UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Antonia Carolina Silva

Biossorção de tório e urânio pela macroalga marinha *Sargassum filipendula*

Rio de Janeiro
2010

Antonia Carolina Silva

Biossorção de tório e urânio pela macroalga marinha *Sargassum filipendula*

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa
Dra. Ana Cristina de Melo Ferreira

Rio de Janeiro
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S586 Silva, Antonia Carolina.
Biossorção de tório e urânio pela macroalga marinha Sargassum filipendula. / Antonia Carolina Silva. - 2010.
101 f.

Orientador: Antonio Carlos Augusto da Costa.
Orientador: Ana Cristina de Melo Ferreira.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biossorção - Teses. 2. Torio – Teses. 3. Urânio – Teses. 4. Alga marinha – Teses. I. Costa, Antonio Carlos Augusto da. II. Ferreira, Ana Cristina de Melo. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. VI. Título.

CDU 628.16

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura Data

Antonia Carolina Silva

Biossorção de tório e urânio pela macroalga marinha *Sargassum filipendula*

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 31/03/2010

Banca Examinadora:

_____
Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa – (orientador)
Instituto de Química da UERJ

_____
Dra. Ana Cristina de Melo Ferreira – (orientadora)
Instituto de Radioproteção e Dosimetria da CNEN

_____
Dra. Sonia Couri
EMBRAPA Agroindústria de Alimentos

_____
Prof. Dr. Aderval Severino Luna
Instituto de Química da UERJ

_____
Profª. Dra. Márcia Machado Monteiro Gonçalves
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro
2010

Dedico este trabalho a minha família

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus Todo Poderoso pela infinita misericórdia e amor, pois é Dele que vem todo sustento para enfrentar as lutas e alcançar as conquistas.

Aos meus queridos pais, Agassis e Maria das Graças, e minhas irmãs e amigas, Lidiane e Graciane, que desde o princípio me apoiaram em todas as minhas escolhas, me incentivando a jamais desistir.

Aos meus orientadores, Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa e Dra. Ana Cristina de Melo Ferreira, pela orientação e confiança depositada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Aderval Severino Luna, Dra. Márcia Machado e Dra. Sonia Couri pela participação na banca examinadora da presente dissertação, e por contribuírem com sugestões construtivas para o enriquecimento deste trabalho.

Quero agradecer de forma muito especial a minha irmã Graciane, pessoa que influenciou fortemente na minha escolha por esse programa de pós-graduação, e se dispôs a estar ao meu lado ao longo desses dois anos, dando todo apoio como companheira de classe e contribuindo com seus conhecimentos e motivação. Obrigada!

Ao amigo e colega de sala Luiz Cláudio Ferreira Pimentel, pela paciência ao ensinar-me a técnica de determinação de tório, por todas as dúvidas esclarecidas e principalmente pela amizade dedicada ao longo desse ano.

A grande amiga Thaísa Abreu por estar sempre pronta e disposta a ajudar-me com seus conhecimentos e com seu incentivo, pessoa escolhida por Deus para compartilhar comigo esses momentos.

Aos meus amigos e irmãos do Grupo de Oração do IRD que me sustentaram em oração e compartilharam comigo as expectativas acadêmicas e profissionais.

Ao Laboratório de Serviço de Análise Ambiental (SEANA/IRD) pelo uso do espaço físico e dos equipamentos, e a todos os funcionários desse setor pelas informações prestadas e pela agradável convivência.

A Dra. Maria Luiza Godoy e ao Luca do Laboratório de Espectrometria de Massa/Seana pela realização das análises de tório e urânio em sistema binário.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos transmitidos através das disciplinas ministradas.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial às secretárias Denise e Marise pelo carinho e cuidado oferecido, o que tornou essa trajetória mais agradável.

A todos os amigos e colegas do mestrado, aqueles que passaram e aqueles que permaneceram. Meus sinceros agradecimentos em especial a Graciane, Denise, Andreia, Mari, Igor, Arnaldo, Ingrid, Wilson e Luís Alberto, com os quais dividi as angústias e as realizações.

As minhas amigas de longa jornada que mesmo de longe permaneceram torcendo pelo meu sucesso acadêmico e profissional.

A Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela concessão de bolsa de mestrado (Proc. E-26/100.894/2008).

A todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para a conclusão de mais uma importante etapa da minha vida. OBRIGADA!

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

Fernando Sabino

RESUMO

SILVA, Antonia Carolina. *Biossorção de tório e urânio pela macroalga marinha Sargassum filipendula*. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Por ser um material de baixo custo e apresentar propriedades ligantes, a macroalga marinha *Sargassum filipendula* vem sendo utilizada como material biossorvente no processo de biossorção de metais. No presente trabalho a alga marrom foi utilizada no estudo cinético e de equilíbrio dos íons de tório e urânio individuais e os resultados comparados à biossorção desses metais em sistema binário. Os testes foram realizados nas concentrações 1 e 10 mg/L e pH= 1,0 e 4,0 na temperatura de 25 ±1ºC. A melhor condição para biossorção de tório foi encontrada para 1 mg/L e pH= 1,0, enquanto que para urânio foi em 1 mg/L e pH= 4,0. O estudo cinético de biossorção de tório mostrou que o modelo de segunda ordem descreve melhor os dados experimentais em 1 mg/L (R^2= 0,9987) e 10 mg/L (R^2= 0,9919) em pH= 1,0 e 1 mg/L (R^2= 0,9976) em pH= 4,0, enquanto em 10 mg/L (R^2= 0,9787) pH= 4,0 a curva encontrada representou uma cinética de primeira ordem. Para a cinética de urânio os dois modelos se adequaram bem aos dados em ambas as condições experimentais. O estudo de equilíbrio mostrou um perfil crescente de captação de tório, com uma remoção de 96% e 54% do metal em pH= 1,0 e 4,0, respectivamente, a partir da C_o= 1 mg/L. A melhor eficiência de captação dos íons de urânio foi de 33% para C_o= 100 mg/L em pH= 1,0 e 71% para C_o= 1 mg/L em pH= 4,0. Os dados experimentais da isoterma de tório mostraram-se mais adequados ao modelo de Freundlich para pH= 1,0, enquanto que para o pH= 4,0 esses foram melhor representados pelo modelo de Langmuir, com valores de coeficiente de determinação superiores. Em relação à isoterma do urânio, o modelo de Freundlich representou bem os dados experimentais. Os parâmetros de equilíbrio calculados a partir do modelo de Langmuir (k_L, q_{max}) e Freundlich (k_F, n) indicaram uma maior afinidade da biomassa pelos íons de tório em ambas as condições experimentais. O estudo de equilíbrio do sistema binário mostrou que a biossorção dos íons de tório não é afetada pela presença do urânio em solução. Por outro lado, a sorção do urânio foi fortemente afetada pela coexistência com os íons de tório.

Palavras chave: Biossorção, *Sargassum filipendula*, Tório, Urânio.

ABSTRACT

Due to its low cost and ligand properties, the seaweed *Sargassum filipendula* is highly used as a biosorbent material for metals biosorption processes. In the present work this brown seaweed was used in the kinetic and equilibrium studies of the process of biosorption of thorium and uranium, alone and in combined solutions. Tests were performed in the range of metals concentrations from 1 to 10 mg/L and pH values 1.0 and 4.0 at 25 ±1ºC. The best condition for the biosorption of thorium was found in the low concentration of 1 mg/L at pH 1.0, while uranium was best biosorbed at the concentration of 1 mg/L at pH 4.0. The kinetic study of thorium biosorption indicated that the second-order kinetic model best represented the experimental data for the low concentration of 1 mg/L (R^2= 0.9987) and 10 mg/L (R^2= 0.9919) at pH 1.0; for 1.0 mg/L R^2= 0.9976 at pH= 4.0, while for the most concentrated solution (10 mg/L) R^2 value was equal to 09787) at pH= 4.0, following a pseudo-first order kinetics. The biosorption of uranium indicated that both kinetic models fitted the experimental data, under both experimental conditions. Equilibrium study showed an increasing thorium biosorption, for increasing initial metal concentration, reaching 96 and 54% recovery of the metal, at pH 1.0 and 4.0, respectively. The higher individual efficiencies observed were 33% biosorption for a 100 mg/L initial concentration at pH 1.0 and 71% for a 1 mg/L concentration, at pH 4.0. Experimental equilibrium data, for the element thorium, indicated a best fit on Freundlich model, at pH 1.0, while at pH 4.0 the results were best represented by the Langmuir model, due to higher determination coefficient values. Considering the uranium isotherm obtained, Freundlich model best represented experimental data, suggesting the formation of a multilayer adsorption on the surface of the biomass. Equilibrium parameters calculated from the Langmuir (k_L, q_{max}) and Freundlich (k_F, n) models, indicated a higher affinity of the biomass for thorium, in comparison to uranium in both conditions tested. The study of the binary system equilibrium showed that the biosorption of thorium was not affected by the presence of uranium in solution, due to the same uptake values observed when thorium was solely present in solution, reaching q_{max}= 85,95 μmol Th/g (individual) and q_{max}= 110,1 μmol Th/g (mixture). On the other hand, uranium biosorption was markedly affected by the presence of thorium in solution, reaching low or not significant uranium by the biomass.

Key words: Biosorption, *Sargassum filipendula*, Thorium, Uranium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Instalações das usinas nucleares Angra I e II, respectivamente. Fonte: www.eletronuclear.gov.br.....21
Figura 2. Esquema do ciclo do combustível. Fonte: Tauhata *et al*., 2006.....24
Figura 3. Série radioativa do ^{238}U. Fonte: Tauhata *et al.,* 2006.....29
Figura 4. Série radioativa do ^{232}Th. Fonte: Tauhata *et al.,* 2006.....30
Figura 5. Estrutura da parede celular na alga marrom. (Adaptado de Schiewer e Volesky, 2002).....38
Figura 6. Estrutura do alginato: (a) monômeros do alginato, (b) polímeros do alginato e (c) cadeias sequenciais do alginato (Adaptado de Davis *et al*., 2003).....39
Figura 7. Estrutura da molécula de fucoidana (Davis *et al*., 2003).....40
Figura 8. *Sargassum filipendula*.....41
Figura 9. Isoterma de equilíbrio.....44
Figura 10. Procedimento experimental para estudo cinético de biossorção de tório e urânio pela macroalga *S. filipendula.*.....49
Figura 11. Procedimento experimental para isoterma de biossorção de tório e urânio pela macroalga *S. filipendula.*.....50
Figura 12. Foto do filme dosimétrico fornecido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN.....51
Figura 13. Cinética de biossorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* em pH= 1,0.....53
Figura 14. Cinética de biossorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.....53
Figura 15. Cinética de biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* em pH= 1,0.....54
Figura 16. Cinética de biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.....54
Figura 17.Modelagem cinética da biossorção do íon Tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 1 mg/L pH= 1,0.....58
Figura 18. Modelagem cinética da biossorção do íon Tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L pH= 1,0.....59

Figura 19. Modelagem cinética da biossorção do íon Tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 1 mg/L pH= 4,0.....60
Figura 20. Modelagem cinética da biossorção do íon Tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L pH= 4,0.....61
Figura 21. Modelagem cinética da biossorção do íon Urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 1 mg/L pH= 4,0.....63
Figura 22. Modelagem cinética da biossorção do íon Urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L pH= 4,0.....64
Figura 23. Modelagem cinética da biossorção do íon Urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L pH= 1,0.....65
Figura 24. Isoterma de biossorção do íon Tório pela macroalga *S. filipendula*.....69
Figura 25. Isoterma de biossorção do íon Urânio pela macroalga *Sargassum filipendula*.....70
Figura 26. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon Tório pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1.0.....72
Figura 27. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon Tório pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4.0.....73
Figura 28. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon Urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1.0.....74
Figura 29. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon Urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4.0.....75
Figura 30. Isoterma de biossorção de tório individual e em mistura pela macroalga *S. filipendula*.em pH= 4,0.....78
Figura 31. Isoterma de biossorção de urânio individual e em mistura pela macroalga *S. filipendula*.em pH= 4,0.....79
Figura 32. Isoterma de biossorção de tório e urânio em mistura pela macroalga *S. filipendula*.em pH= 4,0.....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de rejeitos líquidos para emissores beta/gama. Fonte: CNEN, 1985.....27
Tabela 2. Classificação de rejeitos sólidos para emissores beta/gama. Fonte: CNEN, 1985.....27
Tabela 3. Classificação de rejeitos gasosos para emissores beta/gama. Fonte: CNEN, 1985.....27
Tabela 4. Classificação de rejeitos líquidos para emissores alfa. Fonte: CNEN, 1985.....27
Tabela 5. Classificação de rejeitos sólidos para emissores alfa. Fonte: CNEN, 1985.....27
Tabela 6. Tipos de biomassas utilizadas no processo de biossorção.....35
Tabela 7. Classificação das algas. TC-tipo de clorofila; PA-pigmentos acessórios; SR - substancia de reserva; CPC - componentes da parede celular. 36
Tabela 8. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira de Lagergren e de segunda ordem para os dados de biossorção de tório e urânio pela *Sargassum filipendula.* 66
Tabela 9. Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir e Freundlich para a biossorção de tório e urânio pela *Sargassum filipendula.*.....76
Tabela 10. Eficiência de remoção do íon tório 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1.0.....90
Tabela 11. Eficiência de remoção do íon tório 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1.0.....90
Tabela 12. Eficiência de remoção do íon tório 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4.0.....91
Tabela 13. Eficiência de remoção do íon tório 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4.0.....91
Tabela 14. Eficiência de remoção do íon urânio 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1.0.....92
Tabela 15. Eficiência de remoção do íon urânio 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1.0.....92

Tabela 16. Eficiência de remoção do íon urânio 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4.0.....93
Tabela 17. Eficiência de remoção do íon urânio 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4.0.....93
Tabela 18. Eficiência de remoção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (120 minutos) em pH= 1.0.....94
Tabela 19. Eficiência de remoção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (120 minutos) em pH= 4.0.....94
Tabela 20. Eficiência de remoção do íon urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (60 minutos) em pH= 1.0.....95
Tabela 21. Eficiência de remoção do íon urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (60 minutos) em pH= 4.0.....95
Tabela 22. Incerteza padrão associada às medições dos íons de tório em solução de 10 mg/L (500 μg) pH= 1.0.....96
Tabela 23. Incerteza padrão associada às medições dos íons de tório em solução de 1 mg/L (50 μg) pH= 1.0.....96
Tabela 24. Incerteza padrão associada às medições dos íons de tório em solução de 10 mg/L (500 μg) pH= 4.0.....97
Tabela 25. Incerteza padrão associada às medições dos íons de tório em solução de 1 mg/L (50 μg) pH= 4.0.....97
Tabela 26. Incerteza padrão associada às medições dos íons de urânio em solução de 10 mg/L (500 μg) pH= 1.0.....98
Tabela 27. Incerteza padrão associada às medições dos íons de urânio em solução de 1 mg/L (50 μg) pH= 1.0.....98
Tabela 28. Incerteza padrão associada às medições dos íons de urânio em solução de 10 mg/L (500 μg) pH= 4.0.....99
Tabela 29. Incerteza padrão associada às medições dos íons de urânio em solução de 1 mg/L (50 μg) pH= 4.0.....99
Tabela 30. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em pH= 4,0. [equilíbrio mistura].....100

Tabela 31. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em pH= 4,0. [equilíbrio mistura].....100
Tabela 32. Planilha de cálculo de incertezas elaborada a partir do Protocolo de Determinação de Incertezas de Medição na Metrologia de Radionuclídeos/IRD.....101

Sumário

INTRODUÇÃO 16

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 19

1.1 **O desenvolvimento da indústria nuclear no Brasil** 19

1.1.1 Instalações nucleares 20

1.1.2 O ciclo do combustível nuclear 23

1.2 **Rejeitos radioativos** 25

1.3 **Gerenciamento de rejeitos radioativos** 28

1.4 **Urânio** 28

1.5 **Tório** 29

1.6 **Tratamento de rejeitos radioativos** 31

1.7 **Biossorção** 33

1.8 **Algas marinhas** 36

1.8.1 Composição química da alga marrom 38

1.8.1.2 Sargassum filipendula 41

1.9 **Cinética de biossorção** 42

1.9.1 Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren 42

1.9.2 Modelo de segunda ordem 43

1.10 **Isoterma de biossorção** 43

1.10.1 Modelo de Langmuir 45

1.10.2 Modelo de Freundlich 46

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 47

2.1 **Biomassa** 47

2.2 **Preparo de soluções** 47

2.3 **Determinação dos íons de tório e urânio por espectrofotometria por arsenazo (III)** 47

2.4 **Estudo cinético** 48

2.5 **Estudo de equilíbrio** 50

2.6 **Preparo de vidrarias e disposição final de rejeitos** 51

2.7 **Procedimentos de segurança** 51

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 52

3.1 **Estudo cinético** –biossorção detório eurânio: aplicação do modelo mono-componente 52

3.2 **Estudo de equilíbrio** – biossorção de tório e urânio: aplicação do modelo mono-componente 68

3.3 **Estudo de equilíbrio** – biossorção de tório e urânio: sistema binário 78

4. CONCLUSÃO E SUGESTÕES 82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84

APÊNDICE 90

INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos que a interação homem-ambiente tem sido responsável por uma série de transformações físicas, químicas e biológicas no ambiente, mudanças essas que podem provocar danos irreversíveis às características naturais dos ecossistemas. Com o acelerado desenvolvimento tecnológico e industrial, houve uma queda na qualidade do meio ambiente e, como consequência, um aumento dos efeitos nocivos à saúde do homem. Dentre todos os problemas provocados pela poluição do meio destaca-se a contaminação hídrica, do ar e do solo por metais provenientes de processos industriais. Esses metais apresentam toxidade devido à característica acumulativa nas cadeias tróficas.

Os radionuclídeos compõem uma categoria especial de metais, que são perigosos tanto do ponto de vista químico quanto radiológico. O urânio é um típico exemplo e sua ocorrência no ambiente se origina principalmente de operações de mineração onde é lixiviado nas águas superficiais, assim como a contaminação de áreas aquíferas subterrâneas. A poluição por outros radionuclídeos está ligada à atividade de mineração, em particular para geração de energia nuclear e indústrias de armamento (INB, 2008).

Alguns tratamentos são utilizados para remoção de metais de efluentes industriais, tais como precipitação química e filtração, coagulação, processo com membrana, troca iônica e adsorção (Leusch *et al*. 1996). Entretanto, esses métodos possuem algumas restrições, principalmente quando os metais encontram-se em baixas concentrações. Além disso, alguns desses tratamentos podem não ter o seu uso viável em escala industrial.

O principal desafio para a biotecnologia na área de controle ambiental refere-se ao grande volume de efluentes a ser tratado, o que requer o desenvolvimento de uma tecnologia com maior velocidade de processo, alta eficiência e baixo custo. Nesse contexto, surgiu a biossorção como uma alternativa para remoção de metais de efluentes industriais em baixas concentrações, que tem como vantagens um desempenho competitivo, baixo custo, possibilidade de recuperação do metal e não há geração de lodo (Volesky, 2004).

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), pertencente à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), órgão nacional responsável pelas diretrizes básicas na área de proteção radiológica e de segurança nuclear.

A CNEN é responsável pela fiscalização e controle de todas as atividades que envolvem a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente. Amostras de água, solo e material biológico são analisados periodicamente no Laboratório de Serviço e Análise Ambiental (SEANA) do IRD. Para esse procedimento são utilizados métodos radioquímicos ou radiométricos a fim de identificar qualquer alteração nos níveis de radiação no ambiente. Entretanto, as técnicas aplicadas envolvem a determinação de metais como tório, urânio, rádio, chumbo, estrôncio, dentre outros, além da utilização desses na calibração de equipamentos, podendo gerar efluentes de laboratório com diferentes teores de elementos (Picardo, 2006).

Com o objetivo de implementar uma gestão segura de seus rejeitos, o SEANA está desenvolvendo uma metodologia para o tratamento de efluentes, a qual utiliza o processo de biossorção por biomassa algal. Foram construídas oito subestações para recebimento do efluente de diversas unidades, onde será feita a caracterização do efluente gerado e o tratamento adequado e, posteriormente, o efluente tratado será conduzido à rede de esgoto urbano.

Para a conclusão do projeto fez-se necessário um estudo científico visando o conhecimento aprofundado do processo adotado para remoção dos metais e suas diversas variáveis.

Uma parceria foi firmada entre o Laboratório de Bioprocessos da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e o SEANA, que resultou em 2006 na dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/UERJ, intitulada "Biossorção de Tório com Emprego de *Sargassum filipendula*". Picardo (2006) concluiu que, apesar da biomassa ter apresentado elevada capacidade de remoção do tório, é necessário um maior número de colunas para tratar o volume de efluente gerado pelos laboratórios do SEANA.

Em 2007 foi concluída uma segunda dissertação, desta vez através do Programa de Pós-graduação em Radioproteção e Dosimetria/IRD, que teve como objetivo investigar a biossorção de urânio pela *S. filipendula*, com ênfase no tratamento de efluentes de laboratórios. Silva (2007) apresentou resultados que mais uma vez indicaram a alta eficiência da alga na captação de metais, mostrando a estabilidade do sistema no tratamento da solução de urânio e do efluente real.

É válido ressaltar a importância do desenvolvimento dessa tecnologia ambiental, visto que além de utilizar uma biomassa que causaria impacto ambiental nas áreas onde seria depositada, a água resultante do tratamento pode ser aproveitada em usos secundários na própria instalação.

Tendo em vista que a presença de mais de um radionuclídeo no efluente pode influenciar no processo de biossorção por competição, a proposta dessa dissertação é investigar a biossorção dos radionuclídeos tório e urânio em regime de batelada, utilizando como biossorvente a macroalga marinha *Sargassum filipendula*, assim como estabelecer as condições adequadas para a remoção dos metais em sistema individual e binário.

Para tal, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Verificar o efeito do pH na biossorção de tório e urânio pela *S. filipendula*;
- Estudar o comportamento cinético de biossorção monocomponente de tório e urânio por *S. filipendula* em regime de batelada;
- Determinar os parâmetros cinéticos ajustando os dados de acordo com os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e segunda ordem;
- Determinar a capacidade máxima de captação de tório e urânio pela alga marrom em regime de batelada, ajustando os dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Fazer o levantamento da isoterma de equilíbrio dos metais em sistema binário.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. **O Desenvolvimento da indústria nuclear no Brasil**

O desenvolvimento da indústria nuclear teve sua gênese e "justificação" inicial na necessidade bélica de se criar um potencial destrutivo. No entanto, o capitalismo sustentou um elevado esforço nas aplicações "pacíficas", concentradas especialmente na produção de energia (Galvan, 1983).

Em 1962 foi firmada no Brasil uma parceria entre a CNEN e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), que deu origem ao Instituto de Energia Nuclear (IEN), cuja finalidade era abrigar e operar um reator de pesquisa para o desenvolvimento de aplicações pacíficas de energia nuclear (Medeiros, 2005).

A vertente energética no Brasil iniciou sua consolidação em 1975, com um acordo entre a República Federal Alemã e o Governo Brasileiro, o qual previa a importação do ciclo completo de urânio enriquecido, desde a pesquisa e lavra do urânio até o enriquecimento, produção do elemento combustível e reprocessamento, além da fabricação de reatores de potência. Posteriormente o país firmou um Acordo de Cooperação com a Argentina para o desenvolvimento e aplicação da energia nuclear apenas para fins pacíficos. O Acordo Nuclear, estabelecido em um período de desenvolvimento econômico brasileiro conhecido como "Milagre Econômico", acabou sendo dissolvido pelas críticas de cientistas brasileiros e ecologistas alemães, além das denúncias de irregularidades e falhas técnicas na construção de Angra I. Vários questionamentos foram lançados ao que concerne o custo da energia nuclear, propondo um melhor aproveitamento dos recursos hídricos do país (Galvan, 1983; Medeiros, 2005).

