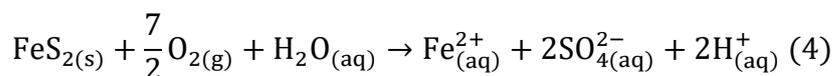
Mineral	Fórmula química
Pirrotita	FeS
Pirita	FeS ₂
Marcassita	FeS ₂ (Polimorfo* da pirita)
Bornita	Cu ₅ FeS ₄
Calcopirita	CuFeS
Arsenopirita	AsFeS

Fonte: Machado et al., 2014

Existem, no entanto, outros minerais sulfetados com a galena (PbS), esfarelita (ZnS) e a calcosita (CuS) que não sofrem reações de oxidação ácida de acordo com suas equações de equilíbrio descritas pelas EQUAÇÕES 1, 2 e 3 (CURI et al., 2003; MELLO et al., 2014).

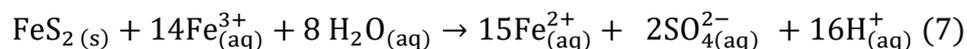


O processo da DAM é iniciado basicamente pela oxidação do bissulfeto de ferro, que é oxidado a ferro III, este por meio de hidrólise produz o precipitado de hidróxido de ferro e a liberação de prótons H⁺ para o meio; as equações que descrevem o fenômeno descrito são apresentadas a seguir (EQUAÇÕES 4,5 E 6) (SINGER e STUMM, 1970).



A oxidação do ferro apresentada na Equação 5, é o fator limitante para o processo, em meio abiótico esta reação ocorreria lentamente, no entanto, nas águas de drenagem com valores de pH próximo de 2 existe a bactéria *Acidithiobacillus ferroxidans* que é capaz de oxidar o ferro, assim sendo, há um incremento na concentração de Fe^{3+} , que transforma o processo num ciclo contínuo capaz de promover a aceleração das reações 5 e 6 em até vinte vezes, resultando em grandes volumes de prótons (FAGUNDES et al., 2008).

Em valores baixos de pH, a reação 6, de hidrólise (EQUAÇÃO 6) não ocorre, logo, há maior disponibilidade de Fe^{3+} no meio, que entra novamente no ciclo da geração de ácidos como mostrado na EQUAÇÃO 7 (MELLO e ABRAHÃO, 1998).



3.3 Área de estudo

A área de extração de urânio está localizada no planalto de Poços de Caldas, que apresenta forma circular e um diâmetro de 30 km. Esta encontra-se a sudeste de Minas Gerais, as cidades vizinhas são Andradas, Caldas, Ibitiura e Águas da Prata. Entre as bacias Sedimentar do Paraná e a Serra da Mantiqueira está localizado o complexo Alcalino de Poços de Caldas, identificado como o maior complexo alcalino brasileiro e o oitavo do mundo. A área de influência do complexo abrange as Bacias do Ribeirão da Antas e do Rio Verde e de acordo com a Resolução CONAMA n 357/2005 todos os rios desta região recebem a classificação 3, ou seja, as águas podem destinar-se ao abastecimento humano após tratamento bem como à irrigação de arbóreas, a pesca amadora, a recreação de contato secundário e a dessedentação de animais.

A cava da mina de urânio possui um diâmetro de aproximado de 1 km e 300 m de profundidade (Figura 2). O empreendimento constitui-se de uma mina ao céu aberto, áreas de bota-foras (BF), instalações de tratamento físico de minério, usina de tratamento químico para extração de urânio, bacia de rejeitos e instalações administrativas.



FIGURA 2 - Cava da mina de urânio localizada em Caldas, MG.

3.1.1 Impactos e tratamentos na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Osamu Utsumi

A fim de compreender os impactos ambientais presentes na área de estudo, faz-se necessária uma breve apresentação das etapas empreendidas durante a operação da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Osamu Utsumi, são elas:

- Extração: lavra realizada a céu aberto, uma vez que o depósito mineral era próximo da superfície
- Beneficiamento: alteração da granulometria com britador de mandíbulas, para redução no diâmetro do minério de 100 a 0,02 mm e, concentração relativa das espécies
- Tratamento de efluentes, separado nas fases sólida, líquida e gasosa
- Disposição de estéreis ou rejeitos

Os rejeitos foram amontoados em pilhas, denominadas bota fora (BF) nas proximidades da mina; hoje são conhecidos 13 bota foras como detalhado na Tabela 1, nos quais, a proporção minérios/material estéril é de 1:20. Sobre o Vale da Consulta

que apresenta mata e rocha sã, foi construído o BF 4. E sobre o leito do córrego de Cercado, formado por turfas, o BF 8, ambos contêm pirita e baixo teor de urânio (TEDESCHI, 2005; MURTA, 2006).

TABELA 1 - Identificação dos bota foras associados a área ocupada.

BF	Área (m²)
1A	98 000
1B	118 750
3	125 937
3A	35 620
4A	152 500
4B	77 375
4C	74 000
4D	40 625
4E	79 750
7	43 750
8 N/A	84 500
8 N/B	89 250
8S	203 250
Cava da mina	---

Fonte: TEDESCHI, 2005 (modificada).

Durante os anos de exploração, as quantidades de rejeitos e estéreis e resíduos foram quantificadas como exibido na Tabela 2 (CIPRIANI 2002).

TABELA 2 – Quantidade de estéreis e resíduos gerados durante exploração em Caldas.

Rejeitos e estéreis / resíduos	Unidade de medida	Quantidade
Massa de minério	ton	2 316 527
Volume de bota foras	m ³	45 077 300
Massa de bota foras	ton	108 000 000
Massa de minério tratado na usina	ton	2 090 798
Massa de rejeitos sólidos da usina	ton	2 395 820
Lama pós neutralização com cal	ton	84 000

Fonte: TEDESCHI, 2005; MURTA, 2006, (modificada).

Sabe-se que a atividade mineradora gera significativos impactos na qualidade dos diferentes compartimentos ambientais como ar, solo e águas superficiais e subterrâneas; na maior parte dos casos os tratamentos existentes abordam apenas a estocagem do material de forma segura como descrito a seguir. Alguns dos principais impactos observados na área de estudos são encontrados no Quadro 4.

QUADRO 4 – Impactos gerados na UTM – Caldas, MG.

Área, setor impactado	Impacto
Solo	Movimentação de solo e emissão de material particulado
Águas superficiais e subterrâneas	Emissão de efluentes líquidos e sólidos e rebaixamento do nível freático
Drenagem ácida de minas	Transporte de metais dissolvidos na rocha ou minério
Ar	Partículas em suspensão
Fauna/flora	Redução da biodiversidade e áreas de florestas
Financeiros e sociais	Aumento na oferta de emprego e renda, na disponibilidade de bens e serviços e da arrecadação de impostos
Rejeitos	Geração de rejeitos com traços de elementos como o Ra

Fonte: própria, dados textuais, 2015.

Em maio de 2012, foi assinado um termo de compromisso envolvendo os órgãos INB, IBAMA, CNEN e a Prefeitura de Caldas, no qual estão descritas algumas medidas no âmbito da proteção ao meio ambiente e a saúde pública. O Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) foi apresentado a comunidade em maio de 2012 e ainda aguarda aprovação do IBAMA e CNEN (INB, 2012).

As atividades realizadas atualmente referem-se apenas a contenção e tratamento da contaminação gerada durante o período de extração de urânio e consequente operação da mina. Os tratamentos empregados são úteis tendo em vista a contaminação possível do Ribeirão das Antas, Ribeirão Soberbo e Córrego da Consulta.

Para o tratamento da DAM's, foi realizado um desvio dos córregos que passavam pelos bota foras 4 (BF4) e 8 (BF8), desvio das águas pluviais foram executados e construídos sistemas de barragens e captação das águas de drenagem. Para o bota fora 8, foram implantadas as bacias D3, D4 e D6, para

captação das águas de drenagem as quais são direcionadas a uma estação de tratamento de efluentes (CIPRIANI, 2002; MURTA, 2006). A fim de reduzir a percolação da DAM, nos bota foras foram aplicadas camadas de argila e trabalhos de revegetação de modo a reduzir a possibilidade de uma erosão. A planta de tratamento de água utilizada anteriormente, durante operação da mina, é usada para os tratamentos aplicados nas águas da DAM. Tentativas fracassadas de reflorestamento da cava da mina foram realizadas, o que foi inviável já que o solo é pobre em nutrientes e apresenta características ácidas; nas margens do Rio Pitangueiras têm sido aplicado o reflorestamento.

Cerca de 110 mil m³/mês de água dos bota foras 4 e 8 são tratados, esta água apresenta valores de pH nos intervalos de 1 a 3,3 (FAGUNDES et al, 2008; FLORES, 2006).

A nascente do BF 4 apresenta valores médios de pH iguais a 3 e a concentração de urânio total fica em torno de 10 mg L⁻¹. A água deste bota fora é bombeada para a cava da mina, funcionando assim como um tanque pulmão cuja função é a de armazenamento e estocagem de material, após período predeterminado, a mesma é bombeada para a estação de tratamento que libera o material decantado para uma nova área da cava da mina; esta pode ser uma nova fonte de contaminação já que apresenta argila e precipitados de manganês e urânio (GONÇALVES, 2006).

Em vistas de proteger a saúde da população de trabalhadores da INB Caldas, e atender as exigências impostas pelos órgãos IBAMA, CNEN e IAEA é realizado um monitoramento ambiental e radiológico. As águas superficiais são amostradas ao longo dos cursos d'água, existem diversos pontos amostrados nos córregos e ribeirões bem como locais intermediários entre usina e ambiente do entorno. Internamente são coletadas amostras junto a bacia de rejeitos e bota foras 4 e 8. A água subterrânea é avaliada próximo das barragens de rejeitos e do escoamento para Bacias Rio Verde e das Antas (FERRARI, 2010).

De forma sucinta, a minimização do efeito da drenagem ácida de minas pode ser realizada se houver eliminação e/ou restrição de oxigênio, fósforo, amônia, dióxido de carbono, íons de ferro III, nutrientes que favoreçam o crescimento bacteriano, bactericidas e controle de pH para contenção das atividades bacterianas (MURTA, 2006).

O tratamento ativo, adotado atualmente, *pump & treat*, emprega aditivos químicos alcalinos para a neutralização das águas ácidas. Alguns estudos sugerem a instalação de resinas de troca iônica, flotação e adsorção com carvão ativado além de técnicas de micro-extração; técnicas estas que necessitam de investimento financeiro e treinamento de pessoal, além de alto consumo de energia (CASTRO, 2005).

No que diz respeito aos tratamentos passivos há necessidade de maior tempo de retenção hídrica bem como maior espaço físico, no entanto o emprego de aditivos químicos e o consumo energético são reduzidos quando comparados aos tratamentos ativos. Alguns exemplos são a implantação de áreas alagadas, drenos anóxicos de calcário, canais abertos de calcário, lagoas de calcário, biorremediação, microencapsulamento e fitorremediação, dentre outros (TRINDADE e SOARES 2004).

Tendo em vista as preocupações com a questão energética nacional e a redução dos gases do efeito estufa, há grande interesse do Brasil na contínua exploração de urânio para fins energéticos que pode vir a ocupar a segunda maior reserva mundial deste bem (JUNIOR, 2012). Surge, portanto, a necessidade de alternativas de baixo custo para o tratamento dos efluentes envolvidos neste cenário, sendo este o tema central da tese apresentada (MENEZES 2003; MENEZES, 2006; CASTRO 2005).

3.4 Adsorção

A adsorção de gases em superfícies sólidas foi inicialmente observada por C. W. Scheele, em 1773 e em soluções por J. T. Lowitz em 1785. Nos dias atuais, a adsorção em sólidos, em especial no carvão ativado, tem sido amplamente utilizada no tratamento de água para consumo humano e efluentes (JUNIOR, 2005).

Adsorção trata-se de um processo de transferência de massa, no qual um componente presente nos meios líquido ou gasoso adere à superfície de um sólido devido a cargas superficiais entre as espécies envolvidas ou aos poros contidos no material. Define-se adsorvente como o material suporte para que as espécies sejam retidas, estas são denominadas na literatura como adsorvato ou adsorbato (CHAGAS, 1999). Sabe-se que o efeito da adsorção comumente é afetado pelas variáveis temperatura, pH, tempo de equilíbrio, características físicas no adsorvente,

solubilidade e velocidade de agitação.

A depender do mecanismo pelo qual o adsorvato liga-se ao adsorvente pode haver distinção entre a quimiossorção ou adsorção química a qual envolve ligação química e a fisiossorção ou adsorção física na qual imperam as forças de atração. Maior detalhamento e comparação entre estes é apresentado no Quadro 5 (ATKINS, 2012).

QUADRO 5 - Características da adsorção física e química.

	Adsorção física	Adsorção química
Velocidade	Rápida	Variável
Reversibilidade	Reversível	Irreversível na maior parte das situações
Tipos de força atuantes	Van der Waals	Ligação química
Calores de adsorção / entalpia	Baixo / 20 kJ mol ⁻¹	Alto / 2000 kJ mol ⁻¹
Tipo de reação	Exotérmico	Exotérmico

Fonte: Atkins, 2012.

3.4.1 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção são úteis tendo em vista a compreensão do processo estudado, já que relaciona a concentração do adsorvato no equilíbrio com a quantidade adsorvida. Ao final do equilíbrio a concentração na fase aquosa é medida e a densidade de adsorção é calculada com auxílio da EQUAÇÃO 8.

$$q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad (8)$$

Sendo:

q_e = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg g⁻¹)

C_0 = concentração inicial do soluto na fase líquida após equilíbrio (mg L⁻¹)

C_e = concentração final do soluto na fase líquida após equilíbrio (mg L⁻¹)

V = volume da fase líquida (L)

M = massa do adsorvente (g)

A fim de quantificar as transformações ocorridas no processo adsorptivo bem como comparar os resultados com os dados da literatura, foram aplicados os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir.

3.4.2 Modelo de isoterma linear de Freundlich

Trata-se de um modelo empírico bastante utilizado que supõe um número quase infinito de sítios ativos quando comparados as moléculas do adsorvato; diz-se que os íons são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente (EQUAÇÃO 9), a forma linear da equação é exibida em seguida na EQUAÇÃO 10.

$$Q_{eq} = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$$\log Q_{eq} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (10)$$

Nas quais:

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

C_{eq} = concentração do soluto na fase líquida (mg L^{-1})

K_F = constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)

A inclinação da curva, de 0 a 1, mede a intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície; torna-se mais heterogênea a superfície a medida que os valores de aproximam-se de zero. Enquanto que um valor próximo de um indica adsorção química no qual $1/n$ é um indicador de adsorção cooperativa.

A constante de Freundlich (K_F) indica a intensidade de adsorção, quando $1/n$ é menor que 1 diz-se que o processo de adsorção é favorável (CHAGAS, 1999; FOO e HAMEED, 2012).

A adsorção envolvendo materiais de baixo custo tem sido estudada e tido destaque nos últimos dez anos por utilizar como adsorventes materiais alternativos como os apresentados nas seções subsequentes desta tese.

3.4.3 Modelo de isoterma linear de Langmuir

Este modelo tem sido bastante utilizado em adsorção em superfícies homogêneas. Suas hipóteses são de que a adsorção não ocorre além de uma monocamada, que os sítios de adsorção são equivalentes e de que a capacidade de uma molécula ser adsorvida ser independente da ocupação dos sítios vizinhos, isto é, pressupõe que não haja interações entre as moléculas adsorvidas. 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 e à constante de equilíbrio, sua unidade é $L \cdot mg^{-1}$ (EQUAÇÃO 11), a forma linear é apresentada pela EQUAÇÃO 12.

$$Q_{eq} = \frac{Q k_L C_{eq}}{(1 + k_L C_{eq})} \quad (11)$$

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q k_L} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (12)$$

3.5 Biossorção

A biossorção refere-se a um processo físico químico passivo, diferente da bioacumulação que diz respeito a um processo ativo no qual o transporte e deposição de espécies químicas é mediado metabolicamente por espécies vivas. Também existe uma distinção entre os termos adsorção e absorção, no qual o primeiro envolve a concentração de substâncias na superfície ou interface do material e a absorção diz respeito a um mecanismo no qual moléculas e/ou átomos penetram uniformemente numa outra fase de modo a formar uma “solução” nesta fase (VOLESKY, 2007; KHELIFI et al., 2013).

A biossorção é um tipo específico de adsorção no qual o adsorvente provém de biomateriais ou biomassas nas quais íons metálicos, moléculas ou ainda materiais particulados podem ser atraídos por forças físico químicas; sendo assim, sua aplicação envolve um desafio multidisciplinar entre as engenharias ambiental, química e de processos, análise instrumental, biologia e computação. Trata-se de um processo

rápido, na maior parte dos casos, reversível e que independe de qualquer energia metabólica que possa estar envolvida no processo.

Esta terminologia passou a ser empregada em 1984, com estudos pioneiros realizados na Índia para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos como corantes da indústria têxtil e também na remoção de íons metálicos (CHATURVEDI e SAHU, 2014; NAJA et al., 2010; NAMASIVAYAM et al., 1995; NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002; PRASAD e ABDULLAH, 2010; TAWDE e BHALERAO, 2010).

Alguns mecanismos como troca iônica, adsorção, precipitação, cristalização e complexação estão envolvidos neste processo.

Em soluções com elevada concentração de metais, na ordem de centenas ou milhares de mg L^{-1} , uma remoção grosseira como processos de precipitação ou troca iônica pode ser aplicada, no entanto, em baixas concentrações como centenas de mg L^{-1} ou menos, um tratamento mais sofisticado é necessário. No Quadro 6 são listadas as principais características dos dois métodos mais empregados atualmente nos efluentes comparadas ao processo de bioadsorção.

As tecnologias para a remoção de íons metálicos dos efluentes aplicadas atualmente parecem inadequadas uma vez que criam problemas secundários como a disposição de lodo, que devido sua classificação pode necessitar de formas corretas de disposição ou ainda disposição em aterros sanitários como exigido pelas Resoluções n. 375 e 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente.

Tendo em vista as características apresentadas (Quadro 6), sugere-se a bioadsorção como sendo um tratamento promissor do ponto de vista econômico quando comparado a processos mais eficientes como os de troca iônica, uma vez que a bioadsorção revela-se como uma técnica capaz de ligar ou concentrar íons metálicos de soluções aquosas em biomassas.

QUADRO 6 - Comparação entre métodos usuais de tratamento de efluentes comparados à bioissorção.

	Aspectos positivos	Aspectos negativos
Precipitação	Comumente utilizado Elevação do pH	Recuperação inviável Geração de lodos Necessidade de disposição adequada
Troca iônica	Alta eficiência	Alto custo Pouco aplicado em larga escala
Bioissorção	Mesma instalação 10x mais barato Performance semelhante Possibilidade de regeneração	<i>Ciclo de vida curto</i>

Fonte: própria, dados textuais, 2015.

3.5.1 Etapas da bioissorção

Um processo básico de bioissorção envolve o contato do adsorvato com o biosorvente e uma posterior etapa de separação sólido líquido, podendo ou não haver regeneração das biomassas e recuperação das espécies retidas a depender do interesse econômico na recuperação do adsorvato, como ilustrado na Figura 3.

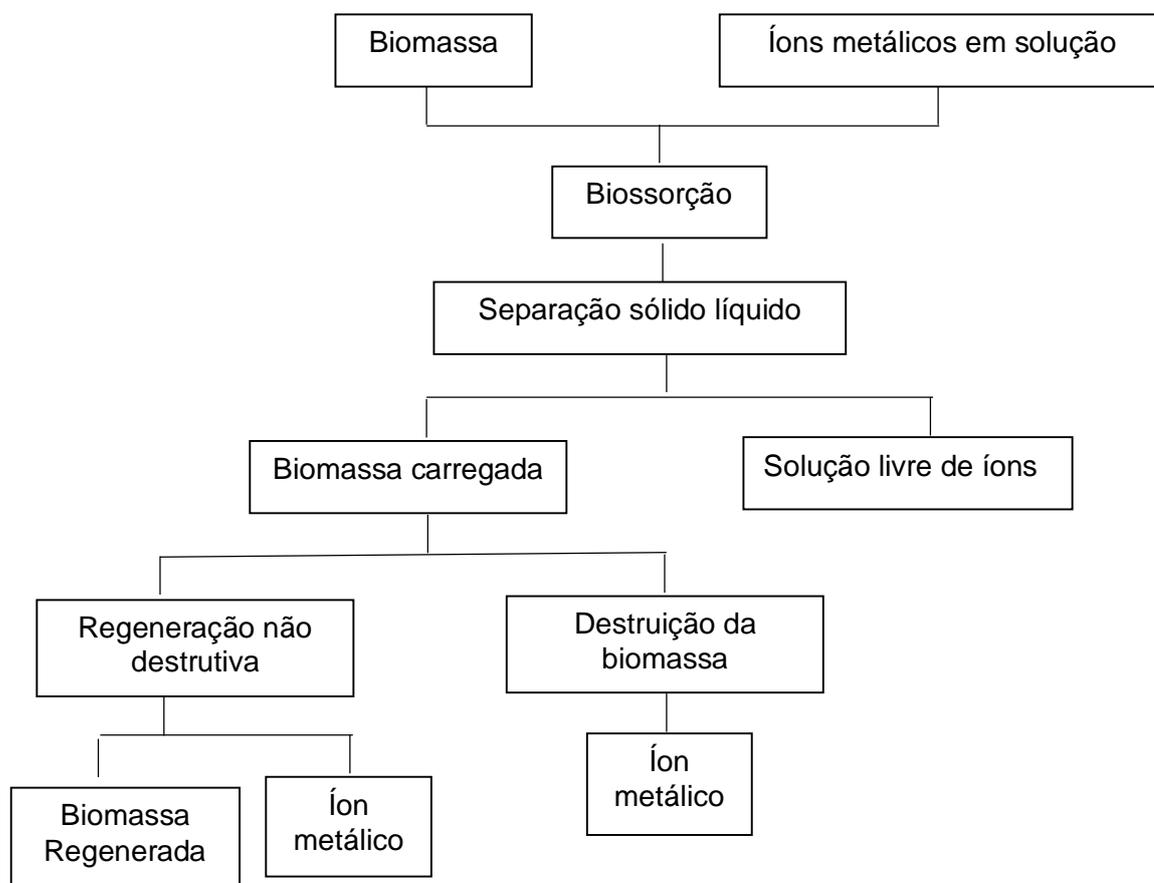


FIGURA 3 - Esquema clássico de um processo de biossorção.

Em valores baixos de pH (menores ou iguais a 5), a concentração de prótons é elevada e os grupos de troca iônica encontram-se fortemente protonados o que indica a possibilidade de biossorção para a remoção destas espécies, além de sugerir que uma simples lavagem com com ácidos permitirá a regeneração do biosorvente.

Um considerável número de biossorventes de baixo custo tem sido estudado em diversas partes do mundo e comprovado sua eficiência no tratamento e remoção dos íons metálicos; sendo assim há uma base sólida para aplicação destes visando o tratamento de efluentes (PARVATHI et al., 2007; SENTHILKUMAAR et al., 2000; SENTHILKUMAR et al., 2010). Em síntese, as principais vantagens no uso deste tipo de tratamento são listadas a seguir:

- Baixo custo
- Recuperação dos metais
- Reutilização do biosorvente

- Rede / Parceria com restaurantes e fontes geradoras dos resíduos
- Ecoeficiência
- Desenvolvimento sustentável
- Atendimento a Política Nacional de Resíduos Sólidos
- Utilização da mesma infraestrutura que as de troca iônica comumente aplicada

3.5.2 *Biossorção com biomassa residual*

Biomassa residual é considerada qualquer subproduto proveniente dos descartes industrial, urbano, florestais e agrícolas (VOLESKY, 2007). Parte da procura de inovações com este tipo de material tem crescido no Brasil nos últimos anos devido a implantação da Política Nacional de Resíduos (PNRS) no ano de 2010, que no artigo 36 enfatiza o aumento do ciclo de vida dos resíduos orgânicos, como reproduzido a seguir (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010).

Art. 36. *No âmbito da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, cabe ao titular dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, observado, se houver, o plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos:*

I – adotar procedimentos para reaproveitar os resíduos sólidos reutilizáveis e recicláveis oriundos dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos;

II – estabelecer sistema de coleta seletiva;

III – articular com os agentes econômicos e sociais medidas para viabilizar o retorno ao ciclo produtivo dos resíduos sólidos reutilizáveis e recicláveis oriundos dos serviços de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos;

IV – realizar as atividades definidas por acordo setorial ou termo de compromisso na forma do § 7º do art. 33, mediante a devida remuneração pelo setor empresarial;

V – implantar sistema de compostagem para resíduos sólidos orgânicos e articular com os agentes econômicos e sociais.

No entanto seu uso para tratamentos de efluentes industriais ainda é recente no Brasil, tendo sido alvo de pesquisas a partir dos anos 90.

3.6 Biomassas

De acordo com estudos de Bohumil Volesky a importância de estudos de biossorção na esfera ambiental e de contaminações de ordem antropogênica deve

atender a quatro áreas principais (VOLESKY,2007):

- Drenagem ácida de minas associadas as áreas de mineração
- Indústrias de galvanoplastia
- Plantas térmicas associadas ao carvão mineral
- Geração da energia nuclear devido principalmente a mineração e o processamento de urânio, bem como na geração de rejeitos

Uma vez que os altos custos com o tratamento de rejeitos via troca iônica são dispendiosos, e ainda há grande volume de rejeitos não tratados até o momento, a biossorção é sugerida como uma alternativa de baixo custo. No entanto, no tratamento de DAM os trabalhos são restritos para a remoção de íons de urânio (VIEIRA, 2000).

3.6.1 *Banana: fruto e casca*

A produção de frutas em solo brasileiro é da ordem de 35 milhões de toneladas, sendo a banana a fruta que mais contribui neste cenário. A produção mundial de banana é de aproximadamente 71 milhões de toneladas de acordo com a Food and Agriculture Organizations das Nações Unidas (FAO), os produtores de maior destaque são Índia, Brasil, China e Equador, que juntos contribuem por aproximadamente 50% do montante.

No ano de 2010, a produção na Índia foi de 30 milhões de toneladas e a produção nacional da fruta foi igual a 7 milhões (FAO, 2014). Os maiores estados produtores desta fruta estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - Maiores estados cultivadores e produtores de banana.

Estado	%
São Paulo	16
Bahia	13
Santa Catarina	10
Minas Gerais	8
Pará	8

Fonte: Embrapa, 2011.

A composição aproximada do fruto da bananeira é de 70% de água, 1,2% de proteína e 27% carboidrato além de teores de cálcio, ferro, cobre, zinco, iodo, manganês, cobalto, vitamina A, tiamina, riboflavina, niacina e vitamina C (SIMÃO 1971; USDA 2011).