Após um período de abandono, o Programa Nuclear Brasileiro retomou seus planos de inserir a energia nuclear na matriz energética brasileira. Atualmente o país possui um monopólio da mineração de elementos radioativos, da produção e comércio de materiais nucleares, que está sob a responsabilidade da CNEN/Ministério da Ciência e Tecnologia. Como autarquia federal, a CNEN estabelece normas e regulamentos em radioproteção e licença, fiscaliza e controla as atividades nucleares no Brasil (Fonte: CNEN).

Vinculado a CNEN estão o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), Centro Regional de Ciências Nucleares do Centro-Oeste (CRCN-CO), Centro Nacional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). As Indústrias Nucleares do Brasil (INB) constituem uma empresa de economia mista que responde por todo ciclo de combustível nuclear, além do tratamento físico dos minerais pesados, com a prospecção e pesquisa, lavra, industrialização e comercialização de areias monazíticas e obtenção de terras-raras (INB, 2008).

1.1.1 Instalações nucleares

Tauhata *et al.,* (2006) elaboraram uma revisão fundamentando a questão da radioproteção e dosimetria, na qual descrevem os tipos de instalações nucleares existentes no Brasil e o Ciclo de Combustível Nuclear em todas as suas fases. Esses temas estão descritos nos parágrafos que se seguem.

Os reatores nucleares são instalações que utilizam a reação nuclear de fissão em cadeia de forma controlada, para a produção de energia ou de fluxo de nêutrons. Existem reatores de dois tipos basicamente: os reatores de potência, que são utilizados na geração núcleo-elétrica em usinas nucleares ou como mecanismo de propulsão naval, e os reatores de pesquisa, usados para fins educacionais e experimentais.

- Reator de potência

Os reatores de potência são instalações que utilizam a energia nuclear para a produção de calor, que por sua vez é convertido em energia elétrica. Existem diferentes projetos de reatores de potência, que criam condições para realização da reação em cadeia, seu controle e transmissão do calor gerado para um sistema que movimenta uma turbina a vapor, que é o dispositivo gerador da energia elétrica. Alguns geradores trabalham com o urânio enriquecido, outros com o urânio natural. Nesse caso, para criar as condições para realização da fissão, esses reatores utilizam o combustível em um ambiente de água pesada, que é a água enriquecida em isótopos mais pesados de hidrogênio.

Os reatores de potência utilizados no Brasil são do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) e utilizam a água leve sob pressão como meio de retirada do calor produzido. A água leve é a água na proporção natural dos isótopos de oxigênio e hidrogênio, sendo assim denominada para diferenciar da água pesada.

O Brasil tem em funcionamento duas usinas nucleares de potência localizadas na Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto - CNAAA, município de Angra dos Reis. Atualmente estão em operação as usinas Angra I (fabricação americana), com capacidade para geração de 657 megawatts, e Angra II (fabricação alemã), com uma geração de energia elétrica prevista em torno de 1350 megawatts (Figura 1). Angra III, que está em fase de instalação, possui o mesmo projeto que Angra II, incorporando algumas tecnologias desenvolvidas desde a construção da mesma.

Figura 1. Instalações das usinas nucleares Angra I e II, respectivamente. Fonte: Eletronuclear (2009)

As usinas são operadas pela Eletronuclear, empresa do Ministério de Minas e Energia e, embora sejam usinas antigas, são atualizadas de acordo com o desenvolvimento de segurança, como ocorre normalmente com os reatores de potência em todo mundo.

- Reatores de pesquisa

Os reatores de pesquisa são normalmente reatores com potência relativamente baixa em comparação aos destinados à geração de energia. No Brasil existem quatro reatores de pesquisa em operação:

- Reator IEA-R1 no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN em São Paulo;
- Reator IPEN-MB-01 no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP;
- Reator Triga no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN em Belo Horizonte;
- Reator Argonauta no Instituto de Engenharia Nuclear – IEN/CNEN, no Rio de Janeiro.

O IEA-R1 é um reator de pesquisa do tipo piscina, moderado e refrigerado a água leve utilizando grafite como refletor. Possui cinco megawatts de potência e, além de ser usado para pesquisa, também é usado para produção de radioisótopos.

O reator IPEN-MB-01 é uma instalação nuclear que permite a simulação de todas as características nucleares de um reator de grande porte, porém em escala reduzida, sem que haja a necessidade de construir um complexo sistema de remoção de calor. Ele é conhecido mundialmente como "reator de potência zero" ou "unidade crítica", representando uma ferramenta básica que permite aos pesquisadores estudarem as medidas experimentais, o desempenho e as características do núcleo de um reator de potência antes de sua efetiva instalação.

O Triga IPR-R1 é um reator fabricado pela Gulf General Atomic (Estados Unidos), inerentemente seguro, sendo utilizado para treinamento, pesquisa e produção de radioisótopos.

O Argonauta foi o primeiro reator de pesquisa construído no país por empresa nacional. Apresenta ótimas características para ensino, pesquisas e treinamento especializado em ciência e tecnologia nuclear.

1.1.2 O Ciclo do combustível nuclear

O Ciclo do Combustível Nuclear compreende todos os processos e manuseios pelos quais o combustível nuclear tem que passar, desde a mineração até a disposição do rejeito radioativo. O escopo do ciclo do combustível pode variar consideravelmente porque cada um dos muitos tipos de reatores existentes no mundo tem seu combustível diferente, que requer um tratamento distinto em sua produção.

O Brasil é um dos poucos países do mundo a possuir o domínio completo da tecnologia do Ciclo do Combustível Nuclear. Esse desenvolvimento tecnológico se deu principalmente nas instalações do IPEN e do Centro de Tecnologia da Marinha de São Paulo. Os demais institutos da CNEN e centros de pesquisas de outras instituições também participaram deste programa como um todo.

Os reatores à água pressurizada (Pressurized Water Reactor – PWR) e reatores à água fervente (Boiling Water Reactor – BWR), que juntos constituem a grande maioria dos reatores comerciais em funcionamento, têm, para todos os propósitos práticos, o mesmo ciclo de combustível, mudando somente o nível de enriquecimento do combustível e suas dimensões. Reatores a água pesada ou reatores refrigerados a gás, entretanto, não requerem uma planta de enriquecimento do urânio em seu ciclo, pois trabalham com o urânio natural, isto é, na distribuição isotópica encontrada na natureza.

O urânio é encontrado na natureza em forma de minério, o qual é tratado com uma solução de ácido sulfúrico, resultando em um concentrado amarelo na forma de sal conhecido como "yellowcake". Esse bolo amarelo é conduzido à fase de conversão, onde é transformado no gás hexafluoreto de urânio (UF_6), o que facilita o transporte e a etapa de enriquecimento. Essa última é necessária, pois a concentração do ^{235}U na natureza é de menos de 1% e, através desse processo, é possível separar os isótopos e aumentar a concentração do ^{235}U para cerca de 3%. Após o enriquecimento, o urânio passa por um novo processo no qual é transformado de gás para pó (dióxido de urânio). Nas instalações das Indústrias Nucleares do Brasil localizadas no município de Resende, Rio de Janeiro, o UO_2 é prensado em uma máquina de alta pressão em forma de pastilhas de $1cm^3$. A fabricação do elemento combustível é o último estágio antes de ser conduzido à usina. As pastilhas de UO_2 são inseridas em varetas, que por sua vez são montadas no chamado

elemento combustível. Na usina nuclear, o elemento combustível é colocado no núcleo do reator, onde tem início o processo de fissão (Figura 2).

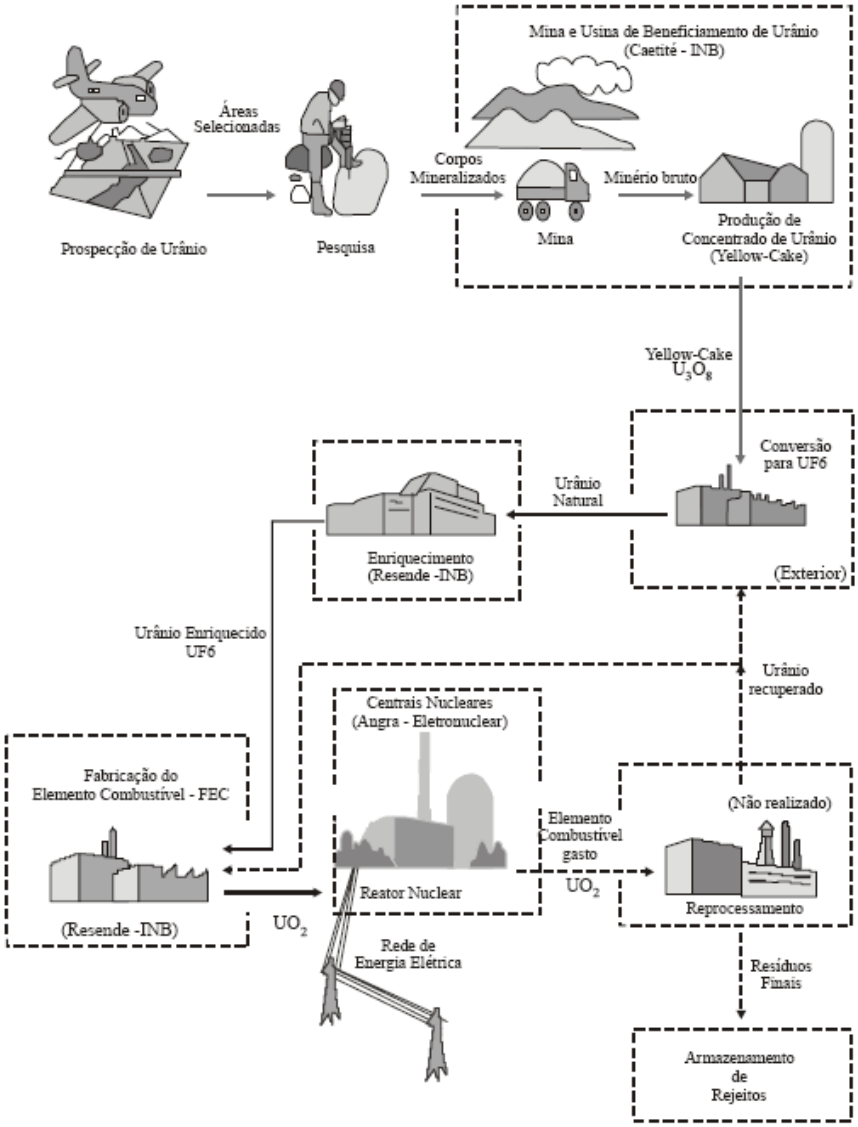


Figura 2. Esquema do ciclo do combustível. Fonte: Tauhata *et al*., 2006.

1.2 **Rejeitos radioativos**

Segundo a definição da Comissão Nacional de Energia Nuclear, "*rejeito radioativo é todo material resultante de atividades humanas, que contenham radionuclídeos em quantidades superiores aos limites estabelecidos pelas normas da CNEN, cuja reutilização é imprópria ou não prevista"*. Esses rejeitos podem originar-se em todas as instalações do ciclo de combustível (beneficiamento, conversão, enriquecimento, reconversão, produção das pastilhas e elemento combustível), assim como nas demais instalações, como clínicas, hospitais, indústrias, universidades e centros de pesquisa (CNEN, 1985).

O órgão federal responsável pela deposição final de todos os rejeitos radioativos produzidos em território nacional é a CNEN, conduzindo-os as instalações licenciadas pelas autoridades competentes. Alguns países utilizam o termo deposição para designar descargas de efluentes para o meio ambiente. Entretanto, o sistema de deposição tem a finalidade de isolar o rejeito, controlar liberações de radionuclídeos e mitigar as consequências das liberações no meio ambiente.

Segundo a norma CNEN-NE-6.05, os rejeitos radioativos podem ser classificados em categorias segundo o estado físico, natureza da radiação, concentração e taxa de exposição. Quanto à natureza da radiação, esses podem ser denominados rejeitos de emissão beta-gama ou emissão alfa, dentre os quais estão os rejeitos líquidos, sólidos e gasosos, subdivididos em categorias de baixo, médios e altos níveis de radiação, conforme representado nas Tabelas 1 a 5.

Os rejeitos radioativos podem ser ainda classificados de acordo com a sua origem em três grupos: rejeitos institucionais, rejeitos do ciclo de combustível e rejeitos de descomissionamento.

- Rejeitos Institucionais

São gerados durante a produção de radioisótopos e na aplicação desses nas indústrias, hospitais e clínicas médicas, institutos de pesquisas e demais instalações radioativas. Esses são subdivididos em rejeitos sólidos (fontes exauridas, peças e equipamento, rejeitos biológicos e materiais de proteção e limpeza), rejeitos líquidos (orgânicos e inorgânicos) e gasosos (gases e aerossóis contendo radionuclídeos).

- Rejeitos do Ciclo de Combustível

O rejeito radioativo é produzido em todos os estágios do ciclo do combustível nuclear desde a mineração do urânio até o reprocessamento de combustível nuclear irradiado. Na extração do urânio, ele consiste do estéril moído e lixiviado contendo traços de urânio, tório, rádio e polônio. Há também o radônio liberado na atmosfera. O maior cuidado com os rejeitos da mineração é evitar a contaminação do ambiente com o restante do urânio que não foi retirado do material, mas que se encontra mais disponibilizado depois dos tratamentos a que foi submetido.

Na fase de conversão são geradas cinzas constituídas de fluoretos metálicos (ferro, magnésio e cobre), ^{238}U e ^{235}U residuais e radionuclídeos de suas cadeias de decaimento em quantidades de aproximadamente 0,1 tonelada por tonelada de UF_6 produzido. Além disso, são produzidos rejeitos sólidos constituídos de material inerte (sílica e alumina) e rejeitos líquidos com volume médio de $5m^3$ por tonelada de urânio processado, contendo ^{238}U e ^{235}U residuais e radionuclídeos de suas cadeias de decaimento, principalmente ^{226}Ra e ^{230}Th.

Na fase de enriquecimento não existe rejeito do processo, e sim material resultante da descontaminação que se faz necessária durante operações normais ou de manutenção. Durante a fabricação do elemento combustível os rejeitos gerados são luvas, sapatilhas, máscaras e materiais de limpeza contaminados com ^{238}U e ^{235}U. No reprocessamento do elemento combustível, além do material contaminado, produz-se como rejeito o material que é separado daquele que será reutilizado.

- Rejeitos de descomissionamento

Denomina-se descomissionamento o conjunto de práticas adotadas no final da vida útil de uma instalação, com o objetivo de inativá-la de forma segura ao meio ambiente e ao público em geral. Essas práticas podem variar de um simples fechamento de uma instalação com remoção mínima de materiais radioativos a uma completa remoção de materiais na instalação. Sendo assim, as características dos rejeitos radioativos gerados variam de acordo com os procedimentos tomados em cada instalação.

Tabela 1. Classificação de rejeitos líquidos para emissores beta/gama. Fonte: CNEN, 1985.

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m^3)	(Ci/m^3)
Baixo Nível de Radiação (LBN)	$c \leq 3{,}7.10^{10}$	$c \leq 1$
Médio Nível de Radiação (LMN)	$3{,}7.10^{10} < c \leq 3{,}7.10^{13}$	$1 > c \leq 10^3$
Alto Nível de Radiação (LAN)	$c > 3{,}7.10^{13}$	$c > 10^3$

Tabela 2. Classificação de rejeitos sólidos para emissores beta/gama. Fonte: CNEN, 1985.

CATEGORIA	TAXA DE EXPOSIÇÃO (X) NA SUPERFÍCIE	
	(µC/kg.h)	(R/h)
Baixo Nível de Radiação (SBN)	$X \leq 50$	$x \leq 0{,}2$
Médio Nível de Radiação (SMN)	$50 < c \leq 500$	$0{,}2 < X \leq 2$
Alto Nível de Radiação (SAN)	$X > 500$	$X > 2$

Tabela 3. Classificação de rejeitos gasosos para emissores beta/gama. Fonte: CNEN, 1985.

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m^3)	(Ci/m^3)
Baixo Nível de Radiação (GBN)	$c \leq 3{,}7$	$c \leq 10^{-10}$
Médio Nível de Radiação (GMN)	$3{,}7 < c \leq 3{,}7.10^4$	$10^{-10} < c \leq 10^{-6}$
Alto Nível de Radiação (GAN)	$c > 3{,}7.10^4$	$c > 10^{-6}$

Tabela 4. Classificação de rejeitos líquidos para emissores alfa. Fonte: CNEN, 1985.

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m^3)	(Ci/m^3)
Baixo Nível de Radiação (LαBN)	$3{,}7.10^8 < c \leq 3{,}7.10^{10}$	$10^{-2} < c \leq 1$
Médio Nível de Radiação (LαMN)	$3{,}7.10^{10} < c \leq 3{,}7.10^{13}$	$1 < c \leq 10^3$
Alto Nível de Radiação (LαAN)	$c > 3{,}7.10^{13}$	$c > 10^3$

Tabela 5. Classificação de rejeitos sólidos para emissores alfa. Fonte: CNEN, 1985.

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (c)	
	(Bq/m^3)	(Ci/m^3)
Baixo Nível de Radiação (SαBN)	$3{,}7.10^8 < c \leq 3{,}7.10^{11}$	$10^{-2} < c \leq 10$
Médio Nível de Radiação (SαMN)	$3{,}7.10^{11} < c \leq 3{,}7.10^{13}$	$10 < c \leq 10^3$
Alto Nível de Radiação (SαAN)	$c > 3{,}7.10^{13}$	$c > 10^3$

1.3 **Gerenciamento de rejeitos radioativos**

No âmbito internacional, as atividades de gerência de rejeitos radioativos são conduzidas sob princípios éticos de proteção das gerações presente e futura, assim como da proteção ao meio ambiente. Nesse contexto, existe a necessidade de estabelecer normas e regulamentos que assegurem a realização de uma gestão segura dos mesmos (CNEN, 1985).

Os rejeitos radioativos precisam ser tratados de forma a não causarem danos ao homem e ao meio ambiente. Sendo assim, é necessário que esses sejam gerenciados através de uma série de ações que vão desde o recolhimento, transporte, armazenamento, tratamento até a disposição final. Após o tratamento adequado, ocorre a liberação controlada de radionuclídeos para o meio ambiente (efluente) e o produto resultante do tratamento, que não pode ser liberado, segue para o acondicionamento (CNEN, 1985).

A liberação do radionuclídeo para o ambiente ocorre tipicamente por duas vias: atmosférica, por descarga de efluentes contendo gases ou partículas radioativas, e aquática, através da emissão de efluentes líquidos em corpos d'água, ou mesmo na rede de esgotos sanitários. Através dos vários processos de dispersão e deposição e de transferência de matéria na cadeia trófica, o homem pode ser exposto à radioatividade (Lauria *et al*., 2007).

1.4 **Urânio**

O radionuclídeo urânio foi descoberto em 1789 pelo alemão Martin Heinriich Klaproth, sendo o primeiro elemento onde se descobriu a propriedade de radioatividade. É o átomo com o núcleo mais pesado presente na natureza, podendo ser encontrado em rochas sedimentares na crosta terrestre, sob a forma de íon tetravalente, como óxido ou fosfato, na pechblenda, uraninita, carnotita, autunita, davidita, torbernita e no uranofano. O urânio de ocorrência natural tem quatorze isótopos radioativos, com uma riqueza média de 99,3% em ^{238}U e 0,7% em ^{235}U. Embora não seja um elemento excessivamente raro na natureza, depósitos de concentração suficientemente alta com valor comercial são pouco comuns. (Mano *et al*., 2005).

A fim de atingir a estabilidade nuclear, o núcleo do isótopo ^{238}U emite radiações alfa dando origem ao ^{234}Th, que, ainda sendo radioativo, emite radiações beta constituindo um novo elemento, o ^{234}Pa. Através de uma série de desintegrações do núcleo ocasionadas por emissões do tipo alfa e beta, cada núcleo formado é mais bem organizado que o anterior e caminha em direção a total estabilidade. Ao fim dessa cadeia encontra-se o ^{206}Pb, o isótopo mais estável da série radioativa do ^{232}U (Figura 3) (Tauhata *et al.,* 2006).

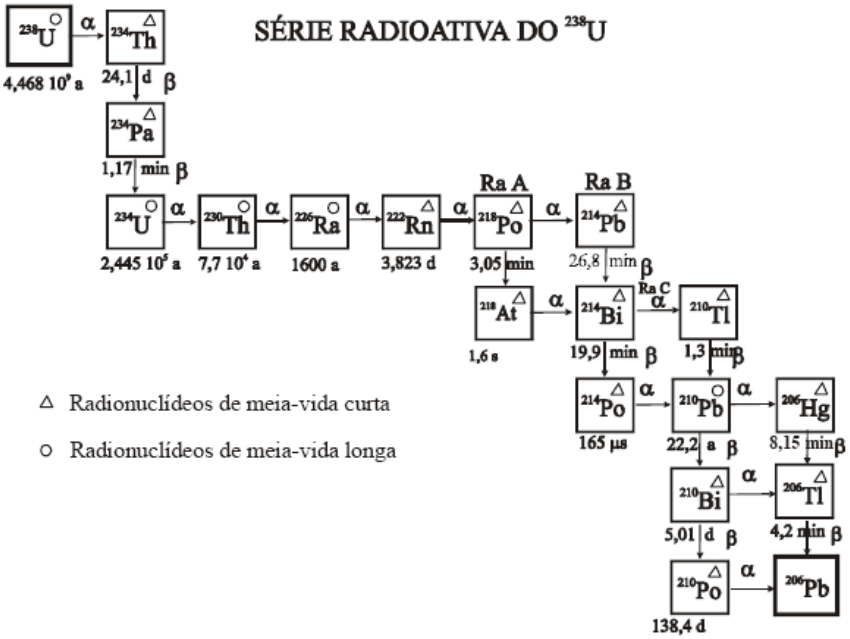


Figura 3. Esquema da série radioativa do ^{238}U. Fonte: Tauhata *et al.,* 2006.

A principal aplicação comercial desse metal é na geração de energia elétrica, como combustível para reatores nucleares de potência. Para isso, passa por uma série de estágios e processos, dentre os quais citamos a mineração, o beneficiamento e a produção do elemento combustível (INB, 2001).

1.5 **Tório**

Elemento químico de simbologia Th, o tório é um metal de origem natural, descoberto pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius em 1828. É um membro da série dos

actinídeos, cujos principais minerais são torita e a torianita. O tório é encontrado em quantidades pequenas na maioria das rochas íntegras e intemperizadas, e em uma proporção três vezes maior que a do urânio. É comumente obtido em todo o mundo através do minério monazita, onde o óxido de tório (ThO_2) aparece misturado com os fosfatos de metais de terras raras (Fonte: Tabela Periódica On Line).

Em seu estado natural o tório é uma mistura de isótopos radioativos, na qual predomina o ^{232}Th, cuja meia-vida é de $1,41 \times 10^{10}$ anos. O ^{230}Th possui meia-vida de 75 380 anos, o ^{229}Th de 340 anos, e o ^{228}Th uma meia-vida de aproximadamente 2 anos. Os demais isótopos radioativos possuem meia-vida abaixo de 30 dias (Fonte: Tabela Periódia On Line).

Na figura 4 está representada a série radioativa do ^{232}Th, onde emissões de radiações alfa e beta acarretam a desintegração nucleolítica e conseqüente estabilidade do isótopo em ^{208} Pb.

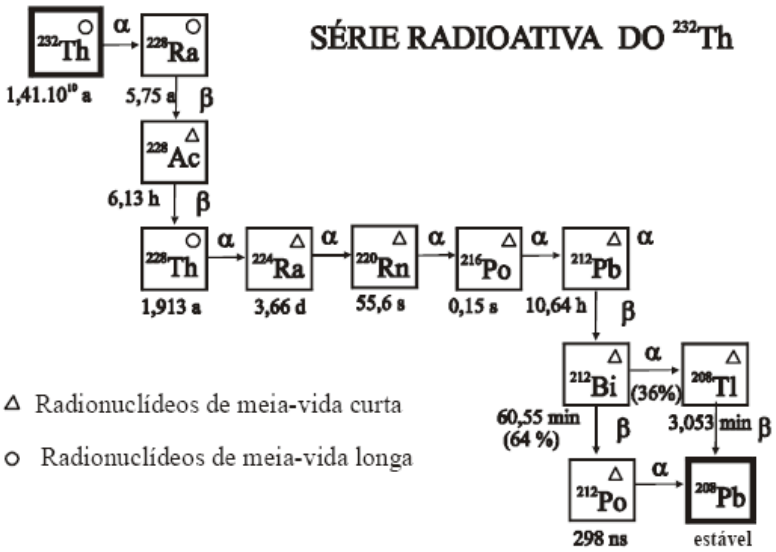


Figura 4. Esquema da série radioativa do ^{232}Th. Fonte: Tauhata *et al.*, 2006.

O metal tório possui várias aplicações: em lâmpadas com chama incandescente utilizadas em iluminação pública, e em ligas de magnésio para aumentar a força e a resistência em elevadas temperaturas; para revestir fios de tungstênio utilizados em equipamentos eletrônicos, aumentando a emissão eletrônica de catodos aquecidos; como catalisador na indústria de petróleo, dentre outras aplicações. Na indústria nuclear, o tório é

usado para produzir ^{233}U e, em muitas indústrias, como combustível nuclear (Fonte: Tabela Periódica On Line).

1.6 **Tratamento de rejeitos radioativos**

As práticas adotadas na indústria nuclear para tratamento de rejeitos líquidos radioativos envolvem a utilização de processos já estabelecidos nas indústrias convencionais. Quando os níveis de radiação e os riscos de contaminação são significativos, são necessárias algumas adaptações, visando a implementação da segurança radiológica.

As técnicas de tratamento utilizadas envolvem um conjunto de operações que alteram as características físicas e químicas dos rejeitos de tal forma a aumentar a segurança e diminuir os custos da etapa final da gestão, que é a disposição final. Eles podem ser liberados para o meio ambiente quando o nível de radiação é igual ao do ambiente ou quando não apresentam riscos de toxidez química (Cardoso *et al*., 2003).

Os principais processos utilizados para o tratamento de rejeitos líquidos são: precipitação química, troca-iônica e evaporação. Entretanto, outras técnicas de tratamento como separação com membranas, tratamento eletroquímico e adsorção também podem ser utilizados (Moreira, 2007).

- Precipitação – É um processo de remoção de metais onde as espécies em solução são precipitadas através da mudança no pH, utilizando um precipitante químico. O processo visa aumentar o tamanho de partícula do precipitado, para que os metais sedimentem e sejam removidos como lamas residuais.
- Troca iônica – O processo baseia-se no emprego de resinas sintéticas de troca-iônica. As resinas se ligam aos íons da solução por meio de uma reação química. Dessa forma, periodicamente as resinas precisam ser regeneradas com soluções ácidas ou básicas para remoção de íons incorporados, permitindo a reutilização das resinas em um novo ciclo.
- Evaporação – Baseia-se na conversão da água presente nos rejeitos da fase líquida para a gasosa, produzindo uma fase destilada, que é o vapor condensado, e uma

fase concentrada, que permanece com a maior parte da atividade dos radionuclídeos presentes inicialmente.

- Separação com membranas – Nesse processo emprega-se membranas sintéticas porosas com tamanhos de poros adequados até mesmo a filtração de sais dissolvidos na água. Para que a água atravesse os poros da membrana é necessário pressurizá-la a mais de 10 kgf/cm^2.
- Tratamento eletroquímico – Baseia-se em desestabilizar os contaminantes presentes num meio aquoso mediante a passagem de uma corrente elétrica. Esta corrente provoca reações químicas que conduzem os contaminantes a um estado estável, com sua posterior precipitação.
- Adsorção – Utiliza-se um material adsorvente que tem a capacidade de concentrar a espécie desejada sobre sua superfície de maneira seletiva. Dentre os adsorventes industrialmente importantes destacam-se o carvão ativado, a sílica gel e alumina.

Qualquer que seja o tratamento, esse possui restrições do ponto de vista técnico ou mesmo financeiro. A precipitação, convencionalmente usada no tratamento de efluentes industriais, é efetiva apenas para concentrações elevadas, sendo as fases precipitada e sobrenadante de difícil separação, além de produzir um grande volume de lama. A troca-iônica é sensível à presença de partículas e as resinas utilizadas possuem elevado custo. A evaporação é uma técnica que requer uma fonte de energia, sendo bastante dispendiosa e, assim como na precipitação, há produção de lama. O tratamento eletroquímico também é utilizado para altas concentrações de metais e possui alto custo. A adsorção, apesar de ter como vantagens a utilização de sorventes convencionais, como carvão, não é efetiva para alguns metais.

No início da década de 80 tiveram início estudos que visavam testar biomassas para remoção de metais pesados de efluentes, levando em consideração as propriedades químicas desses materiais de origem natural. A essa técnica que utiliza materiais biológicos para retenção de metais em solução denomina-se BIOSSORÇÃO.

1.7 **Biossorção**

Segundo a definição de Volesky (1984), o termo biossorção se refere à retenção de íons metálicos por material de origem natural em solução aquosa. Esse processo não envolve energia metabólica ou transporte, dar-se de forma passiva por interações físico-químicas entre íons e grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O estudo de biossorção tanto tem importância do ponto de vista ambiental como pode ser considerada uma tecnologia alternativa para remoção de poluentes tóxicos de efluentes líquidos (Vieira e Volesky, 2000).

A biossorção não consiste de apenas um mecanismo, mas uma série de mecanismos complexos que diferem de acordo com a espécie metálica, o tipo de biomassa utilizada como biossorvente, sua preparação e suas propriedades superficiais específicas (Volesky, 2004). São eles:

- Complexação – Formação de espécies devido à associação de duas ou mais espécies. Quando uma delas é um íon metálico, o produto resultante é conhecido como um complexo metálico.
- Coordenação – Quando o átomo central de um complexo está unido a outros átomos por ligações covalentes, formadas como resultado da aceitação de um par de elétrons de um átomo não metálico.
- Quelação – Os quelatos são complexos onde há uma substância orgânica unida ao metal em pelo menos dois sítios disponíveis. Nem todos os complexos são quelatos.
- Troca iônica – é um intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas . Estudos demonstraram que a troca iônica é o processo que predomina na biossorção de metais por biomassa algal.
- Adsorção – É o processo no qual as moléculas aderem-se a uma superfície sólida através de cargas eletrostáticas.
- Microprecipitação inorgânica – Ocorre quando existe alguma variação nas condições ambientais próximas da superfície da biomassa, gerando variação do pH que leva a precipitação do metal.

Durante o processo de biossorção vários desses mecanismos podem estar ocorrendo em certos momentos ou mesmo simultaneamente. Os íons são atraídos por forças eletrostáticas pelos sítios ativos na superfície da partícula, onde estão localizados vários grupos funcionais, tais como fosfatos, carboxilas, sulfetos, hidroxilas, amina, amida, dependendo da biomassa que está sendo utilizada no processo. Esses sítios de ligação podem participar em diferentes mecanismos de ligação, como em grupos carboxílicos, onde podem ocorrer complexação e atração eletrostática do íon metálico. O mecanismo também varia de acordo com fatores operacionais, como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do metal, quantidade e tamanho da biomassa, presença de outros íons na solução, dentre outros (Crist *et al*., 1988; Volesky, 2004).

Umas das maiores vantagens da biossorção são: a natureza econômica, regeneração dos biossorventes para usos múltiplos, a possibilidade de selecionar o metal a ser recuperado e alta eficiência na remoção do metal em solução. Por esses motivos, esse processo pode ser usado para eliminar metais pesados de efluentes industriais ou recuperar metais preciosos através do processamento da solução (Volesky, 2004).

A aplicação dessa tecnologia é particularmente direcionada como a fase de refinamento do tratamento, onde a concentração do metal pesado encontra-se no efluente entre 1 e 100 mg/L. Remover metais a baixas concentrações seria altamente oneroso utilizando técnicas convencionais, o que dificultaria a redução dos metais aos níveis determinados pelos órgãos ambientais (Davis *et al*., 2003).

Embora muitos materiais biológicos tenham a capacidade de se ligarem a metais pesados, somente aqueles com capacidade de ligação suficientemente elevada podem ser considerados para o uso em processos completos de biossorção (Volesky, 2004). A literatura relata vários tipos de biomassas eficientes na acumulação de íons metálicos. Fungos, bactérias, algas, plantas aquáticas, resíduos biológicos e industriais e diversos outros materiais de origem natural têm sido testados (Viera e Volesky, 2000). Na Tabela 6 estão representados a diversidade de biomassas já testadas e os respectivos íons removidos.

A escolha de uma biomassa ideal deve levar em conta uma série de fatores de ordem técnica e econômica como a capacidade de acumulação, baixo custo, material adaptável a

diferentes conformações de reatores, o material biológico deve ser reutilizável e a separação do material retido deve ser fácil e barata.

De todos os tipos de biossorventes investigados até o presente, a biomassa de algas tem demonstrado elevada habilidade em sequestrar metais pesados. Além disso, apresenta características de biomassa ideal, pois possui baixo custo, tem eficiência próxima à resina de troca iônica e está facilmente disponível (Picardo *et al*., 2006; Vieira *et al*. 2007; Rodrigues-Silva *et al*., 2009).

Tabela 6. Tipos de biomassas utilizadas no processo de biossorção.

Tipo de Biomassa		Metal	Referência
Fungos	*Saccharomyces cerevisiae*	U	Omar *et al*., 1996
	Agaucus campester	Cu, Al, Sb	Tomko *et al*., 2006
	Amanita muscaria		
	Trametes gibbosa		
	Pennicillium chrysogenum	Au	Niu e Volesky, 1999
	Rhizopus nigricans	Pb	Kogej e Pavko, 2004
	Aspergillus clavatus	As e Cd	Cernansky *et al*., 2007
Algas	*Bifurcaria bifurcata*	Cd	Lodeiro *et al*., 2005
	Saccorhiza polyschides		
	Ascophyllum nodosum		
	Laminaria ochroleuca		
	Pelvitia caniculata		
	Scenedesmus sp	Cu, Zn, Ni	Bayramoglu e Arica, 2009
	Sargassum fluitans	Na, K, Mg, Ca	Forest e Volesky, 1996
	Ascophyllum nodosun		
	Fucus vesiculosus		
	Laminaria japanica		
	Sargassum vulgare	Cd, Cu	Volesky *et al*., 1990
	Sargassum filipendula		
	Sargassum sp.	Pb	Calado *et al*., 2003
	Codium vermilara	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Romera *et al*., 2007
	Spirogyra insignis		
	Asparagopsis armata		
	Chondrus cripus		
	Fucus spiralis		
	Ascophyllum nodosum		
Outros	*Micrococcus luteus* [bactéria]	Th, U	Nakajima e Tsuruta, 2004
	Egeria densa [planta]	Cd (II)	Pietrobelli *et al*., 2008.
	Calymperes erosum [planta]	Zn (II)	Barbarinde *et al*., 2008
	Bagaço de caju	Pb, Cu, Cd, Ni, Zn	Moreira *et al*., 2007
	Casca de maracujá	Cu (II)	Maciel *et al*., 2008
	Chá	Cu, Pb	Amarasinghe e Williams, 2007

1.8 **Algas marinhas**

As algas são organismos fotossintetizantes capazes de converter energia luminosa em energia química. Constitui um grupo bastante diferenciado, sendo frequentemente dividido em seis divisões, tendo como base características como tipo de pigmento presente, tipo de substância de reserva e composição da parede celular (Tabela 7). Dentre os grupos de algas apresentados, as algas verdes, vermelhas e pardas são as que apresentam as características químicas mais apropriadas ao processo de biossorção.

Tabela 7. Classificação das algas. TC-tipo de clorofila; PA-pigmentos acessórios; SR - substancia de reserva; CPC - componentes da parede celular.

ALGAS MARINHAS					
Filo	**Organização**	**TC**	**PA**	**SR**	**CPC**
Chlorophyta (algas verdes)	Unicelular e pluricelular	a,b	Carotenos e xantofilas	Amido	Celulose
Phaeophyta (algas marrons)	Pluricelular	a,c	Carotenos e xantofilas	Laminarina	Celulose e alginato
Rhodophyta (algas vermelhas)	Maioria pluricelular	a,d	Ficocianina e ficoeritina	Amido das florídeas	Celulose e pectina
Chrysophyta (algas douradas)	Unicelular	a,c,e	Carotenos e xantofilas	Óleos	Celulose e sílica
Euglenophyta (euglenóides)	Unicelular	a,b	Carotenos e xantofilas	Paramilo	Ausência de parede celular
Pyrrophyta (dinoflagelados)	Unicelular	a,c	Carotenos e xantofilas	Amido e óleos	Celulose ou ausência de parede celular

As algas da Divisão Chlorophyta são verdes, cuja parede celular é constituída basicamente por celulose. Nessas algas, a cor verde da clorofila *a* e *b* predomina sobre os demais pigmentos e a parede celular é constituída por celulose. As algas da Divisão Phaeophyta, também conhecidas como algas marrons ou pardas, possuem uma coloração marrom que se deve à presença dos pigmentos acessórios carotenos e fucoxantinas. As algas da Divisão Rodophyta são vermelhas e possuem essa coloração devido à presença dos pigmentos ficocianina e ficoeritrina. A parede celular da alga vermelha contém ésteres poligalactoses e celuloses.

A mucilagem da alga verde consiste em complexos hetero-polissacarídeos – galactose, arabinose, xilose, ácido glurônico – que são sulfatados. Por outro lado, as algas pardas e vermelhas possuem uma grande quantidade de matriz polissacarídica que são conhecidas por suas propriedades ligantes. Por serem as divisões dominantes no ambiente marinho e por suas características químicas, as algas vermelhas e pardas são as mais promissoras para a proposta de biossorção (Volesky, 2004; Murphy *et al*., 2007).

Existem três vantagens ao utilizar algas marinhas como material biossorvente no processo de sorção. Primeiramente, elas possuem elevada quantidade de biopolímeros que podem se ligar a metais pesados. Em segundo, as algas necessitam de condições menos variáveis que aquelas requeridas por micro-organismos durante o processo de fermentação, processo este que pode resultar em produtos que afetam a ligação do metal com a biomassa. Por último, mas não menos importante, as algas são grandes e frequentemente resistentes, não necessitando de um pré-tratamento para sua utilização, tratamentos estes que atribuem um custo adicional ao processo (Volesky, 2004).

Romera *et al*., (2007) realizaram um estudo comparativo de biossorção de metais por diferentes tipos de algas. Os autores constataram que *Fucus spiralis* (alga marrom) apresentou a maior capacidade de biossorção por grama de biomassa para a maioria dos metais analisados quando comparadas às demais espécies de algas pertencentes aos diferentes grupos. Esses resultados corroboram com os descritos pela literatura (Davis *et al*., 2003), que atribuem essa capacidade à constituição bioquímica básica da parede celular das algas marrons.

1.8.1 Composição química da alga marrom

As propriedades da parede celular têm sido apontadas como sendo as principais responsáveis pela biossorção, que segue mecanismos complexos como, troca iônica, quelação, adsorção e o aprisionamento de íons em espaços da rede de polissacarídeos estruturais (Volesky e Holan, 1995; Volesky, 2004).

A matriz da parede celular de uma alga marrom é constituída por uma camada de fibras de celulose, o polissacarídeo mais comum entre as algas, e uma segunda camada mais externa composta por uma matriz de ácido algínico e por polissacarídeos sulfatados (fucoidana) (Figura 5). Os dois últimos apresentam grupos funcionais fundamentais para o processo de biossorção (Davis *et al*., 2003).

Os grupos hidroxílicos estão presentes em todos os polissacarídeos, mas eles somente tornam-se negativos em pH>10, abaixo desse valor esses grupos têm papel secundário. Os grupos ácidos responsáveis pela ligação do metal às algas são os carboxílicos de ácidos urônicos (gulurônico, manurônico e glurônico), assim como os grupos sulfatados. O ácido algínico, composto de ácido gulurônico e manurônico, constitui 40% do peso seco de uma alga marrom (Volesky, 2004).

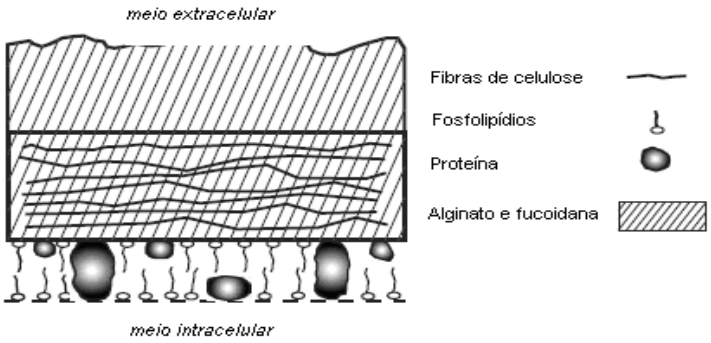


Figura 5. Estrutura da parede celular na alga marrom. (Adaptado de Schiewer e Volesky, 2002)

- Ácido algínico

O ácido algínico, biopolímero que é, sobretudo, responsável pela adsorção de metais pesados (Davis *et al*., 2003), é encontrado em todas as algas marrons, as quais possuem elevado teor dessa molécula em sua composição, constituindo cerca de 14-40% do peso seco da biomassa. Alginato é um termo comum usado para denominar a família de polissacarídeos lineares contendo resíduos de ácidos 1,4 β-D-manurônico (M) e α-L-gulurônico (G), distribuídos em blocos na cadeia de polímero de forma irregular (Figura 6). A conformação dos blocos M e G são consideravelmente diferentes e, as proporções dos resíduos são fundamentais para a determinação das propriedades físicas e a reatividade do alginato por metais divalentes (Fourest e Volesky, 1997). A estrutura do alginato está representada na Figura 6.

O alginato atribui força e flexibilidade a parede celular. A quantidade de alginato na matriz da parede celular de uma alga marrom depende da profundidade de crescimento e também da variação sazonal. Sendo assim, sua composição pode sofrer variações ao longo do ano.

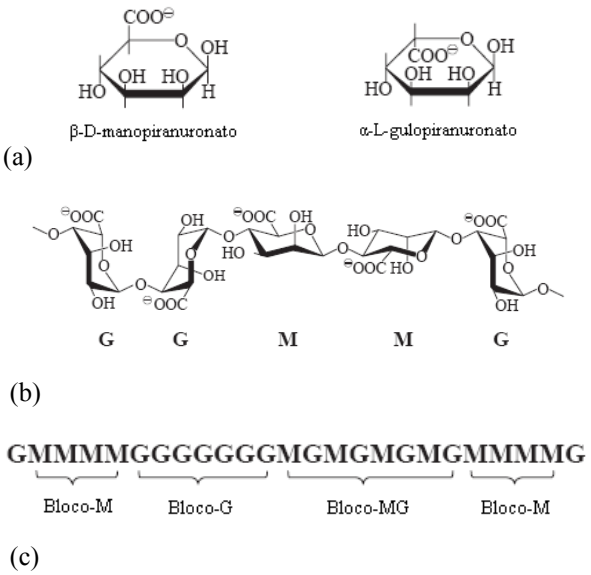


Figura 6. Estrutura do alginato: (a) monômeros do alginato, (b) polímeros do alginato e (c) cadeias sequenciais do alginato (Adaptado de Davis *et al*., 2003).

- Fucoidana

A fucoidana é um éster sulfatado de um polissacarídeo com blocos de L-fucose 4-sulfato, formado predominantemente por ligações do tipo α(1→2) (Figura 7). É comumente encontrado na matriz da parede celular de algas marrons, inclusive em vários membros da família Laminariaceae em percentagem de massa seca que varia de 5-20% (Volesky, 2004).

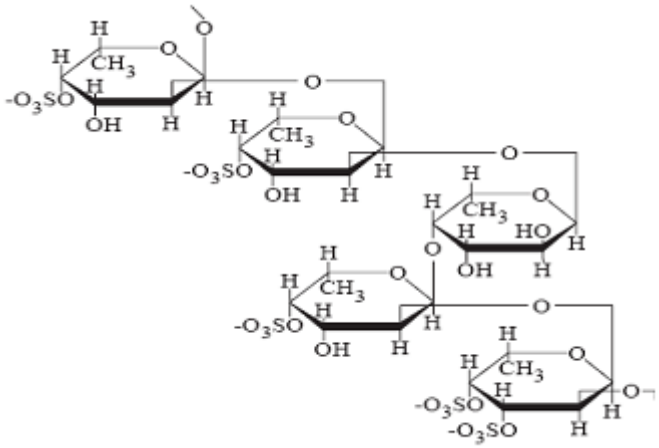


Figura 7. Estrutura da molécula de fucoidana (Davis *et al*., 2003).

1.8.1.2 *Sargassum filipendula*

Sargassum filipendula C. Agardh 1824 (Fucales, Phaeophyceae), objeto de estudo desta dissertação, compõe a flora marinha bentônica de regiões tropicais e temperadas quentes e frias (Veloso e Széchy, 2008). Essas algas marrons ou pardas, assim como são conhecidas, vivem fixadas a um substrato ou flutuando, formando imensas florestas submersas, podendo ser coletadas em oceanos, ou então, na areia das praias, onde se acumula fazendo parte do material de arribação. Existem extensas formações de *Sargassum* na região próxima às ilhas dos Açores e das Bahamas e, por isso, essa região é conhecida como "mar de sargaço". No Brasil a alga *S. filipendula* pode ser encontrada em grande quantidade na região nordeste e no litoral fluminense.

As algas marrons são as maiores existentes, estando entre as macroalgas mais representativas em termo de altura e/ou biomassa no litoral brasileiro. Os bancos de *Sargassum* possuem importância ecológica por abrigarem grande riqueza de espécies da fauna e flora marinha e, mesmo constituindo biomassa morta em material arribado, são importantes para alimentação de aves marinhas devido à presença de peixes, que se encontram associadas a massas de *Sargassum* (Kirkman e Kebdrici, 1997). A Figura 8 mostra uma foto de ramos de *S. filipendula*.

Figura 8. *Sargassum filipendula*.

1.9 **Cinética de biossorção**

Os estudos de cinética constituem o primeiro passo para compreender o processo de biossorção. Ela descreve a velocidade de remoção do metal da solução, que por sua vez controla o tempo de residência para acumulação do metal na interface sólido-líquido. Dessa forma é possível prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa para desenvolver sistemas de tratamento adequado (Ho e Mckay, 1999). Os dados obtidos nesse estudo em batelada podem ser utilizados para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio, assim como desenvolver modelos de previsão para ensaios em sistema contínuo e o conhecimento das variáveis que influenciam o processo.