A produção de bananas também registra altos valores de perda por decomposição pós colheita, e também nas etapas de transporte e comercialização, uma vez que é altamente perecível e intolerante a baixas temperaturas (PONTES, 2009; RIBEIRO 2010; SILVA, 2003). A solução parcial encontrada para este cenário é o processamento das frutas pós colheita e produção de produtos como banana passa, biomassa de banana verde e farinha de banana (OLIVEIRA, 2009).

Além do desperdício da fruta, sabe-se que para cada tonelada de banana colhida gera-se quatro toneladas de resíduos lignocelulósicos, sendo aproximadamente 440 kg de cascas de banana. Parte das cascas destina-se a alimentação de búfalos e suínos, o restante permanece no campo para decomposição (AFUSO, 2009).

O descarte dessas cascas pode causar problemas ambientais devido ao grande volume de geração e atualmente, existem poucos trabalhos na literatura mencionando o aproveitamento destes resíduos (BUGIERECK et al., 2014; ZHANG et al., 2005).

Existem algumas iniciativas pontuais como os Banco de Alimentos nos quais, por meio de ação articulada entre setor comercial, industrial e centrais de abastecimento (CEASA) há doação dos subprodutos da fruta gerados a entidades cadastradas (ABRACEN 2011, RORIZ, 2012).

Um dos programas de Bancos de Alimentos mais conhecidos e difundido no Brasil é o Mesa Brasil do Serviço Social do Comércio (SESC), que teve início em 1994 e hoje atende a 173 mil pessoas, sendo que das 4 toneladas semanais geradas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) coleta-se apenas 500 kg (Mesa Brasil, 2014).

Na área ambiental, em larga escala, ainda são desconhecidos os usos deste subproduto, embora, na academia existam trabalhos pontuais com o supracitado material. Como exemplo de estudos recentes desenvolvidos em solo nacional pode-se citar o trabalho de Boniolo et al., desenvolvido em 2008 no Centro de Química e

Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) com o uso das cascas de banana a fim de remover íons urânio de soluções (BONIOLO et al, 2010).

Em 2011, foi desenvolvido junto ao Departamento de Química e Bioquímica da Universidade Estadual Paulista (Unesp) o estudo de Castro et al., com o uso deste material associado a extração em fase sólida para a remoção de traços dos metais cobre e chumbo provenientes de amostras de rios (CASTRO,2011). Já no ano de 2013, no Centro de Energia Nuclear (CENA) da Universidade São Paulo, um estudo para a remoção dos pesticidas atrazina e ametrina foi conduzido por Silva e colaboradores (SILVA, 2013).

Alguns estudos fora do Brasil, foram desenvolvidos principalmente na Índia, sendo os estudos de Namasivayam em 1992, um dos precursores no uso das cascas de banana para a remoção de corantes. Já no ano de 2009, diversos biosorventes estavam sendo investigados e Achak et al., investigaram o uso das cascas de banana para remover compostos fenólicos provenientes de efluentes de moinhos de azeite, indicando as cascas de banana como um biosorvente de baixo custo efetivo no tratamento neste tipo de água residuária. O trabalho de Rafatullah, M. no ano de 2010 destaca o uso de biosorventes economicamente viáveis no tratamento e remoção do corante azul de metileno; neste estudo um levantamento de 185 trabalhos mostrou eficácia no uso dos biosorventes para o tratamento de efluentes de diversos segmentos.

3.6.2 *Borra de café*

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil é o maior produtor mundial de café (*coffea arábica, L.*), com produção de 49,2 milhões de sacas de 60 kg no ano de 2013, sendo Minas Gerais o estado que mais contribui para este cenário com 66,6 % de toda produção nacional (CONAB, 2011; CONAB ,2013; SILVA, 2013). Além de ser o maior produtor e exportador mundial, o Brasil é também o segundo maior consumidor da bebida, perdendo apenas para os Estados Unidos da América (ICO 2009; MAPA 2009). O café solúvel promoveu um aumento no consumo mundial de café, principalmente em países consumidores de chá como o Japão, que desde os anos 90 teve o consumo de café solúvel superior ao de chá. Ao longo da cadeia produtiva do café diversos resíduos são gerados como as cascas, a borra e

emissão de dióxido de carbono.

A borra de café contém óleos que podem contaminar o solo quando disposto inadequadamente; sabe-se que para cada tonelada de café verde são gerados 480 kg de borra, classificada como resíduo classe II não inertes, ou seja, são resíduos sólidos capazes de solubilizar em água além de poder apresentar combustibilidade e ser biodegradável (NBR 10004/2007; DOUGAN 1985; TARLEY 2003).

Estudos envolvendo o reaproveitamento da borra de café tem sido conduzidos em diferentes partes do mundo. Uma aplicação para as borras de café geradas pós consumo, seria a adubação uma vez que apresenta altas taxa de matéria orgânica e potássio, no entanto, devido sua acidez (pH~4) e baixa concentração de nitrogênio deve ser considerada uma complementação (SILVA, 1997; VIOTTO, 1991).

Outra possibilidade é o seu uso como ração animal, desde que seja complementada com outros nutrientes já que a composição de aminoácidos presente nesse material afeta o valor nutricional da mesma (MORAIS et al., 2007; WOICIECHOWSKI et al., 2000). No Japão a remoção de íons de chumbo das águas de abastecimento tem sido estudada, afirmando a possibilidade do uso deste material em estações de tratamento de água (TOKIMOTO et al., 2005).

A utilização de adsorventes de baixo custo, como a borra de café foi avaliada para a remoção de íons de cobre em meio aquoso (KYZAS,2013). Também estão sendo desenvolvidos carvões produzidos a partir da borra de café (MEKARZIA e NAMANE, 2013). Outra aplicação surge a partir do uso deste material na fabricação de biscoitos devido sua elevada quantidade de fibras alimentares. A possibilidade em usar as borras de café na fabricação de cerâmicas também tem sido avaliada (FONSECA, 2014). Outros estudos analisam as borras de café coletadas em cafeterias na adsorção de corantes como o azul de toluidina e violeta cristal CV) (LAFI e FRADI, 2014).

No Brasil, a produção de bio-óleos tem tido destaque já que a borra de café pode conter até 20% de óleo possível de conversão para biodiesel, é por este fato que mesmo não sendo classificado como oleaginosa, a borra de café permite este potencial de aplicação. Uma das limitações neste campo tem sido discutida devido a quantidade de particulados gerados.

Um estudo utilizou diferentes formas de extração do óleo presente na borra em escala laboratorial (SANTOS, 2011), ainda neste contexto foi realizada a pirólise da biomassa citada de modo a ampliar seu rendimento, o que permitiu obter resultados

promissores para uso na indústria (ZHANG et al., 2014).

Além do uso das borras para fins energéticos, o material também foi avaliado na remoção de compostos fenólicos por meio de um carvão produzido a partir das borras (CASTRO, 2011).

Surge a necessidade de estudos que utilizem este material visto que a cada tonelada de café solúvel processado são geradas aproximadamente 500 kg de borra de café com umidade aproximada de 80%.

3.6.3 Biomassa *Moringa*

A *Moringa oleífera Lam* originária da Índia, tem se espalhado em diversos países tropicais como o Brasil. Suas sementes apresentam aproximadamente 34% de proteínas e 37% de lipídios (LALAS 2002; MACHADO, 2000). Algumas aplicações conhecidas referem-se ao rápido crescimento da árvore, o combate a anemia e tratamento de icterícia além de servir de matéria prima para a indústria de cosméticos (OBUSENG, 2012).

Sugere-se que sua aplicação visando o tratamento de água tenha sido originado no continente africano, no qual as sementes eram trituradas e aplicadas em águas turvas. Tradicionalmente são usadas três sementes para cada litro de água a ser tratada, esta deve permanecer em repouso e em seguida o sobrenadante é separado para o uso (NDABIGENGESERE, 1995).

Componentes ativos das sementes de *Moringa oleífera* formam uma estrutura tipo rede quando em água, removendo sólidos suspensos por um mecanismo de coagulação de varredura, isto é, “enredando” os sólidos suspensos (OKUDA, 2001).

A semente de moringa apresenta 10% a mais de proteína quando comparada a polpa. Em sua composição existem proteínas, com massa molecular de aproximadamente 6.500 Daltons, que são capazes de promover a coagulação. Os principais aminoácidos que compõe a biomassa são o ácido glutâmico, a prolina, a metionina e a arginina (GASSEN, 1990), os mecanismos de ação destes ainda são desconhecidos.

As maiores vantagens no uso das sementes de moringa, quando comparada ao sulfato de alumínio, referem-se a sua biodegradabilidade, baixa toxicidade, capacidade de não alterar o pH e a alcalinidade do meio, não gerar problemas de corrosão nas linhas de tratamento e resultar numa geração reduzida de lodo além de

apresentar equivalência no tratamento (FRIGHETO, 2007; KALOGO, 2001; MORAES, 2004).

A atividade coagulante exibida pelas sementes de moringa quer seja na remoção de partículas quer seja na de micro-organismos é favorável já que pode ser removida de uma planta de tratamento de água facilmente (FERREIRA, 2011). A aplicação das sementes de moringa no tratamento da água é efetuada por duas vias, a primeira deve-se ao fato delas atuarem da mesma forma que um adsorvente como o carvão ativado, e em segundo lugar há a atuação destas como um agente coagulante/floculante (OBUSENG, 2012).

As folhas da moringa têm em sua composição diversos compostos como o glucosinolatos e o isotiocianato, estes apresentam grupos polares com cargas parciais negativas o que pode favorecer a capacidade de retenção de espécies catiônicas (BENNETT 2003; REDDY et al., 2012; WADE et al., 2009; DOER et al., 2009). Na Figura 4 são apresentadas as respectivas fórmulas estruturais, nas quais o grupo R pode variar.

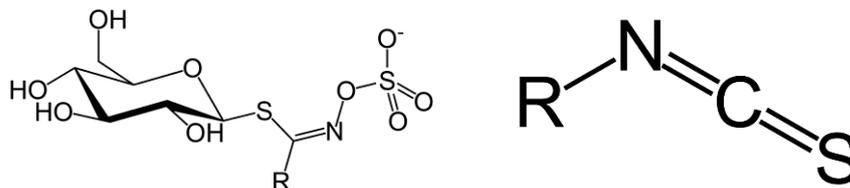


FIGURA 4 – Fórmula estrutural de um glucosinolato e do isotiocianato.

Fonte: <http://lpi.oregonstate.edu/mic/dietaryfactors/phytochemicals/isothiocyanates>

Pesquisas com as sementes de moringa no tratamento e remoção de íons metálicos tem sido extensamente constatada na literatura devido suas capacidades de adsorção e coagulação. As sementes já foram avaliadas para a remoção de íons de prata (ARAUJO, 2009), arsênio (KUMAR, 2005), cádmio (VERSIANI 2008), cromo (COSTA, 2011). Estes estudos indicam as sementes de moringa oleífera Lam como um material alternativo e de baixo custo para o tratamento de águas residuárias.

3.7 Quimiometria e planejamento de experimentos

A quimiometria é definida como uma disciplina que “emprega métodos

matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada a fim de fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos” (NETO et al.,2007).

Trata-se de uma ferramenta estatística de uso crescente entre químicos analíticos para diferentes propósitos, um deles é a possibilidade da análise multivariada a fim de otimizar os experimentos além de oferecer o efeito das interações entre as variáveis, uma outra vantagem é o fato de envolver economia nos gastos com insumos laboratoriais e reduzida geração de resíduos no ambiente já que é possível extrair o máximo de informação útil com um número reduzido de experimentos (FERREIRA, 1999; TEÓFILO, 2005).

3.7.1 Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos é atividade estatística mais importante, e não a análise dos dados; este deve ser feito de forma a fornecer como resposta a informação que se quer obter. No início de um planejamento é preciso conhecer quais são as variáveis, chamadas *fatores*, são mais importantes no processo, quer seja de acordo com a literatura quer seja de acordo com a experiência prévia do experimentador. Após a seleção destes fatores, sugere-se a avaliação quantitativa de como essas afetam seu resultado, denominado *resposta* fornecida pelas variáveis de saída. Nas etapas de triagem dos fatores mais significativos para obtenção de melhores respostas, podem ser utilizados os planejamentos fatoriais completos (LOBO et al., 2009).

3.7.2 Planejamento fatorial completo

No planejamento fatorial completo, a influência de todas as variáveis e os efeitos de interação das mesmas são investigados. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos, por exemplo, se três fatores são estudados em dois níveis, tem-se 2^3 experimentos (GALDAMEZ, 2004).

São utilizados sinais de mais (+) e menos (-) para indicar os níveis máximo e mínimo, respectivamente, dos fatores quantitativos estudados, desta maneira torna-se possível a construção de uma lista de combinações chamada matriz de

experimentos, um modelo genérico é apresentado pela Tabela 4.

Sendo o experimento hipotético composto por três fatores (x_1 , x_2 e x_3) estudados em dois níveis +1, para nível máximo e -1 indicando o nível mínimo, a resposta de cada experimento é dada por y , a ordem de realização dos testes deve ser definida aleatoriamente (MONTGOMERY, 1991).

TABELA 4 – Matriz de experimentos para um planejamento 2^3 em dois níveis.

Ensaio	Fator x_1	Fator x_2	Fator x_3	Resposta (y_i)
1	-1	-1	-1	Y_1
2	+1	-1	-1	Y_2
3	-1	+1	-1	Y_3
4	+1	+1	-1	Y_4
5	-1	-1	+1	Y_5
6	+1	-1	+1	Y_6
7	-1	+1	+1	Y_7
8	+1	+1	+1	Y_8

Fonte: MONTGOMERY, 1991 modificada.

Define-se como efeito principal a mudança ocorrida na resposta quando há alteração do nível mínimo para o máximo para um mesmo fator mantendo os demais fatores constantes. A fim de calcular o efeito fornecido pela variação nos níveis na resposta é necessário que os fatores estejam em pelo menos dois níveis. Trata-se de multiplicar os resultados da coluna Y pelos valores de +1 e -1 das colunas de x_i , por exemplo, então os valores obtidos são somados e é aplicado o quociente do número de experimento realizados (N). Este procedimento é efetuado para cada fator como apresentado na EQUAÇÃO 13.

$$E_i = \frac{\sum y_i * x_i}{\frac{N}{2}} \quad (13)$$

Sendo E_i o efeito a ser calculado, N número de observações e $\sum y_i * x_i$ é a soma dos resultados y_i multiplicada pela coluna x_i . Para o cálculo dos efeitos das interações multiplicam-se as colunas dos efeitos principais, ou seja, se quiseres o efeito dos fatores x_1 e x_2 , os multiplicamos juntamente com a resposta y_i .

Quando o valor do efeito de algum fator é negativo, diz-se que a resposta desejada sofre um decréscimo ao alterarmos o processo do nível mínimo (-) para o máximo (+). De forma similar quando o valor do efeito é positivo diz-se que ao passar do nível mínimo (-) para o máximo (+) há aumento da resposta estudada.

Os efeitos são classificados em primeira, segunda e terceira ordens, sucessivamente a depender do número de fatores envolvidos; sendo o efeito de primeira ordem referente ao efeito de apenas um fator, o de segunda ordem envolve dois fatores e o de terceira ordem, três fatores.

A partir da matriz de experimentos preenchida, podem ser utilizados diferentes softwares como Jump, Excel, Statistica, Minitab dentre outros. Por meio destes softwares pode ser efetuada a análise da variância (ANOVA), a geração do diagrama de Pareto e algumas formas geométricas a fim de auxiliar a interpretação dos resultados obtidos.

Um exemplo utilizado a fim de avaliar o efeito da variação do fator e seu impacto ao aumentar os níveis é apresentado na Figura 4; assim, graficamente observa-se como tal variação afeta a resposta.

Ao trabalhar com dois efeitos, o espaço definido para uma interpretação geométrica é um plano como ilustrado na Figura 5; na presença de três fatores um cubo é gerado e para número de fatores igual ou superior a 4 são geradas superfícies de resposta não abordadas nesta tese. O efeito da interação pode ser observado pelo contraste entre as duas diagonais.

No exemplo da Figura 5, observa-se que ao passar do nível mínimo para o máximo obtém-se uma melhora na resposta (y) (MONTGOMERY,1991).

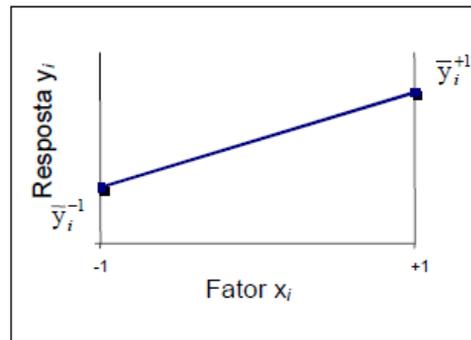


FIGURA 5 – Modelo de um gráfico para análise dos efeitos principais de um planejamento fatorial. Fonte: MONTGOMERY 1991

Já a Figura 5 apresenta um gráfico de efeitos para as interações entre os fatores estudados, neste é descrita a variação média de um fator em função dos níveis dos demais fatores. Na Figura 6 (a) observa-se que a mudança de nível do fator x_1 depende do nível de x_2 , portanto são fatores interdependentes que não poderiam ser observados em caso de análise univariada. Já na Figura 6 (b) observa-se que a alteração nos níveis de x_1 não interferem em x_2 e vice versa, neste caso não há interação entre os fatores x_1 e x_2 .

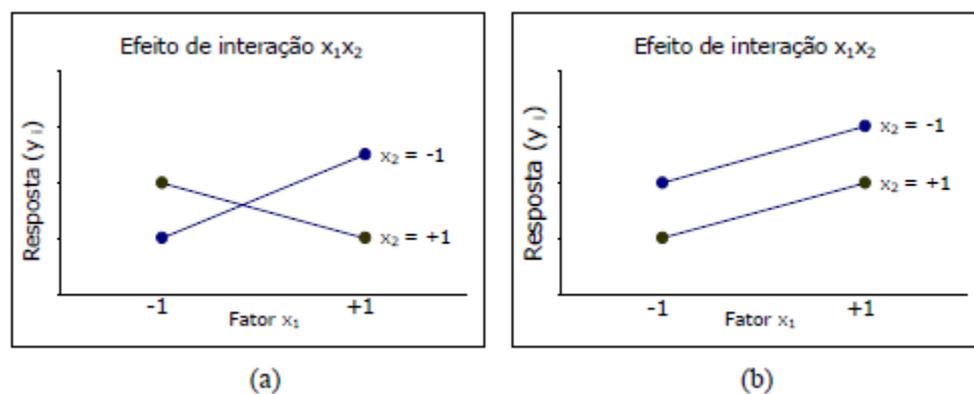


FIGURA 6 – Modelo de gráficos de interação (a) e sem interação (b) entre os fatores x_1 e x_2 . Fonte: MONTGOMERY, 1991

Como observado, o planejamento fatorial possibilita ao experimentador tomar conhecimento de quais fatores interferem na resposta de forma significativa além de indicar uma possível interação entre esses fatores.

Sem o uso deste modelo de ferramenta as interações não poderiam ser observadas e a otimização do sistema seria mais lenta. Pelo exposto, justifica-se a utilização desta ferramenta na execução desta tese.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Cascas de banana nanica (*Musa cavendishi*), borra de café (*Coffea arabica*) e sementes de moringa (*Moringa oleífera lam*) foram as biomassas escolhidas para os estudos de bioissorção do urânio. Após a coleta das biomassas foi realizado o preparo da amostra composto pelas etapas de secagem, moagem e peneiramento.

A fim de conhecer melhor as características físicas dos biosorventes, foram realizados ensaios como análise termogravimétrica (TGA), porosimetria de adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV), descritos com detalhes nos próximos tópicos desta seção.

Após a caracterização física, iniciaram-se o planejamento de experimentos, os ensaios em batelada e a quantificação dos íons de urânio total por técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os biosorventes estudados foram aplicados em amostras do efluente 075 das Indústrias Nucleares do Brasil (INB). De forma simplificada, o exposto neste tópico é apresentado na Figura 7, todas as etapas estão descritas em detalhes nesta seção.

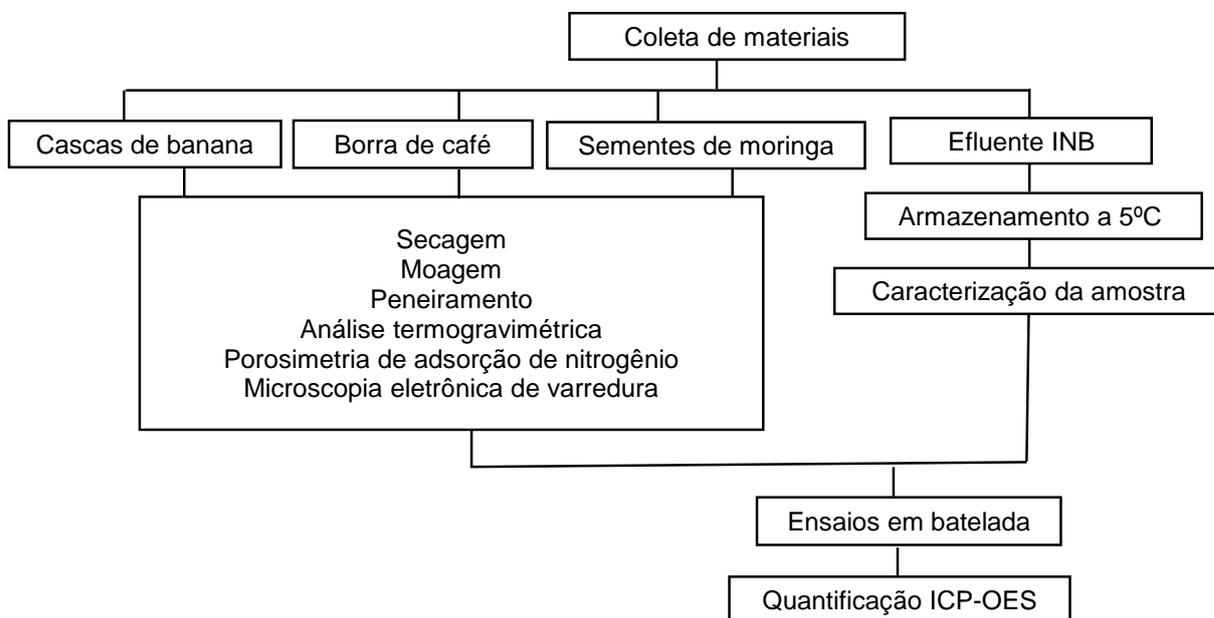


FIGURA 7 - Fluxograma da parte experimental desde a coleta dos biosorventes até as análises quantitativas.

4.1 Preparo dos biosorventes

4.1.1 Cascas de banana

Bananas nanica (*musa cavendishi*) comercialmente disponíveis na região foram compradas e, após o consumo das frutas, as cascas foram cortadas longitudinalmente. As mesmas foram dispostas em bandejas de material plástico para secagem, mantendo-se uma pequena distância umas das outras, a fim de evitar acúmulo de umidade.

4.1.2 Borra de café

A borra de café (*Coffea arabica L.*), pertencente a marca comercial Pilão, utilizada neste trabalho foi proveniente da padaria *Gaib* localizada em Rio Claro – SP. O material utilizado após passar pelo processo de extração em máquina, seria destinado ao lixo comum. A máquina utilizada para o preparo e a extração de café é da marca Cafemaq – *La Spaziale S2*, a qual aplica uma pressão igual a 9 bar e a água para extração do café é de aproximadamente 92°C. As borras de café foram coletadas por uma semana e separadas em potes plásticos hermeticamente fechados e enviadas ao laboratório.

4.1.3 Sementes de moringa

Quatro lotes com 1000 sementes de moringa (*moringa oleífera lam*) cada, foram obtidos do viveiro de mudas, Pontal Verde, localizado em Narandiba – SP. As mesmas foram mantidas em dessecador para ensaios posteriores.

4.1.4 Secagem

As biomassas cascas de banana, borra de café e sementes de moringa foram secas em estufa com circulação forçada de ar (FANEM Mod. 320 SE) no intervalo de temperatura de 35 – 40 °C por aproximadamente 12h, este foi o tempo necessário até a obtenção de peso constante para massa de amostra igual de 500 g.

4.1.5 Moagem e peneiramento

Após as cascas de banana e sementes de moringa terem sido desidratadas e sua massa fixada até peso constante, as porções foram trituradas no moedor (Tecnal Mod. TE 633) e separadas nas frações de 125 e 250 μm com auxílio de peneiras granulométricas (Bronzinox).

A borra de café, material mais fino, foi moída com o uso de moinho analítico (IKA mod A11) capacidade de 80 mL, as porções passantes pela peneira com abertura de 250 μm foram utilizados neste estudo. Os biosorventes foram armazenados para estudos posteriores em frascos plásticos dentro de dessecador (BONIOLO, 2010).

4.2 Análise termogravimétrica

A fim de verificar a temperatura na qual tem início a degradação de cada biomassa foi realizado um ensaio em balança termogravimétrica (Shimadzu TGA-51). As curvas resultantes desta técnica analítica fornecem a variação da massa à medida que a amostra é submetida ao aumento da temperatura.

No processo de aquecimento há a pesagem contínua da amostra e a partir da variação da massa pode-se concluir sobre a estabilidade térmica da amostra e sua composição. Num suporte de alumina foram introduzidos $7,0 \pm 0,5$ mg de cada biomassa, o suporte foi introduzido no forno da balança termogravimétrica. A programação foi ajustada para que a temperatura variasse da temperatura ambiente até 900 °C para todos os materiais, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. O gás de arraste utilizado foi de ar sintético com vazão igual a 100 mL min^{-1} . O software *TA-60WS Collection Monitor* foi utilizado em todos os experimentos, para fazer a programação e aquisição de dados. As análises foram realizadas pelos laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos EESC da Universidade São Paulo (USP).

4.3 Ensaios de Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio (N_2)

As biomassas preparadas tiveram suas características físicas estudadas, incluindo área superficial ($S_P \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume de poros ($V_P \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e diâmetro de poros ($D_P \text{ A}^0$) medidas via adsorção de nitrogênio $\text{N}_{2(g)}$ no analisador Accelerated Surface

Area ADN Porosimetry System 2020 (ASAP) Micromeritics a 77 K (- 196 °C), foram utilizados 0,500 g de cada biomassa.

Antes dos ensaios, as amostras foram secas em estufa por 12h, e passaram pelo processo de degaseificação (DEGAS), no qual há retirada dos gases adsorvidos, etapa esta realizada no próprio porosímetro; a programação desta etapa está descrita a seguir.

Iniciou-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de 5 mmHg s⁻¹ até 5 mmHg; alterou-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µm Hg, ficando nestas condições por 6 min. Logo após iniciou-se o aquecimento a uma taxa de 10°C min⁻¹ até 170 °C. O experimento permaneceu nesta temperatura por 24 horas.