Têm sido desenvolvidos modelos de vários graus de complexidade para descrever a cinética de biossorção de metais em sistemas fechados. As equações pseudo-primeira ordem (Lagergren) e segunda ordem podem ser usadas assumindo que as concentrações medidas são iguais as concentrações na superfície das células.

1.9.1 Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren

O modelo de Lagergren foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido, e tem sido largamente aplicado a vários sistemas de adsorção.

O modelo é representado pela seguinte expressão:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,\,ad}(q - q_t)\text{, onde:} \qquad (1)$$

q – quantidade do metal retido na biomassa (µmol/g)

q_t - quantidade do metal retido no tempo t (µmol/g)

$k_{1,ad}$ – constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem

Integrando e linearizando essa equação entre os limites t=0 a t=t e q=0 a q_t= q_t tem-se:

$$\log(q - q_t) = \log q - \frac{k_{1,\,ad}}{2{,}303}t \qquad (2)$$

A formação de uma linha reta no gráfico log (q - q_t) contra t sugere a possível aplicação deste modelo cinético.

1.9.2 Modelo de segunda ordem

Esse modelo baseia-se na capacidade de sorção do sorvente e não na concentração do metal. O modelo é dado pela expressão:

$$\frac{d_q}{d_t} = k_{2,ad}(q - q_t)^2 \text{, onde:} \qquad (3)$$

$k_{2,ad}$ – constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem

Integrando a equação nos limites de t=0 a t=t e de q_t=0 a q_t= q_t e linearizando, temos:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q^2} + \frac{1}{q}t \qquad (4)$$

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q em função de t fornece uma relação linear, na qual q e k_2 podem ser determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro.

1.10 **Isoterma de biossorção**

A biossorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura. Na presente dissertação, os metais em questão são os radionuclídeos tório e urânio e o biossorvente utilizado é a biomassa algal.

O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada com os metais e o biossorvente, a uma temperatura constante. Uma determinada quantidade do metal adsorvido pela biomassa encontra-se em equilíbrio com o resíduo livre na solução. A expressão gráfica da isoterma geralmente é representada por uma hipérbole, expressando a

remoção do metal pelo biossorvente (peso/peso ou mol/peso) em função da concentração residual (peso/volume).

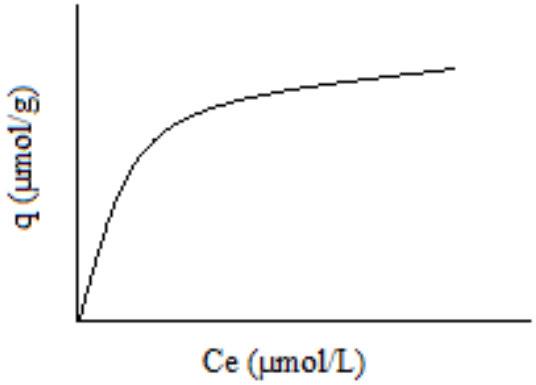


Figura 9. Isoterma de equilíbrio.

A capacidade de remoção q (mg/g) é dada pela equação:

$$q = \frac{V(C_e - C_i)}{s}, \text{ onde:} \qquad (5)$$

q = quantidade do metal removido (µmol/g de biossorvente)

V = volume da solução carregada com o metal de interesse

C_i= concentração inicial do metal na solução

C_e= concentração do metal na solução em equilíbrio

s = massa do biossorvente

A concentração em equilíbrio (C_e) é função da quantidade de biomassa utilizada. Os dados de q em função de C_e são representados em um diagrama das isotermas de adsorção. A capacidade máxima de captura de metais é uma das características mais importantes do biossorvente, pois dela depende a eficiência de remoção do processo de biossorção.

Existem diferentes modelos de isoterma de adsorção, que variam de equações simples a outras mais complexas, são elas: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller

(BET), Radke e Prausnitz, Reddlich Peterson, todos com o objetivo de descrever o sistema de biossorção. Os modelos comumente utilizados são de Langmuir e Freundlich.

1.10.1 Modelo de Langmuir

Esse modelo foi desenvolvido em 1916 pelo químico Irving Langmuir, sendo atualmente utilizado para quantificar e comparar o desempenho de diferentes biossorventes. Este modelo, que considera a sorção como um fenômeno físico (Volesky, 2004), tem sido aplicado com sucesso a vários processos de sorção de poluentes.

O modelo de Langmuir considera que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea, sendo representada pela equação:

$$q = \frac{q_{\max} k C_e}{1 + k C_e} \text{ , onde:} \qquad (6)$$

q = quantidade de metal retido pelo biossorvente no equilíbrio (µmol/g)

q_{max} = capacidade máxima de acumulação (µmol/g)

C_e = concentração final do metal em solução no equilíbrio (µmol/L)

k = constante indicativa da afinidade entre biomassa e metal

Os valores de *k* e q_{max} podem ser determinados linearizando a equação 6:

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{q_{\max} k} + \frac{Ce}{q_{\max}} \qquad (7)$$

Sendo assim, através do coeficiente angular podemos calcular q_{max}, que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e, a partir desse valor, através do coeficiente linear, pode-se calcular o valor de *k*. Valores elevados de *k* indicam maior afinidade da biomassa pelo metal.

1.10.2 Modelo de Freundlich

Criado em 1907 por Freundlich, esse foi um dos primeiros modelos a apresentar uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução. Este modelo empírico pode ser amplificado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada, tendo como expressão matemática:

$$q = k_f C^{1/n}, \text{ onde:} \tag{8}$$

k_f = constante que representa a capacidade de ligação a metais

n = constante que representa a intensidade de ligação a metais

C = concentração do metal em equilíbrio

A isoterma de Freundlich é obtida através da construção do gráfico dos dados de q em função de Ce. Linearizando e aplicando logaritmos na expressão acima é possível calcular n e k_F através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. O valor de n deve ser superior a 1, indicando uma adsorção favorável. Por outro lado, a constante k_F obtida é uma indicação da capacidade da biomassa em adsorver o metal em solução. Volesky (2004) diz que esse modelo não traduz uma capacidade de biossorção finita, podendo ser apenas razoavelmente interpretado na gama de concentrações baixas a intermediárias.

$$\log q = \log k_F + \frac{1}{n} \log Ce \tag{9}$$

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 **Biomassa**

A macroalga marrom *Sargassum filipendula* foi selecionada como material biossorvente com base em trabalhos realizados previamente (Da Costa *et al*., 2002; Da Costa e França, 2003). A alga foi coletada na costa nordeste do Brasil e lavada em água corrente até que toda areia e outros materiais aderidos em sua superfície fossem removidos. Após a lavagem, a biomassa foi mantida a temperatura ambiente para retirada do excesso de água e, em seguida, conduzida à estufa onde permaneceu durante 24 horas a 50ºC para total evaporação da água. Não houve separação entre talos e folhas, sendo a biomassa utilizada em sua forma original.

2.2 **Preparo de soluções**

As soluções padrão de tório (1000 mg/L) e urânio foram preparadas a partir de nitrato de tório e acetato de urânio, respectivamente. As concentrações dos metais foram confirmadas através da técnica de "Titulação Potenciométrica de Davies e Gray/NBL" (Barros *et al*., 2006).

As diluições foram conduzidas utilizando-se as soluções de HNO_3 1M pH= 1,0 e tampão (CH_3COOH + $CH_3COOONH_4$) pH= 4,0.

3.3 Determinação dos íons Tório e Urânio por Espectrofotometria UV utilizando Arsenazo (III)

A espectrofotometria é empregada para medir a quantidade de radiação eletromagnética que uma amostra absorve (absorvância). A operação básica consiste em passar um feixe de radiação através de uma amostra líquida, contida em um recipiente transparente, e medir a intensidade de radiação que atinge um detector.

A substância a ser analisada deverá passar por processos químicos a fim de transformá-la num composto colorido, que absorva luz, o mais livre quanto possível de

interferentes. Por meio de padrões traça-se a curva analítica de absorbância versus concentração e através desta calcula-se a concentração da amostra.

- Determinação Espectrofotométrica UV de Tório utilizando Arsenazo (III)

Inicialmente o tório foi isolado de possíveis interferentes através da coprecipitação com nitrato de lantânio, seguido da dissolução do sal e a extração com oxido ditrioctilfosfofina (TOPO) 0,1M em metilisobutilcetona (MIBK). Após a extração e separação completa das fases foi retirada uma alíquota da fase orgânica e adicionada ao ácido oxálico 4% em etanol em meio clorídrico. Ao esfriar, foi adicionado à mistura 0,5 mL de ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis (azo-2) fenilarsênico, mais conhecido como Arsenazo (III), e avolumado com etanol (Pires do Rio e Godoy, 1986). As medidas das amostras foram feitas em espectrofotômetro UV Visível em 660 nm.

- Determinação Espectrofotométrica de Urânio utilizando Arsenazo (III)

O controle analítico de íons de urânio foi realizado por espectrofotometria através do método utilizando Arsenazo (III), onde as amostras foram submetidas à secura em meio ácido (HNO_3, $HClO_4$), seguido de adição de HNO_3 e H_2O_2 e extração utilizando solução tributilfosfato (TBP) a 10% em Isoctano. A fase orgânica resultante foi lavada em solução salina complexante e reextraída com Arsenazo (III) 0,006%. A medida foi realizada por espectrofotometria UV Visível em 650 nm.

3.4 Estudo Cinético

Os experimentos cinéticos de biossorção, pela alga *S. filipendula*, foram realizados para tório e urânio. Os ensaios foram conduzidos utilizando-se frascos de Erlenmeyer 150 mL, contendo 50 mL de solução padrão (tório e urânio, separadamente) e 0,1 g da biomassa algal. Todos os frascos foram mantidos em um agitador automático a 150 rpm e temperatura constante de 25±1ºC (Cruz *et al*., 2004), por um período total de 5 horas (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 minutos).

Ao final de cada intervalo de tempo pré-estabelecido, as amostras foram retiradas da agitação e filtradas em papel de filtro (Whatman nº 44 Ashless), obtendo-se uma fração precipitante (biomassa-metal retido) e sobrenadante (solução metálica residual). Os ensaios foram realizados em duplicata e os valores médios obtidos utilizados para análise dos resultados. As concentrações finais de ambos os metais foram determinadas através da espectrofotometria UV descrita no item 3.3. As incertezas associadas às medidas foram determinadas de acordo com a planilha descrita na Tabela 30 do Capítulo VII – Apêndice e apresentadas no mesmo (Tabelas 22 a 29). Na Figura 10 está ilustrado o procedimento experimental utilizado no processo de biossorção.

As equações (1) e (3) foram empregadas para ajustar os dados experimentais obtidos através do estudo cinético, onde foi possível avaliar qual modelo testado se ajusta melhor aos dados.

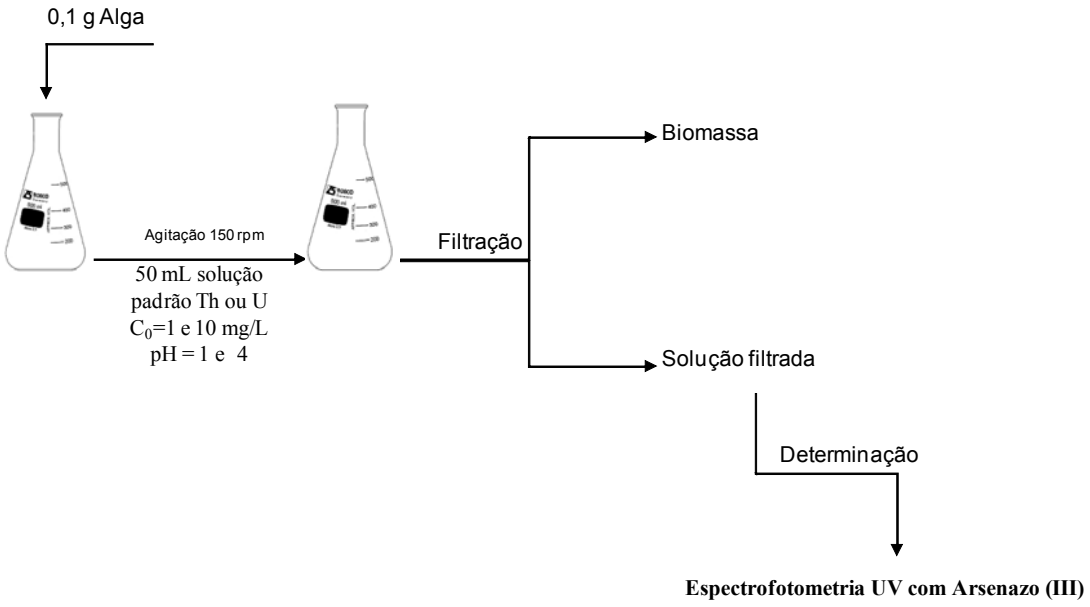


Figura 10. Esquema do procedimento experimental para estudo cinético de biossorção de tório e urânio pela macroalga *S. filipendula.*

2.5 **Estudo de equilíbrio**

Para o estudo de equilíbrio foram utilizadas condições operacionais similares às utilizadas no estudo cinético, entretanto, as concentrações iniciais foram 1, 5, 10, 50, 100, 250 e 500 mg/L e, o período de permanência das amostras no agitador variou de acordo com o tempo de equilíbrio encontrado no estudo cinético.

Nos ensaios de equilíbrio da mistura binária, as soluções foram preparadas tendo como matriz tampão acetato (CH_3COOH + $CH_3COOONH_4$) pH= 4,0, em proporções iguais de cada metal. A relação utilizada foi 1/1, 5/5, 10/10, 50/50, 100/100, 250/250, 500/500 mg/L de Th/U. A determinação dos metais foi feita por Espectrometria de Massa usando ICP-MS. Os resultados obtidos foram comparados àqueles encontrados para os metais individuais e avaliado a competição entre os radionuclídeos. A Figura 11 mostra um esquema do procedimento experimental utilizado no estudo de equilíbrio.

Os dados experimentais obtidos para os metais individuais foram submetidos ao tratamento aplicando-se os modelos de isoterma descritos nos tópicos 2.10.1 (equação 6) e 2.10.2 (equação 8).

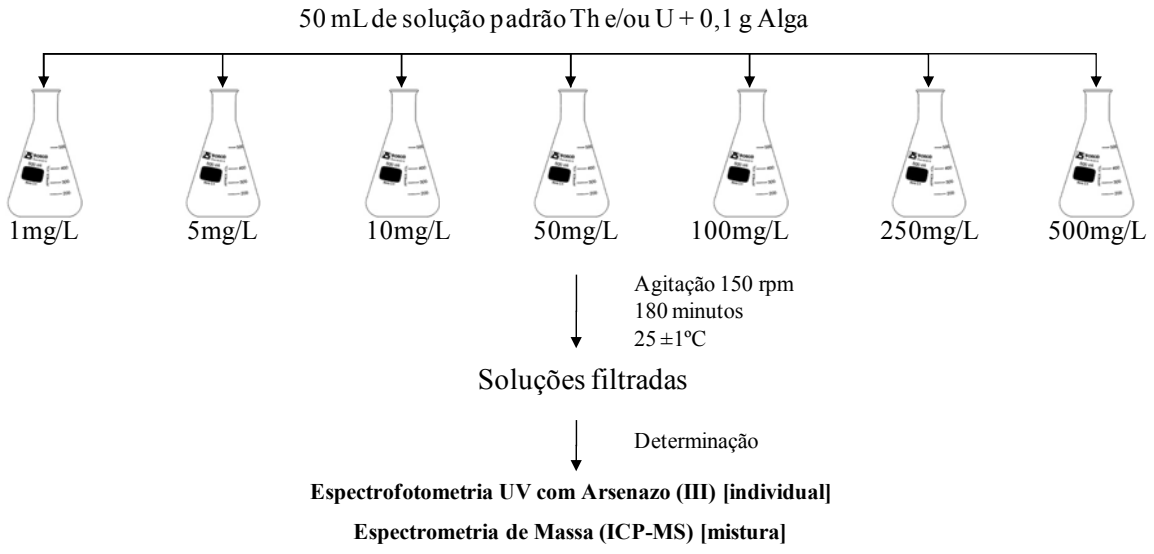


Figura 11. Procedimento experimental para isoterma de biossorção de tório e urânio pela macroalga *S. filipendula.*

2.6 **Preparo de vidrarias e disposição final de rejeitos**

Toda vidraria utilizada nos experimentos foi submetida a um processo de descontaminação utilizando-se HNO_3 1M e posterior lavagem em solução de Extran (detergente alcalino). Após a determinação dos metais, as soluções padrão e os rejeitos produzidos foram acondicionados e classificados de acordo com sua composição e, em seguida, conduzidos à disposição final.

2.7 **Procedimentos de segurança**

Todos os procedimentos laboratoriais realizados ao longo do estudo foram conduzidos utilizando-se medidas preventivas de segurança. Nas etapas que envolveram manipulação de reagentes químicos e soluções radioativas fez-se necessário o uso de EPIs (Equipamentos de Proteção Individual) – jaleco, calça comprida, luvas, sapatos, óculos de proteção – além da capela com exaustão para manipulação de reagentes voláteis e etapas de secura.

Em relação às normas de proteção radiológica, durante todo período de permanência nos laboratórios foi utilizado um dosímetro do tipo "bad" com filme dosimétrico (Figura 12), o qual foi revelado mensalmente para verificar se as doses de radiação recebidas pelo operador estão dentro dos limites estabelecidos pela Norma CNEN-NN-3.01 para indivíduos ocupacionalmente expostos (20 mSv/ano).

Figura 12. Foto do filme dosimétrico fornecido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A biossorção de tório tem sido interesse de pesquisas, principalmente no estudo comparativo de seu mecanismo com o urânio. Picardo (2006) e Silva (2007) realizaram um estudo de biossorção de tório e urânio, respectivamente, pela *S. filipendula*, sendo feitos experimentos em batelada no pH= 1,0 para tório e pH= 4,0 para urânio, com obtenção de resultados satisfatórios. Na presente dissertação foi investigada a biossorção simultânea desses radionuclídeos e comparada à biossorção individual dos metais.

4.1 Estudo cinético – Biossorção de Tório e Urânio: aplicação do modelo mono-componente

O estudo cinético do processo de remoção do tório e urânio pela *S. filipendula* foi realizado a fim de determinar o tempo mínimo de contato necessário entre a solução e a biomassa para que o sistema entre em equilíbrio. As Figuras 13 a 16 representam a capacidade de captação dos metais ao longo de um período de 5 horas, e os valores de eficiência de remoção de tório e urânio pela *S. filipendula* estão apresentados no apêndice. Resultados indicam diferentes perfis de remoção de acordo com a concentração inicial (1 e 10 mg\L) e pH (1,0 e 4,0) da solução.

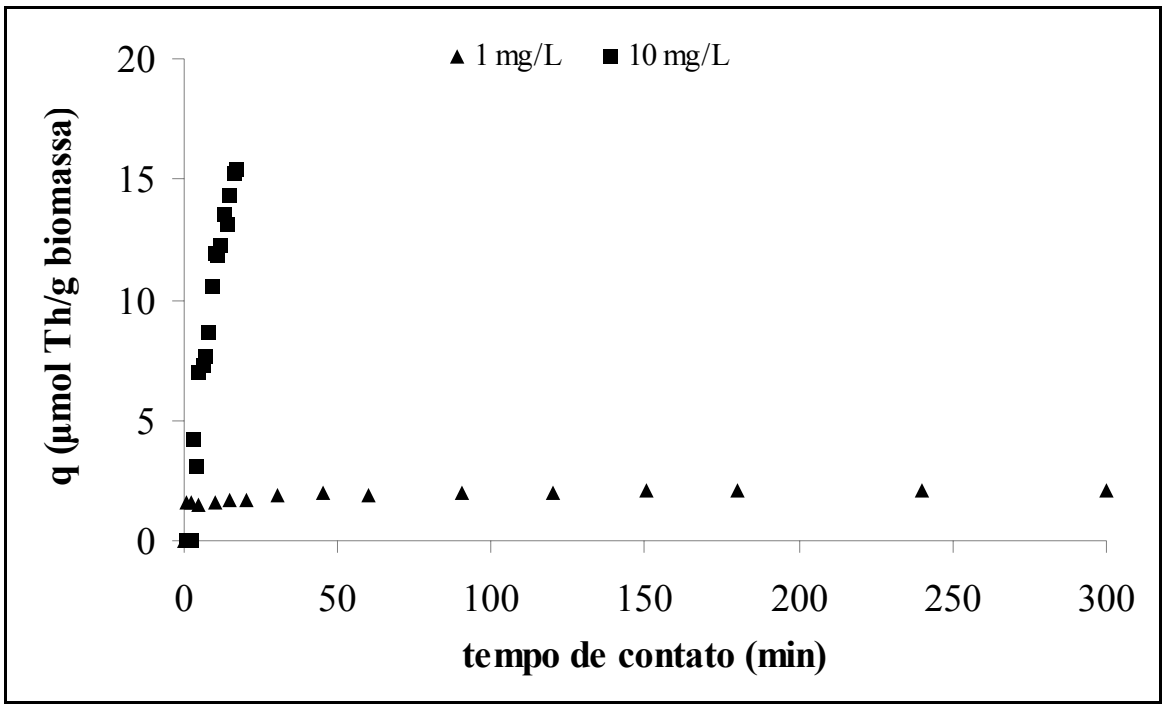


Figura 13. Cinética de biossorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* em pH= 1,0.

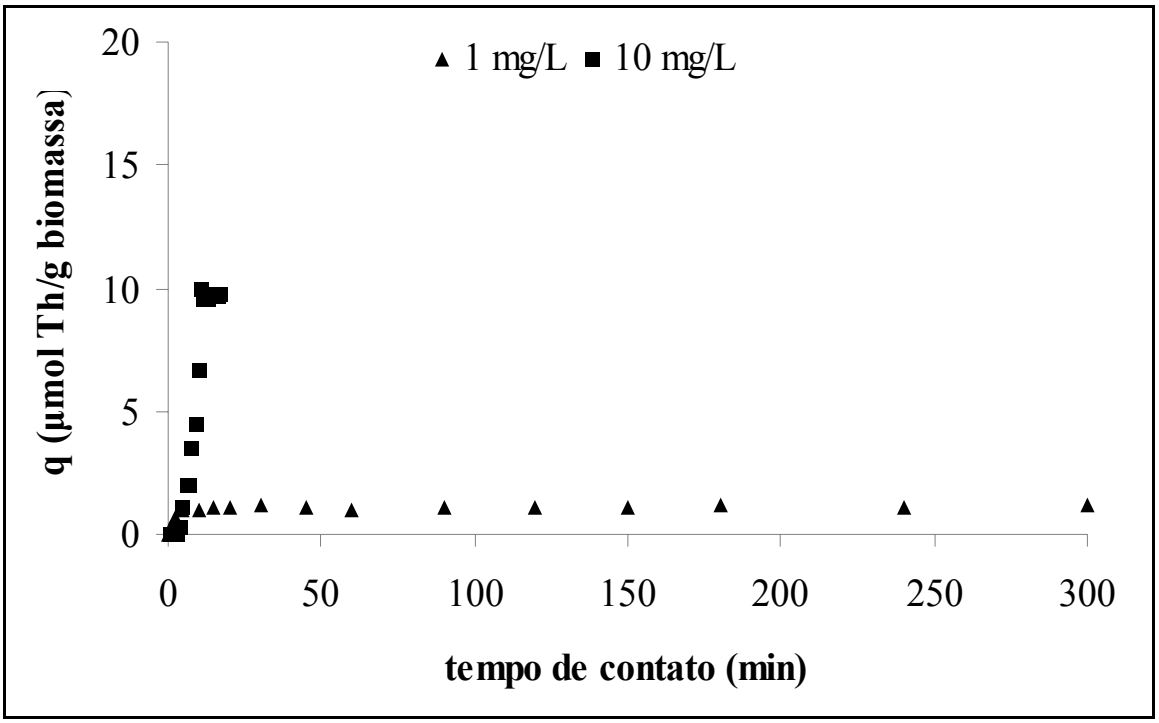


Figura 14. Cinética de biossorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.

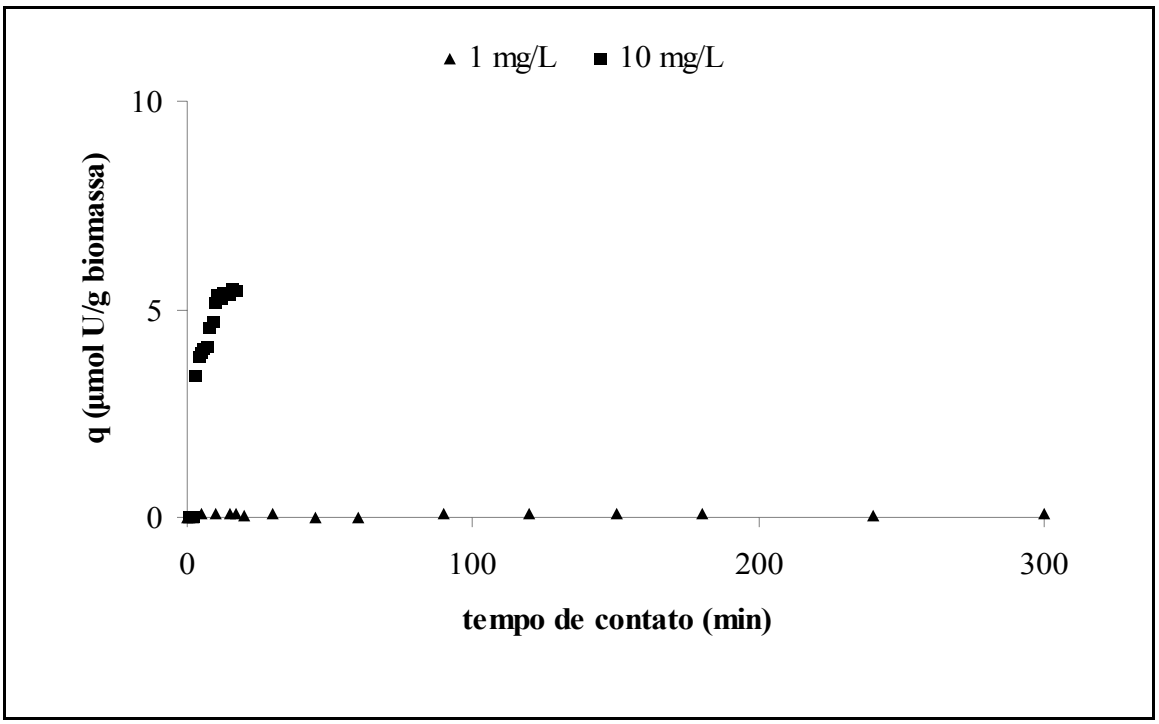


Figura 15. Cinética de biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* em pH= 1,0.

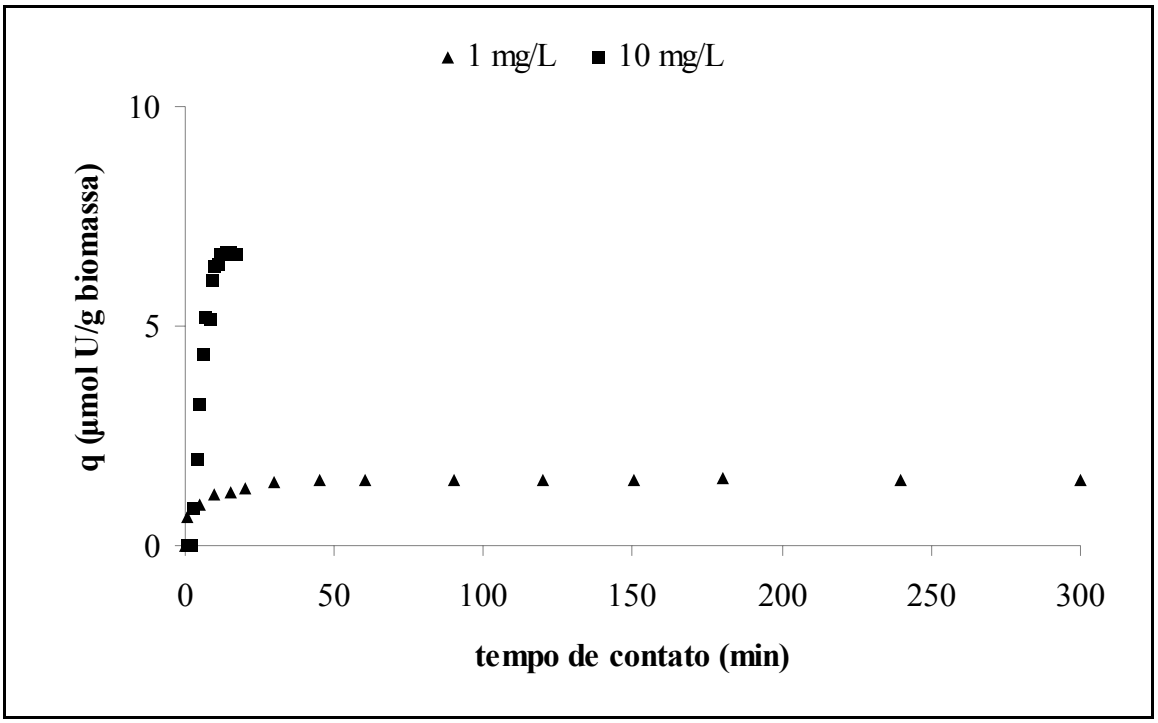


Figura 16. Cinética de biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.

Na concentração de 1 mg/L e pH= 1,0 observamos uma rápida captação de tório nos primeiros 2 minutos, seguido de um crescimento mais lento até atingir a estabilidade em 60 minutos de contato da solução com a biomassa. Nessas condições experimentais a taxa de remoção máxima encontrada foi de 98%, tendo sido alcançada a remoção de 73% do tório nos primeiros 2 minutos (Figura 13). A rápida adsorção do metal nos primeiros minutos deve-se à maior disponibilidade de sítios ligantes inicialmente, situação que vai se revertendo ao longo do período, até atingir o equilíbrio. Sendo assim, entende-se que os fatores limitantes para a biossorção do tório nesse sistema são os sítios ativos na superfície da biomassa. Esse mesmo perfil de captação foi reportado por Bhainsa e D'Souza (2009) na cinética de tório por *Aspergillus fumigatus*, onde houve um crescimento acelerado nos primeiros 10 minutos seguido de uma redução na captação do metal até atingir o equilíbrio em 120 minutos. Segundo Aksu (2001) esse resultado é típico de biossorção onde o metal é removido da solução por interações puramente físico-químicas entre a biomassa e o íon.

Quando o experimento foi realizado na concentração inicial de 10 mg/L e pH= 1,0, foi observada uma queda significativa na eficiência de remoção do metal, atingindo o máximo de 71% em 300 minutos. Além disso, foi necessário um intervalo de tempo superior ao primeiro experimento para que o equilíbrio fosse atingido (Figura 13).

Os resultados descritos acima mostram uma captação de tório mais favorável em menores concentrações, corroborando com os estudos de biossorção de metais, que apontam esse processo como metodologia ideal para o tratamento de efluentes em baixas concentrações.

Novos experimentos foram realizados nas condições semelhantes às descritas anteriormente, entretanto, desta vez, utilizou-se o pH= 4,0. O perfil de captação nessa nova condição foi diferente da anteriormente descrita. A retenção do metal mostrou-se pouco eficiente, com uma remoção máxima de 54% e 45% para 1 e 10 mg/L, respectivamente (Tabelas 12 e 13 - Apêndice). Em 120 minutos, a quantidade de tório removido foi de 1,11 μmol/g para a concentração inicial de 1 mg/L em pH= 4,0. Por outro lado, utilizando-se a mesma concentração, porém em pH= 1,0, a capacidade de remoção foi de 2,02 μmol/g, confirmando mais uma vez que o radionuclídeo tório é melhor adsorvido pela *S. filipendula* em pH ácido (Figura 14).

O valor de pH é considerado um importante parâmetro na biossorção de íons metálicos em solução aquosa. Isso ocorre devido à sua atuação no sítio de ligação do metal na superfície da parede celular. Em valores de pH mais baixos os sítios ligantes da parede celular sofrem

associação com prótons, limitando a aproximação de íons metálicos, como resultado da força de repulsão. Com o aumento do pH mais sítios ligantes (grupamento carboxila, grupos sulfatados e hidroxilas) ficam expostos e carregados negativamente, provocando atração do íon metálico com carga positiva e consequente biossorção pela superfície da célula (Aksu, 2001). Entretanto, no presente estudo, assim como em Picardo (2006), os íons de tório foram biossorvidos com maior eficiência em meio ácido (pH= 1,0), diferentemente dos resultados encontrados nos demais trabalhos publicados na literatura (Hafez, 1999 [*Aspergillus flavus*]; Aslani *et al*. 2001 [esponja animal]; Sar e D'Souza, 2002 [*Pseudomonas*]; Nakajima e Tsuruta, 2004 [*Micrococcus luteus*]; Tsezos e Volesky, 2004 [micro-organismos de indústrias]; Bhainsa e D'Souza, 2009 [*Aspergillus*]), os quais apresentaram biossorção do metal eficiente em pH entre 3,5 e 4,5.

A melhor eficiência no processo de biossorção de tório pela *Sargassum filipendula* em pH= 1,0 encontrado no presente trabalho pode ser explicado devido à presença da espécie química solúvel Th^{+4}. Quando ocorre o aumento do pH da solução, há predominância dos complexos $Th(OH)^{+3}$,$Th(OH)_2^{+2}$, $Th_2(OH)_2^{+6}$, $Th(OH)_3^{+}$ e $Th_6(OH)_{15}^{+9}$ e consequente queda da solubilidade (Tzenos e Volesky, 1981). Em adição, Fourest e Volesky (1995) fizeram um estudo molecular da contribuição do alginato e grupos sulfatados na biossorção de metais pesados pela biomassa de *Sargassum fluitans*. Eles constataram a predominância do alginato na remoção de metais e, em menor extensão, particularmente em pH mais baixo, a contribuição de grupos sulfatados. É possível que esse fato explique a melhor eficiência de remoção do metal em pH= 1,0, visto que, de acordo com a composição química da biomassa utilizada no presente trabalho, mais sítios tornam-se disponíveis para atração do metal.

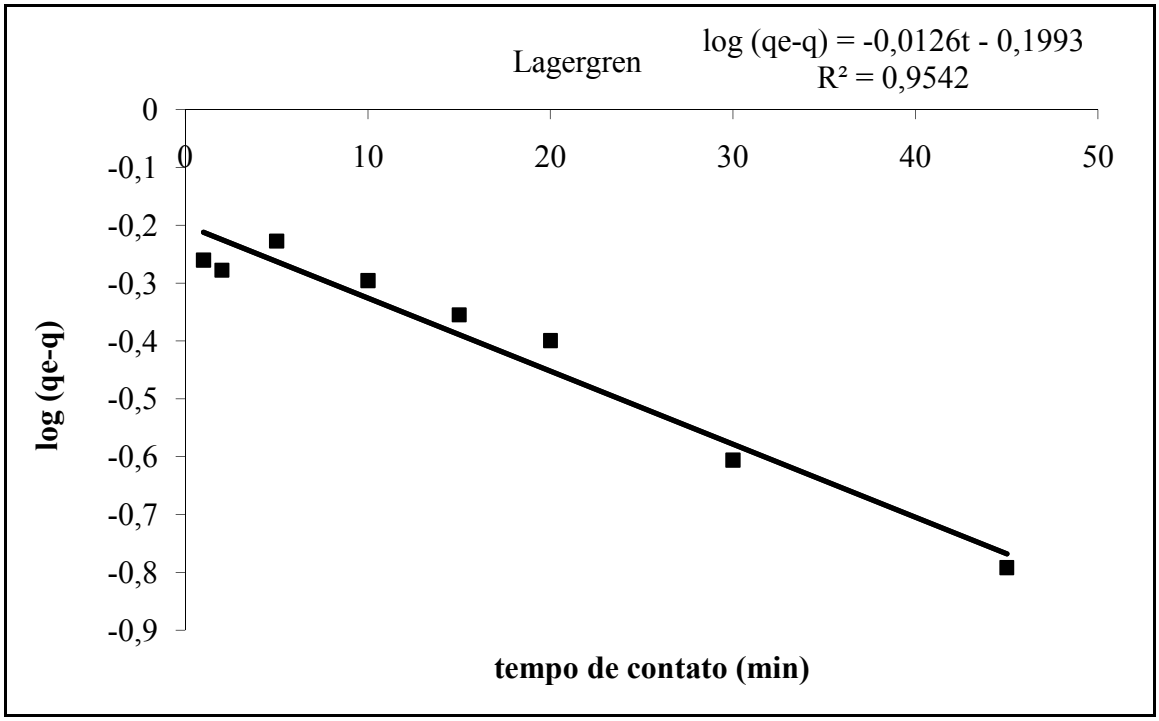
O ensaio realizado com íons de urânio na concentração de 1 mg/L e pH= 4,0 revelou uma cinética relativamente rápida, com equilíbrio atingido em 45 minutos de contato da solução com a biomassa. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 1,48 μmol/g, com remoção de 73% do metal presente na solução. Para a concentração inicial de 10 mg/L e pH= 4,0, a captação máxima do metal foi reduzida para 32%, mostrando que o aumento da concentração do metal na solução reduziu a eficiência de remoção do íon urânio pela alga (Figura 16).

O experimento realizado na concentração inicial de 1 mg/L e pH= 1,0 não apresentou curva cinética característica, com uma retenção máxima de 5%. Quando a concentração do metal foi elevada para 10 mg/L, foi observada uma crescente captação do metal até atingir o equilíbrio em 90 minutos, com remoção máxima de 26% do urânio (Figura 15).

Através desse estudo foi possível constatar a influência exercida pelo pH no processo de biossorção do radionuclídeo urânio. A solubilidade do metal é determinada pelo pH inicial da solução. Nos experimentos realizados em pH= 4,0 a remoção do metal foi satisfatória, ocorrendo uma redução em sua taxa com o incremento da concentração inicial. Provavelmente essa queda deve-se a saturação dos sítios de adsorção na parede celular da biomassa. Em contrapartida, observamos que em pH= 1,0 a biossorção não foi satisfatória, principalmente em baixa concentração. Nesse caso, os prótons presentes na solução competem com os íons de urânio pelo sítio de adsorção, provocando a não remoção desse metal pela alga.

Yang e Volesky (1999) observaram uma melhor remoção do urânio pela *Sargassum flutans* em pH= 4,0, com equilíbrio estabelecido em cerca de 180 minutos, sendo observada uma remoção de 70-80% nos primeiros 15 minutos. Em um estudo apresentado por Dho (2003), a biossorção de urânio pela bactéria *Shewanella putrefaciens*, também em pH= 4,0, foi satisfatória, atingindo o equilíbrio em 60 minutos. Silva (2007), em trabalho realizado com *S. filipendula*, encontrou resultados semelhantes em pH= 4,0, confirmando que a melhor eficiência no processo de biossorção de urânio é encontrada em pH entre 4,0 e 5,0.

Os dados obtidos no estudo cinético de tório foram modelados de acordo com as equações matemáticas de pseudo-primeira ordem de Lagergren e segunda ordem através do programa Statistica 7.0. A partir da análise das Figuras 17 a 20 foi possível observar o ajuste aos dados experimentais para cada modelo testado. Na concentração 1 mg/L e pH= 1,0 (Figura 17), os pontos possuem uma distribuição mais linear para o modelo de segunda ordem quando comparado ao modelo de Lagergren. O mesmo padrão foi observado nas Figuras 18 e 19. Entretanto, os dados obtidos na concentração 10 mg/L pH= 4,0 (Figura 20) se adequaram melhor ao modelo de Lagergren.



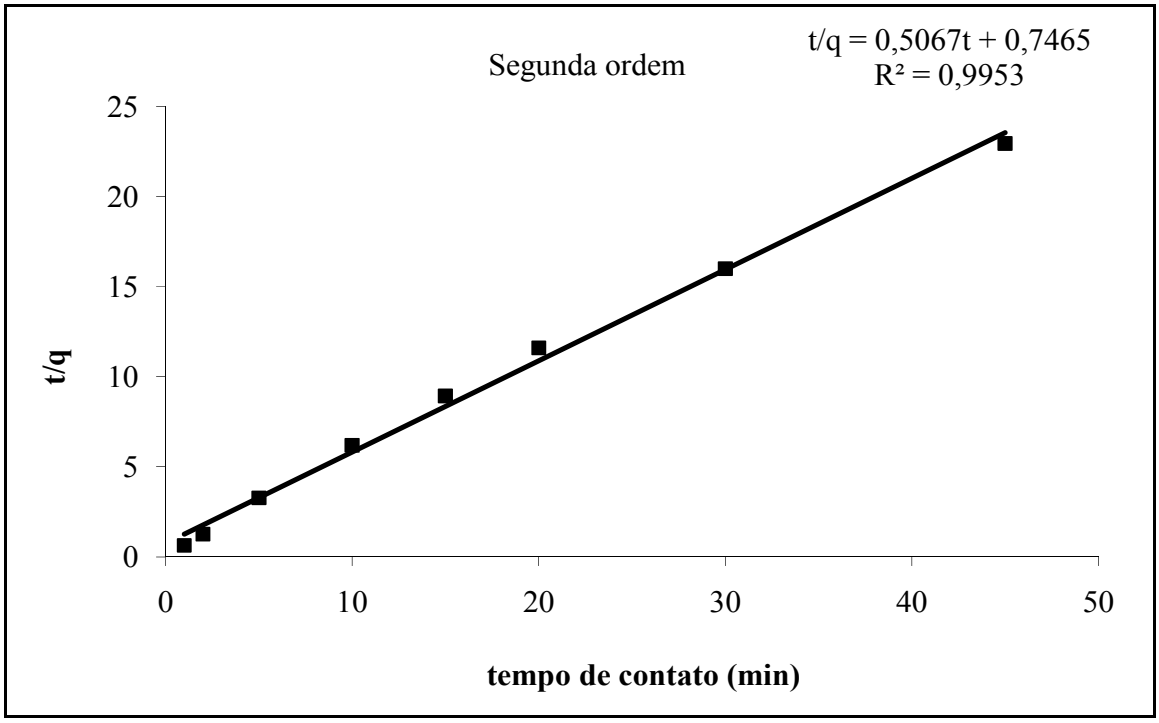
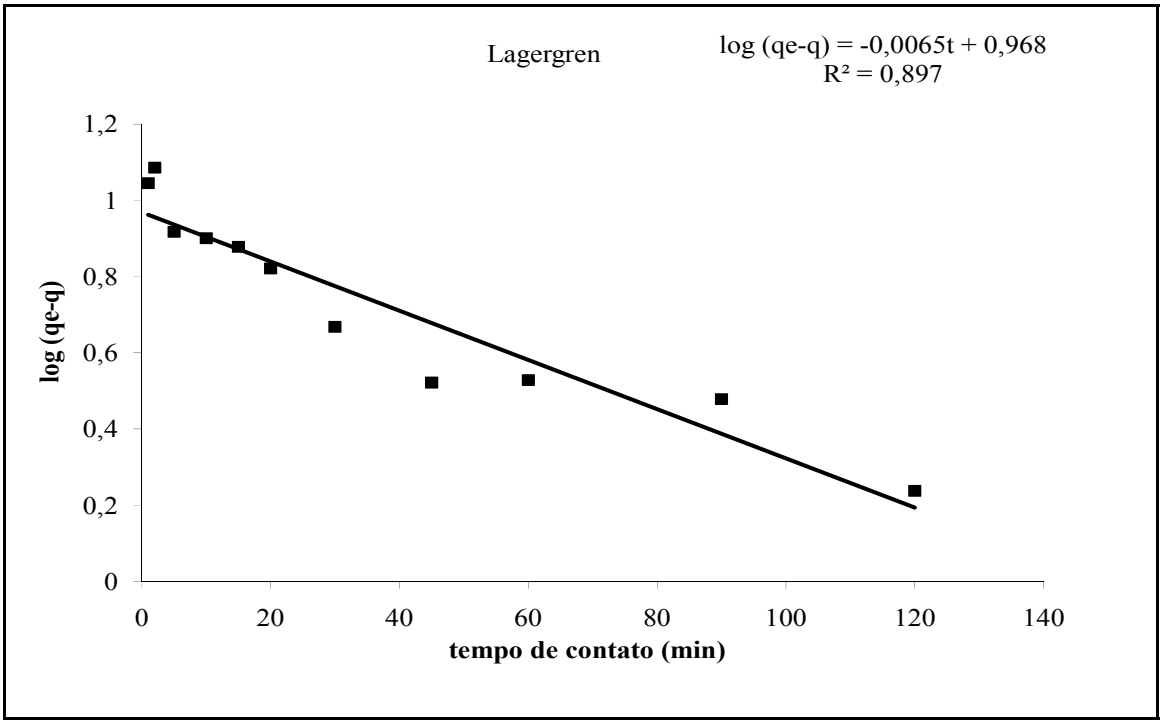


Figura 17. Modelagem cinética da biossorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* a partir de soluções na concentração de 1 mg/L e pH= 1,0.