Aplicou-se então uma programação para 37 pontos de P/P₀ - razão entre pressão aplicada (P) e pressão de vapor de saturação do gás adsorvido (P₀), neste caso o N₂ - sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura, são usados elétrons que se dispersam ou são emitidos a partir da superfície da amostra. Um feixe percorre a amostra e as diferenças na superfície da amostra afetam o padrão com o qual os elétrons são dispersos, desta forma, fissuras ou concavidades aparecem escuras e as saliências na cor clara (EMBRAPA, 2002). Os biosorventes, após o preparo, foram mantidos em dessecador por 24 horas antes da análise no microscópio eletrônico de varredura (LEO 440i) equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) de modo a observar a composição elementar da amostra, trata-se de uma análise semi quantitativa realizada em diferentes porções da amostra.

A fim de obter informações a respeito da morfologia do material uma pequena porção da amostra, foi montada no suporte porta amostras do microscópio (“*stub*”) com auxílio de fitas dupla face para as análises, que foram realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM - IPEN/ SP.

4.5 Ensaios em Batelada

Os ensaios em batelada foram divididos em três partes, a primeira refere-se a otimização dos fatores para a biossorção de urânio nas sementes de moringa, tendo sempre como comparação as cascas de banana, material já estudado na remoção de

urânio (BONIOLO, 2010). A segunda refere-se à otimização dos fatores para o uso da borra de café como biosorvente. Para cada material avaliado, foram calculadas as densidades de adsorção (q) e geradas isotermas de equilíbrio de adsorção. Após a otimização dos fatores, fornecida pela eficiência de remoção (E), nos diferentes níveis estudados e definidos após o emprego dos planejamentos fatoriais completos, os biosorventes foram empregados em uma amostra real de efluente, proveniente das águas de drenagem ácida de minas da UTM Osamu Otsumi. A ilustração da Figura 8 apresenta a sequência dos experimentos em batelada realizados.

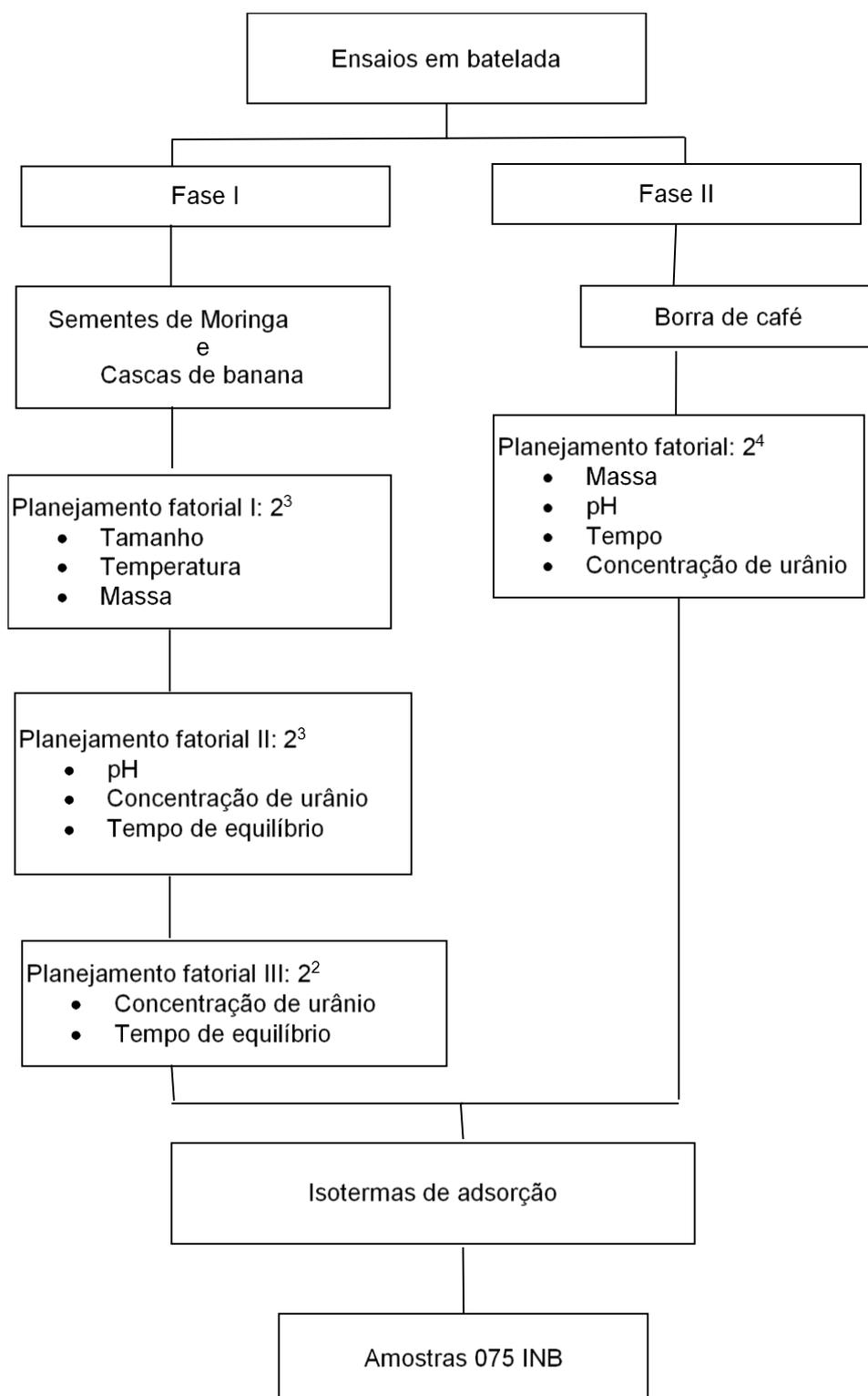


FIGURA 8 – Fluxograma dos ensaios em batelada realizados.

As etapas principais do ensaio em batelada realizado estão apresentadas na ilustração da Figura 9. Alíquotas de 10 mL de diferentes concentrações de urânio foram adicionadas em tubos de 50 mL com as quantidades dos biosorventes 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 esta etapa, o sobrenadante foi separado com auxílio de seringas dosadoras (Injex) e filtros seringa de acetato de celulose de 0,45 µm (Sartorius). Em outros experimentos nos quais o tempo de equilíbrio estava sendo otimizado os tempos de agitação foram diferentes e constam nas tabelas correspondentes aos mesmos.

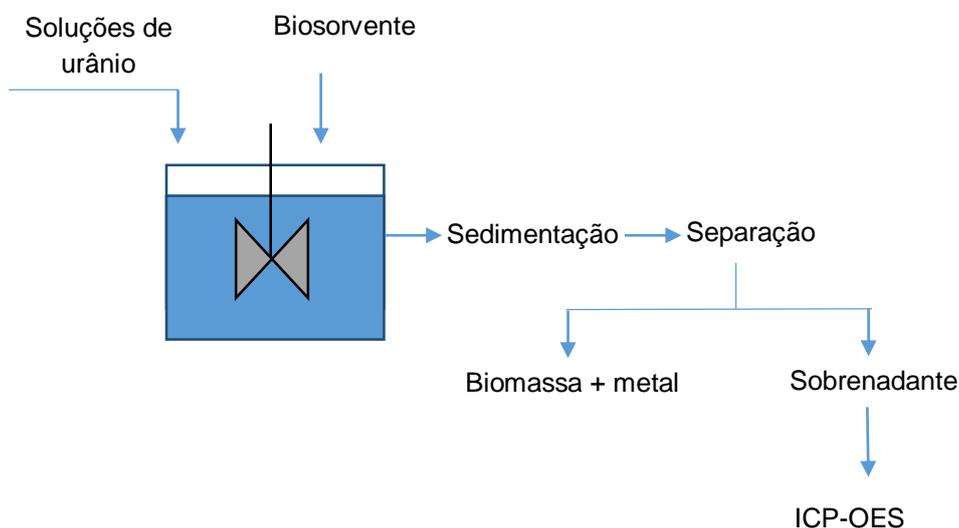


FIGURA 9 – Esquema do ensaio em batelada.

As porções obtidas foram diluídas com água ultrapura Milli-Q e acidificadas a 2% com ácido nítrico para posterior análise em ICP-OES.

4.6 Densidade de adsorção e eficiência de remoção

A fim de avaliar as respostas dos ensaios realizados na otimização dos fatores, a densidade de adsorção (q) e a eficiência de remoção (E) foram calculados pelas EQUAÇÕES 12 e 13.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (12)$$

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (13)$$

Na qual q é a quantidade de urânio retida pelo biosorvente (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial da solução de urânio colocada em contato com as biomassa (mg L^{-1}), C_f é a concentração do urânio após o ensaio em batelada (mg L^{-1}), m é a massa dos biosorventes (g), V é o volume da solução de urânio colocada em contato com os biosorventes (L) e E indica a eficiência de remoção.

4.7 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

Após os ensaios em batelada, o sobrenadante foi acidificado a 2% com ácido nítrico, e as amostras foram analisadas por ICP-OES (Thermo Scientific, modelo ICAP 600 série). A curva analítica foi construída a partir de soluções padrões mono elementares com a mesma concentração de ácido presente na amostra. As condições de operação do equipamento constam na Tabela 5.

TABELA 5 - Condições de operação durante as análises no ICP-OES.

Condições do equipamento		
Taxa de fluxo da bomba	0	0 – 125 rpm
Taxa de análise da bomba	15	0 – 125 rpm
Tempo de estabilização da bomba	5	0 – 1000 s
Tipo/modelo de tubo	Tygon Orange/White	---
Potência RF	1150	750 – 1350 w
Fluxo do gás auxiliar	0,5	0 – 1,5 L/min
Vazão do gás de nebulização	0,5	0 – 1,5 L/min

Fonte: Software do ICP-OES, 2015.

4.8 Amostras do efluente

Durante o desenvolvimento deste projeto, foram realizadas três visitas técnicas na Usina de Tratamento de Minérios Osamu Utsumi - INB, em 2013 as visitas bem como a coleta de amostras do efluente 075 foram realizadas nos meses de fevereiro

e novembro. Já em 2014 a campanha para coleta foi realizada em julho.

Após coleta, as amostras foram mantidas sob refrigeração a 5°C para posterior análise em laboratório, sendo efetuados três ensaios em triplicata. A identificação das amostras consta no Quadro 7.

QUADRO 7 – Identificação das amostras do efluente 075 da INB.

Mês/ ano	Período chuvoso	Período seco	Legenda adotada
Fevereiro 2013	X		1
Novembro 2013	X		2
Julho 2014		X	3

Fonte: própria, 2015.

4.9 Cromatografia iônica

Esta técnica foi aplicada na caracterização da amostra do efluente 075 da INB coletado em novembro de 2013, já que é uma técnica com alta aplicabilidade em amostras que contenham íons. As análises foram efetuadas no Laboratório de Análises de Bacias (LEBAC) localizado na UNESP campus de Rio Claro. O equipamento utilizado foi o cromatógrafo de íons (Metrohm), constituído de uma unidade de cátions (Mod 2.761.0010) e uma unidade de ânions (Mod 2.761.0020). Na coluna para cátions (Metrosep C4 - 150/4.0), o empacotamento utilizado foi de sílica gel com grupos carboxílicos, já na coluna para ânions (Metrosep A Supp5 - 150/4.0), o álcool polivinílico com grupos amônios quaternários formava o empacotamento. A detecção foi por meio de Detector de Condutividade Térmica.

4.10 Planejamento de experimentos

Este projeto foi separado em três fases como exibido no Quadro 8. Nas fases I e II, o objetivo principal foi otimizar as condições operacionais de forma a obter a máxima resposta expressa em termos de eficiência de remoção (E) para as biomassas estudadas.

Já na fase III, as condições de análise foram as resultantes das etapas anteriores que permitiram identificar os níveis ótimos dos fatores estudados para a aplicação dos biosorventes no efluente 075 da INB.

QUADRO 8 – Fases do planejamento experimental.

Fases	I	II	III
Biomassas	Cascas de banana Sementes de moringa	Borra de café	Cascas de banana Sementes de moringa Borra de café
Variáveis	Tamanho Temperatura Massa do biosorvente pH Tempo de equilíbrio Concentração de urânio	Massa do biosorvente pH Tempo de equilíbrio Concentração de urânio	---
Meio	Solução	Solução	Amostra 075 INB

Fonte: própria, 2015.

4.10.1 Fase I – Cascas de banana e sementes de moringa

Para as biomassas cascas de banana e sementes de moringa foram realizados três planejamentos fatoriais completos. No planejamento fatorial I, foi realizado um fatorial completo 2³. Os fatores estudados foram tamanho da partícula do biosorvente (T_m): 125 e 250 µm, temperatura do ensaio em batelada (T) 25 e 50°C e massa do biosorvente (m_b) 0,1 e 0,2 g (Tabela 6). A matriz detalhada dos experimentos efetuados é apresentada na Tabela 7.

TABELA 6 – Níveis dos fatores estudados no Planejamento Fatorial I.

	Fatores	Unidades	Nível mínimo (-1)	Nível máximo (+1)
1	T _m	µm	125	250
2	T	°C	25	50
3	m _b	g	0,1	0,2

TABELA 7 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial I.

Ensaio	Tamanho (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Massa (g)
1	125	25	0,1
2	250	25	0,1
3	125	50	0,1
4	250	50	0,1
5	125	25	0,2
6	250	25	0,2
7	125	50	0,2
8	250	50	0,2

pH = 1, $v_{\text{agitação}} = 60 \text{ rpm}$, $t_{\text{eq}} = 45 \text{ min}$ e $t_{\text{sec}} = 15 \text{ min}$.

A partir dos resultados do Planejamento Fatorial I, o tamanho, a temperatura e a massa dos biosorventes foram mantidas no ponto ótimo e de máxima resposta para as sementes de moringa e outras três variáveis foram estudadas.

Para ambos biosorventes, foi realizado uma segunda análise exploratória, o Planejamento Fatorial II 2^3 . Os fatores avaliados foram pH: 1 e 5, concentração inicial da solução (C_0) 10 e 50 mg L^{-1} e tempo de equilíbrio (t) 20 e 100 minutos (Tabela 8). A matriz detalhada de experimentos é apresentada na Tabela 9.

TABELA 8 – Níveis dos fatores estudados no Planejamento Fatorial II.

	Fatores	Nível mínimo (-1)	Nível máximo (+1)
1	pH	1	5
2	C_0 (ppm)	10	50
3	t (min)	20	100

TABELA 9 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial II.

Ensaio	pH	t (min)	C _o (mg L ⁻¹)
1	1	20	10
2	5	20	10
3	1	100	10
4	5	100	10
5	1	20	50
6	5	20	50
7	1	100	50
8	5	100	50

$T=25^{\circ}\text{C}$, $T_m=250\mu\text{m}$, $mb=0$, 1 g , $V_{\text{agitação}}=60\text{ rpm}$ e $t_{\text{sed}}=15\text{ min}$.

A fim de investigar a máxima concentração que os biosorventes são capazes de remover foi realizado o Planejamento Fatorial III 2² para cada material. Os fatores estudados anteriormente foram otimizados e variaram-se apenas a concentração da solução inicial C_o 100 e 200 mg L⁻¹ e o tempo de equilíbrio (t) 120 e 180 minutos (Tabela 10). Para cada biomassa, foram traçadas isotermas de equilíbrio de adsorção.

TABELA 10 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial III.

Ensaio	C _o (mg L ⁻¹)	t (min)
1	100	120
2	200	120
3	100	180
4	200	180

$T=25^{\circ}\text{C}$, $mb=0,1\text{ g}$, $tm=250\mu\text{m}$, $V_{\text{agitação}}=60\text{ rpm}$ e $t_{\text{sed}}=15\text{ min}$.

4.10.2 Fase II: Café

Para a borra de café, foi efetuado um planejamento fatorial completo, 2⁴. Esta análise exploratória foi utilizada a fim de definir qual a massa de biosorvente (mb), o pH, o tempo de contato da solução contendo urânio (t) e a concentração de urânio (C_o) na qual obtém-se maior valor para a eficiência de remoção (E) e, se há alguma interação entre esses fatores.

Os níveis escolhidos para esse planejamento estão na Tabela 11. A matriz

detalhada de experimentos é apresentada na Tabela 12. Os ensaios foram realizados a 25 ± 2 C°, o tamanho do biosorvente utilizado foi de 250 μm , o tempo de sedimentação das partículas, após o ensaio em batelada foi mantido em 15 minutos e a velocidade de rotação empregada foi de 60 rpm.

TABELA 11 – Níveis dos fatores estudados para o processo de biossorção de urânio no biosorvente borra de café.

Fatores / Níveis	Unidade	Nível mínimo (-1)	Nível máximo (+1)
mb	g	0,1	0,5
pH	---	1	5
t	min	40	80
[U]	mg L ⁻¹	5	25

TABELA 12 – Matriz detalhada de experimentos do Planejamento Fatorial 2⁴ para o processo de biossorção de urânio na borra de café.

Ensaio	mb (g)	pH	t (min)	Co (mg L ⁻¹)
1	0,1	1	40	5
2	0,5	1	40	5
3	0,1	5	40	5
4	0,5	5	40	5
5	0,1	1	80	5
6	0,5	1	80	5
7	0,1	5	80	5
8	0,5	5	80	5
9	0,1	1	40	25
10	0,5	1	40	25
11	0,1	5	40	25
12	0,5	5	40	25
13	0,1	1	80	25
14	0,5	1	80	25
15	0,1	5	80	25
16	0,5	5	80	25

T=25°C, $t_m = 250 \mu\text{m}$, $v_{\text{agitação}} = 60 \text{ rpm}$ e $t_{\text{sed}} = 15 \text{ min}$.

Após estes fatores terem sido otimizados e mantidos no nível de máxima resposta, definidos pelos valores mais elevados de eficiência de remoção (E); uma isoterma de adsorção foi elaborada no intervalo de 5 a 200 mg L⁻¹ a 25 ± 2C^o.

4.10.3 Fase III: Biomassas em efluente

Uma vez definidas as melhores condições para a operação de cada biomassa no processo de biossorção, as mesmas foram aplicadas nas amostras do efluente 075 da INB. As condições operacionais para cada biomassa avaliada serão apresentadas na próxima seção em conjunto com os resultados obtidos.

4.10.4 Diagrama de Pareto

O diagrama de Pareto apresenta na primeira coluna à esquerda os fatores estudados, podendo conter suas unidades e valores aplicados nos níveis mínimo e máximo e, estes encontram-se associados aos valores dos efeitos em ordem crescente, sendo o fator ou interação de fatores da primeira linha o que exibe efeito mais significativo e na última linha o fator ou interação menos significativo no processo de biossorção estudado. Os sinais positivo e negativo indicam a forma como o fator ou a interação destes afeta o processo de biossorção como um todo ao alterar o nível do fator de mínimo para o máximo; valores negativos de efeito referem-se a uma redução do valor da resposta dada pela eficiência de remoção (E) e valores positivos referem-se a um aumento no valor desta resposta. Uma imagem ilustrativa é apresentada na Figura 10.

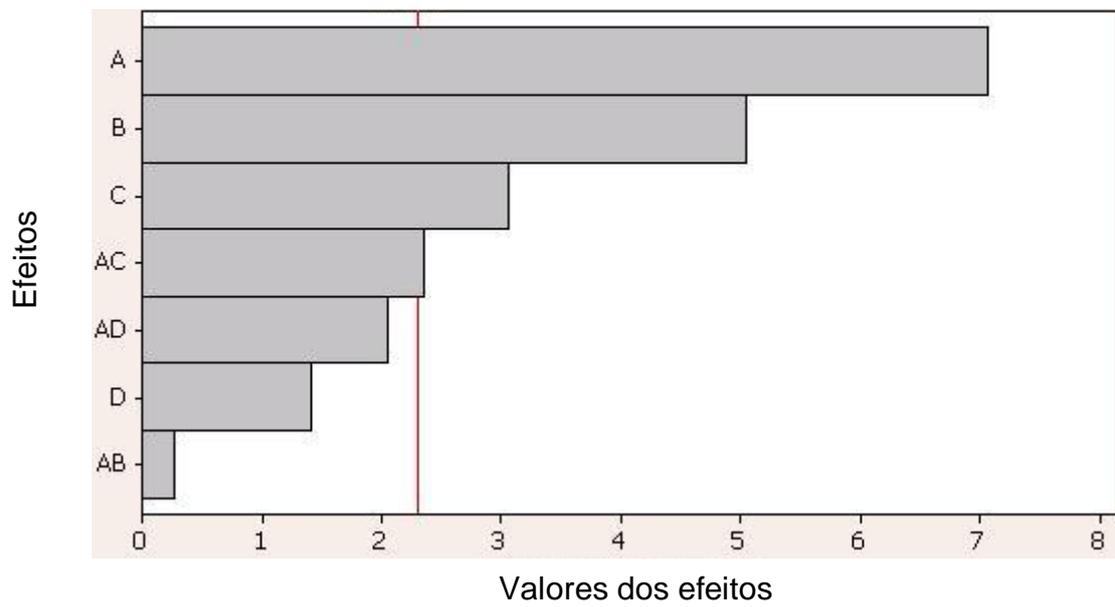


FIGURA 10 – Modelo ilustrativo do Diagrama de Pareto.

Fonte: <https://www.minitab.com/pt-br/Case-Studies/Edward-Jones>, 2015.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados das análises das caracterizações físicas efetuadas para os biosorventes cascas de banana, sementes de moringa e borra de café, são elas: análises térmicas, porosimetria de adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) em conjunto com os resultados obtidos pelos ensaios em batelada e a caracterização da área de estudo desta tese.

Além dos resultados de eficiência de remoção para a amostra do efluente 075, referente a água de drenagem ácida de mina, antes dos tratamentos comumente aplicados na INB.

5.1 Análise térmica

Após o preparo dos biosorventes, os mesmos foram submetidos a análises térmicas. Nas imagens obtidas, a linha mais espessa exibe o perfil de decomposição térmica (TGA) e a linha mais fina foi obtida pela derivada em função do tempo da primeira, chamada termogravimetria diferencial (DTG).

Na Figura 11 são apresentadas as curvas de decomposição térmica para os biosorventes casca de banana, sementes de moringa e borra de café.

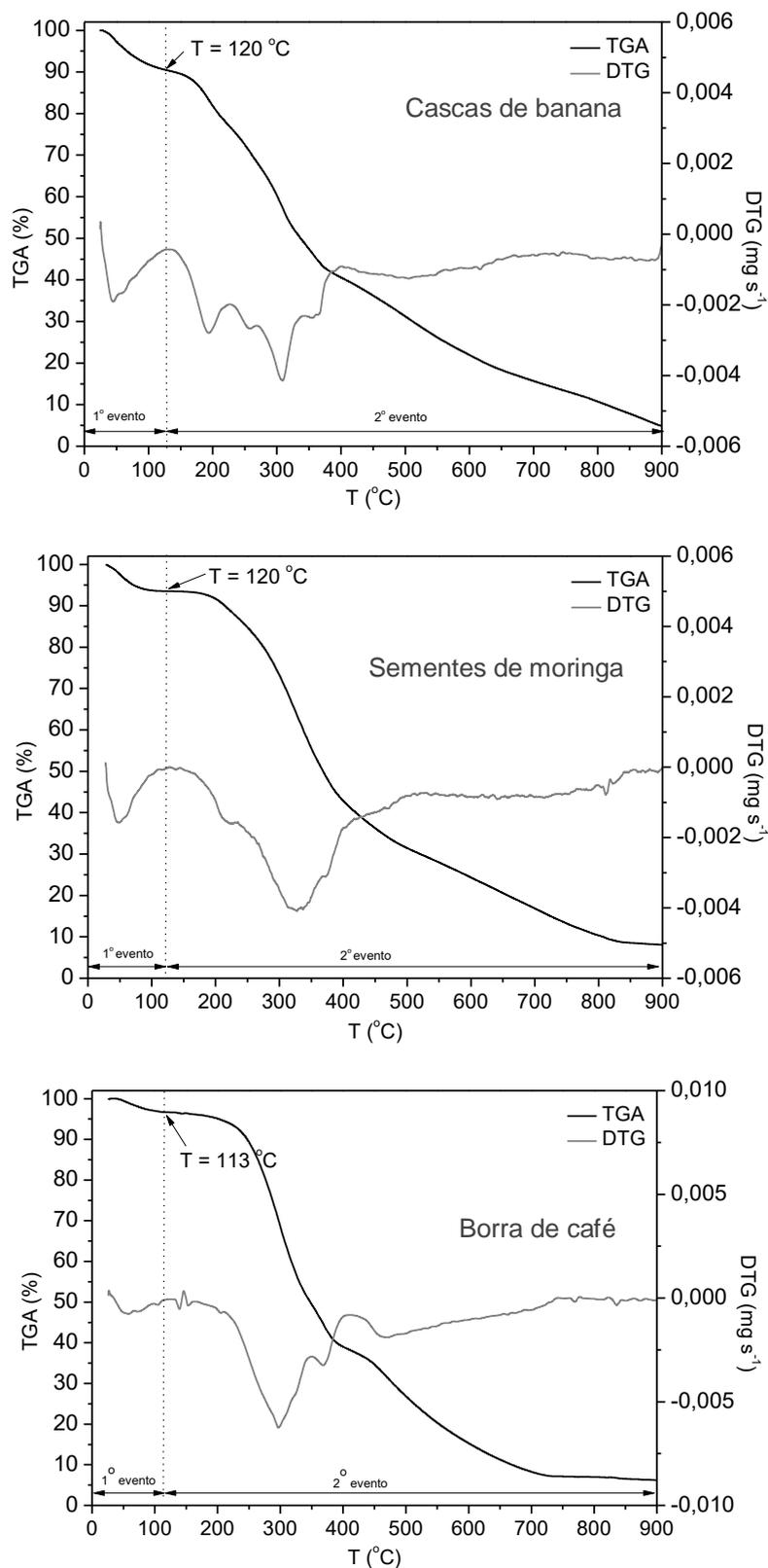


FIGURA 11 - Curvas de decomposição térmica dos biosorventes estudados.

A análise térmica dos três biosorventes em estudo permitiu a visualização de dois eventos, na curva de TGA observou-se a perda de água a 120 °C para as cascas de banana e sementes de moringa, e a 113°C para a borra de café; para todos os biosorventes estudados foi possível visualizar um único estágio de decomposição na curva de TGA. A observação da linha mais fina (DTG) permitiu a identificação com maior precisão da temperatura na qual ocorreu a decomposição dos constituintes da amostra.

Para o biosorvente casca de banana e sementes de moringa houve um decréscimo de massa de 0,004 mg s⁻¹ a aproximadamente 300 °C, enquanto que para as sementes de moringa, a redução da massa de 0,004 mg s⁻¹ teve início em temperatura próxima de 325 °C.