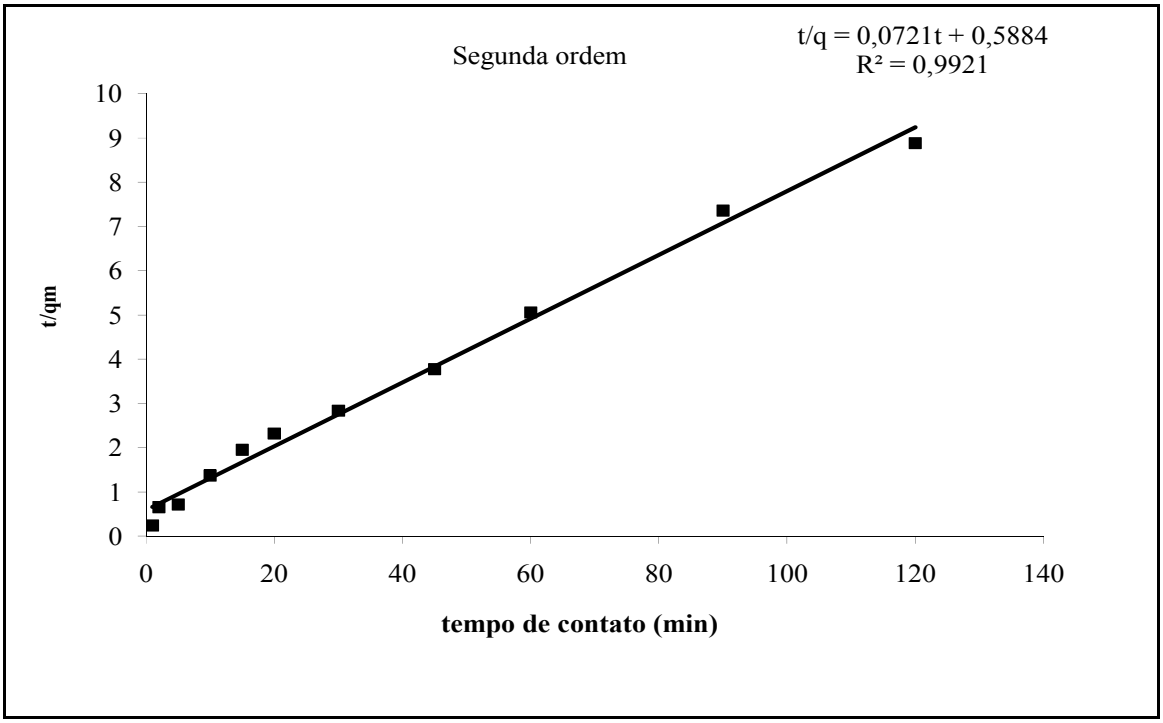
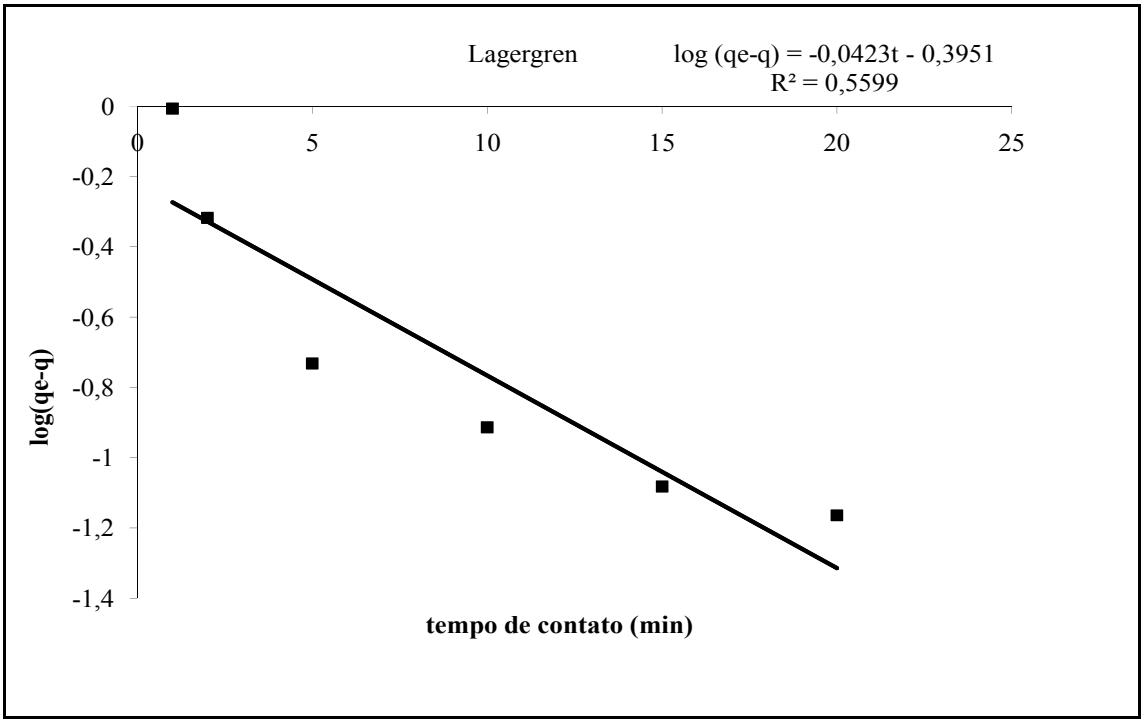


Figura 18. Modelagem cinética da biossorção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L e pH= 1,0.



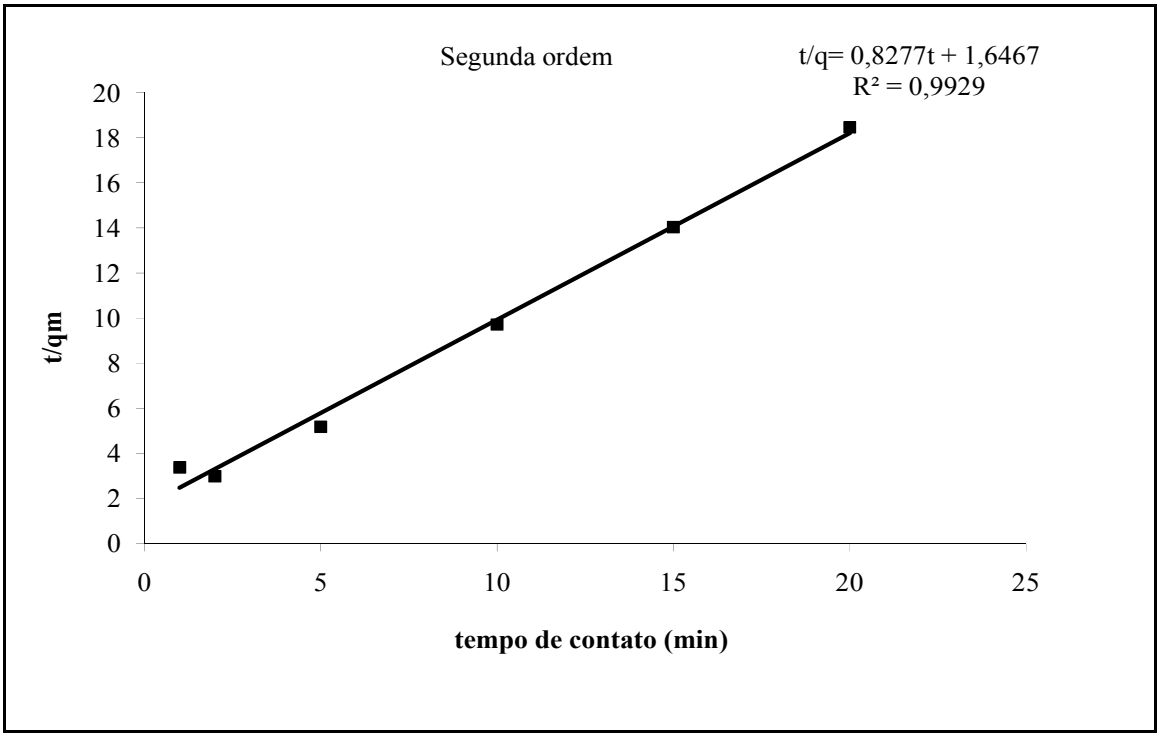
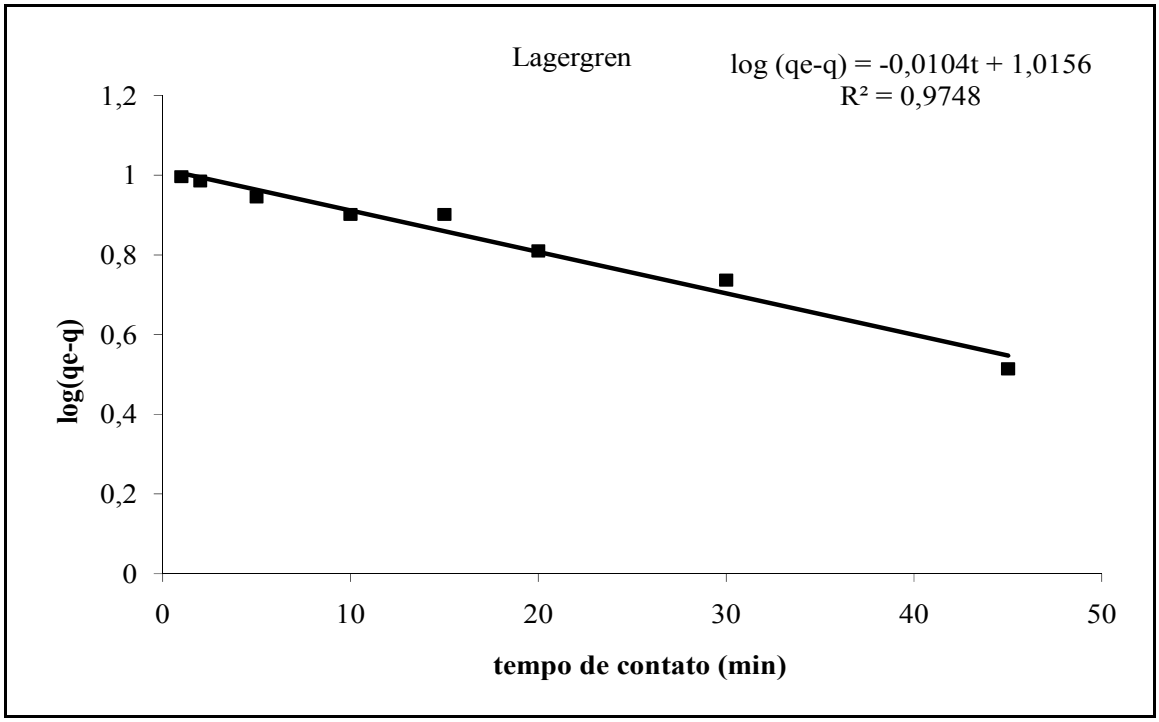


Figura 19. Modelagem cinética da biossorção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 1 mg/L e pH= 4,0.



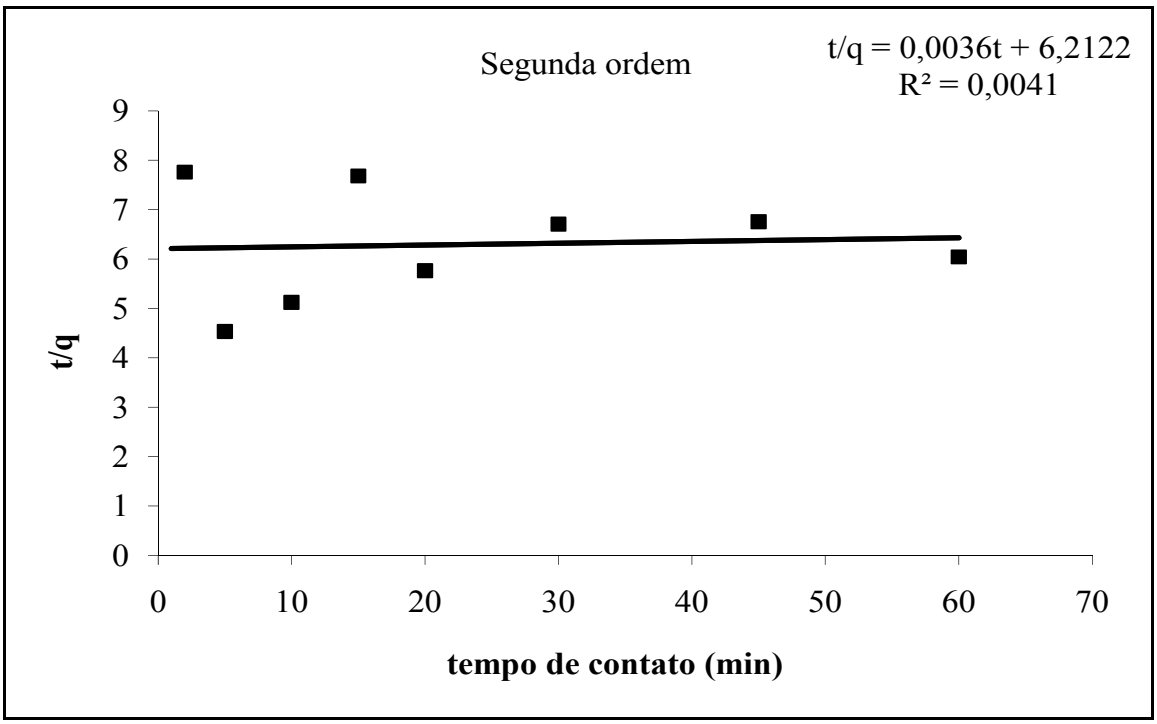
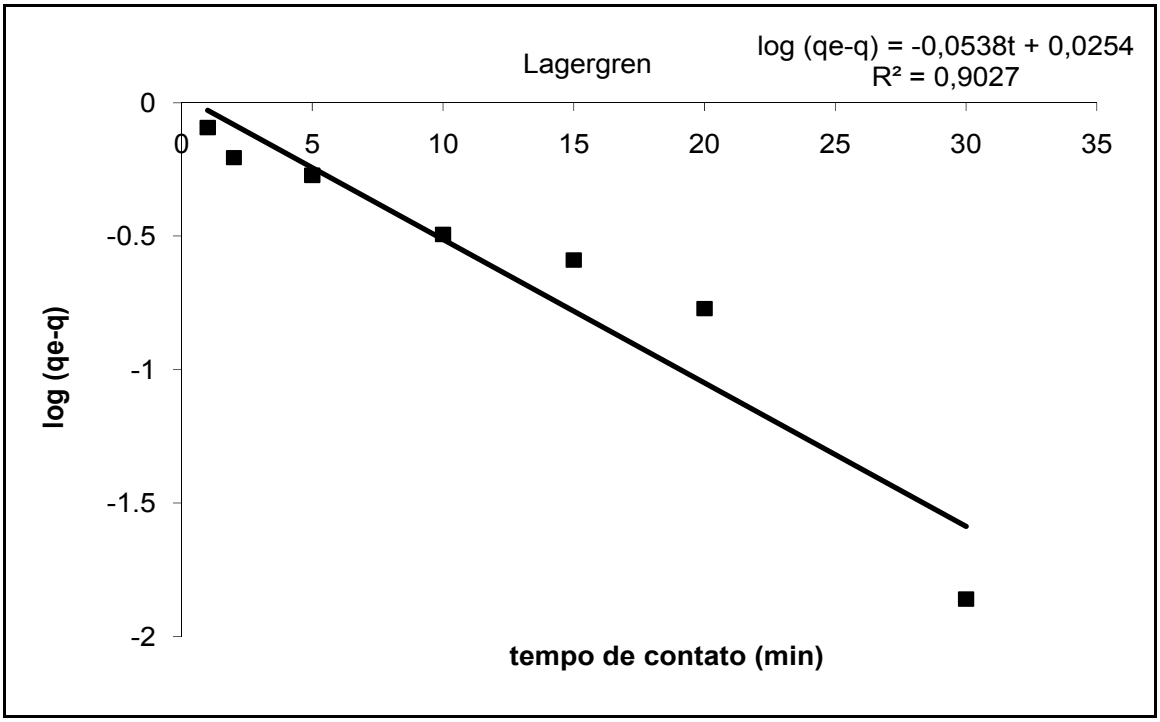


Figura 20. Modelagem cinética da biossorção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L e pH= 4,0.

A modelagem aplicada aos dados experimentais da biossorção do íon urânio está representada nas Figuras 21 a 23. Devido à ausência de uma curva cinética característica não foi possível modelar os dados obtidos para urânio 1 mg/L e pH= 1,0. Em 10 mg/L e pH= 1,0 os pontos experimentais encontraram-se melhor distribuídos ao longo da linha de tendência para o modelo de segunda ordem, assim como nas concentrações iniciais 1 e 10 mg/L pH= 4,0.



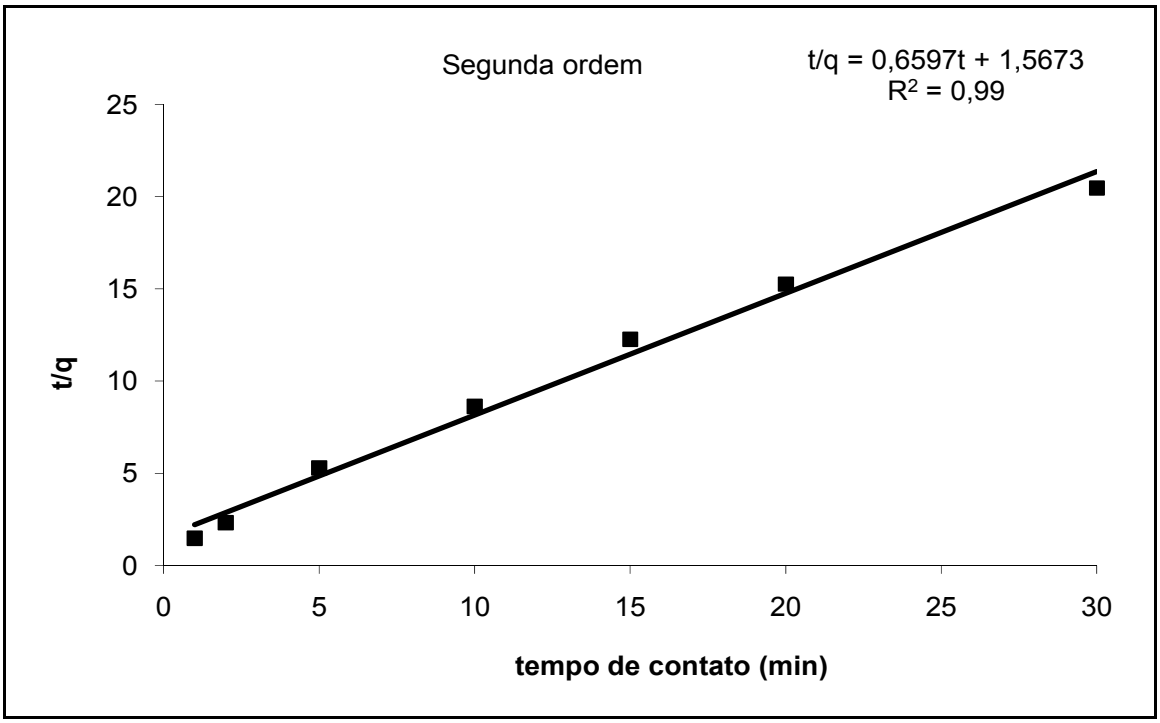
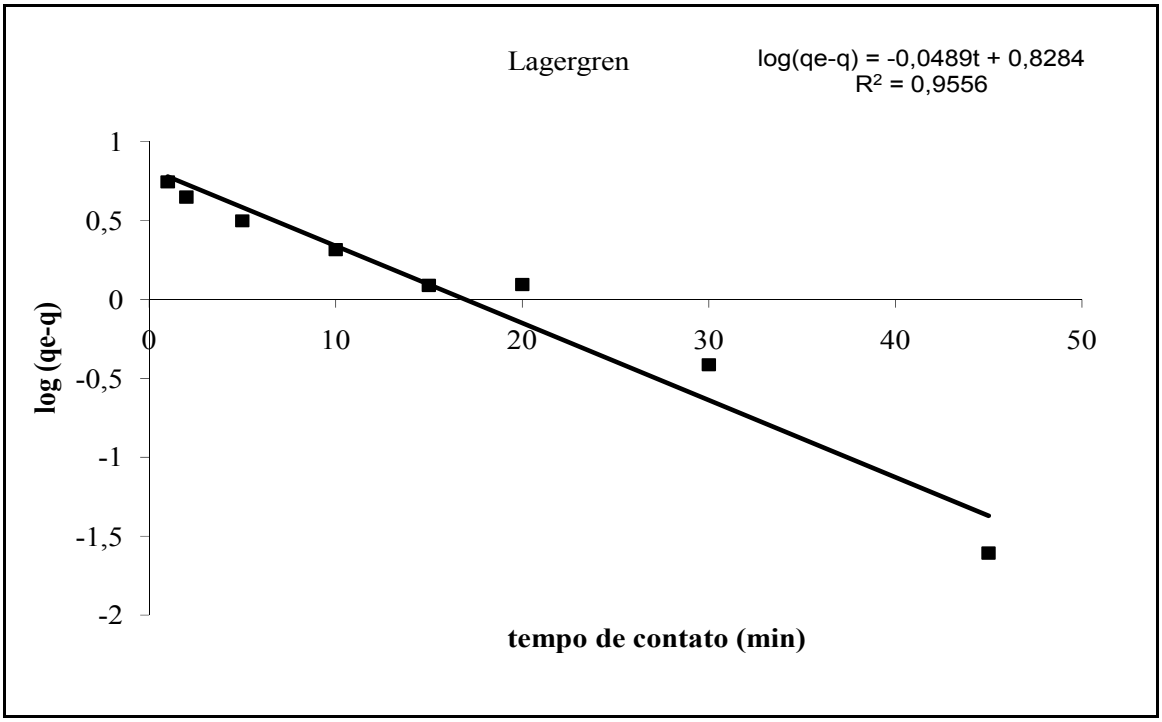


Figura 21. Modelagem cinética da biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* a partir de soluções na concentração de 1 mg/L pH= 4,0.



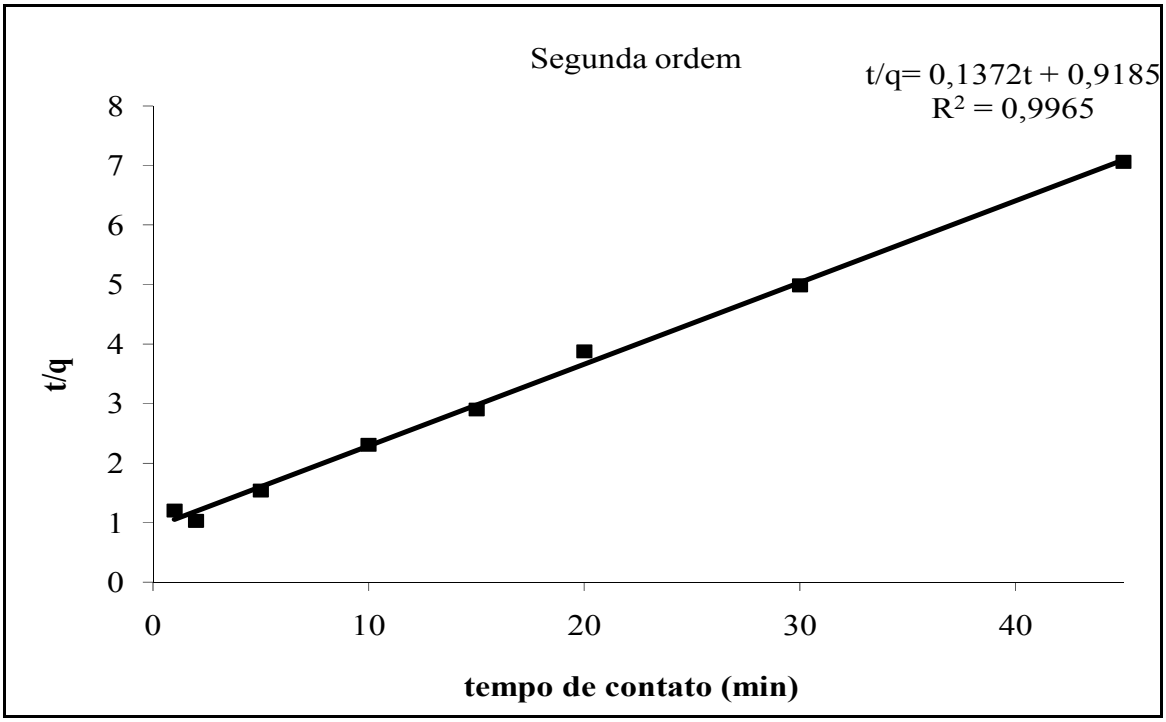
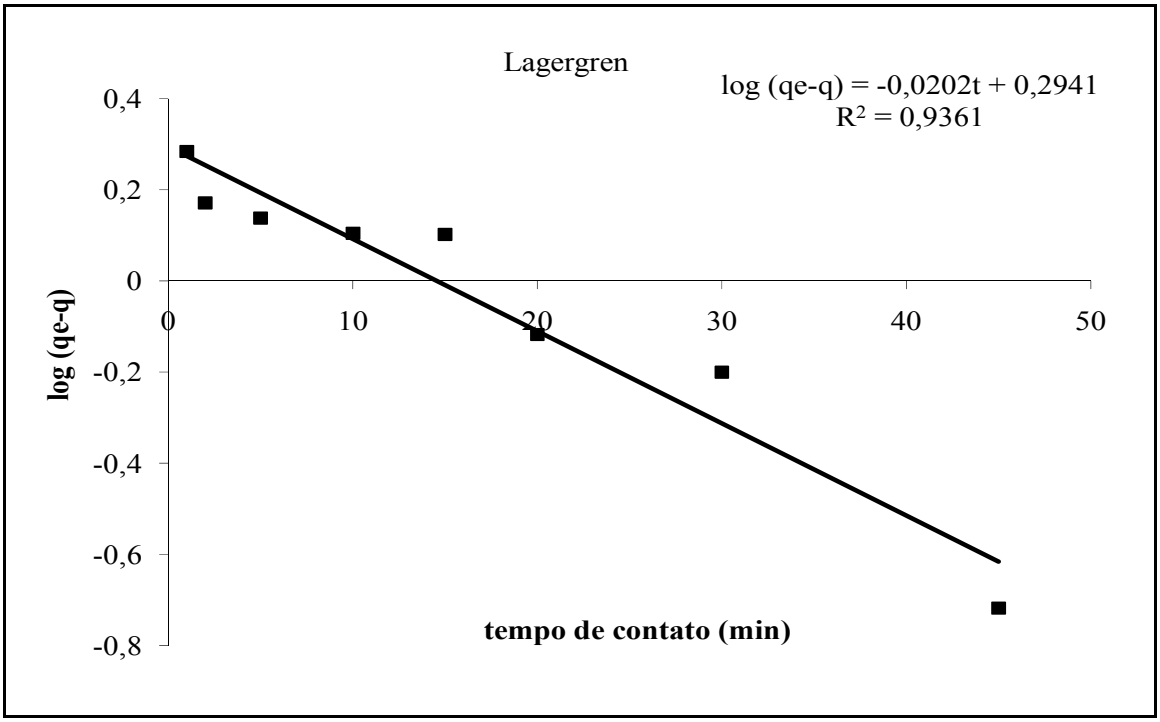


Figura 22. Modelagem cinética da biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L pH= 4,0.



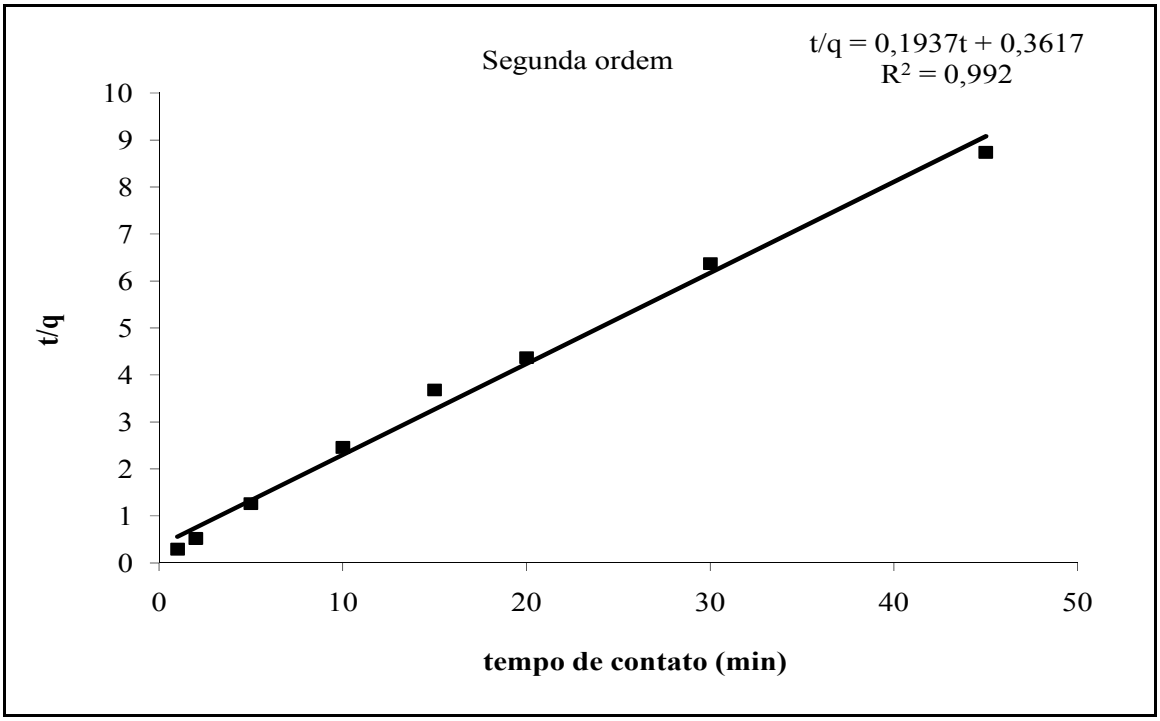


Figura 23. Modelagem cinética da biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* a partir de soluções na concentração de 10 mg/L pH= 1,0.

Através das equações obtidas na modelagem dos dados experimentais foi possível calcular os parâmetros cinéticos nas diferentes condições experimentais para tório e urânio (Tabela 8).

Tabela 8. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira de Lagergren e de segunda ordem para os dados de biossorção monocomponente de tório e urânio pela macroalga *Sargassum filipendula.*

	pH 1,0			pH 4,0		
Parâmetros	k_{1ads} (min^{-1})	$q_{e\ calculado}$(µmol/g)	R^2	k_{1ads} (min^{-1})	$q_{e\ calculado}$(µmol/g)	R^2
Modelo pseudo-primeira ordem						
Tório 1mg/L	$2,90\times10^{-2}$	1,58	0,9542	$9,21\times10^{-2}$	0,40	0,5599
Tório 10mg/L	$1,49\times10^{-2}$	9,28	0,897	$2,39\times10^{-2}$	10,36	0,9749
Urânio 1mg/L	*	*	*	$1,23\times10^{-1}$	1,06	0,9027
Urânio 10mg/L	$4,65\times10^{-2}$	1,96	0,9361	$1,12\times10^{-1}$	6,73	0,9556
Parâmetros	K_{2ads} (min^{-1})	$q_{e\ calculado}$ (µmol/g)	R^2	K_{2ads} (min^{-1})	$q_{e\ calculado}$ (µmol/g)	R^2
Modelo segunda ordem						
Tório 1mg/L	$3,43\times10^{-1}$	1,97	0,9953	$4,16\times10^{-1}$	1,20	0,9929
Tório 10mg/L	$8,8\times10^{-3}$	13,86	0,9921	$2,09\times10^{-6}$	278	0,0041
Urânio 1mg/L	*	*	*	$2,77\times10^{-1}$	1,51	0,99
Urânio 10mg/L	$1,03\times10^{-1}$	5,16	0,992	$2,04\times10^{-2}$	7,28	0,9965

* Nessa condição experimental não foi possível modelar os dados obtidos por ausência de curva cinética característica.

O coeficiente de determinação (R^2) é empregado como um dos parâmetros de avaliação de adequação de modelos matemáticos (Picardo *et al*., 2006; Rodrigues-Silva *et al*., 2009). Sendo assim, de acordo com a análise dos valores de R^2 apresentados na Tabela 8, os resultados obtidos para a cinética de tório 1 mg/L pH= 1,0 se ajustaram melhor ao modelo de segunda ordem (R^2= 0,9953), assim como na concentração de 10 mg/L do metal (R^2=0,9921). Em pH= 4,0, os dados encontrados nos experimentos realizados na concentração inicial de 1 mg/L se adequaram apenas ao modelo de segunda ordem (R^2=0,9929), enquanto em 10 mg/L a curva encontrada representou uma cinética de pseudo-primeira ordem (R^2=0,9749). Na cinética de biossorção do íon urânio os dois modelos testados se adequaram bem aos dados, em ambas as condições experimentais. Entretanto, o modelo de segunda ordem apresentou valores de R^2 superiores, indicando um

melhor ajuste aos dados. Esses resultados confirmam àqueles encontrados através da análise dos gráficos representados nas Figuras 17 a 21.

A partir das equações linearizadas obtidas através dos modelos foi possível calcular os valores das constantes cinéticas de biossorção dos metais. Os valores das constantes de biossorção encontradas foram maiores nas soluções menos concentradas, tanto na cinética do tório quanto do urânio. Esse padrão é comumente encontrado, pois menor quantidade de íons em solução acarreta em um maior número de colisões com a superfície da biomassa, fazendo com que aumente a velocidade das reações envolvidas no processo de biossorção.

Utilizando-se os coeficientes lineares e angulares obtidos nas expressões de Lagergren e segunda ordem, respectivamente, foi possível calcular o valor teórico da quantidade de íons removidos da solução em equilíbrio (q_e). Observa-se que os valores de q_e nas soluções mais concentradas são superiores aos valores calculados para as soluções menos concentradas, para ambos os modelos e condições experimentais. Esse comportamento indica que o valor de captação dos radionuclídeos tório e urânio pela macroalga *S. filipendula* aumenta com a concentração inicial dos íons em solução.

Bhainsa e D'Souza (2009) realizaram um estudo cinético da biossorção de tório por *Aspergillus fumigatus* em pH= 2,0. Para a concentração inicial de 50 mg/L a quantidade do metal captado foi de 16 mg/g. Ao dobrar a concentração inicial o valor de q_e aumentou para 24 mg/g. Para os testes realizados em pH= 4,0 o mesmo padrão foi encontrado, ou seja, há um aumento da capacidade de captação do metal elevando-se a concentração inicial.

Parab *et al*. (2005) observaram o mesmo comportamento em estudo de biossorção de urânio por fibra de coco. Na concentração inicial de 200 mg/L a captação no equilíbrio foi de 52 mg/g, enquanto que em 400 mg/L esse valor elevou-se para 85 mg/g. Rodrigues-Silva (2007) calculou os parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem na biossorção do íon urânio pela *S. filipendula*. Ele obteve resultados semelhantes para a captação do metal em concentração inicial de 1 mg/L e 100 mg/L, confirmado que a maior disponibilidade de íons em solução acarreta maior captação desses pela biomassa.

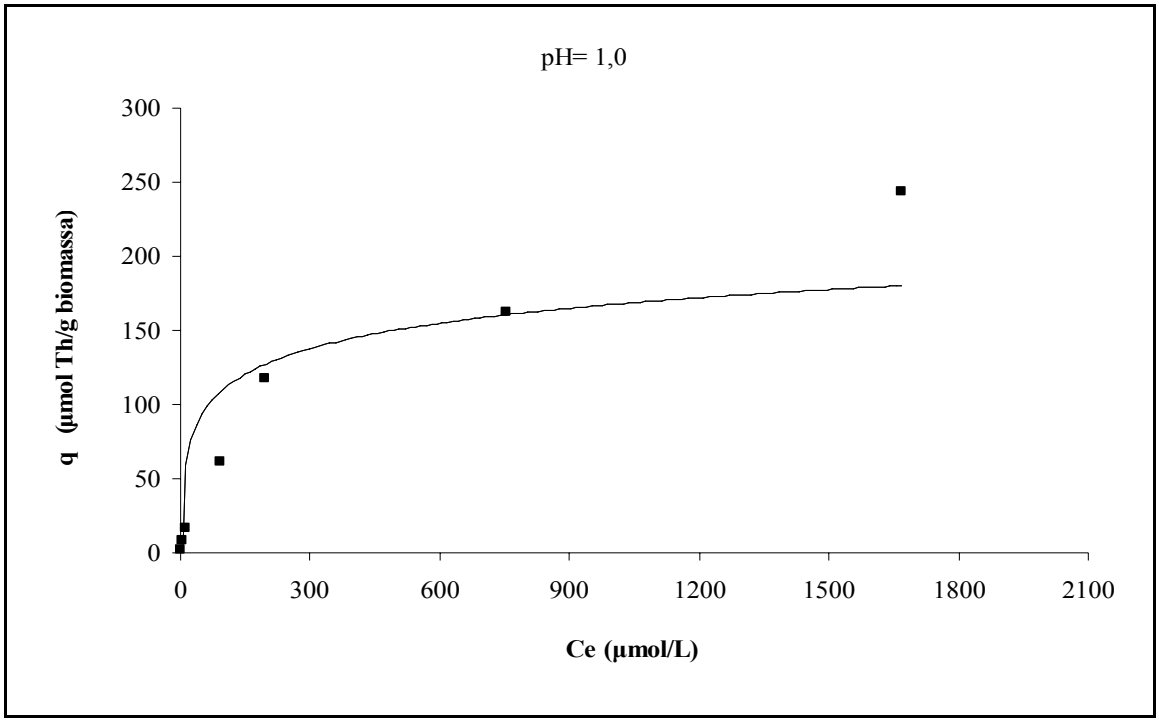
3.2 **Estudo de Equilíbrio** – biossorção de tório e urânio: aplicação do modelo mono-componente

A partir dos experimentos descritos no tópico 3.5 foi possível traçar a isoterma de biossorção dos metais em pH= 1,0 e 4,0, e avaliar o desempenho da *S. filipendula* na biossorção dos radionuclídeos.

Os resultados da Figura 24*a* demonstram um perfil crescente de captação do tório em pH= 1,0 até o q_{max} = 243,9 μmol Th/g. Nas menores concentrações (1 a 10 mg/L), a captação do metal variou entre 96% e 76%. À medida que a concentração inicial foi sendo elevada essa captação sofreu uma queda até atingir a remoção de 23% na concentração de 500 mg/L. Esse resultado confirma que a eficiência de remoção é mais favorável em menores concentrações. Em pH= 4,0, a captação do metal seguiu a mesma tendência, atingindo o máximo de remoção na concentração inicial de 1 mg/L (54%) e a menor eficiência em 500 mg/L (8%) (Figura 24*b*). Esses resultados indicam que, nesse sistema, o fator limitante para biossorção do metal é o número de sítios disponíveis na superfície da parede celular da alga.

Para as menores concentrações iniciais dos íons de urânio observamos que em pH= 1,0 houve uma resistência na captura desse metal pelos sítios ativos da biomassa, com uma remoção de apenas 2,5% dos íons na concentração de 1 mg/L. Essa situação foi se revertendo à medida que as concentrações foram aumentando até atingir o máximo de 33% em 100 mg/L, quando a eficiência de remoção sofreu uma queda até 9% em 500 mg/L (Figura 25*a*). Em um primeiro momento, os íons de urânio encontram resistência devido à competição com os prótons presentes na solução. Com o aumento da concentração, o metal torna-se um forte concorrente, sofrendo uma queda posteriormente devido à saturação dos sítios ativos da biomassa. Em pH= 4,0 as soluções com concentrações iniciais entre 1 e 5 mg/L apresentaram uma remoção de 71% e 49%, respectivamente. A capacidade máxima de remoção de urânio foi de 158,14 μmol U/g em 500 mg/L (Figura 25*b*).

(a)



(b)

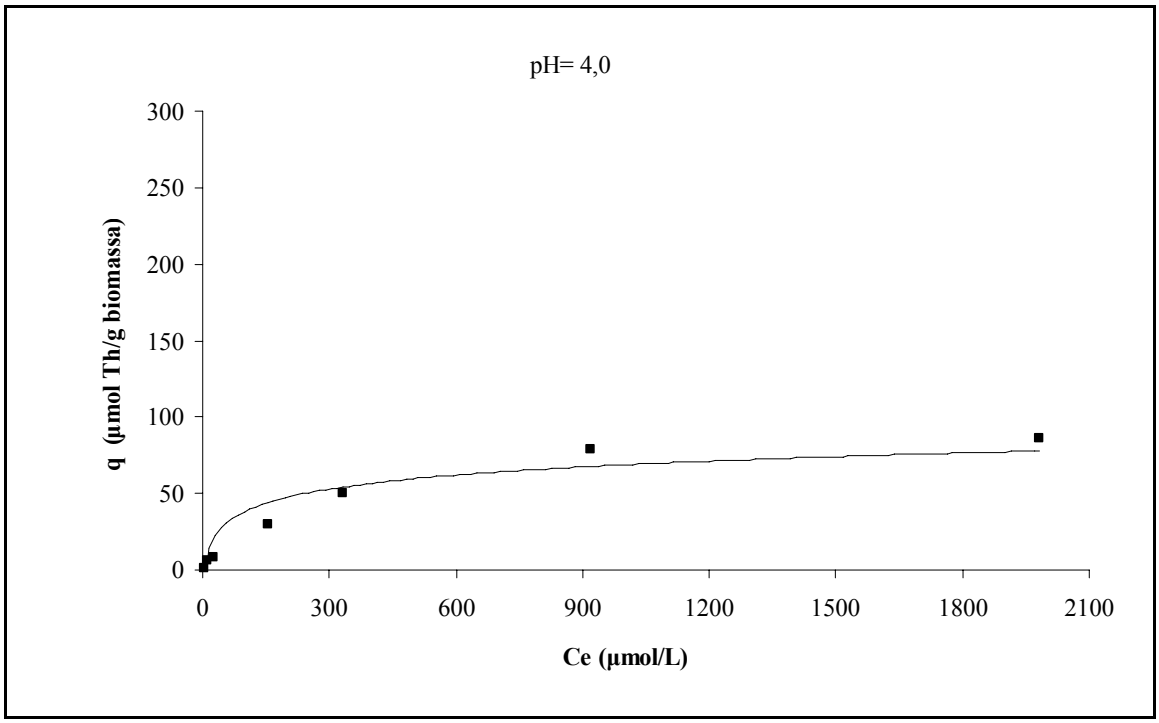
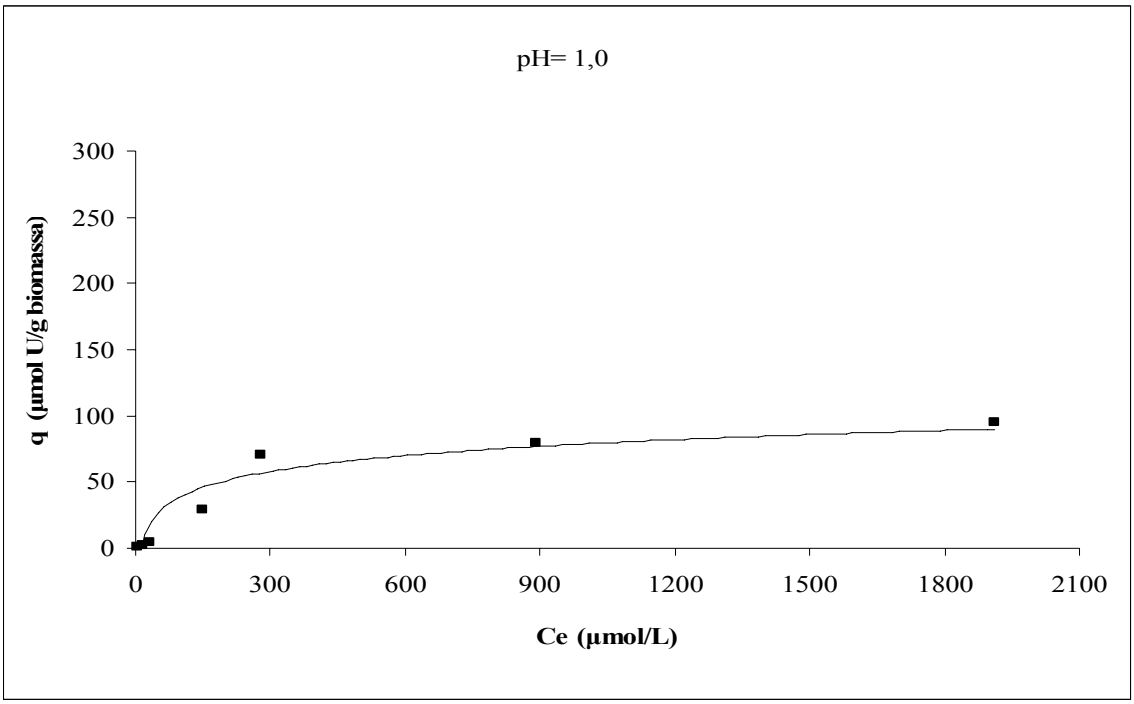


Figura 24. Isoterma de biossorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula*.

(a)



(b)

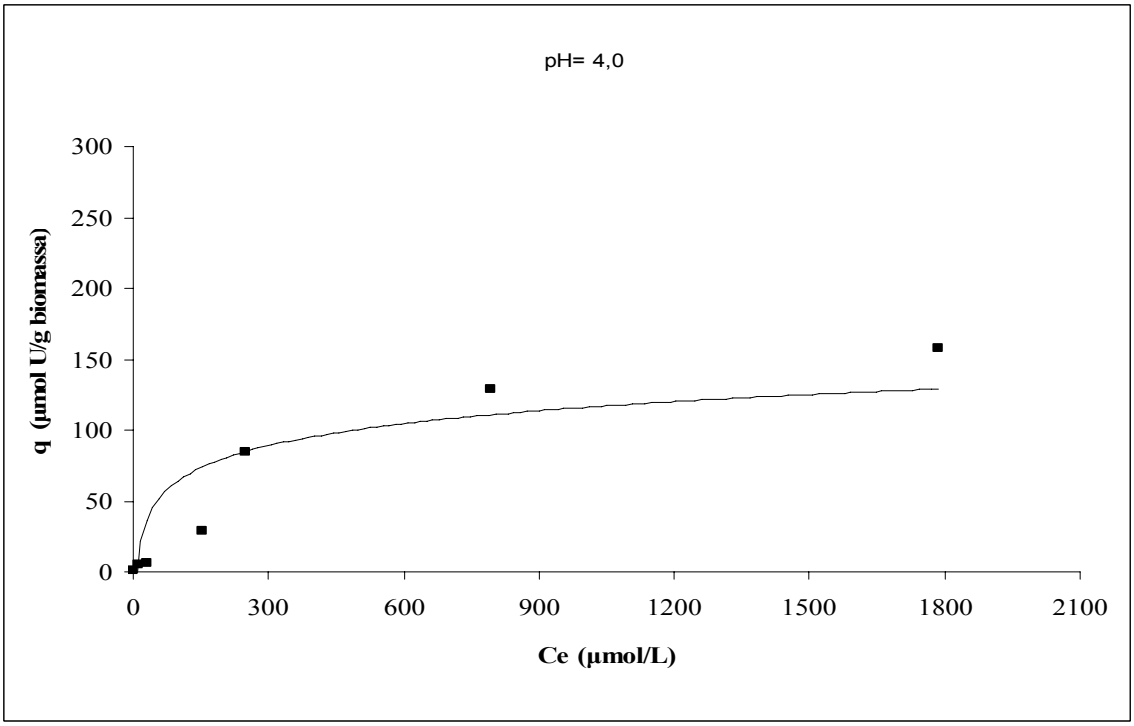
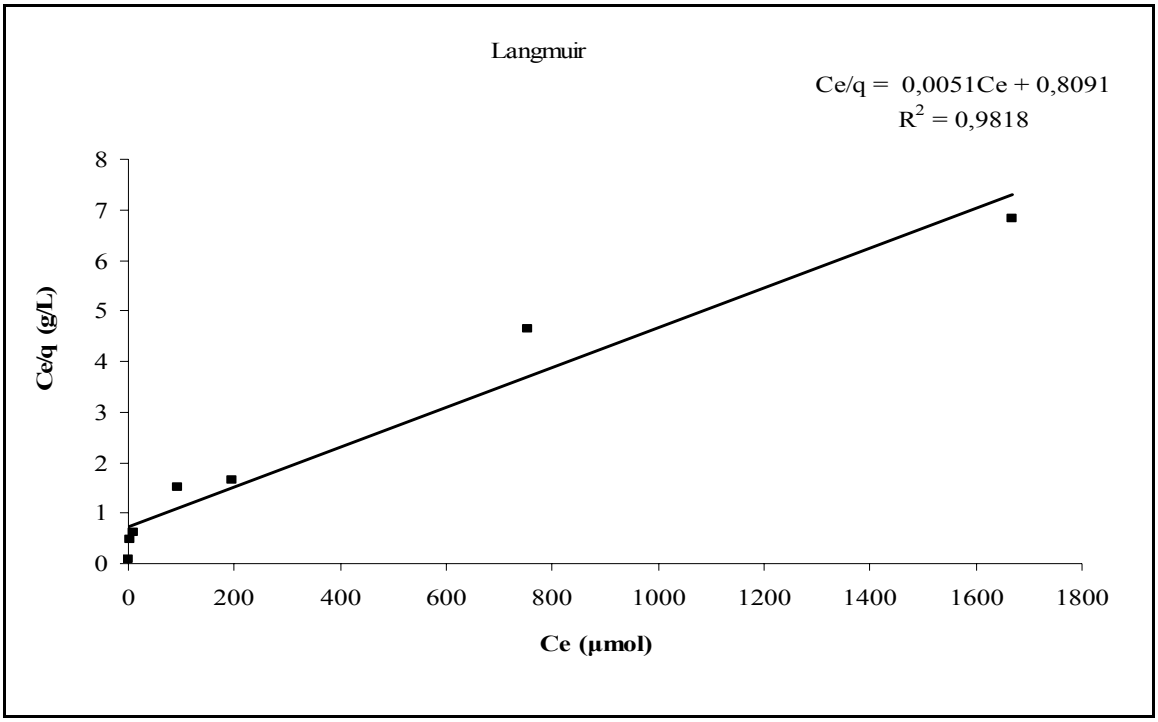


Figura 25. Isoterma de biossorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula*.