Embora as biomassas possam diferir em aspecto umas das outras, elas possuem em comum o fato de serem constituídas por três componentes principais, são eles: celulose, lignina e hemicelulose (ROWELL, 2000). Portanto o comportamento destas frente as análises térmicas foram similares.

De forma geral, para as três biomassas, até a temperatura de 120 °C houve perda de umidade, no intervalo de 200 a 400°C teve início a degradação dos voláteis; a hemicelulose é a que pirolisa primeiro, seguida da celulose com perda de massa entre 300 e 400°C, já a lignina, a depender da rampa de temperatura aplicada pode persistir até 700 °C (RAZERA, 2006).

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de encontrar a temperatura na qual tem início a degradação da matéria prima dos supracitados biosorventes, esta foi essencial no que tange a escolha da temperatura para o ensaio de porosimetria de adsorção de nitrogênio realizado na sequência da rotina laboratorial empregada no desenvolvimento deste estudo.

5.2 Ensaio de Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio

Na TABELA 13 são apresentadas as médias dos resultados dos ensaios adsorção de porosimetria de nitrogênio como área superficial S_P (m² g⁻¹), volume de poros V_P (cm³ g⁻¹) e diâmetro de poros D_P (Å).

TABELA 13 - Parâmetros físicos médios obtidos pela análise de porosimetria de adsorção de N₂ para as sementes de moringa, cascas de banana e borra de café.

Biosorvente	S_P (m²g⁻¹)	V_P (cm³g⁻¹)	D_P (Å)
Cascas de Banana	0,1657	3,51 x 10 ⁻⁴	133,551
Sementes de Moringa	0,5549	1,48 x 10 ⁻³	131,752
Borra de café	0,2961	8,84 x 10 ⁻⁴	155,637

Observou-se que a área superficial das sementes de moringa (0,5549 m²g⁻¹) é aproximadamente três vezes maior que o valor encontrada para as cascas de banana (0,1657 m²g⁻¹), e o dobro da área superficial da borra de café (0,2961 m²g⁻¹). O volume de poros nas sementes de moringa é uma ordem de grandeza maior que o da banana e da borra de café como apresentado na Tabela 13, e a diferença entre o diâmetro dos poros dos três biosorventes não se mostrou significativa, apresentando valor igual a 131,752 (Å) para as sementes de moringa, 133,551 (Å) para as cascas de banana e 155,637 (Å) para a borra de café.

Pode-se sugerir, a partir dos resultados obtidos, que as sementes de moringa apresentam características físicas mais relevantes para serem utilizadas como biosorvente já que tem maior área de superfície específica e maior porosidade quando comparada às cascas de banana e a borra de café. Ao analisar as biomassas, baseando-se apenas na caracterização física, sugere-se a moringa como sendo o biosorvente com maior viabilidade para aplicação, seguida pela borra de café e cascas de banana.

Para fins de comparação, na Tabela 14 são apresentados resultados de análise de porosimetria de adsorção de nitrogênio para o carvão ativo, turfa, argila A e argila VP (TOMASELLA, 2013).

TABELA 14 - Parâmetros físicos médios obtidos pela análise de porosimetria de adsorção de N₂ para carvão ativo, turfa, argila A e argila VP.

Adsorvente	S_p (m² g⁻¹)	V_p (cm³ g⁻¹)	D_p (Å)
Carvão	662,5694	0,252205	42,510
Turfa	19,1721	0,10089	179,712
Argila A	36,5598	0,145664	149,227
Argila VP	106,6493	0,188024	78,6245

Fonte: TOMASELLA, 2013.

Os dois tipos de argila foram utilizados como adsorventes alternativos na remoção de chumbo (Pb²⁺) de efluente industrial. Ao comparar as biomassas com estes adsorventes alternativos e com o carvão ativo comercialmente disponível e empregado no tratamento de efluentes, observa-se que os valores de área superficial (S_P) e volume de poros (V_P) encontrados para as biomassas são significativamente menores, o que não inviabiliza seu uso como biosorvente.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado ao espectrômetro por dispersão de energia (EDS)

Cascas de banana, sementes de moringa e borra de café foram analisados por microscopia eletrônica de varredura antes e após os ensaios em batelada. Na Figura 12 são apresentadas as imagens com ampliações 3000x para as cascas de banana e de 1000x para as sementes de moringa e borra de café.

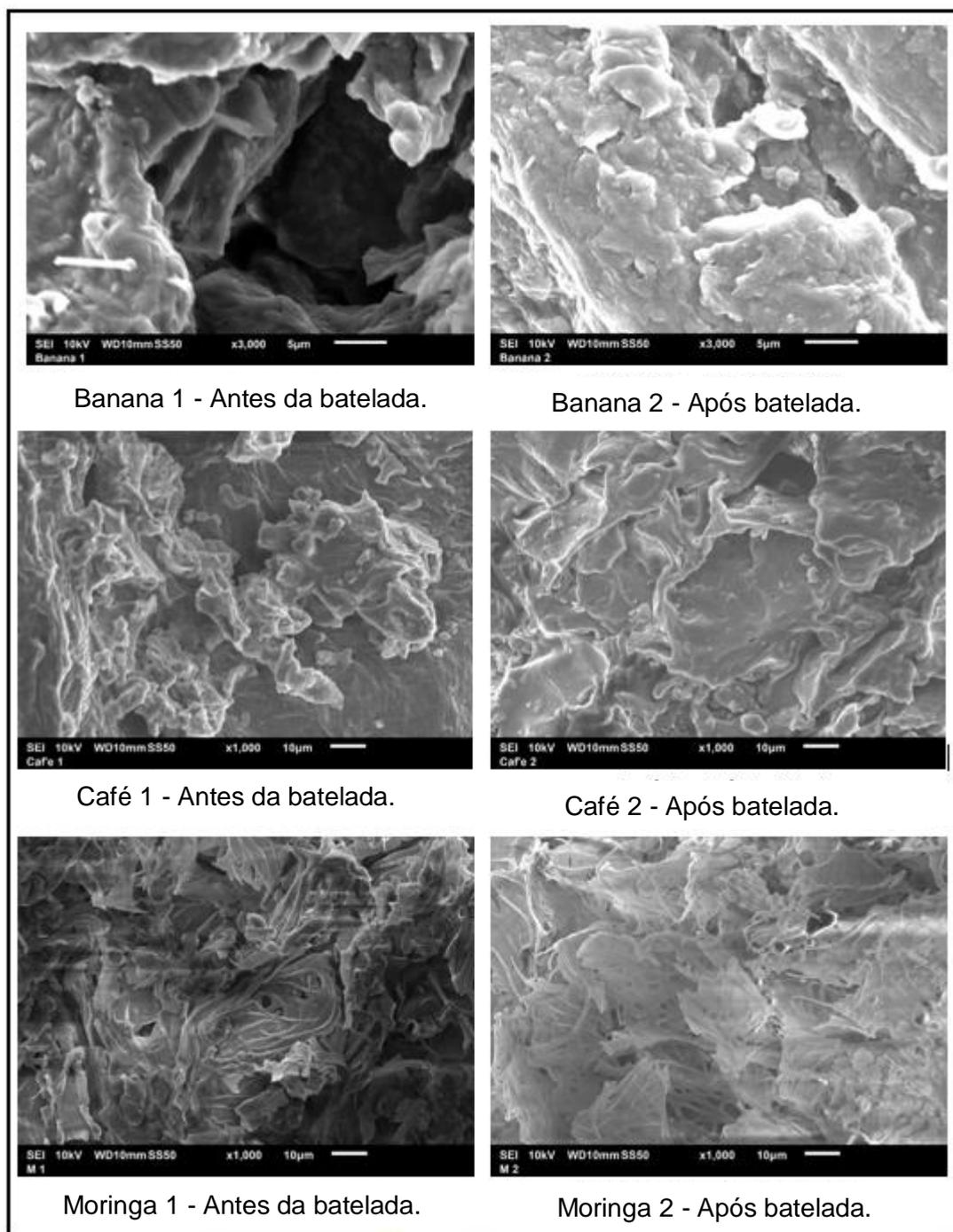


FIGURA 12 – Imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura dos biosorventes cascas de banana, sementes de moringa e borra de café antes e após os ensaios em batelada.

As imagens à esquerda referem-se as biomassas *in natura* antes dos ensaios em batelada e, portanto, sem urânio adsorvido, e as imagens à direita após o ensaio em batelada ou seja, com íons de urânio adsorvidos, observação esta comprovada

pelos espectros do obtidos por espectrometria por dispersão de energia (EDS) apresentados e discutidos a seguir.

De forma geral, ao observar as micrografias obtidas percebe-se a natureza irregular e porosa destes materiais, característica fundamental e desejada em estudos de adsorção. Nota-se também que as sementes de moringa apresentam maior irregularidade de superfície quando comparadas as demais biomassas em avaliação, exibindo maior quantidade de ramificações e poros. A partir da análise visual das imagens obtidas, observa-se que as superfícies não sofreram alterações antes e após os ensaios em batelada.

Na Figura 13, estão ilustrados os gráficos de espectrometria de energia dispersiva (EDS) para as cascas de banana. As legendas A e B referem-se a análise das cascas de banana antes e após o experimento, respectivamente.

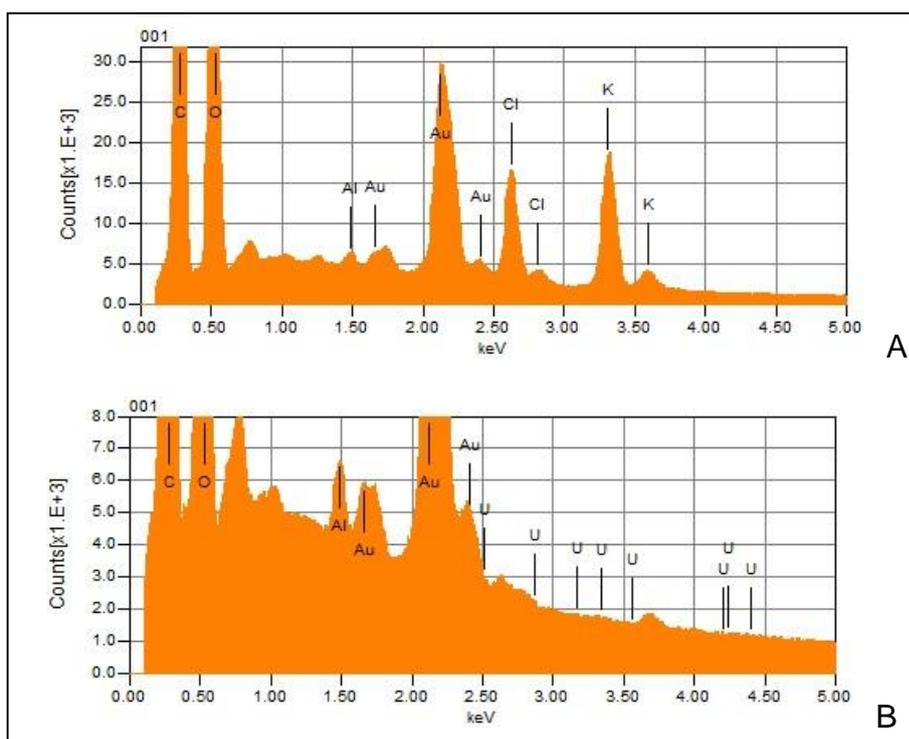


FIGURA 13 – Espectro de análise de EDS do biosorvente casca de banana, antes (A) e após (B) o ensaio em batelada para remoção de urânio.

Na imagem A, realizada antes do ensaio em batelada observam-se elementos constituintes das cascas de banana; já na imagem B pôde ser identificada a presença do urânio após o ensaio em batelada.

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados em porcentagem de composição em massa e em número de átomos para as cascas de banana antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.

TABELA 15 – Dados obtidos do EDS para o biosorvente casca de banana antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.

Fórmula	Massa A (%)	Nº de átomos A (%)	Massa B (%)	Nº de átomos B (%)
C	48,99	71,82	60,40	79,73
O	18,50	20,36	18,58	18,41
Al	0,22	0,15	0,33	0,19
Cl	4,12	2,05	---	---
K	8,63	3,88	---	---
U	---	---	0,12	1,66
Au*	19,53	1,75	20,57	0,01
Total	100	100	100	100

*Au = proveniente da metalização da amostra para ensaio.

Pelos resultados tabelados do EDS pôde-se observar que as cascas de banana são formadas basicamente por carbono e oxigênio, característica de composição lignocelulósica deste tipo de material; a presença do potássio é inerente a casca de banana. Já nos dados obtidos para o biosorvente após o ensaio em batelada foi observada a presença de urânio na amostra, o que confirma a remoção deste elemento das soluções utilizadas nos ensaios em batelada.

Na Figura 14 são exibidos os espectros obtidos pelo EDS realizados para a borra de café. As legendas A e B referem-se a análise da borra de café antes e após o ensaio em batelada, respectivamente.

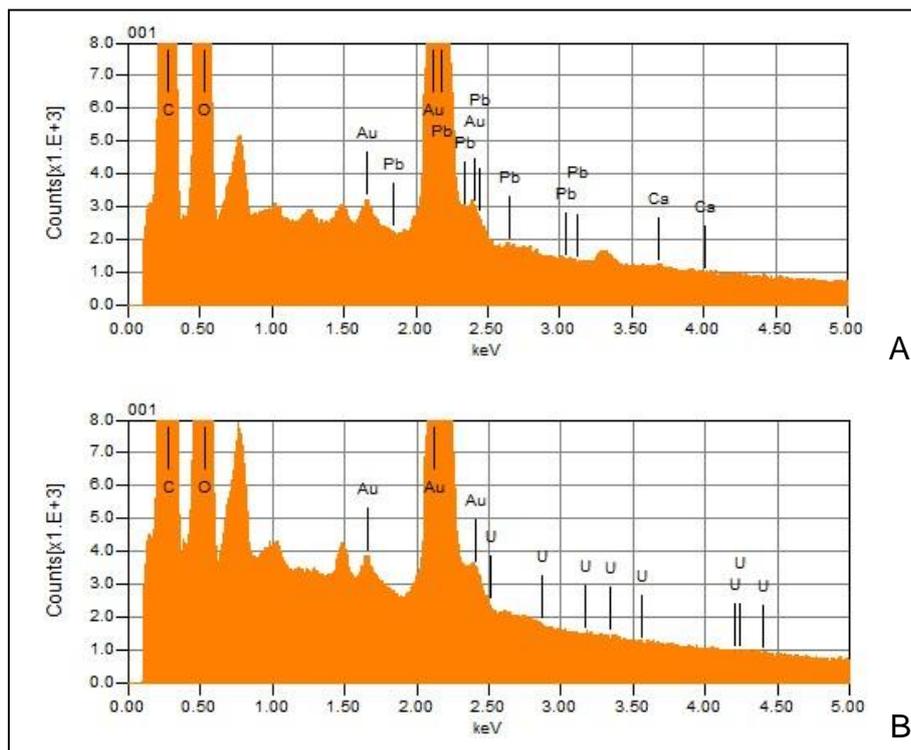


FIGURA 14 - Espectro de análise de EDS do biosorvente borra de café, antes (A) e após (B) o ensaio em batelada para remoção de urânio.

De forma similar ao descrito para as cascas de banana, na imagem B da Figura 14 comprova-se a remoção do urânio da solução pela presença de urânio nesta biomassa após o ensaio em batelada. Na Tabela 16 são apresentados os valores de composição da amostra resultantes da análise de EDS para a borra de café.

TABELA 16 – Dados obtidos do EDS para o biosorvente borra de café antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.

Fórmula	Massa A (%)	Nº de átomos A (%)	Massa B (%)	Nº de átomos B (%)
C	63,79	81,36	65,13	79,72
O	17,95	17,19	20,94	19,24
Ca	0,10	0,04	---	---
Pb	0,47	0,03	---	---
U	---	---	0,19	0,01
Au*	17,69	1,38	13,74	1,03
Total	100	100	100	100

*Au = proveniente da metalização da amostra para ensaio.

As proporções de carbono e oxigênio em massa e número de átomos foram similares aos valores obtidos para o biosorvente casca de banana.

Na Figura 15 são exibidos os espectros obtidos pelo EDS realizados para as sementes de moringa. As legendas A e B referem-se a análise da moringa antes e após o ensaio em batelada.

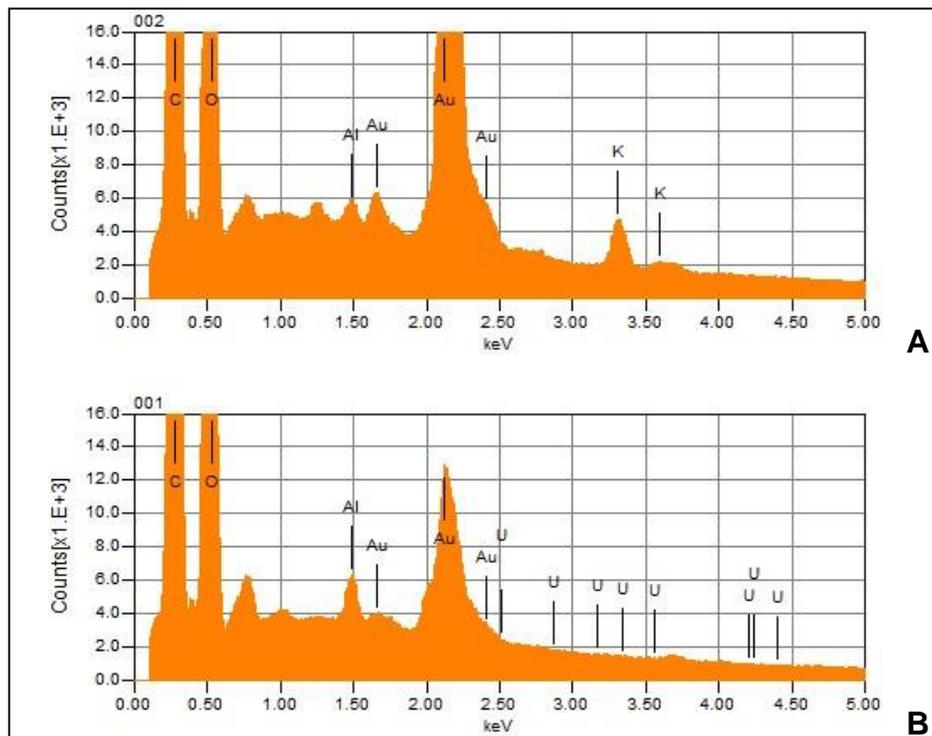


FIGURA 15 – Espectro de análise de EDS do biosorvente sementes de moringa antes (A) e após (B) o ensaio em batelada para remoção de urânio.

Ao observar a imagem A da Figura 13 foi possível identificar a presença de potássio; já na imagem B observa-se a presença de urânio aderido na superfície desta biomassa após os ensaios em batelada empregados.

Na Tabela 17, estão os resultados do EDS para o biosorvente sementes de moringa bem como as composições em massa e em número de átomos para este biosorvente antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.

TABELA 17 – Dados obtidos do EDS para o biosorvente sementes de moringa antes (A) e após (B) o ensaio em batelada.

Fórmula	Massa A (%)	Nº de átomos A (%)	Massa B (%)	Nº de átomos B (%)
C	57,22	81,55	68,60	79,69
O	14,20	15,19	22,27	19,43
Al	0,22	0,14	0,53	0,27
K	1,85	0,81	---	---
U	---	---	0,13	0,01
Au*	26,51	2,30	8,47	0,60
Total	100	100	100	100

*Au = proveniente da metalização da amostra para ensaio.

Pelos resultados apresentados na Tabela 17, confirma-se a análise das imagens do EDS obtidas e apresentadas na Figura 13 pode-se conhecer a natureza do material e observar a presença de urânio na amostra B bem como a composição aproximada das amostras antes e após os ensaios em batelada.

Pode-se traçar um paralelo entre as análise térmicas aplicadas e os resultados obtidas pela espectro de energia dispersiva das amostras A, antes do ensaio em batelada. Foi observado que nas análises térmicas a decomposição das biomassas ocorreu em temperaturas próximas a 300°C; a perda de umidade também apresentou similaridade sendo igual a 120°C para as cascas de banana e sementes de moringa e 113°C para a borra do café. A justificativa frente a este cenário encontrada e discutida por Rowell (ROWELL,2000) refere-se ao fato de a composição das biomassas serem semelhantes, o que ao comparar-se os resultados de composição em massa e em número de átomos das três biomassas também foi observado, sendo as porcentagens de carbono e oxigênio os constituintes maiores destes materiais; estes resultados foram agrupados na Tabela 18 de forma a visualizar melhor esses dados.

5.4 Resultados dos ensaios em batelada

5.4.1 Cascas de banana e sementes de moringa

Com o objetivo de compreender o processo de biossorção do urânio pelas sementes de moringa e cascas de banana, fatores como temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH, concentração (mgL^{-1}), tempo de equilíbrio (min), tamanho (μm) e massa de biosorvente m_b (g) foram estudados nos níveis apresentados, pelas Tabelas 4, 6 e 8 da seção Materiais e Métodos.

Os fatores estão reproduzidos e relacionados aos resultados de eficiência de remoção (E) e densidade de adsorção (q) obtidos em cada etapa. Os valores de densidade de adsorção (q) serão discutidos posteriormente em conjunto com os dados das isotermas de equilíbrio de adsorção.

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentadas as matrizes detalhadas de experimentos do Planejamento Fatorial I (PF I) 2^3 composto pela investigação dos fatores tamanho (μm), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e massa do biosorvente m_b (g), relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E) e densidade de adsorção calculados q (mgg^{-1}), sendo E_B e q_B e referente ao biosorvente cascas de banana E_M e q_M e às sementes de moringa; a concentração da solução inicial de urânio foi de 10 mg L^{-1} .

TABELA 18 - Matriz de experimentos do PFI relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_B) e densidade de adsorção q_B (mg g^{-1}) calculados para o biosorvente casca de banana.

Ensaio	Tamanho (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	m_b (g)	E_B	q_B (mg g^{-1})
1	125	25	0,1	0,7823	0,7334
2	250	25	0,1	0,5057	0,4604
3	125	50	0,1	0,6765	0,6539
4	250	50	0,1	0,5757	0,5394
5	125	25	0,2	0,8820	0,4293
6	250	25	0,2	0,5472	0,2710
7	125	50	0,2	0,8516	0,4226
8	250	50	0,2	0,4190	0,2064

pH =1, $v_{\text{agitação}}=60$ rpm, $t_{\text{equilíbrio}}=40$ min, $t_{\text{sedimentação}}=15$ min

TABELA 19 - Matriz de experimentos do PFI relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_M) e densidade de adsorção q_M (mg g^{-1}) calculados para o biosorvente sementes de moringa.

Ensaio	Tamanho (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	m_b (g)	E_M	q_M (mg g^{-1})
1	125	25	0,1	0,9858	1,0622
2	250	25	0,1	0,9834	1,0595
3	125	50	0,1	0,9753	1,0508
4	250	50	0,1	0,9697	1,0448
5	125	25	0,2	0,9847	0,5305
6	250	25	0,2	0,9838	0,5300
7	125	50	0,2	0,9789	0,5274
8	250	50	0,2	0,9752	0,5254

pH =1, $v_{\text{agitação}}=60$ rpm, $t_{\text{equilíbrio}}=40$ min, $t_{\text{sedimentação}}=15$ min

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, foram gerados diagramas de Pareto (Figura 16) para cada biosorvente de modo a observar o (s) fator (es) mais significativo (s) para a obtenção de maior eficiência de remoção do urânio (E) e, caso haja interações, como o valor do efeito destas afetam o processo estudado.

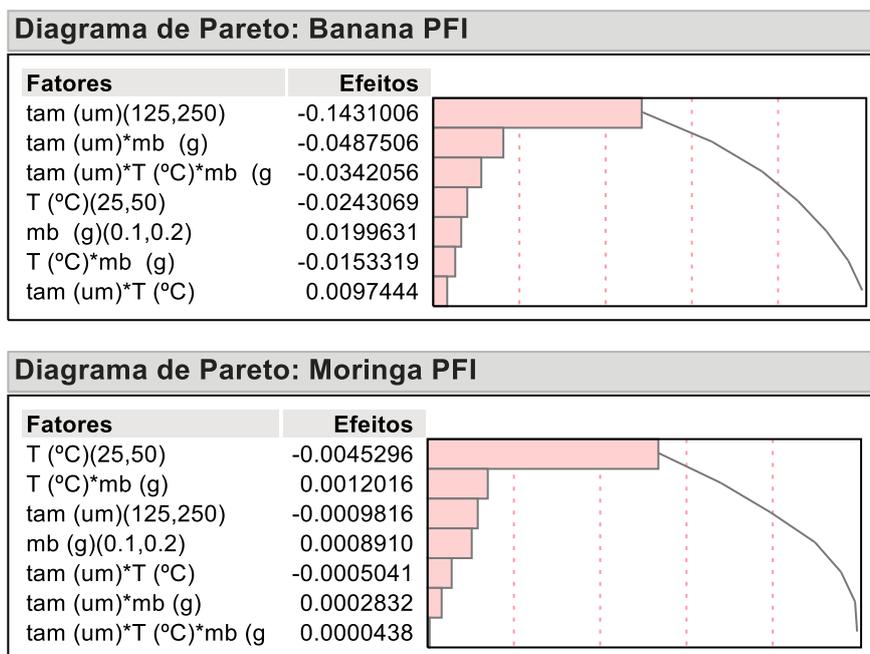


FIGURA 16 - Diagrama de Pareto gerado a partir dos dados experimentais das Tabela 18 e 19 para os fatores tamanho (tam), temperatura (T) e massa dos biosorvente (m_b).

Baseando-se nos dados de eficiência de remoção obtidos em cada ensaio observou-se que para o biosorvente casca de banana o tamanho foi o fator que mais interferiu na resposta como mostram os resultados de eficiência de remoção (E_b) da Tabela 18 (ensaios 1 e 2), nos quais o valor da eficiência de remoção é reduzido de 0,7823 para 0,5057 quando o tamanho da partícula do biosorvente é elevado de 125 para 250 μm . O mesmo comportamento pode ser observado nos pares de ensaio 3 e 4 nos quais a redução da E_b foi de 0,6765 para 0,5757; 5 e 6 nos quais os valores de E_b apresentaram queda de 0,8820 para 0,5472 bem como nos ensaios 7 e 8 com redução de 0,8516 para 0,4190. Tais observações estão em concordância com o diagrama de Pareto gerado, o qual apresentou valor de efeito negativo (-0,1431006) quando o nível do fator tamanho é elevado de 125 para 250 μm .

Os efeitos de primeira ordem dos fatores temperatura (T) (-0,0243069) e massa do biosorvente (m_b) (0,0199631) não foram considerados significativos de acordo com

os baixos valores apresentados quando comparados ao valor do efeito do tamanho (-0,1431006). Os efeitos de segunda ordem como tamanho e massa ($tam*m_b$), temperatura e massa ($T*m_b$) bem como o efeito de terceira ordem tamanho, temperatura e massa ($tam*T*m_b$) não se mostraram significativos no processo de remoção do urânio tendo em vista os baixos valores de efeito apresentados.

Ao analisar os resultados de eficiência de remoção da moringa (E_M) da Tabela 19 em conjunto com o diagrama de Pareto obtido para este material (Figura 16), observou-se que o fator temperatura tem efeito negativo quando deseja-se maximizar a eficiência de remoção, ilustrado pelo valor do efeito igual a -0,0045296 e pela análise dos resultados de E_M obtidos.

A fim de ilustrar o comportamento observado podem ser comparados os resultados de eficiência de remoção (E_M) na Tabela 20, dos pares de ensaios 1 e 3, quando o valor de E_M sofre redução de 0,9858 para 0,9753 ao elevar-se a temperatura de 25 para 50 °C; 2 e 4 no qual houve minimização da E_M de 0,9834 para 0,9697; 5 e 7 quando a E_M diminuiu de 0,9847 para 0,9789 e também nos pares de ensaio 6 e 8 com alteração de 0,9838 para 0,9752 com o aumento da temperatura de 25 para 50°C.

Os efeitos de primeira ordem como o tamanho (tam) (-0,0009816) e massa do biosorvente (m_b) (0,0008910) apresentaram valores baixos para os efeitos quando comparados ao efeito da temperatura (-0,0045296); efeitos de segunda ordem como temperatura e massa do biosorvente ($T*m_b$), tamanho e temperatura ($tam*T$) e tamanho e massa do biosorvente ($tam*m_b$) bem como o efeito de terceira ordem tamanho, temperatura e massa de biosorvente ($tam*T*m_b$) não mostraram-se significativos devido aos baixos valores obtidos.

Como observado, para o biosorvente cascas de banana, o tamanho da partícula do biosorvente foi o fator mais significativo no processo de remoção de urânio, indicado pelos valores de eficiência de remoção, ou seja, em termos práticos sugere-se trabalhar com valores menores de partícula quando o objetivo do processo for otimizar a eficiência de remoção, optando por tamanho iguais a 125µm ao invés de 250µm. No que se refere ao biosorvente sementes de moringa, o fator temperatura foi o mais significativo no processo de bioissorção; no entanto pôde-se notar que as variações nos valores de eficiência de remoção calculados foram mínimas sendo o valor máximo de E_M obtido igual a 0,9858 e o mínimo igual a 0,9697. Na Figura 17, são apresentadas as imagens geradas pelo software JUMP 10.0, utilizado neste trabalho.

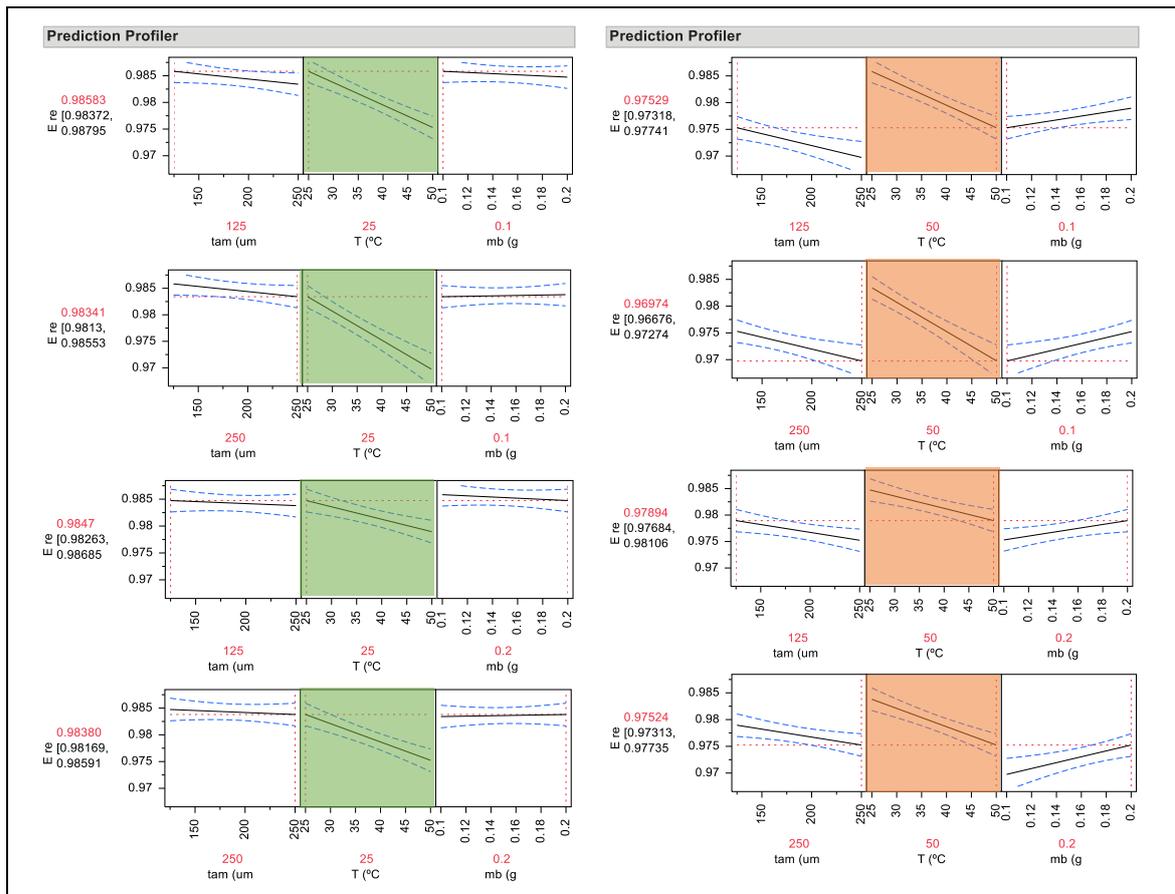


FIGURA 17 – Imagens geradas pelo software JUMP 10.0 para os ensaios em batelada em diferentes temperaturas para o biosorvente sementes de moringa.

A ferramenta “*Prediction Profiler*” foi utilizada de modo a visualizar as alterações nos valores de eficiência de remoção da moringa, ao alterar o nível temperatura de 25 para 50°C. As imagens à esquerda, referem-se aos ensaios realizados a 25°C e os à direita foram realizados a 50°C; os valores em vermelho no eixo y referem-se a média dos valores de eficiência de remoção (E) calculados para o biosorvente sementes de moringa.

A partir da análise da Figura 17, observou-se que para os ensaios 1 e 3 (Tabela 20), representados pelas duas primeiras imagens superiores, o valor da eficiência de remoção sofreu decréscimo de 0,985834 para 0,975296 ao elevar a temperatura de 25 para 50°C.

Em termos práticos as alterações nos valores das respostas foram mínimas, e essa variação não seria um empecilho à aplicação deste biosorvente em águas residuárias nas quais a temperatura apresentasse valor igual a 50°C.

Nas FIGURAS 18 e 19 a seguir, são apresentados dois gráficos, um para cada biosorvente, de modo a sintetizar os resultados obtidos com o Planejamento Fatorial I.

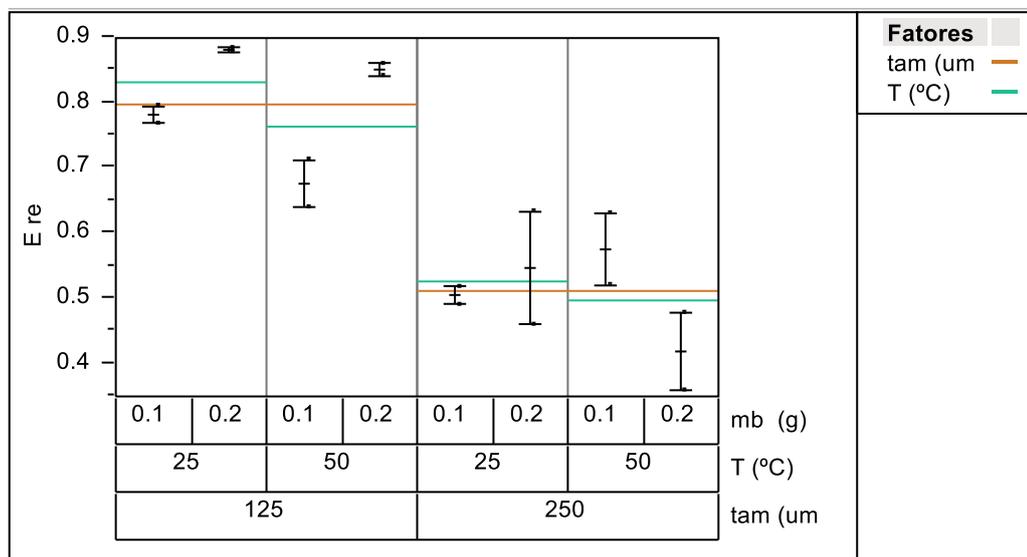


FIGURA 18 - Valores médios de eficiência de remoção (E) relacionados às três variáveis estudadas: massa do biosorvente mb (g), tamanho (µm) e temperatura (°C) para o biosorvente cascas de banana.

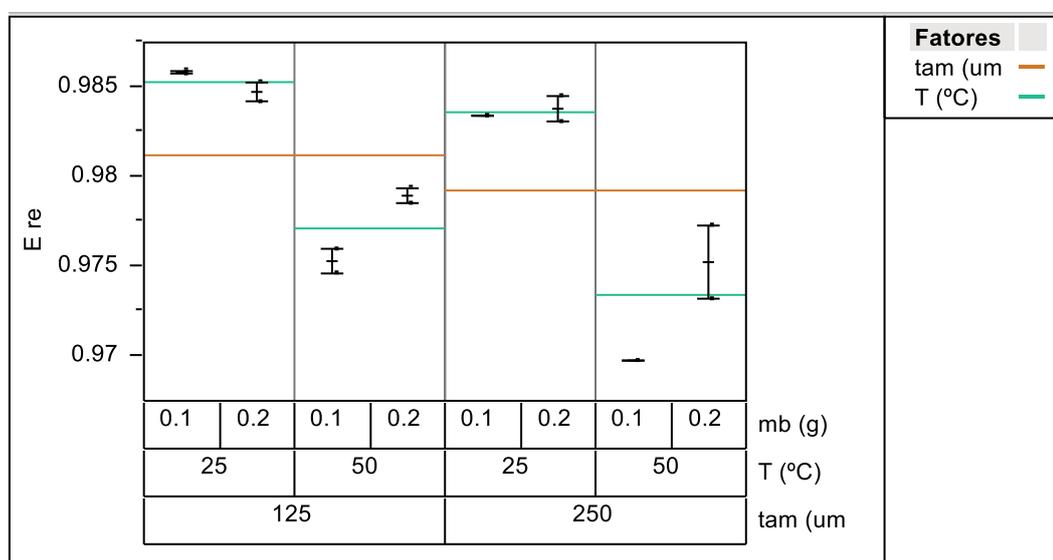


FIGURA 19 - Valores médios de eficiência de remoção (E) relacionados às três variáveis estudadas: massa do biosorvente mb (g), tamanho (µm) e temperatura (°C) para o biosorvente sementes de moringa.

A análise gráfica destes resultados permitiu uma visualização mais clara e rápida dos resultados de eficiência de remoção obtidos com todos os ensaios do

planejamento fatorial I (PFI) ao exibir as linhas horizontais comparadas quadro a quadro, para cada biomassa.

Como exemplo, para as cascas de banana (Figura 18), ao comparar-se as linhas referentes ao tamanho, nota-se uma redução do valor de da eficiência de remoção lida no eixo y que varia de aproximadamente 0,8 para 0,5 quando o tamanho de partícula do biosorvente é elevado de 125 para 250 μm ; da mesma forma, fazemos tal análise para os demais fatores, massa e temperatura. Este modelo de visualização nos permitiu observar em apenas uma imagem que para o biosorvente cascas de banana, o fator tamanho do biosorvente foi o fator mais significativo no processo estudado.

Pela análise das linhas da temperatura observadas na Figura 19, foi observado que para as sementes de moringa, a temperatura foi o fator que mais interferiu na obtenção da resposta dada pela eficiência de remoção (E), reduzindo-a de 0,985 para 0,982 aproximadamente para um tamanho de partícula igual a 125 μm e de 0,9825 para 0,9750 para tamanho igual a 250 μm . Como mencionado anteriormente, as variações no valor de eficiência de remoção (E_M) com a temperatura foram mínimas, e, portanto, não consideradas significativas dentro do cenário apresentado até o momento.

Pela análise do grupo de resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial I, foi observado que ao reduzir o tamanho de 250 para 125 μm os valores de eficiência de remoção calculados foram maiores para as duas biomassas estudadas; esta variação ocorreu de forma mais pronunciada para as cascas de banana. Já a observação da influência da temperatura indica que a temperatura de 25°C mostrou-se mais adequada ao processo estudado, da mesma forma as sementes de moringa sofreram menor alteração na remoção de urânio.

Para estudos posteriores, a temperatura foi fixada em 25°C, a massa dos biosorventes em 0,1g de modo a otimizar o uso deste material já que a alteração nos níveis deste fator não mostrou significância e, embora o tamanho de 125 μm tenha resultado em melhores eficiência de remoção para as cascas de banana (E_B), optou-se em trabalhar com a fração de 250 μm já que sua obtenção é mais rápida e prática e os valores de eficiência de remoção não variaram tanto para as sementes de moringa, biosorvente este ainda pouco explorado na remoção de urânio.

No Planejamento Fatorial II (PF II) investigou-se a influência do pH, da concentração inicial da solução de urânio Co (mgL^{-1}) e do tempo de equilíbrio (min)

na remoção do urânio, tendo como respostas os valores de eficiência de remoção (E) e densidade de adsorção q (mg g^{-1}), sendo q_B e E_B referente ao biosorvente cascas de banana e q_M e E_M às sementes de moringa. Os níveis dos fatores bem como as respostas deste planejamento fatorial são exibidos nas Tabelas 20 e 21.

TABELA 20 - Matriz de experimentos do PFII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_B) e densidade de adsorção q_B (mg g^{-1}) calculados para o biosorvente casca de banana.

Ensaio	pH	t	C_o	E_B	q_B
		(min)	(mg L^{-1})		(mg g^{-1})
1	1	20	10	0,5114	0,4921
2	5	20	10	0,7230	0,6856
3	1	100	10	0,5507	0,5234
4	5	100	10	0,6845	0,6622
5	1	20	50	0,3866	1,8352
6	5	20	50	0,7447	3,7340
7	1	100	50	0,3452	1,7594
8	5	100	50	0,7919	3,9756

$T = 25^\circ\text{C}$, $m_b=0,1 \text{ g}$, tamanho = $250\mu\text{m}$, $v_{\text{agitação}}=60 \text{ rpm}$, $t_{\text{equilíbrio}}=40 \text{ min}$, $t_{\text{sedimentação}}=15 \text{ min}$

TABELA 21 - Matriz de experimentos do PFII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_M) e densidade de adsorção q_M (mg g^{-1}) calculados para o biosorvente sementes de moringa

Ensaio	pH	t	C_o	E_M	q_M
		(min)	(mg.L^{-1})		(mg g^{-1})
1	1	20	10	0,5347	0,5104
2	5	20	10	0,9469	0,9038
3	1	100	10	0,5639	0,5382
4	5	100	10	0,9615	0,9177
5	1	20	50	0,4224	2,1202
6	5	20	50	0,9459	4,4744
7	1	100	50	0,4417	2,2171
8	5	100	50	0,9898	4,9674

$T = 25^\circ\text{C}$, $m_b=0,1 \text{ g}$, tamanho = $250\mu\text{m}$, $v_{\text{agitação}}=60 \text{ rpm}$, $t_{\text{sedimentação}}=15 \text{ min}$

A partir dos resultados obtidos, foi gerado um diagrama de Pareto para cada biosorvente apresentados na Figura 20, nos quais os efeitos de cada fator ou interação destes foi analisada.

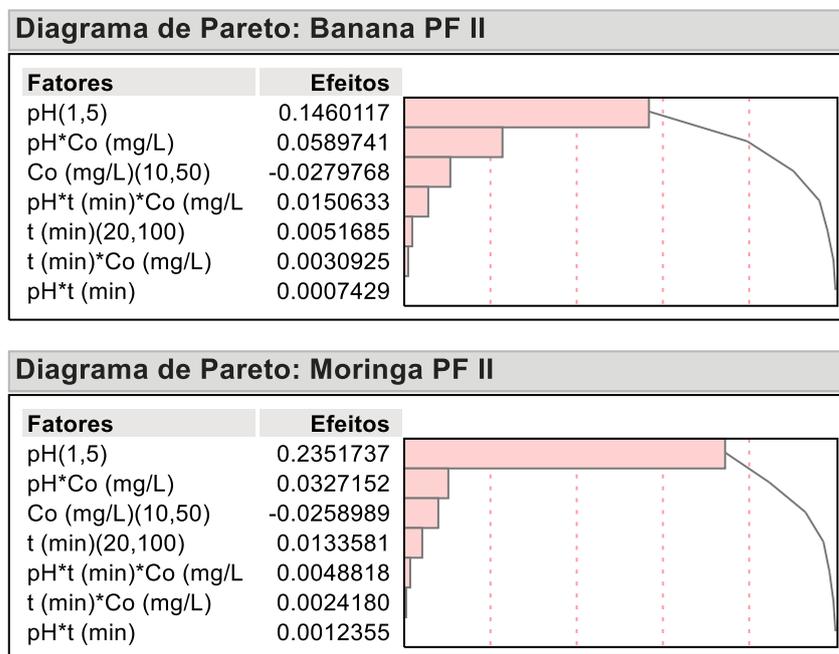


FIGURA 20 - Diagrama de Pareto gerado a partir dos dados experimentais das Tabelas 20 e 21 para os fatores pH, tempo (min) e concentração da solução inicial de urânio (mg L^{-1}).

A análise do diagrama de Pareto para as cascas de banana indica que o pH, cujo valor do efeito apresentado foi igual a 0,1460117, foi o fator mais significativo no processo de biossorção do urânio, indicando que há melhora na resposta obtida ao passar do nível mínimo (pH 1) para o máximo (pH 5).

A observação dos dados de eficiência de remoção calculados para as cascas de banana (E_B) da Tabela 20, confirmaram esta informação pela comparação dos resultados de eficiência de remoção dos ensaios 1 e 2, nos quais a eficiência foi alterada de 0,5114 para 0,7230 ao elevar-se o pH de 1 para 5.

O mesmo comportamento pode ser observado nos ensaios 3 e 4 com valores de E_B alterados de 0,5507 (pH 1) para 0,6845 (pH 5); 5 e 6 quando a mudança do nível mínimo do pH promoveu mudança de 0,3866 para 0,7447 na eficiência de remoção e também nos pares de ensaio 7 e 8 com o aumento de eficiência de remoção de 0,3452 para 0,7919 com o aumento do pH.

Efeitos de segunda ordem como pH e concentração (pH*Co), pH e tempo de equilíbrio (pH*t), tempo e concentração (t*Co) apresentaram baixos valores de efeito

calculados iguais a 0,0589741, 0,0007429 e 0,0030925, respectivamente. O efeito de terceira ordem que envolveu os fatores pH, tempo de equilíbrio e concentração inicial da solução de urânio ($pH \cdot t \cdot Co$) cujo valor calculado foi igual a 0,0150633 também não mostrou-se significativo.

A análise conjunta dos dados tabelados (Tabela 21) e do diagrama de Pareto, indicaram que para o biosorvente sementes de moringa, o fator pH foi o mais significativo no processo, apresentando valor de efeito igual a 0,2351737.

Ao compararmos os resultados de eficiência de remoção dos ensaios 1 e 2 foi observado que a eficiência de remoção sofreu acréscimo em seu valor, passando de 0,5347 para 0,9496 ao elevar o pH de 1 para 5.

Nos pares de ensaio 3 e 4 o mesmo comportamento foi observado com o aumento da eficiência de remoção de 0,5639 para 0,9615; o mesmo foi observado também nos ensaios 5 e 6 com valores de E_M iguais a 0,4224 e 0,9459 para pH 1 e 5 respectivamente e nos ensaios 7 e 8 quando a eficiência foi alterada de 0,4417 para 0,9898 no mesmo cenário.

Os efeitos secundários como pH e concentração inicial ($pH \cdot Co$) (0,0327152), tempo e concentração inicial ($t \cdot Co$) (0,0024180) e pH e tempo ($pH \cdot t$) (0,0012355), bem como o efeito terciário que envolveu os fatores pH, tempo de equilíbrio e concentração inicial ($pH \cdot t \cdot Co$) (0,0048818) não se mostraram significativos já que o valor dos efeitos calculados quando altera-se o nível do fator de mínimo para máximo foram baixos quando comparados ao valor do efeito do pH (0,2351737).

A partir dos resultados das Tabelas 20 e 21, foram geradas as FIGURAS 21 e 22 apresentadas a seguir na qual encontram-se de forma resumida os resultados obtidos em no planejamento fatorial II (PF III).

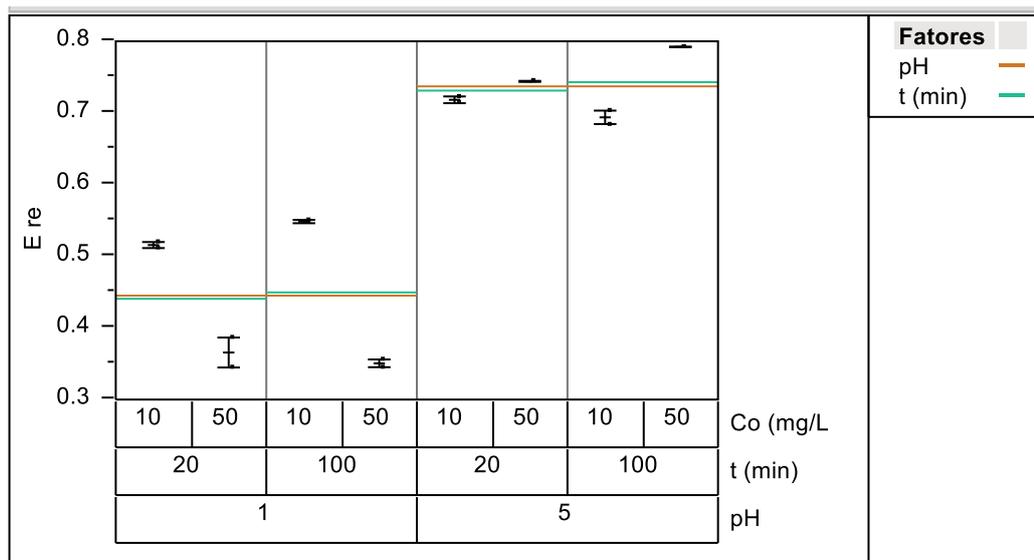


FIGURA 21 - Valores médios de eficiência de remoção (E_B) relacionados às três variáveis estudadas: pH, tempo de equilíbrio (min) e concentração inicial da solução de urânio (C_o) para o biosorvente cascas de banana.

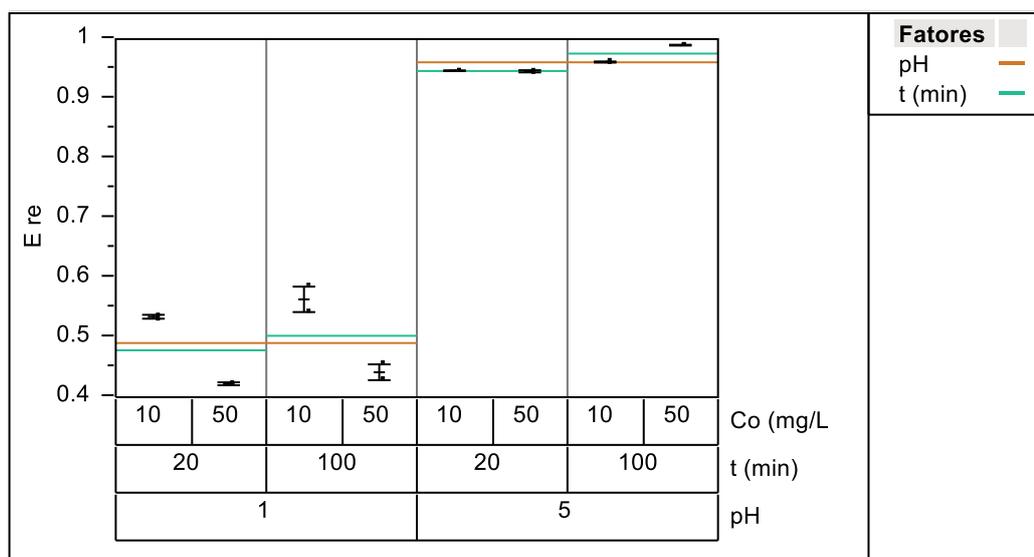


FIGURA 22 - Valores médios de eficiência de remoção (E_M) relacionados às três variáveis estudadas: pH, tempo de equilíbrio (min) e concentração inicial da solução de urânio (C_o) para o biosorvente sementes de moringa.

Pela análise da Figura 21, observou-se para as cascas de banana que todos os ensaios realizados em valor de pH igual a 5 resultaram em maiores valores de eficiência de remoção, sendo estes em torno de 0,7, valor superior quando comparado ao valor de eficiência de remoção da maior parte dos ensaios efetuados em pH 1 cujo valor aproximado foi 0,45.

Comportamento semelhante também foi observado para as sementes de moringa que em pH 1 resultaram de eficiências de remoção de aproximadamente 0,5 enquanto que em pH 5 os valores não foram inferiores a 0,9 (Figura 22).

Ao analisar o grupo de dados obtidos no PF II, foi observado que para os dois biosorventes, o aumento no nível do fator pH de 1 para 5 promoveu acréscimo no valor de eficiência de remoção encontrados. Portanto, para estudos posteriores com estes materiais os pH das soluções iniciais de urânio foram ajustados para 5.

A fim de encontrar a máxima remoção que os biosorventes podem suportar, foi realizado o Planejamento Fatorial III (PF III), composto por um planejamento fatorial completo 2², nesta etapa os valores de pH foram mantidos em 5.

A matriz detalhada de experimentos é apresentada juntamente com os valores calculados eficiência de remoção (E) e densidade de adsorção (q) (mg g⁻¹), sendo q_B e E_B referente ao biosorvente cascas de banana e q_M e E_M às sementes de moringa.

Os níveis dos fatores bem como as respostas deste planejamento fatorial são exibidos nas Tabelas 22 e 23.

TABELA 22 - Matriz de experimentos do PFIII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_B) e densidade de adsorção q_B (mg g⁻¹) calculados para o biosorvente casca de banana.

Ensaio	Co (mg L ⁻¹)	t (min)	E _B	q _B (mg g ⁻¹)
1	100	120	0,2752	2,62
2	200	120	0,2222	2,39
3	100	180	0,2483	2,42
4	200	180	0,2624	4,90

T = 25°C, m_b=0,1 g, tamanho = 250µm, Vagitação=60 rpm, t_{equilíbrio}=40 min, t_{sedimentação}=15 min, pH = 5

TABELA 23 - Matriz de experimentos do PFIII relacionada aos resultados de eficiência de remoção (E_M) e densidade de adsorção q_M (mg g^{-1}) calculados para o biosorvente sementes de moringa.

Ensaio	Co (mg L^{-1})	t (min)	E_M	q_M (mg g^{-1})
1	100	120	0,7047	7,047
2	200	120	0,8868	17,73
3	100	180	0,7429	7,429
4	200	180	0,8535	17,07

$T = 25^\circ\text{C}$, $m_b = 0,1 \text{ g}$, tamanho = $250\mu\text{m}$, $v_{\text{agitação}} = 60 \text{ rpm}$, $t_{\text{equilíbrio}} = 40 \text{ min}$, $t_{\text{sedimentação}} = 15 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$

A partir do grupo de dados obtido no Planejamento Fatorial III, foram gerados diagramas de Pareto para as cascas de banana e sementes de moringa (Figura 23).

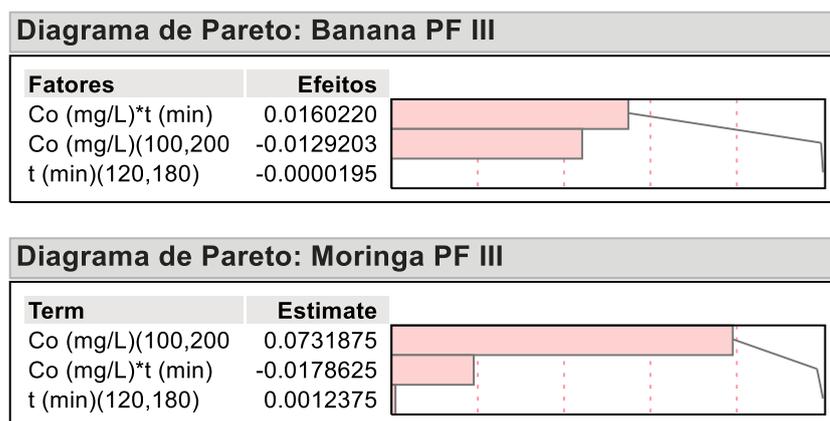


FIGURA 23 - Diagramas de Pareto gerado a partir dos dados experimentais das Tabelas 22 e 23 para os fatores concentração da solução inicial de urânio (mg L^{-1}) e tempo de equilíbrio (min).

Com base nos resultados do planejamento fatorial III obtidos, observou-se o tempo de contato do biosorvente casca de banana com a solução contendo íons de urânio não influenciou de forma significativa a eficiência de remoção (E_B) destes íons na soluções de valores de concentração igual a 100 mg L^{-1} , o que pode ser observado pela análise dos valores de E_B (Tabela 22) dos pares de ensaio 1 e 3, nos quais a eficiência variou de 0,2752 para 0,2483 quando o tempo de equilíbrio foi alterado de 120 para 180 minutos. Já para a concentração de 200 mg L^{-1} , o tempo de equilíbrio influenciou de forma positiva as respostas do processo resultando numa eficiência de remoção igual a 0,2624 para tempo de contato igual a 180 minutos e 0,2222 para tempo de contato igual a 120 minutos.

Já para as sementes de moringa, apenas a concentração inicial da solução de urânio mostrou-se significativa como pôde ser observado nos valores e E_M apresentados na Tabela 23 nos ensaios 1 e 3, que resultaram em valores próximos, sendo a E_M igual a 0,7047 a 120 minutos e 0,7429 mg L^{-1} a 180 minutos. Mesmo na concentração de 200 mg L^{-1} a eficiência de remoção não foi alterada significativamente como observado nos ensaios 2 (0,8868) e 4 (0,8535).

O diagrama de Pareto confirma tais hipóteses uma vez que apresentou, para o biosorvente casca de banana, valor de efeito igual a 0,0162220 para a interação entre os fatores concentração e tempo de equilíbrio (Co^*t). O efeito unitário da concentração (-0,0129203) e do tempo (-0,0000195) não foram significativos.

No caso das sementes de moringa, apenas a concentração inicial da solução de urânio foi significativa no processo estudado, apresentando valor igual a 0,0731875; os valores dos efeitos de segunda ordem concentração e tempo (Co^*t) (-0,0178625) e tempo (t) (0,0012375) apresentaram valores muito baixos quando comparados ao valor de efeito da concentração inicial, e portanto foram considerados pouco significativos.

Na Tabela 24 são apresentados de forma resumida os níveis dos fatores estudados para os biosorventes cascas de banana e sementes de moringa nos três Planejamentos Fatoriais (PF) estudados com destaque (+) para o nível do fator adequado ao se trabalhar com tais biosorventes de modo a obter maior valor para a eficiência de remoção (E).

TABELA 24 – Tabela síntese dos resultados dos ensaios em batelada para as cascas de banana e sementes de moringa nos três planejamentos fatoriais (PF) estudados.

Fatores e níveis avaliados		Banana (+)	Moringa (+)
PF I	Tamanho (μm): 125 e 250	125	125
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 25 e 50	25	25
	Massa do biosorvente (g): 0,1 e 0,2	0,1	0,1
PF II	pH	5	5
	Tempo (min): 20 e 100	NS*	NS*
	Concentração inicial de urânio: (mg L^{-1}) 10 e 50	50	50
PF III	Tempo (min): 120 e 180	180	NS*
	Concentração inicial de urânio (mg L^{-1}): 100 e 200	100	200

* NS= não significativo

A partir da análise das informações da Tabela 24, observou-se no Planejamento Fatorial I (PF I) os níveis dos fatores tamanho, temperatura e massa de biosorvente foram iguais para os dois biosorventes avaliados. Já no Planejamento Fatorial II (PF II) o tempo de equilíbrio não mostrou-se significativo e a concentração inicial da solução de urânio estudada indica que o valor de 50 mg L^{-1} foi adequado aos dois biosorventes. Nos resultados do Planejamento Fatorial III (PF III) observação semelhante foi verificada para as sementes de moringa, ou seja, o tempo de equilíbrio não influenciou a resposta obtida e a concentração de urânio em solução adequada diferiram para as duas biomassas sendo igual a 100 mg L^{-1} para as cascas de banana e 200 mg L^{-1} para as sementes de moringa.

5.4.2 Borra de café

Os ensaios de biossorção com a borra do café foram realizados a partir de um planejamento fatorial completo 2^4 . Os fatores avaliados foram: massa do biosorvente mb (g), pH, tempo de equilíbrio (min) e concentração inicial da solução de urânio (mg L^{-1}). Na Tabela 25 é exibida a matriz detalhada de experimentos associada aos resultados de eficiência de remoção (E_C) densidade de adsorção (q_C) calculados. Os

valores de q_C serão apresentados e discutidos posteriormente no item referente a construção das isotermas de equilíbrio.

TABELA 25 - Matriz de experimentos relacionada às médias dos resultados de eficiência de remoção (E_C) e densidade de adsorção q_C (mg.g^{-1}) calculados para o biosorvente borra de café.

Ensaio	mb (g)	pH	t (min)	Co (mg L^{-1})	Cf (mg L^{-1})	E_C	q_C (mg g^{-1})
1	0.1	1	40	5	2,4609	0,5078	0,2460
2	0.5	1	40	5	1,1766	0,6567	0,0655
3	0.1	5	40	5	0,2976	0,9405	0,4581
4	0.5	5	40	5	0,2393	0,9521	0,0941
5	0.1	1	80	5	2,3522	0,5296	0,2548
6	0.5	1	80	5	1,5542	0,6892	0,0686
7	0.1	5	80	5	0,3074	0,9385	0,4377
8	0.5	5	80	5	0,1857	0,9629	0,0958
9	0.1	1	40	25	13,6798	0,4528	1,0671
10	0.5	1	40	25	8,3950	0,6642	0,3293
11	0.1	5	40	25	1,6038	0,9358	2,3050
12	0.5	5	40	25	2,7117	0,8915	0,4434
13	0.1	1	80	25	14,2072	0,4317	1,0549
14	0.5	1	80	25	9,2251	0,6310	0,3134
15	0.1	5	80	25	1,7689	0,9292	2,2473
16	0.5	5	80	25	2,3653	0,9054	0.4511

T = 25°C, tamanho = 250 μm , $v_{\text{agitação}}=60 \text{ rpm}$, $t_{\text{sedimentação}}=15 \text{ min}$

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 24 foi gerado a partir dos dados da Tabela 25, o qual apresenta os efeitos dos fatores calculados em ordem crescente de significância.

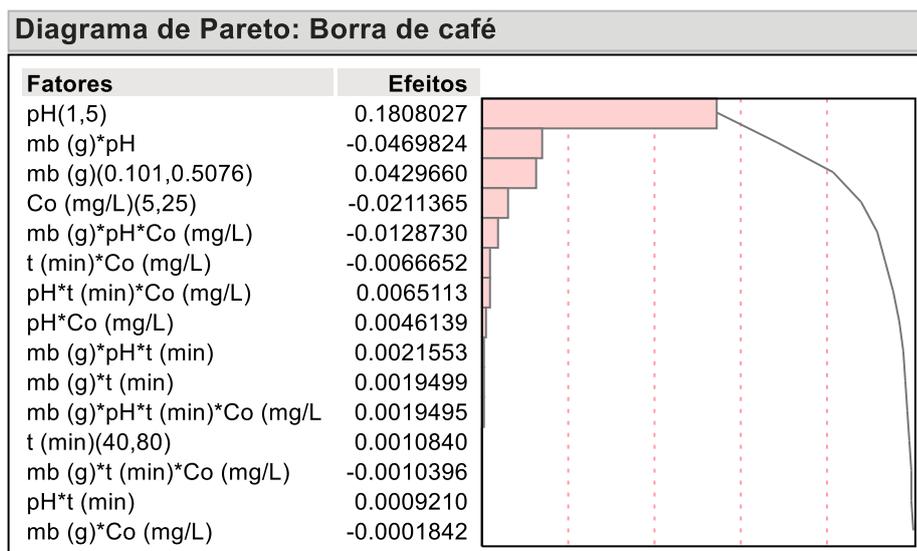


FIGURA 24 - Diagrama de Pareto gerado a partir dos dados experimentais da Tabela 26 para os fatores concentração de urânio Co ($mg\ L^{-1}$), massa do biosorvente mb (g), pH e tempo t (min).

Pela análise da Figura 23, observou-se que o valor do efeito do pH (0,1808027) foi o mais alto dentre os efeitos calculados apresentados, em outras palavras, há um aumento na remoção de urânio quando o nível deste fator é alterado do nível mínimo (pH = 1) para o máximo (pH=5).

Os demais efeitos de primeira ordem como massa do biosorvente (mb) (0,0429660), concentração inicial da solução de urânio (Co) (-0,0211365) e tempo de equilíbrio (t) (0,0010840) mostraram-se pouco significativos quando comparados ao valor do efeito do pH apresentado.

A observação anterior pode ser complementada ao comparar-se os resultados listados na Tabela 26. Ao analisar os resultados dos ensaios 1 e 3, foi observado que a eficiência de remoção (E_C) em pH 5 (0,9405) foi superior ao ensaio efetuado nas mesmas condições variando-se apenas o valor de pH para 1 (0,5078). Os pares de ensaio 2 e 4 com valores de E_C iguais a 0,6567 (pH 1) e 0,9521 (pH 5) também confirmaram tal comportamento. Mais exemplos e comparações entre estes dois valores de pH podem ser acompanhados pela análise dos demais pares de ensaios: 5 e 7, 6 e 8, 9 e 11, 10 e 12, 13 e 15 e por último o par 14 e 16.

Efeitos de ordens secundária como massa do biosorvente e pH ($mb*pH$) (-0,0469824), tempo e concentração inicial ($t*Co$) (-0,0066652), pH e concentração inicial ($pH*Co$) (0,0046139), massa do biosorvente e tempo ($mb*t$) (0,0019499), pH e

tempo ($pH \cdot t$) (0,0009210) e massa do biosorvente e concentração inicial ($mb \cdot Co$) (-0,0001842) não mostraram-se significativos devidos aos baixos valores apresentados.

Os efeitos de terceira ordem massa do biosorvente, pH e concentração inicial ($mb \cdot pH \cdot Co$) (-0,0128730), pH, tempo e concentração inicial ($pH \cdot t \cdot Co$) (0,0065113), massa do biosorvente, pH e tempo ($mb \cdot pH \cdot t$) (0,0021553), massa do biosorvente, tempo e concentração inicial ($mb \cdot pH \cdot t$) (-0,0010396) bem como o efeito de quarta ordem que envolveu os fatores massa do biosorvente, pH, tempo e concentração inicial ($mb \cdot pH \cdot t \cdot Co$) (0,0019495) não foram considerados significativos.

Na Tabela 26 são apresentados de forma resumida os fatores e seus respectivos níveis, estudados para o biosorvente produzidos a partir da borra de café associado aos níveis que apresentaram as maiores respostas fornecidas pela eficiência de remoção calculada (E_c).

TABELA 26 – Fatores e níveis estudados para o biosorvente borra de café.

Fatores e níveis estudados	Borra de café (+)
Massa do biosorvente (g): 0,1 e 0,5	0,1
pH: 1 e 5	5
Tempo de equilíbrio (min): 40 e 80	40
Concentração inicial da solução de urânio ($mg L^{-1}$): 5 e 25	25

Os dados apresentados pela Tabela 27 indicaram que para o uso da borra de café como biosorvente de urânio, a massa de biosorvente adequada é 0,1g, o valor de pH que promoveu melhor eficiência de remoção (E_c) foi igual a 5 e o tempo de equilíbrio igual a 40 minutos mostrou-se eficiente dentro do intervalo de concentração estudado, de 5 a 25 $mg L^{-1}$.

5.4.3 Isotermas de equilíbrio de adsorção

Neste item são apresentados os resultados referentes as isotermas de adsorção. Os valores de densidade de adsorção (q) para os biosorvente cascas de banana (q_B), sementes de moringa (q_M) e borra de café (q_C) foram calculados de modo a permitir a construção de isotermas de equilíbrio de adsorção bem como comparar os valores obtidos com a literatura.

5.4.3.1 Borra de café

Para o biosorvente borra de café, o equilíbrio foi estudado no intervalo de concentração de urânio compreendido entre 0 e 200 mg L⁻¹; de acordo com os pontos ótimos sugeridos pelo planejamento fatorial empregado a massa do biosorvente utilizado foi igual a 0,1 g, o valor de pH foi mantido em 5 e tempo de agitação foi de 40 minutos; o tamanho da partícula usada foi de 250 µm, a temperatura do ensaio foi de 25 ± 2°C e o tempo de sedimentação das partículas do biosorvente para que ocorresse a separação das fases foi de 15 minutos. Para cada concentração de equilíbrio de urânio em solução (C_{eq}), após o tempo de contato predeterminado, obteve-se a quantidade de urânio adsorvido (Q_{eq}) (Figura 25).

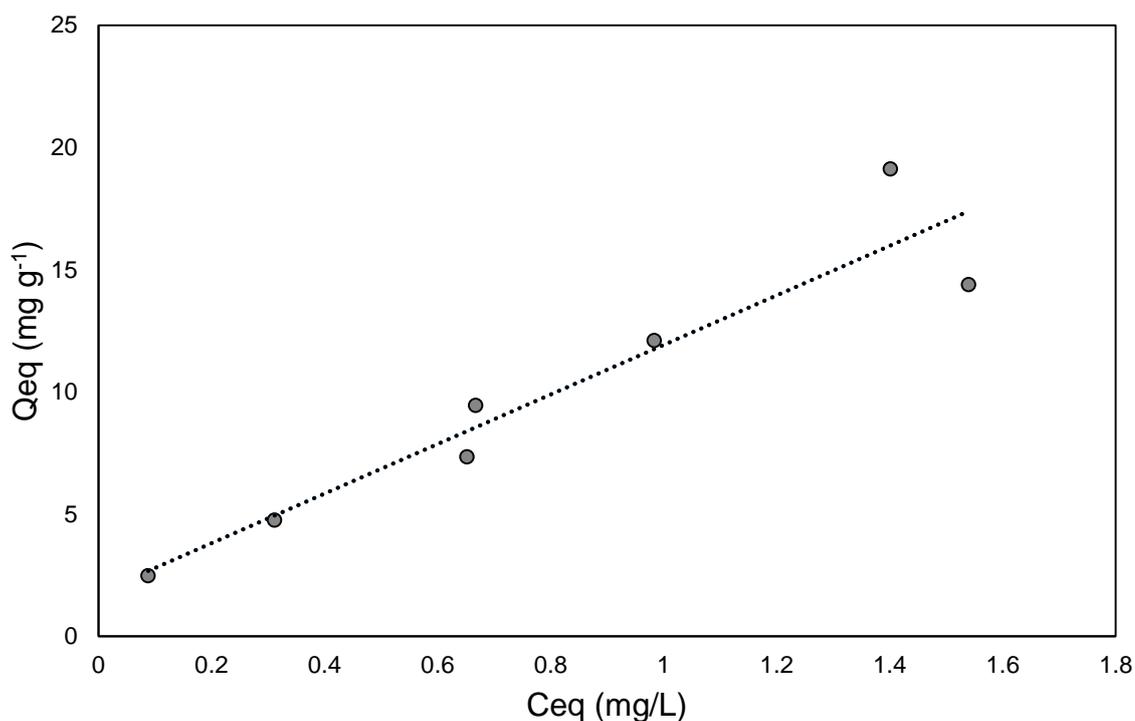


FIGURA 25 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de urânio pela borra de café a 25 ± 2°C.

De acordo com a classificação de isotermas de adsorção de Giles (1974), amplamente discutida e aplicada na literatura, a isoterma obtida refere-se ao tipo “C”, na qual a razão entre Q_{eq} e C_{eq} é constante no intervalo estudado, é normalmente observada em situações nas quais o valor de concentração é baixo. (Limousin et al., 2007).

Considerando o ajuste linear a partir do fator de correlação linear gerado ($r^2=0,9994$), a constante de equilíbrio encontrada para os dados experimentais foi igual a $0,0962 \text{ L g}^{-1}$. O modelo de isoterma linear de Freundlich foi aplicado aos dados experimentais (Figura 26).

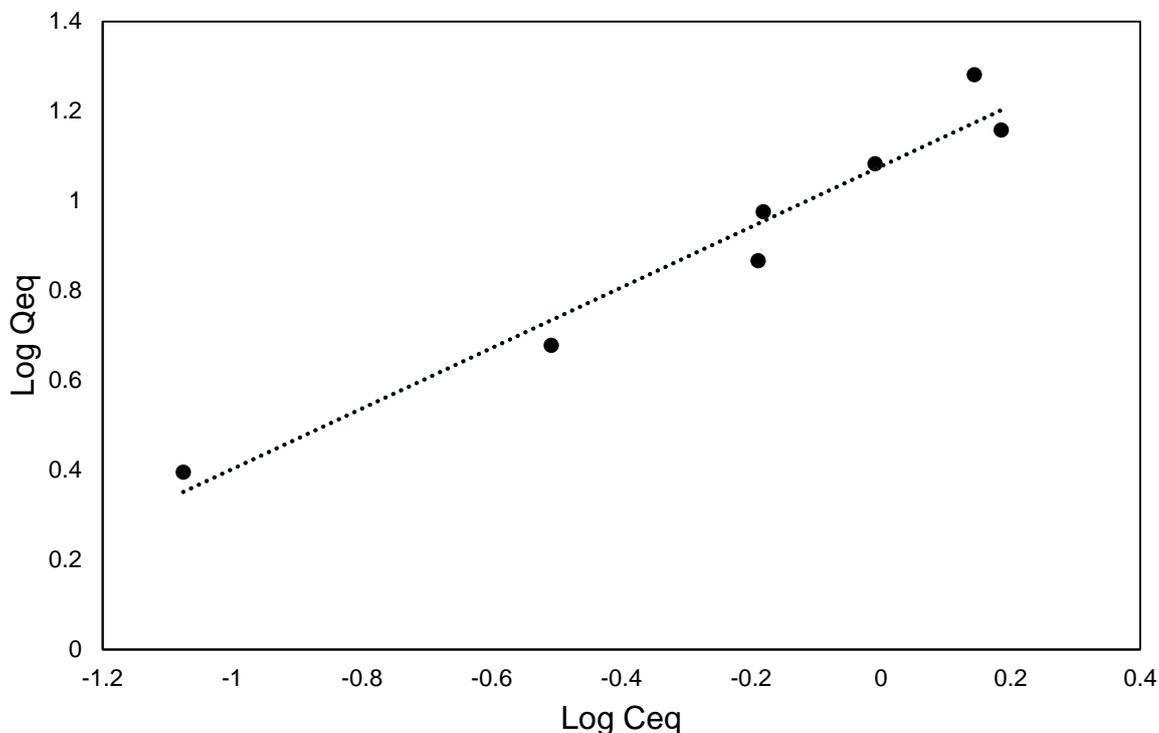


FIGURA 26 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para urânio a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, biosorvente borra de café.

De acordo com o coeficiente de correlação linear obtido (0,9989), pode-se dizer que os dados experimentais se ajustaram bem a este modelo. Por meio da equação obtida, o parâmetro $1/n$, cujo valor obtido foi igual a 1,0358, indicou que o processo de adsorção de urânio pela borra de café é processo favorável; valores menores ou iguais a 1 indicam que o processo é favorável. Já a constante de Freundlich (K_F) que indica a intensidade de adsorção apresentou valor igual a 0,08155. Com a aplicação do modelo de isoterma linear de Langmuir, o valor da capacidade máxima de adsorção encontrado foi igual a $31,34 \text{ mg g}^{-1}$ e a constante de Langmuir apresentou valor igual a $1,5298 \text{ L mg}^{-1}$.

Na literatura são escassos ainda os trabalhos que envolvem a remoção de urânio a partir de biomassas residuais. No entanto, alguns resultados foram colhidos na literatura e encontram-se a seguir.

Azouaou e colaboradores et al., (2010), avaliaram a adsorção de cádmio com grão de café *in natura*, dentre os modelos de isoterma estudados, o modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor adequação ao experimento, resultando num valor igual a $15,65 \text{ mg g}^{-1}$ no intervalo de 10 a 700 mg L^{-1} . No trabalho de Prabhakaran et al., (2009), foi estudada a remoção de cromo hexavalente com o uso de pó de café e a capacidade máxima de remoção obtida foi de $39,0 \text{ mg g}^{-1}$ para soluções de cromo VI no intervalo de concentração igual a 0 a 500 mg L^{-1} . A remoção de íons metálicos como cobre, cádmio, zinco e cromo VI, nas concentrações pertencentes ao intervalo de $50 - 100 \text{ mg L}^{-1}$, foram tratadas com borra de café para a remoção destes em soluções aquosas por Oliveira et al., (2008). Os valores de capacidade máxima de remoção obtidos foram iguais a $7,769 \text{ mg g}^{-1}$ (Cu II), $6,854 \text{ mg g}^{-1}$ (Cd II), $5,568 \text{ mg g}^{-1}$ (Zn II) e $6,961 \text{ mg g}^{-1}$ (Cr VI).

5.4.3.2 Cascas de banana

Nos estudos de isoterma de adsorção de urânio pelas cascas de banana, o intervalo de concentração estudado foi o de 0 a 200 mg L^{-1} . Os níveis dos fatores determinados pelo planejamento fatorial de experimentos, sugeriram como pontos ótimos os seguintes níveis: tamanho $250 \mu\text{m}$, temperatura de 25°C , massa de casca de banana igual a $0,1\text{g}$, pH 5, tempo de equilíbrio de 40 minutos e de sedimentação igual a 15 minutos. Para cada concentração de urânio (C_{eq}) após equilíbrio, obteve-se a quantidade de urânio adsorvido (Q_{eq}) (Figura 27). Os modelos de isoterma linear de Freundlich (Figura 28) e Langmuir (Figura 29) foram aplicados aos dados experimentais.

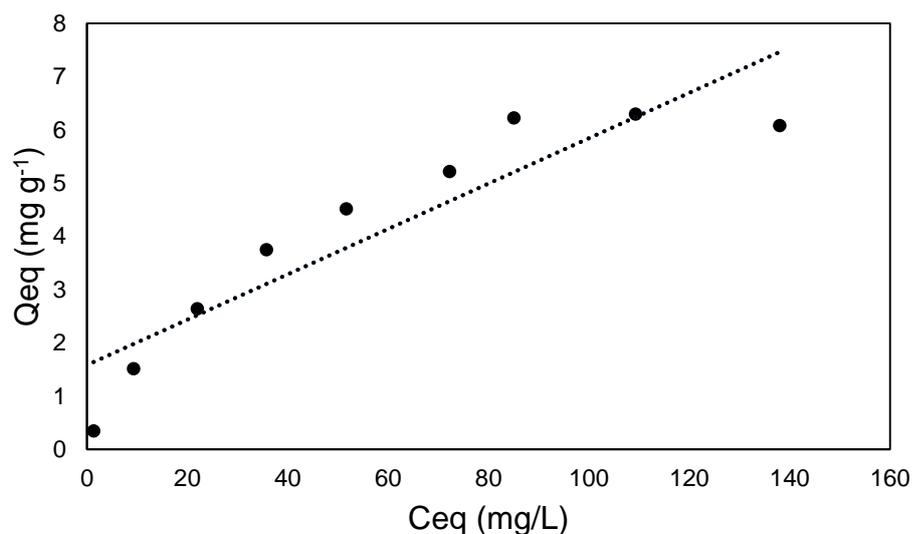


FIGURA 27 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de urânio pela casca de banana a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

O fator de correlação linear calculado para a isoterma de equilíbrio apresentada na Figura 26, foi igual a 0,8378, valor este inferior ao mesmo parâmetro calculado para o biosorvente borra de café, cujo valor encontrado foi igual a 0,9994; o que indica que os dados experimentais não se adequaram ao modelo de isoterma linear da mesma forma que a borra de café. A constante de equilíbrio encontrada para esta isoterma foi igual a 0,0426.

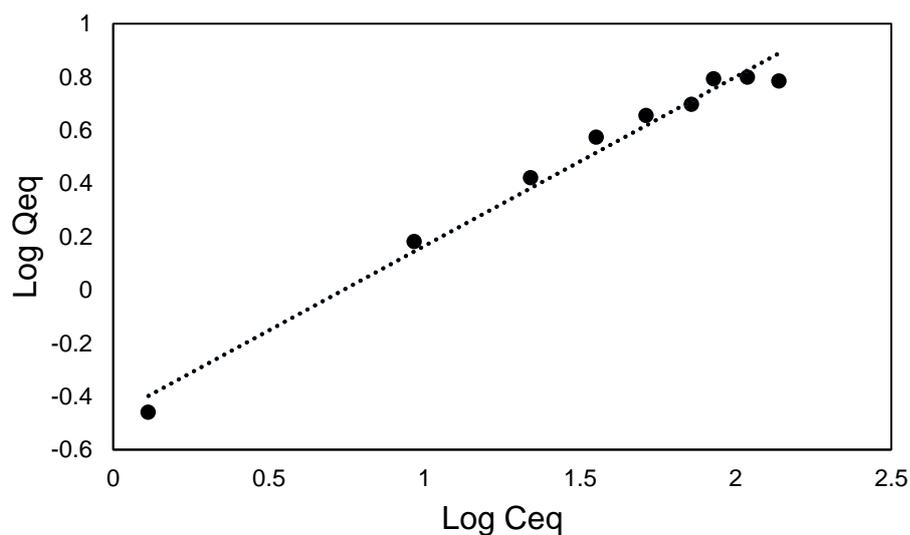


FIGURA 28 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para urânio a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, biosorvente cascas de banana.

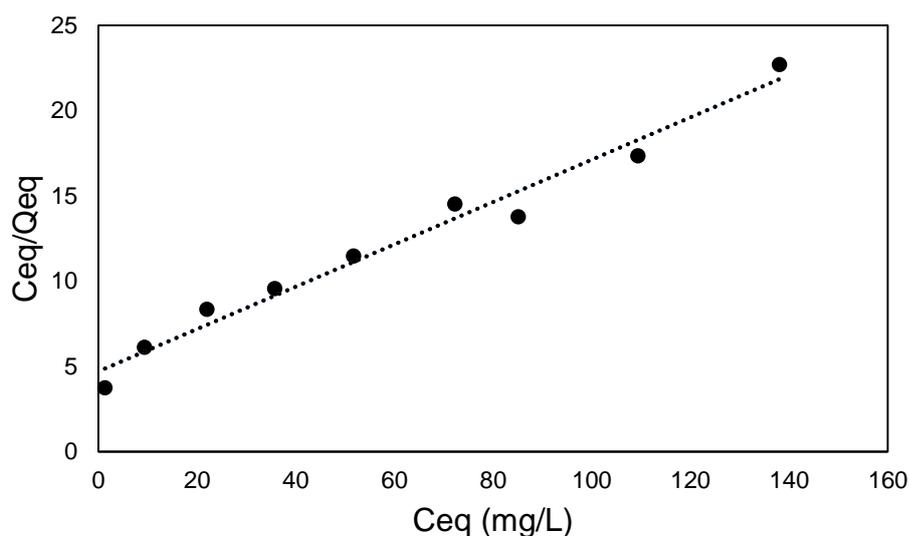


FIGURA 29 – Modelo de isoterma linear de Langmuir para urânio a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, biosorvente cascas de banana.

Os valores obtidos com a aplicação do modelo de isoterma linear de Freundlich foram iguais a 0,9818 (r^2), 0,339703 para a constante de Freundlich (k_F) e 0,6348 para o parâmetro $1/n$ o que indicou que a adsorção de urânio pelas cascas de banana foi um processo favorável visto que o parâmetro $1/n$ foi menor que 1.

Já o modelo de isoterma linear de Langmuir resultou em 0,9747 (r^2), constante de Langmuir (k_L) com valor igual a 37,935 e capacidade máxima de adsorção (Q) com valor de 8,05153 mg g^{-1} .

Saumya e colaboradores (2013), avaliaram a remoção de cádmio no intervalo de concentração de 50 a 300 mg L^{-1} , com cascas de banana modificadas e utilizadas na dimensão de nano fibras, as constantes de Freundlich e Langmuir apresentaram valores de 154,26 e 26,94 mg g^{-1} , respectivamente.

O trabalho de Anwar et al., (2010), avaliou a remoção de chumbo e cádmio em soluções com concentrações de 30 a 80 mg L^{-1} , por meio das cascas de banana *in natura*; no supracitado trabalho, o processo adsorptivo adaptou-se melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, cujo valor da capacidade máxima de adsorção obtido foi de 5,71 mg de cádmio e 2,18 mg de chumbo, por grama de casca de banana.

Pakshirajan e equipe (2013) aplicaram as cascas de banana na remoção cromo hexavalente no intervalo de 250 a 1500 mg L^{-1} , o valor de capacidade máxima de adsorção obtido foi igual a 3 mg do metal por grama de biosorvente, o mesmo trabalho

abordou o uso de cascas de laranja na remoção do metal, obtendo uma capacidade de remoção três vezes maior quando comparado ao uso das cascas de banana.

No trabalho de Memon et al., (2009), foi avaliada a remoção de cromo VI com a aplicação das cascas de banana em diferentes temperaturas, sendo os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos a 20°C igual a 2,53 mg g⁻¹ e a 40°C 1,16 mg g⁻¹ para soluções de 0,1 a 100 mg L⁻¹.

Num outro estudo, também com a aplicação das cascas de banana (Memon et al.,2008), a capacidade máxima de adsorção dada pelo modelo de isoterma de Langmuir para remoção de cádmio no intervalo de 0,1-100 mg L⁻¹ obtendo 35,52 mg g⁻¹ como capacidade máxima de remoção.

5.4.3.3 Sementes de moringa

Nos estudos de isoterma de adsorção de urânio com as sementes de moringa, o tamanho da partícula biosorvente considerado ótimo para os estudos de bioadsorção foi o de 125 µm, em conjunto com outros fatores estudados que apresentaram pontos ótimos como temperatura de 25°C, massa de casca de banana igual a 0,1g, pH 5, tempo de equilíbrio de 40 minutos e de sedimentação igual a 15 minutos. Para cada concentração de urânio (C_{eq}) após equilíbrio, obteve-se a quantidade de urânio adsorvido (Q_{eq}) (Figura 30), o modelos de isoterma linear de Freundlich (Figura 31) foi aplicado aos dados experimentais.

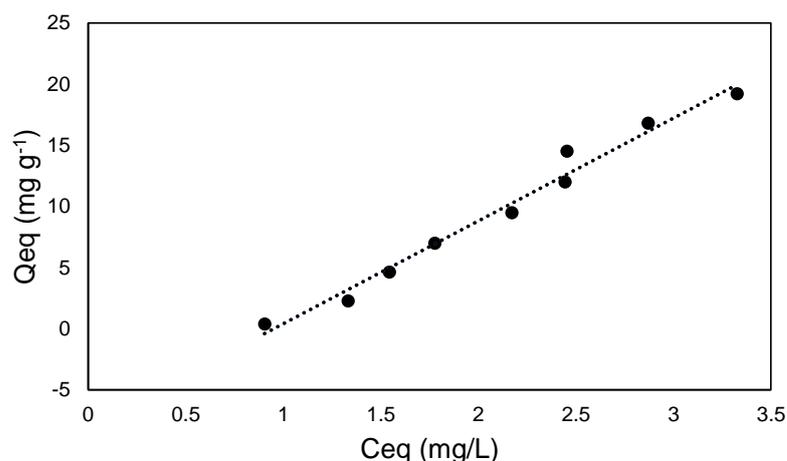


FIGURA 30 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de urânio pelas sementes de moringa a 25 ± 2°C.

O valor do fator de correlação linear (r^2) obtido pela isoterma linear (Figura 29) foi igual a 0,9794 e a constante de equilíbrio deste modelo foi igual a 8,3986.

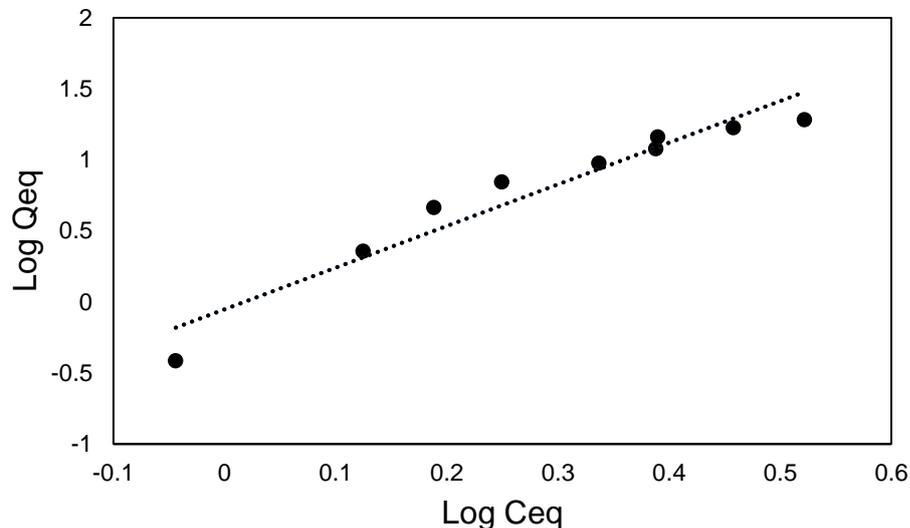


FIGURA 31 – Modelo de isoterma linear de Freundlich para urânio a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, biosorvente sementes de moringa.

Já a aplicação do modelo de Freundlich apresentou os seguintes resultados: fator de correlação linear (r^2) igual a 0,9322, constante de Freundlich (k_F) igual a 0,8841 e $1/n$ igual a 2,9306. O parâmetro $1/n$ indicou que a adsorção não foi um processo favorável. O modelo de isoterma linearizado de Langmuir não se adequou bem aos dados experimentais e portanto, não foram discutidos nesta tese nem comparado aos dados apresentados na literatura apresentados na seção seguinte.

Pode-se inferir que o processo pelo qual as sementes de moringa atuam no processo de remoção de íons não seja exclusivamente por adsorção, mas também coagulação e floculação como descrito na literatura.

Sumathi e Alagumuthu (2014), avaliaram a remoção de arsênio proveniente de soluções aquosas com o uso da *Moringa Oleifera* obtendo uma eficiência de remoção de 0,7 em pH 7. Trabalharam no intervalo de concentração de 5 a 20 mg L⁻¹ e avaliaram as isotermas de Freundlich e Langmuir, sendo esta última, o modelo que melhor se aplicou aos dados experimentais, tendo como resultado o valor de capacidade máxima de remoção iguais a 6,2313 mg g⁻¹.

A biossorção de cádmio com o uso das sementes de moringa foi estudada por Meneghel et al., (2013), no trabalho em questão a capacidade máxima de remoção

obtida foi igual a $7,864 \text{ mg g}^{-1}$, os dados adequaram-se melhor ao modelo de Freundlich e o intervalo de concentração avaliado foi de $10 - 900 \text{ mg L}^{-1}$. Sharma et al., (2007) avaliaram a biossorção de cádmio, cromo e níquel na concentração de 25 mg L^{-1} e os valores de eficiência de remoção encontrados foram iguais a 0,76 (cádmio), 0,71 (cromo) e 0,61 (níquel).

No trabalho de Obuseng et al., (2012), os metais cobre, níquel e zinco foram removidos com um biosorvente preparado a partir das sementes de moringa oleífera, dentre os diferentes parâmetros avaliados, o pH foi o fator que mais afetou o processo de biossorção; sendo a remoção dos íons cobre e zinco, melhorada significativamente ao elevar-se o pH da solução de 2 para 3,5; a eficiência de remoção de cobre elevou-se de 0,2 para 0,6 com o aumento do pH e a do zinco atingiu 0,8. Já para o níquel esta variação na eficiência de remoção observada foi menor, cerca de 0,2 em todo o espectro de pH percorrido (0-10).

Marques et al (2013) avaliaram a remoção de manganês com uso da moringa, neste trabalho, as sementes de moringa foram funcionalizadas de modo a obter melhor rendimento como biosorvente, os ensaios foram efetuados entre os valores de pH 4 e 6 e o intervalo de concentração estudado foi de 5 a 45 mg L^{-1} . O modelo de isoterma de Langmuir foi aplicado, o que resultou numa capacidade máxima de biossorção igual a $5,61 \text{ mg g}^{-1}$, a eficiência de remoção alcançada foi igual a 0,95.

Reddy et al., (2011) investigaram cascas de moringa (MOB) na remoção de níquel proveniente de soluções aquosas, o intervalo de concentração estudado foi de 20 a 200 mg L^{-1} em pH 6. Neste trabalho foram investigadas as remoções em três temperaturas diferentes, 30, 40 e 50°C , sendo os valores de capacidade máxima obtidos iguais a 26,84, 29,46 e $30,38 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente.

Num outro trabalho, Reddy et al., (2010) abordaram os íons chumbo, estudando a remoção deste por meio das cascas de moringa (MOB) no intervalo de 20 a 200 mg L^{-1} (pH 5), o valor da capacidade máxima de adsorção fornecida pelo modelo de isoterma de Langmuir obtido foi igual a $34,6 \text{ mg g}^{-1}$.

Na Tabela 27, encontram-se agrupados os valores obtidos com o estudo das isotermas de adsorção.

TABELA 27 – Valores dos parâmetros obtidos a partir dos estudos das isotermas de equilíbrio de adsorção para os biosorventes estudados.

Biosorvente	K_{eq} $L.g^{-1}$	K_F $(mg g^{-1})$	$1/n$	K_L $(L mg^{-1})$	Q $(mg g^{-1})$
Borra de café	0,0962	0,0815	1,0358	1,5297	31,3479
Cascas de banana	0,0426	0,3397	0,6348	37,935	8,05153
Sementes de moringa	8,3986	0,8841	2,9306	---	---

Gupta et al., (2009) avaliaram a remoção do chumbo II em soluções no intervalo de 5 a 200 mg L⁻¹, com as fibras de coco cada grama do material remover 52,03 mg de chumbo e folhas de manga cujo valor obtido para a capacidade máxima de remoção foi igual a 31,54 mg g⁻¹. No mesmo trabalho outros biosorventes como bagaço de cana, cascas de amendoim, folhas de chá e peles de arroz foram comparados com a literatura, e o pH ideal de trabalho mostrou-se igual a 5, o mesmo valor obtido com os ensaios em batelada apresentados neste trabalho.

Como pôde ser observado, existem diversos estudos envolvendo o uso de adsorventes de baixo custo, tem sido efetuados para a remoção de metais. em alguns destes, o biosorvente foi modificado de modo a obter melhores resultados na remoção. No entanto estudos que abordem a remoção de urânio proveniente de águas de drenagem ácida de minas ainda são escassos.

O presente trabalho, no que tange, os valores de capacidade máxima de remoção dados em mg do adsorvato por grama de biosorvente são apresentados na Tabela 28 a seguir e comparados aos principais resultados apresentados nesta revisão de literatura.

TABELA 28– Biosorventes estudados relacionados aos valores de capacidade máxima de remoção (mg g⁻¹).

Biosorvente	Metal	Concentração (mg L ⁻¹)	Q (mg g ⁻¹)	Referência
Cascas de banana (nano fibras)	Cd	50 – 300	26,94	Saumya et al., 2013
Cascas de banana	Pb / Cd	30 – 80	5,71 (Cd) 2,18 (Pb)	Anwar et al., 2010
Cascas de banana	Cr	250 – 1500	3,00	Pakshirajan et al., 2013
Cascas de laranja	Cr	250 – 1500	3,00	Pakshirajan et al., 2013
Cascas de banana	Cr VI	0,1 – 100	2,53 (20°C) 1,16	Memon et al., 2009
Cascas de banana (funcionalizadas)	Cd	0,1 – 100	35,52	Memon et al., 2008
Fibra de coco	Pb	5 – 200	52,0	Gupta et al., 2009
Folhas de manga	Pb	5 – 200	31,5	Gupta et al., 2009
Grãos de café	Cd	10 – 700	15,6	Azouaou et al., 2010
Pó de café	Cr	0 – 500	39,0	Prabhakaran et al., 2009
Borra de café	Cu	50 - 100	7,77 (Cu)	Oliveira et al., 2008
	Cd		6,84 (Cd)	
	Zn		5,57 (Zn)	
	Cr		6,96 (Cr)	
Moringa Oleifera	As	5 -20	6,23	Sumathi e Alagumuthu 2014
Sementes de moringa	Cd	10 – 900	7,864	Meneghel et al., 2013
Sementes de moringa funcionalizada	Mn	5 – 45	5,61	Marques et al., 2013
Cascas de moringa	Ni	20 - 200	26,84 (30°C) 29,46 (40°C) 30,38 (50°C)	Reddy et al., 2011
Cascas de moringa	Pb	20 – 200	34,60	Reddy et al., 2010
Cascas de banana	U	50 – 500	6,59 . 10 ⁻³	Boniolo et al., 2010
Cascas de banana	U	0 - 200	8,05	Este trabalho
Borra de café	U	0 - 200	31,35	Este trabalho

Tendo em vista o cenário apresentado, nota-se que estudos envolvendo a remoção de urânio com as biomassas analisadas são difíceis de se encontrar. Apenas como comparativo foram levantados alguns trabalhos que empregam o uso dos mesmos biosorventes na remoção de outros íons metálicos. Alguns pesquisadores valem-se de técnicas de funcionalização das biomassas de modo a ampliar o potencial adsorvente das mesmas, o que pode ser feito por meio da redução no tamanho do material ou ainda a aplicação de banhos em soluções específicas contendo hidróxidos ou ácidos o que eleva consideravelmente o número de sítios ativos e, portanto, melhora a remoção.

O valor de pH aplicado na maior parte dos estudos observados na literatura vale-se de valores de pH muito próximos de 5, valor considerado ótimo nesta tese. Tal fato deve-se a formação de precipitados em valores mais elevados de pH.

Os valores de capacidade máxima de remoção apresentados pelas cascas de banana na remoção de urânio neste trabalho, $8,051 \text{ mg.g}^{-1}$, encontram-se na mesma ordem de grandeza da maior parte dos trabalhos analisados que empregam o uso desta biomassa in natura, apenas os trabalhos com as nano fibras de banana apresentaram valores superiores ($26,94 \text{ mg.g}^{-1}$) e com as cascas de banana funcionalizadas ($35,52 \text{ mg.g}^{-1}$).

Estudos envolvendo o uso de borra de café na remoção de íons metálicos como cádmio, cobre, cromo, zinco e níquel apresentaram valores de capacidade máxima de remoção no intervalo de $5 - 8 \text{ mg.g}^{-1}$, valor inferior ao desenvolvido nesta pesquisa, cujo valor obtido foi igual a $31,35 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os estudos envolvendo as sementes de moringa na remoção de íons de urânio não adaptou ao modelo de isoterma linear de Langmuir e, portanto, não pôde ser comparado com dados da literatura.

Os biosorventes mostraram-se como materiais potenciais para a remoção de metais visto os altos valores de capacidade máxima de remoção, com a vantagem de a borra de café e as cascas de banana serem consideradas biomassas residuais.

5.4.4 Amostras de águas da drenagem ácida de minas

A amostra 3, coletada em julho de 2014, foi analisada por técnica de cromatografia iônica, na Tabela 29 são apresentados os resultados obtidos.

TABELA 29 – Resultados da análise de cromatografia de íons.

Parâmetros analisados	Unidade	Limite de detecção	Valor encontrado
Temperatura	°C	---	25
pH	---	---	3.6
HCO ₃	mg L ⁻¹	< 2,00	0
CO ₃	mg L ⁻¹	< 2,00	0
F	mg L ⁻¹	< 0,010	129
Cl	mg L ⁻¹	< 0,010	0.51
NO ₂	mg L ⁻¹	< 0,020	0
NO ₃	mg L ⁻¹	< 0,040	2.09
PO ₄	mg L ⁻¹	< 0,040	0
SO ₄	mg L ⁻¹	< 0,020	989
C ₂ O ₄	mg L ⁻¹	< 0,10	0
CH ₃ COO	mg L ⁻¹	< 0.10	0
Br	mg L ⁻¹	< 0.030	0
Li	mg L ⁻¹	< 0,010	0
Na	mg L ⁻¹	< 0,015	0.70
NH ₄	mg L ⁻¹	< 0,050	6.13
K	mg L ⁻¹	< 0,030	7.13
Mg	mg L ⁻¹	< 0,030	0

Esta análise foi efetuada de modo a identificar os íons presentes na amostra e compreender o cenário no qual foi estudada a viabilidade da remoção de urânio por técnicas de biossorção pelos biossorbentes cascas de banana, sementes de moringa e borra de café.

No ano de 2013 foram efetuadas duas campanhas para a coleta de amostras do efluente 075 da INB, uma em janeiro (amostra 1) e outra em novembro (amostra 2); no ano de 2014 uma campanha foi realizada em julho (amostra 3). As amostras referem-se as águas da drenagem ácida de minas (DAM) antes dos tratamentos empregados atualmente na UTM Osamu Utsumi, ou seja, sem ajuste de pH e/ou adição de qualquer produto químico. Foram calculados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para a análise cujos valores encontrados foram iguais a 0,031855 e 0,106184, respectivamente.

Na Tabela 30 são apresentadas os fatores e níveis empregados para os biosorventes determinados a partir dos planejamentos fatoriais efetuados; os mesmos foram utilizados para os ensaios em batelada nos testes com as referidas amostras.

TABELA 30 – Fatores e níveis empregados para os testes dos biosorventes cascas de banana, sementes de moringa e borra de café em amostra de efluente.

Fatores	Níveis
Tamanho (μm)	250
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25
Massa do biosorvente (g)	0,1
Tempo de equilíbrio (min)	40

$V_{\text{agitação}}=60 \text{ rpm}$, $t_{\text{sedimentação}}=15 \text{ min}$

Na Tabela 31 são apresentados os valores de concentração inicial de urânio C_0 (mg L^{-1}) nas amostras 1, 2 e 3 do efluentes de drenagem ácida. A concentração final de urânio C_f (mg L^{-1}) foi obtida após os ensaios em batelada para os três biosorventes abordados neste trabalho e a eficiência de remoção (E) foi calculada; não houve ajuste do pH da amostra para os testes mencionados.

TABELA 31 – Valores de concentração inicial (Co) e concentração final (Cf) mg L⁻¹ relacionados a eficiência de remoção (E) calculada para os biosorventes estudados.

	Co (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	E
Amostra 1	5.9706	---	---
Amostra 2	6.1318	---	---
Amostra 3	5.7621	---	---
Cascas de banana 1	---	2.9566	0.5048
Cascas de banana 2	---	2.4769	0.5961
Cascas de banana 3	---	2.4373	0.5770
Borra de café 1	---	1.5830	0.7349
Borra de café 2	---	1.7375	0.7166
Borra de café 2	---	1.3823	0.7601
Sementes de moringa 1	---	0.8560	0.8566
Sementes de moringa 2	---	0.7770	0.8733
Sementes de moringa 3	---	0.7772	0.8651

Linha iCap = 3670; LD = 0,031855; LQ = 0,106184

Com a análise dos resultados da Tabela 31, observou-se que as cascas de banana apresentaram valores de eficiência de remoção (E) próximos de 0,5, enquanto que a borra de café exibiu significativo aumento com valores de E próximos de 0,7, e as sementes de moringa destacaram-se nos ensaios com valores de eficiência em torno de 0,8. Os resultados apresentados sugerem as sementes de moringa como o biosorvente mais adequado à remoção de urânio em efluentes de drenagem ácida de minas, neste intervalo de concentração, dentre as três biomassas estudadas.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Por meio da revisão de literatura foi observado que são escassas as propostas de tratamentos alternativos e de baixo custo para os efluentes das águas de drenagem ácida de minas. O presente trabalho, apresentou a bioissorção com as biomassas residuais cascas de banana e borra de café além das sementes de moringa, como sendo uma técnica eficiente e economicamente viável para a remoção de urânio do efluente da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Osamu Utsumi – INB, localizada em Caldas – MG.

Por meio das análises de porosimetria de adsorção de nitrogênio, foi possível elencar as biomassas com melhores características para uso como biosorvente sendo as sementes de moringa o material com maiores área superficial ($0,5549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,001484 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) quando comparada às cascas de banana ($0,1657 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,000351 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e borra de café ($0,2961 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,000884 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$); tais resultados indicaram as sementes de moringa como material mais indicado aos estudos de bioissorção.

Por meio dos resultados de microscopia eletrônica de varredura observou-se que as sementes de moringa apresentam estrutura física diferenciada quando comparada as demais biomassas, a qual exibiu um número maior de irregularidades em sua superfície o que pode favorecer o ancoramento de adsorbatos em estudos de bioissorção.

Os dados obtidos pelos espectros de energia dispersiva (EDS), semi quantitativos, indicaram como constituintes principais das biomassas analisadas os elementos carbono e oxigênio. Estes dados estão de acordo com os resultados de análise térmica os quais apresentaram comportamentos semelhantes como a perda de umidade próximas, sendo iguais a 120°C para as cascas de banana e sementes de moringa e 113°C para a borra de café; a temperatura de decomposição das três biomassas foi em torno de 300°C e presença de urânio após os ensaios em batelada

Embora as cascas de banana e borra de café apresentem um apelo econômico por se tratarem de biomassas residuais, observou-se que em amostras reais de efluente, estas são superadas pelos altos valores de eficiência de remoção de urânio apresentadas pelas sementes de moringa.

7 CONCLUSÕES

Após caracterização física das biomassas observou-se que as sementes de moringa apresentam maior área superficial ($0,5549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,001484 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

Foram definidos os pontos ótimos dos parâmetros de controle dos ensaios em batelada, os quais resultaram em:

- Tamanho do biosorvente otimizado para os ensaios com amostra do efluente igual a $250 \mu\text{m}$
- Massa de biosorvente igual a $0,1\text{g}$ para os três biosorventes avaliados, o que se mostra como vantagem caso o experimento seja realizado em maiores proporções
- Tempo de contato do biosorvente com a solução de urânio igual a 40 minutos, sendo este considerado relativamente rápido de acordo com a literatura; este resultado é considerado positivo visto que envolve menor consumo de energia ao se ter como objetivo a aplicação deste estudo no setor industrial
- Temperatura de trabalho igual a 25°C para as cascas de banana e borra de café; sendo as sementes de moringa passíveis de alta performance mesmo na temperatura de 50°C como mostraram os resultados de eficiência de remoção os quais sofreram variação de $0,9858$ para $0,9697$ ao elevar-se a temperatura do ensaio de 25 para 50°C
- O valor de pH 5 resultou em melhores eficiências de remoção

O biosorvente casca de banana apresentou eficiência de remoção igual a $0,2483$ em solução de urânio de 100 mg L^{-1} ; as sementes de moringa, para a mesma concentração inicial de urânio apresentou eficiência de $0,7429$; já com a borra de café em solução de 25 mg L^{-1} foi obtida eficiência de $0,9358$;

A partir dos ensaios em batelada realizados, pôde-se observar que as biomassas com maior área superficial e menor volume de poros resultaram em maiores valores de eficiência de remoção, sendo a ordem crescente destes parâmetros: cascas de banana < borra de café < sementes de moringa;

Em amostras de efluente com concentrações de urânio na ordem de 5 mg L^{-1} , as sementes de moringa apresentaram-se como o biosorvente com melhor eficiência

de remoção (~0,8) quando comparadas as cascas de banana (~0,5) e borra de café (~0,7).

Pelo exposto, indica-se como melhor biosorvente de urânio proveniente de águas de drenagem ácida, as sementes de moringa, que mesmo em altos valores de concentração como a de 200 mg L^{-1} ainda exibiram alta eficiência de remoção 0,8868; tal material apresentou maior robustez frente as variações de tamanho e massa do biosorvente, temperatura de trabalho e tempo de contato.

8 RECOMENDAÇÕES

Os estudos continuam a investigar as isotermas de equilíbrio para as biomassas cascas de banana e sementes de moringa, bem como a comparação dos dados experimentais obtidos com estudos semelhantes apresentados na literatura. A partir das conclusões parciais observadas sugere-se dar continuidade a este estudo tendo como foco os seguintes tópicos:

- (1) Avaliar o desempenho da etapa de dessorção ou recuperação, principalmente em relação as sementes de moringa, visto que sua estrutura frente a microscopia eletrônica de varredura difere significativamente das cascas de banana e borra de café; o que pode ser um empecilho à sua aplicação em escala industrial uma vez que o material pode aderir a superfície do material, e não permitir a regeneração da biomassa e a recuperação dos íons de interesse,
- (2) Promover o tratamento contínuo mediante colunas de adsorção em escala de laboratório e aplicadas em campo,
- (3) Expandir a aplicação dos biosorventes estudados a outros tipos de efluentes,
- (4) Investigar outras biomassas residuais para remoção de urânio e tratamento de águas de drenagem ácida de minas.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.A.; PRASAD, D. Biosorption of nickel (II) from aqueous solutions and electroplating wastewater using tamarind (*Tamarindus indica* L.) bark. **Journal of Basic and Applied Sciences**, v.4, p. 3591-3601. 2010.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1752-1755. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro. ABNT, 2007 (**NBR 10004**).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ - ABIC. Indicadores da indústria do café no Brasil – 2013. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#3252>>. Acesso em: 05 dez.2014.

ABRACEN - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS CENTRAIS DE ABASTECIMENTO <http://abracen.org.br/sobre-a-abracen/#info>>. Acesso em: 05 dez. 2014>.

ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUAZZANI, N.; SAYADI, S. MANDI, L. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. **Journal of hazardous materials**, v. 166, p. 117-125. 2009.

ADANS, M.R. & DOUGAN, Waste Products In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. **Coffee: Technology**, v.2, Elsevier Applied Science, London, p. 282-291, 1985.

AFUSO, R. K. S. **Avaliação da potencialidade dos produtos formados na conversão termoquímica por combustão e pirólise de resíduos gerados na bananicultura**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química/UNIVILLE, Joinville, SC, 2009.

ARAUJO, C.S.T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré concentração de Ag (I) utilizando a Moringa oleífera Lam.** 2009. 95 f. Tese (Doutorado) -Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais, 2009.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1999.

ATKINS, P.; JONES, L. Química nuclear. In: ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química – questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre, RS, Bookman, 2001. Cap. 17, p.817-845.

AZOUAOUA, N.; SADAOUIA, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEMA, H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 126-134. 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNAS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3 ed. Campinas: Unicamp, 2007.

BARROS, D. F. **A indústria de urânio: um estudo comparativo da evolução da legislação internacional e brasileira**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, São Paulo, 2008.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 244–271. 2015.

BENNETT, R.N.; MELLON, F.A.; FOIDL, N.; PRATT, J.H.; DUPONT, M.S.; PERKINS, L.; KROON, P.A. Profiling Glucosinolates and Phenolics in Vegetative and Reproductive Tissues of the Multi-Purpose Trees *Moringa oleifera* L. (Horseradish Tree) and *Moringa stenopetala* L. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.51, p. 3456-3553. 2003.

BONIOLO, M.R.; MONTEIRO, R.A.; YAMAURA, M. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, p. 547-551. 2010.

BUGIERECK, A.M.; BEHLING, S. M.; MELLO, J.M.M.; FIORI, M.A.; COLPANI, G.L.; MAGRO, J. D. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir da casca de banana. **Acta Ambiental Catarinense**, v.10, n.1. 2013.

CAMPANER, V.P.; SILVA, W.L. Processos físico químicos em drenagem ácida de minas em mineração de carvão do sul do Brasil. **Química Nova**, v. 32, p. 146- 152. 2009.

CASTRO, C.S.; ABREU, A.L.; SILTA, C.L.T.; GUERREIRO, M.C. Phenol adsorption by activated carbon produced from spent coffee grounds. **Water Science & Technology**, v. 64, n.10, p. 2059–2065. 2011.

CASTRO, E. **Comportamento da Concentração de Elementos Químicos Estáveis, em Drenagem Ácida de Resíduos Piritosos de Mineração de Urânio: Uma Perspectiva para o Pós-Fechamento da Mina**. Dissertação (Mestrado) - Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais. Área de Concentração: Meio Ambiente. Belo Horizonte, Minas Gerais, 2005.

CASTRO, L.A.S. Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica, EMBRAPA - DOCUMENTOS 93, 2002.

CASTRO, R.S.D.; CAETANOS, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P. M.; SAEKI, M.J.; ZARA, L. F.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.50, p.3446-3451. 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB - Aplicação de lodos sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação: manual técnico. P4. 230, 1999.

CHAGAS, A. P. **Termodinâmica química**, Campinas, SP, Editora da Unicamp, 1999.,3,032

CHATURVEDI, D.; SAHU, O. Adsorption of Heavy Metal Ions from Wastewater. **Journal of Environmental Science and Technology**. v.2, n.3, p. 20-28. 2014.

CIPRIANI, M. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2002.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Biblioteca. Acervo. Disponível em:<<http://www.conab.gov.br/detalhe.php?a=1257&t=1>>. Acesso em 05 jan. 2015.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 237 de 19 de dezembro de 1997. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>>. Acesso em 05 jan.2015.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 307 de 05 de julho de 2002. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/estruturas/a3p/_arquivos/36_09102008030504.pdf>. Acesso em 05 jan.2015.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.002378/2002-43>>. Acesso em 05 jan.2015.

COSTA, B. E. S.; COELHO, L. M. Avaliação das sementes de Moringa oleifera como biosorvente aplicado a remoção de cádmio e cromo em sistemas aquíferos. In: 63ª Reunião da SBPC, 2011, Goiânia. Anais do VIII CONPEEX, 2011.

CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ V.V.H. Tópicos em ciência do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. III, p. 401-430, 2003.

DOER, B.; WADE, K.L.; STEPHENSON, K.K.; REED, S.B.; FAHEYD, J.W. Cultivar Effect on Moringa oleifera Glucosinolate Content and Taste: A Pilot Study. **Ecology of food nutrition**, v. 48, n. 3, p. 199-211. 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 530-R-94-036**. Acid Mine Drainage Prediction. 48p. p. 1-32 (technical document), 1994.

FAGUNDES, J.R.T; LEITE, A.L.; MELLO, C.E.F.; GOMES, R.C. Balanço Hídrico do Bota-fora BF4 da Mina de Urânio Osamu Utsumi, como Subsídio para Projetos de Remediação de Drenagem Ácida. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v 13, n 1, p. 19-28. 2008.

FERNANDES, H.M.; FRANKLIN, M.R.; VEIGA, L.H. Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study of the uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas. **Waste Management**, v. 18, p. 169-181. 1998.

FERNANDES, H.M. **Subsídios ao descomissionamento de mineração e beneficiamento de urânio no Brasil – O caso do Complexo mineiro industrial de Poços de Caldas – MG**. 1997. 250 f. Tese (doutorado em geoquímica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1997.

FERRARI, C.R. **Avaliação de efeitos ambientais de efluentes radioativos de mineração de urânio sobre as características físicas, químicas e diversidade da Comunidade Zooplanctônica na Unidade de Tratamento de Minérios, Represa das Antas e Represa Bortolan, Poços de Caldas, MG**. 2010. Dissertação (mestrado) - Instituto de Ciências Biomédicas da USP. 2010

FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELO M. S., VOLPE P. L. O., “Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial”. **Química Nova**, v. 22, p. 724-731.1999.

FERREIRA, R.S.; NAPOLEÃO, T.H.; SANTOS, A.F.S.; SÁ, R.A.; CUNHA, M.G.C.; MORAIS, M.M.C.; SILVA-LUCCA, R.A.; OLIVA, M.L.V.; COELHO, L.C.B.B.; PAIVA, P.M.G. Coagulant and antibacterial activities of the water-soluble seed lectin from Moringa oleifera. **Applied Microbiology**, v. 53, n.2, p. 186-192. 2011.

FLORES, J.C.C. **Fechamento de mina: Aspectos técnicos, jurídicos e socioambientais**. 2006. 309 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo 2006.

FONSECA, B.S.; VILÃO, A.; GALHANO, C.; SIMAO, J.A.R. Reusing coffee waste in manufacture of ceramics for construction. **Maney Online**, v. 113, n. 3, p. 159-166. 2014.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**. v.156, p. 2-10. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATIONS OF THE UNITED NATIONS. Banana market review and banana statistics 2012-2013. Rome, 2014.

FRIGHETTO, R.T.S.; FRIGHETTO, R. P.; SCHNEIDER, P. C. FERNANDES L.B. The Potential of *Moringa oleifera* (Moringaceae). I. The species as a Source of Natural Coagulant for Water Treatment and Nutritional Component. **Revista Fitos**, v.3, n.2, 2007.

GALDAMEZ, E.V. C.; CARPINETTI, L.C.R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica. **Gest. Prod.**, São Carlos, v. 11, n. 1, Apr. 2004

GASSEN, H.G.; GASSENSCHMIDT, U.; JANY, K.D; TAUSCHER, B.; WOLF, S. Modern methods in protein and nucleic acid analysis. **Biological Chemistry Hoppe-Seyler**, v.371, n.9, p.768-769. 1990.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: Butterworth; p. 135 – 47.1970.

GONÇALVES, C.R. **Remoção de manganês e recuperação de urânio presentes em águas ácidas de mina**. 2006. Dissertação (mestrado) – Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear – Belo Horizonte – Minas Gerais, 2006.

GUPTA, S.; KUMAR, D.; GAUR, J.P. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials. **Chemical Engineering Journal**, v.148, p. 226-233. 2009.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Apresentação do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas – PRAD para a população e autoridades de Caldas. Disponível em:< http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna3.aspx?secao_id=85&campo=2263>. Acesso em: 05 jan. 2014.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Extração de urânio em Caetité BA. Disponível em:< http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?secao_id=94>. Acesso em: 05 jan. 2014.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Reservas de mundiais e nacionais de urânio. Disponível em:<http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao_id=48>. Acesso em: 05 dez.2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Informações e análises da economia mineral brasileira, 5. ed. 2010.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. World distribution of uranium deposits (UDEPO) with uranium deposit classification. 2009. IAEA-TECDOC-1629

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO. Estatísticas relativas ao café, produção e consumo. Disponível em: http://www.ico.org/new_historical.asp?section=Statistics. Acesso em 5 jan.2015.

ISOTIOCIANATOS. Fórmula estrutural. Disponível em:<<http://pi.oregonstate.edu/mic/dietaryfactors/phytochemicals/isothiocyanates>>. Acesso em 19 nov. 2015.

JUNIOR, N.D.V. Brasil tem pré-sal de urânio a explorar. Disponível em:<<http://g1.globo.com/ma/maranhao/noticia/2012/07/brasil-tem-pre-sal-de-uranio-explorar-diz-pesquisador-na-sbpc.html>>. Acesso em 19 nov. 2015

KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, 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. **Bioresource Technology**, v.87, n.1, p. 129-132. 2003.

KALOGO, Y.; RODILLON, F., HAMMES, F.; VERSTRAETE, W. Effect of a water extract of *Moringa oleifera* seeds on the hydrolytic microbial species diversity of a UASB reactor treating domestic wastewater. **Applied Microbiology**, v. 31, n.3, p. 259-264. 2001.

KHELIFI, E.; TOUHAMI, Y.; BOUALLAGUI, H.; HAMDY, M. Biosorption of indigo from aqueous solution by dead fungal biomass *Aspergillus alliaceus*. Desalination and water treatment, v. 53, n.4, p. 976-981, 2013.

KUMAR, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, P.; SRIVASTAVA, M.M. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: removal and recovery of arsenic from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, p. 131-139. 2005.

KYZAS, G.Z. Comercial Coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Materials**, v.5, p. 1826-1840. 2012.

LAFI, R.; FRADJ, A.; HAFIANE, A.; HAMEED, B.H. Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.31, n. 12, p. 2198-2206. 2014.

LALAS, S.; TSAKINS, J.; Characterization of *Moringa oleifera* seed oil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p 65-77. 2002.

LEE, J. D. Os actínídeos. In: LEE, D.D. **Química inorgânica não tão concisa**. 1. Ed, São Paulo: Edgard Blücher, 2003. Cap 30, p. 448-461.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275. 2007.

LOBO, F.A.; GOVEIA, D.; OLIVERIA, A.P.; PEREIRA-FILHO, E. FRACETO, L.F.; DIAS-FILHO, N.; ROSA, A.H. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. **Fuel**, v. 88, n.10, p. 1907-1914. 2009.

LOW, K.S.; LEE, C. K.; LEO, A. C. Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. **Bioresource Technology**, v. 51, p. 227-231. 1995.

LUO, W.; GU, B. Dissolution of uranium-bearing minerals and mobilizations of uranium by organic ligands in a biologically reduced sediment. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 2994-2999. 2011.

MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A.; ANDRE, A.C.; GODOY, A.M.; FERREIRA J. A.; GALEMBECK T.; NARDY, A. J. R.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A.F. Enciclopedia Multimida de Minerais. [on line]. ISBN: 85-89082-11-3. Acesso em: 05 dez. 2014.

MACHADO, L.S.; CARNEIRO, J.G.M. Sementes de moringa: avaliação das farinhas integral e desengordurada, caracterização da fração lipídica e ação coagulante da farinha desengordurada sobre a água turva do Rio Poti. Relatório final PIBIC/UFPI, Teresina-PI, UFPI, 2000.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Registro Nacional de Cultivares. Disponível em <http://masrv103.agricultura.gov.br/proton/cultivarweb/cultivares_registradas.php?txt_ordem=&postado=1&acao=pesquisar&first=C> Acesso em 05 jan. 2015.

MARQUES, T.L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. M.; COELHO, N; M; M. Assessment of the Use of Moringa oleifera Seeds for Removal of Manganese Ions from Aqueous Systems. **BioResources**, v. 8, p. 2738-2751. 2013.

MEKARZIA, A.; NAMANE, A.; BENRACHEDI, N. Chemical production and characterisation of activated carbon from waste 'coffee grounds'. **International Journal of Environment and Waste Management**, v.12, n.2. 2013.

MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, p. 45-57, 1998.

MELLO, J.W.V.; DUARTE, H.A.; LADEIRA, A.C.Q. Origem e controle do fenômeno da drenagem ácida de mina. Cadernos temáticos de química nova na escola. N 8, p. 24-29, 2014.

MEMON, J. R.; MEMON, S.Q.; BHANGER, M. I.; MEMON, G.Z.; EL-TURKI, A.; HALLAM, K.R.; ALLENC, G.C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, p. 260-265. 2008.

MEMON, J. R.; MEMON, S.Q.; BHANGER, M. I.; EL-TURKI, A.; HALLAM, K.R.; ALLENC, G.C. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.70, p. 232-237. 2009.

MENEGHEL, A.P.; GONÇALVES, A. C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D. C.; LINDINO, C. A.; STREY, L. Biosorption of Cadmium from Water Using Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) Seeds. **Water Air Soil Pollution**, v. 224, p. 1383-1387. 2013.

MENEZES, C.T.B.; LEAL, L.S.; SANTO, E.L.; RUBIO, J.; ROSA, J.J.; GALATTO, S.L.; IZIDORO, G. *Tratamento de Drenagem Ácida da Mina: Experiência da Carbonífera Metropolitana*. Disponível em: <http://www.lapes.ufrgs.br/ltn/pdf/DAMFAD.pdf>. Acessado em: setembro de 2006.

MENEZES, C.T.B. **Tratamento de Efluentes Ácidos de Mina por Neutralização e Remoção de Metais**. 2003. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.

MESA BRASIL SESC. Disponível em: <http://www.sesc.com.br/mesabrasil/resultados.html>. Acesso em 05 jan. 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305/10, 2010

MOHAMMED, R. R.; CHONG, M. F. Treatment and decolorization of biologically treated Palm Oil Mill Effluent (POME) using banana peel as novel biosorbent. **Journal or Environmental Management**, v. 132, p. 237-249. 2014.

MONTGOMERY, D. C. *Diseño y análisis de experimentos*. Trad. Jaime Delgado Saldivar. México, DF: Grupo Ed. Iberoamérica, 1991.

MORAES, L.C.K. *Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável*. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F.J.T.; CHANG, R.; NASCIMENTO, E.A.; OLIVEIRA, G.S.; SANTOS, N.C. Análise química de café arábica (*coffea arabica* L.) e grãos pretos, verdes e ardidos (PVA) submetidos a diferentes graus de torração. **Coffee Science**, v. 2, n. 2, p. 97-111, 2007.

MURTA, F.C. **Ensaio de colunas para a avaliação de remediação passiva de drenagem ácida na mina Osamu Utsumi (INB), Caldas/MG**. 2006. 130 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2006.

NAJA, G.M.; VOLESKY, B. Biosorption Metals. In: *Encyclopedia of industrial biotechnology*. Flickinger, M., ed. Wiley Interscience, NY. 2010

NAMASIVAYAM, C.; KANCHANA, N. Waste banana pith as an adsorbent for color removal from wastewaters. **Chemosphere**, v. 25, p. 1691-1705. 1992.

NAMASIVAYAM, C.; YAMUNA, R.T. Adsorption of chromium (VI) by a low cost adsorbent biogas slurry. **Chemosphere**, v.30, p, 561-578. 1995.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, v.54, n.1, p.47-58. 2002.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K.S. AND B.G. TALBOT. Active agents and mechanism of coagulant of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, p. 703-710. 1995.

OBUSENG, V.; NAREETSILE, F.; KWAAMBWA, H. M. A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by *Moringa oleifera* seeds and amine-based ligand 1,4-bis[N,N-bis(2-picoyl)amino]butane. **Analytica Chimica Acta**, v. 730, p. 87-92. 2012.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. **Water Research**, v.35, p.405-410. 2001.

OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T.M.; ROCHA, S.D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 507-512. 2008.

OLIVEIRA, L.F.; BORGES, S.V.; NASCIMENTO, J.; CUNHA, A.C.; JESUS, T.B.; PEREIRA, P.A.P.; FIGUEIREDO, L.P.; VALENTE,W.W. utilização de casca de banana na fabricação de doces de banana em massa - avaliação da qualidade. **Alim. Nutr. Araraquara**, v. 20, n. 4, p. 581-589. 2009.

OSMOND, J.K.; COWART, J.B. Ground water: Uranium series disequilibrium: applications to earth and environmental sciences. Oxford,UK : M. Ivanovich and R.S. Harmon, 1992.

PAKSHIRAJAN, K.; WORKU, A. N.; ACHEAMPONG, M.A.; LUBBERDING, H.J.; LENS, P.N.L. Cr(III) and Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions by Cheaply Available Fruit Waste and Algal Biomass. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v. 170, p. 498-513. 2013.

PARVATHI, K.; NAGENDRAN, R.; NARESHKUMAR, R. Lead biosorption onto waste beer yeast by-product, a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 10, n.1. 2007.

PASTORE, E.L.; MIOTO, J.A. Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem mineira ácida e transporte de contaminates. **Revista Latino-americana de Geotecnia**, v. 23. p. 33-53. 2000.

PONTES, S.F.O. **Processamento e qualidade de banana (*Musa sapientum*) desidratada**. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia, 2009.

PRABHAKARAN, S. K.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Removal of Cr (VI) Ions by Spent Tea and Coffee Dusts: Reduction to Cr(III) and Biosorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 2113–2117. 2009.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80. 2010.

RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. 2006. 189 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006

REDDY, H. K.; RAMANA, D.K.V.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A.V.r. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Analytical Desalination**, v. 268, p. 150-157. 2011.

REDDY, H.K.; SESHIAIHA, K.; REDDY, A.V.R.; LEE, S.M. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. **Carbohydrate polymer**, v.88, n.3, p. 1077-1086. 2012.

RIBEIRO, W.S. Procedência, qualidade e perdas pós colheita de banana. **Tecnologia e Ciência Agropecuária**. João Pessoa, v.4, p. 33-42, 2010.

RODRIGUES, J. A. **Drenagem ácida do bota-fora 4 (Mina de urânio de Caldas – MG): aspectos hidroquímicos e hidrogeológicos**. 2001. 270 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2001.

RODRIGUES, M.J.; BARROS, L.S.S. Using *moringa oleifera* seed extract and solar radiation in the treatment of water intended for human consumption. **ARS Veterinaria**, v. 29, p. 98-103. 2013.

RORIZ, R.F.C. **Aproveitamento dos resíduos alimentícios obtidos das centrais de abastecimento do estado de goiás s/a para alimentação humana**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade federal de Goiânia, Goiás, 2012.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterisation and factors effecting fibre properties. In: _____. Natural polymers and agrofibers composites. São Calos: EMBRAPA. p. 115-134, 2000.

SANTOS, D.M. **Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial**. 2010. 55p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Interunidades de Pós Graduação em Energia. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SAUMYA, P.; DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; GIRIJA, N.; GEETHA, P.; JACOB, L.; KOSHY, M. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxy and Environmental Safety**, v. 98, p. 352-360. 2013.

SEKAR, M.; SAKTHI, S.; RENGARAJ, S. 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.

SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S.; NITHYANANDHI, D.; SUBBURAM, V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v.75, p. 163-165. 2000.

SENTHILKUMAR, S.; RAMAKRISHNAN, K.; GAYATHRI, R. Removal of nickel(II) from aqueous solutions by ceralite ir 120 cationic exchange resins. **Journal of Engineering Science and Technology**, v.5, n 2, p. 232-243. 2010.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M. M., SRIVASTAVA, S. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled Moringa oleifera seeds. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 474-477. 2007.

SILVA, C.D. ; PEROSA, J.M.Y.; RUA, P.S.; ABREU, C.L.M.; PÂNTANOS, S.C.; VIEIRA, C.R.Y.I.; BRIZOLA, R.M.O. Avaliação econômica das perdas de banana no mercado varejista: um estudo de caso **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 2, p. 229-234. 2003.

SILVA, C.R.; GOMES, T.F.; ANDRADE, G.C.R.M.; MONTEIRO, S. H.; DIAS, A.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; TORNISIELO, V. Banana Peel as an Adsorbent for Removing Atrazine and Ametryne from Waters. **Journal of agricultural and food chemistry**. v. 61, n. 10, p. 2358-2363. 2013.

SILVA, J.P. **Caracterização da casca de café (Coffea arabica L.) in natura e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SILVA, M. A., NEBRA, S. A., MACHADO, M. J., & SANHEZ, C. G. The use of Biomassa Residues in the Brazilian Soluble Coffee Industry. Campinas, 1997.

SIMÃO, S. Manual de fruticultura. São Paulo: Agronômica Ceres, cap. 3, p.199-233, 1971.

SINGER, P.E.; STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. **Science**, v. 167, p. 1121-1123. 1970.

SUMATHI, T.; ALAGUMUTHU, G. Adsorption Studies for Arsenic Removal Using Activated *Moringa oleifera* International. **Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, p. 1-6. 2014.

TARLEY, C. R. T; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. *Revista Analytica*. Nº 04. Maio 2003.

TAWDE, S.P.; BHALERO, S.A. Biosorption of Chromium (VI) from an aqueous solution using *Azadirachta indica*. A. Juss. (Neem) and activated charcoal: A comparative study. **Biological forum – An international journal**, v.2, n.2, p. 4-10. 2010.

TEDESCHI, L.R. **Hidrogeoquímica e hidrologia do Reservatório na Cava da Mina Osamu Utsumi do Complexo Minerio-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas/MG**. 2005. 193 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2005.

TEÓFILO R. F., FERREIRA, M. M. C. "Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quimica Nova**, v. 29, p. 338-350.2006.

TOKIMOTO, T., KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; AKUTAGAWA, J.; TANADA, S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n.1, p.56-61. 2005.

TOMASELLA, R. C. **Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção do Chumbo (Pb) e da toxicidade de um efluente industrial**. 2013. 100 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2013.

TRINDADE, R.B.E.; SOARES, P.S.M. Tecnologia de Sistemas Passivos para o Tratamento de Drenagem Ácida de Minas. *Série Tecnologia Ambiental – 2004*.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). National nutrient database. Disponível em: <http://nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl>. Acesso em 05 jan. 2015.

VERSIANI, L.C.F. **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd (II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da moringa oleífera**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – Minas Gerais, 2008.

VIEIRA, R.H.S.F.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International microbiology**, v.3, p. 17-24. 2000.

VIOTTO, L. A. Projeto e Avaliação econômica de sistemas de Secagem de Borra de Café – Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.1991.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water research**. v.41, p. 4017- 4029. 2007.

WADE, K.L.; STEPHENSON, K.K.; REED, S.N.; FAHEY, J.W. Cultivar effect on *Moringa oleifera* glucosinolate content and taste: a pilot study. **Ecology food nutrition**, v. 48, p. 199-211. 2009.

WOICIECHOWSKI, A.L.; PANDEY, A.; MACHAD, C.M.M.; CARDOSO, E.B.; SOCCOL, C.R. Hydrolysis of Coffee Husk: Process Optimization to Recover Its Fermentable Sugar. *Coffee Biotechnology and Quality*. pp 409-417 Editors: Tumoru Sera, Carlos R. Soccol, A. Pandey, Sevastianos Roussos ISBN: 978-90-481-5565-1 (Print) 978-94-017-1068-8 (Online), 2000.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Nuclear power in Brazil. Disponível em:< <http://www.world-nuclear.org/info/Country-Profiles/Countries-A-F/Brazil/>>. Acesso em: 05 jan. 2014.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; HAMAKER, B. R.; Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 443-458. 2005.

ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y., Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Convers Manage**, 87–92. 2014.