As Figuras 26 a 29 mostram o ajuste aos dados experimentais para biossorção de ambos os metais segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, representado pela distribuição dos pontos ao longo da reta de regressão, onde quanto mais próximos os pares ordenados encontram-se da reta melhor é o ajuste ao modelo. Em pH= 1,0, os dois modelos testados ajustaram-se bem aos dados de equilíbrio do íon tório (Figura 26). Entretanto, em pH= 4,0 os dados mostraram-se mais adequados ao modelo de Langmuir, como podemos observar na Figura 27.



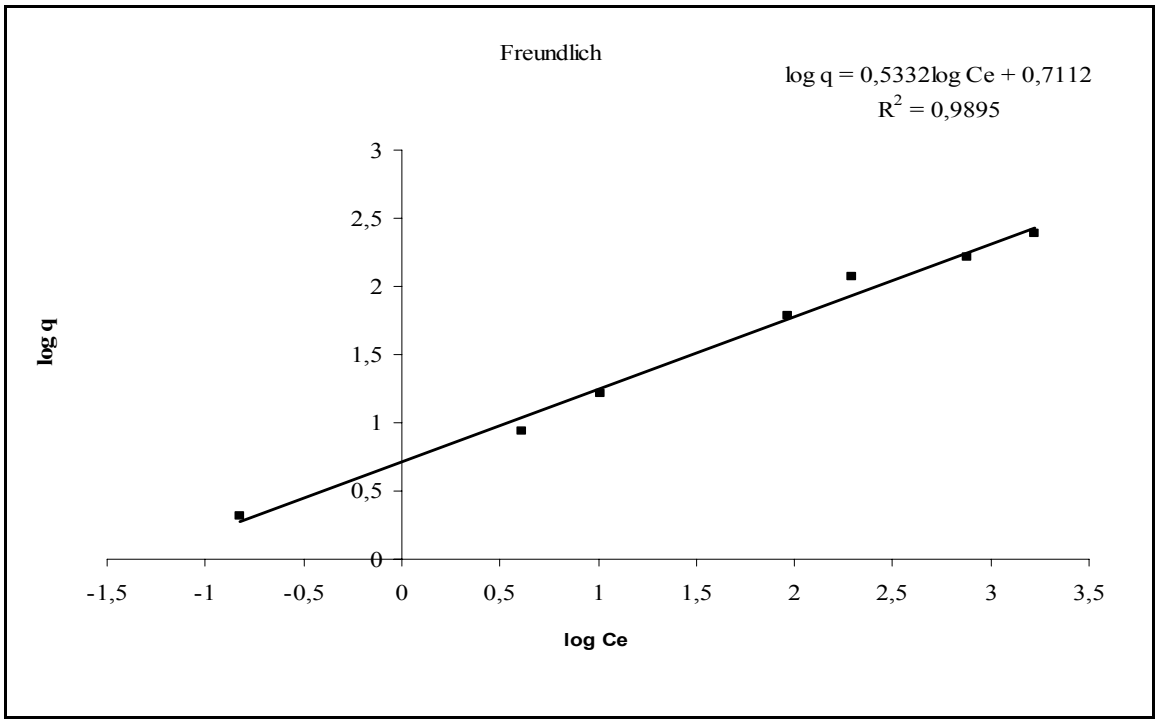
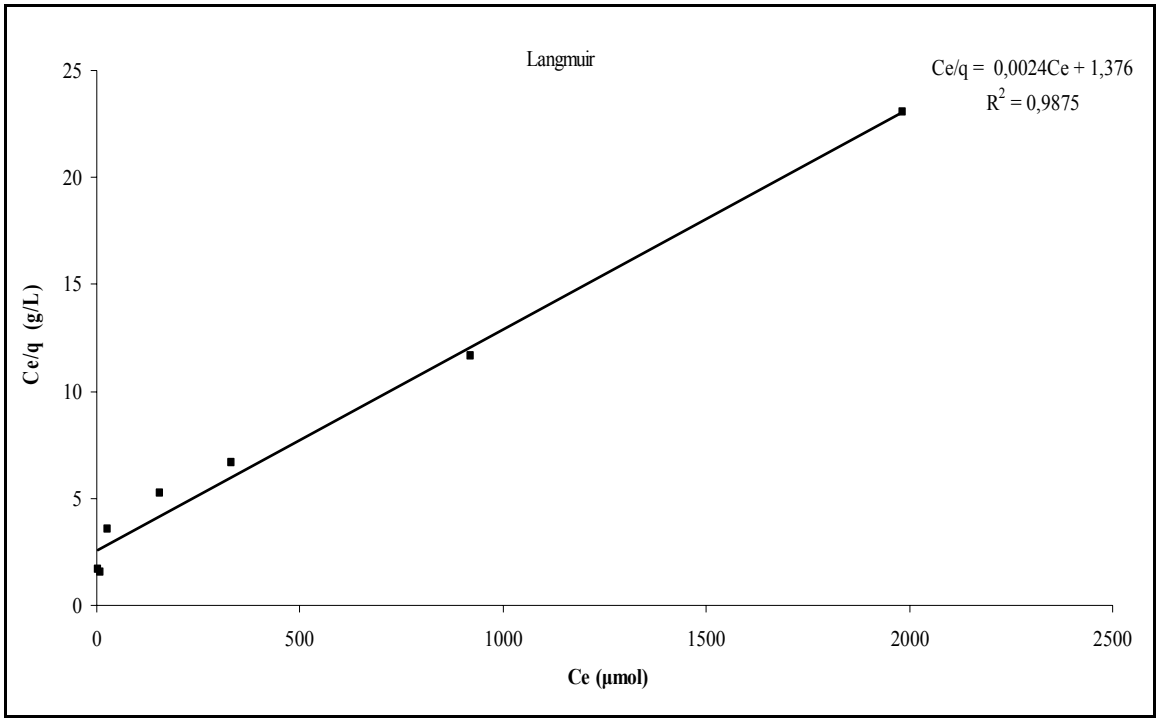


Figura 26. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* em pH= 1,0.



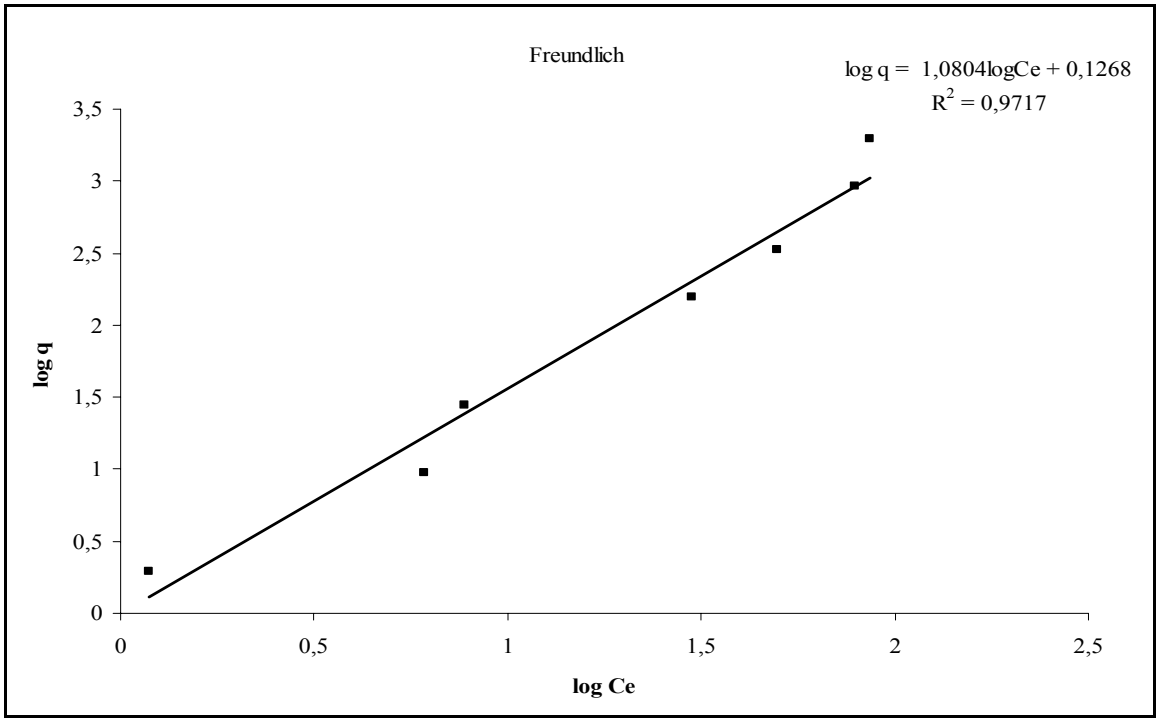
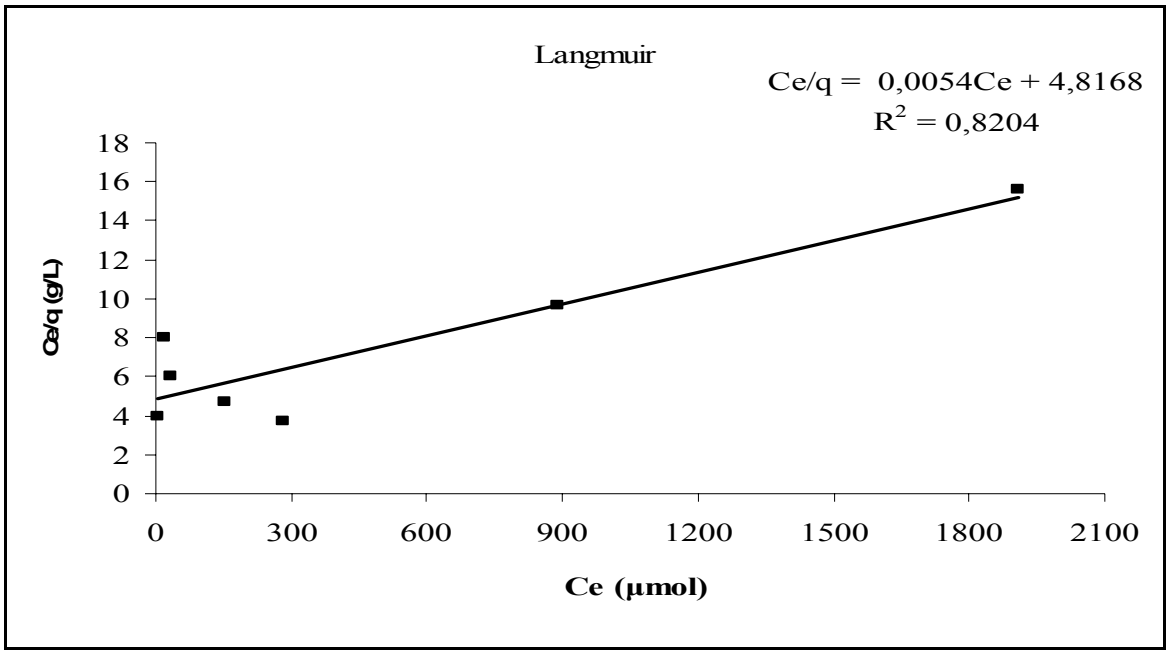


Figura 27. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon tório pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.

Para os íons de urânio em pH= 1,0, o modelo de Freundlich descreve melhor o comportamento do processo de biossorção do metal pela *S. filipendula*, assim como em pH= 4,0, devido a maior linearização dos pontos ao longo da reta (Figuras 26 e 27).



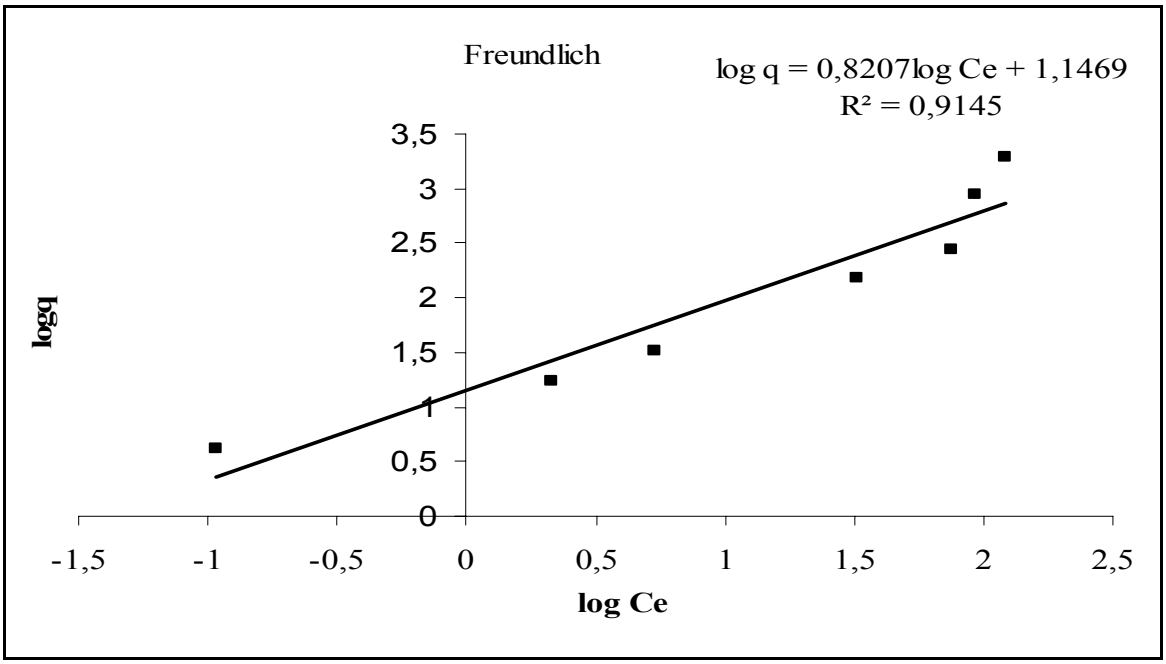
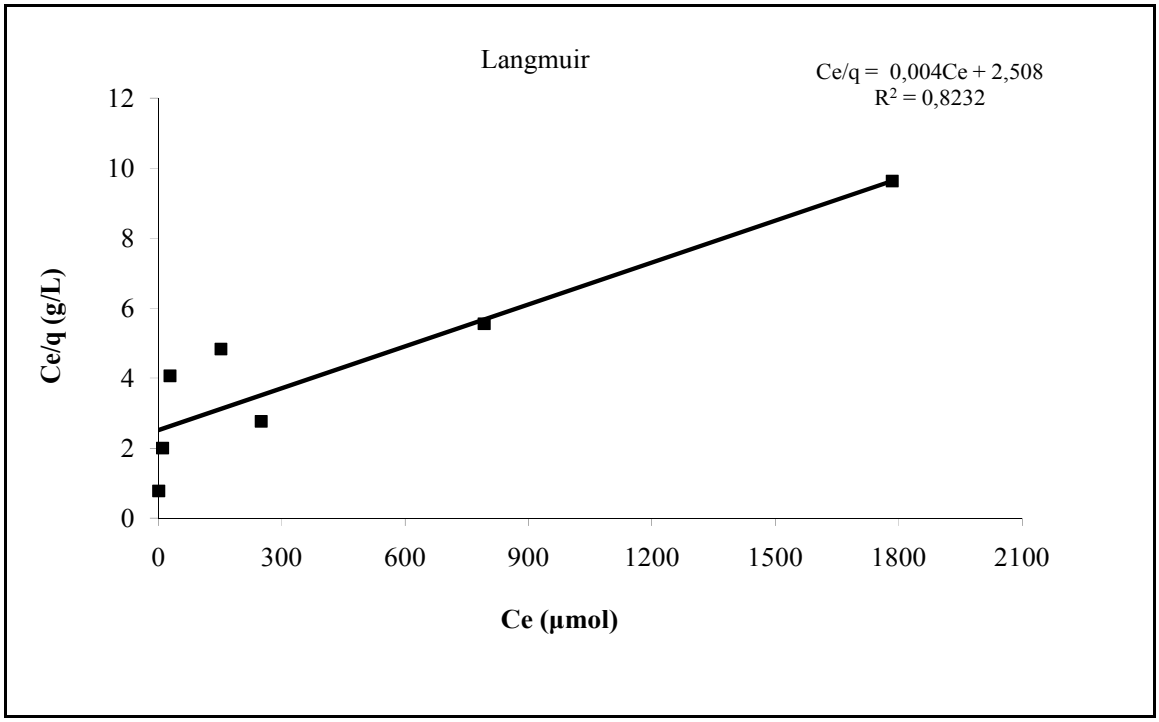


Figura 28. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* em pH=1,0.



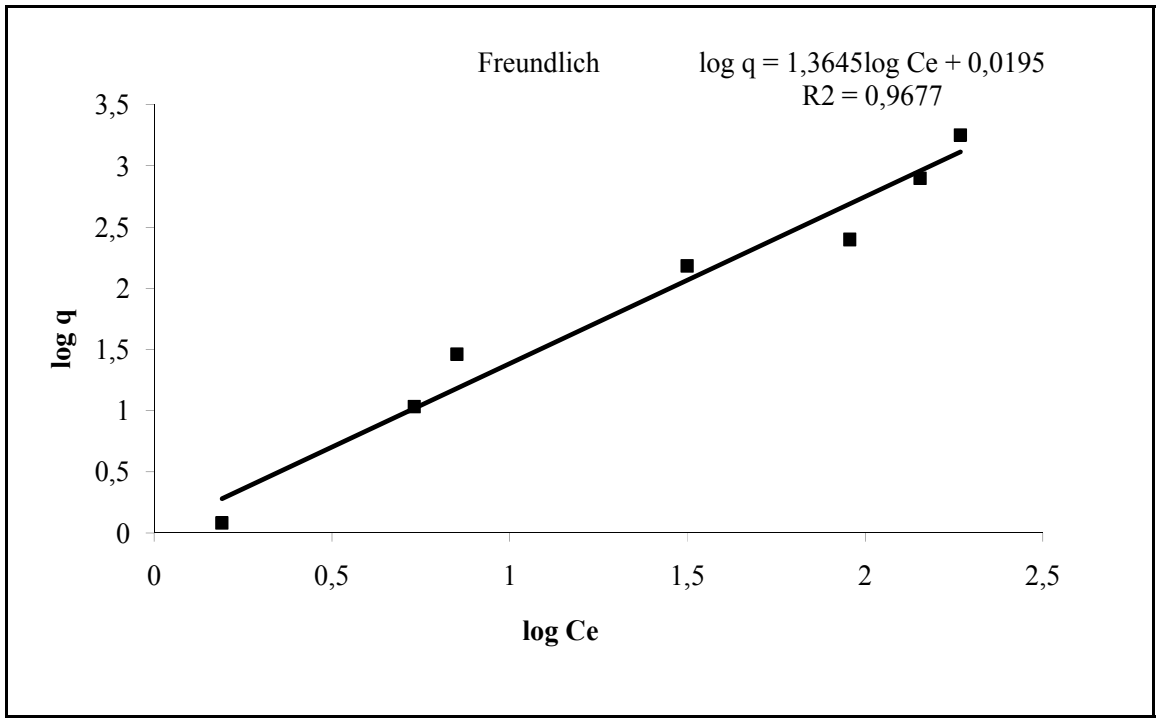


Figura 29. Ajuste dos dados da isoterma de adsorção do íon urânio pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.

Os parâmetros obtidos para as diferentes isotermas estão listados na Tabela 9, com seus respectivos coeficientes de determinação.

Tabela 9. Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir e Freundlich para a biossorção monocomponente de tório e urânio pela macroalga *Sargassum filipendula.*

	pH 1,0			pH 4,0		
Parâmetros	q_{max} (µmol /g)	*k* (L/µmol)	R^2	q_{max} (µmol /g)	*k* (L/µmol)	R^2
Modelo de Langmuir						
Tório	196,07	$6,3x10^{-3}$	0,9818	416	$4,05x10^{-3}$	0,9875
Urânio	185,18	$1,12x10^{-3}$	0,8204	250	$1,59x10^{-3}$	0,8232
Parâmetros	k_F	*n*	R^2	k_F	*n*	R^2
Modelo de Freundlich						
Tório	5,14	1,87	0,9895	1,07	1,60	0,9717
Urânio	15,34	0,89	0,9145	1,07	1,41	0,9677

Como indicado na tabela acima, os coeficientes de determinação para tório em pH= 1,0 apontam para um melhor ajuste dos dados ao modelo de Freundlich, por apresentar um valor mais próximo da unidade (1). Para o pH= 4,0 os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, com R^2= 0,9875, tendendo para uma adsorção em monocamada completa com ocupação de todos os sítios. Picardo (2006) conduziu experimentos de biossorção de tório por *S. filipendula* em pH= 1,0, e os dados encontrados ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir. É válido ressaltar que os valores de R^2 observados no presente trabalho são bem próximos, indicando que ambos os modelos podem representar a isoterma do metal em pH= 1,0.

Por outro lado, para a isoterma do íon urânio, ambas as condições experimentais demonstraram uma maior adequação aos dados experimentais para o modelo de Freundlich, indicando a formação de uma multicamada de adsorção na superfície da biomassa. Esses resultados corroboram com os encontrados por Rodrigues-Silva *et al.* (2009), o qual utilizou a *S. filipendula* para a biossorção do metal em solução com pH inicial de 4,0.

O ajuste aos modelos diferenciado observado para a isoterma do tório indica que diferentes mecanismos de biossorção podem estar envolvidos quando temos soluções com

valores de pH= 1,0 e 4,0 (Li *et al*. 2004). Yang e Volesky (1999), em estudo de biossorção de urânio utilizando biomassa de *Sargassum,* encontraram um bom ajuste ao modelo de Langmuir a partir de experimentos no pH= 2,6 e 3,2, enquanto que em pH= 4,0 os dados adequaram-se melhor ao modelo de Freundlich.

Os parâmetros calculados a partir das equações obtidas para os modelos de Langmuir e Freundlich mostraram-se fortemente dependentes do pH inicial das soluções. O valor de q_{max} do modelo de Langmuir foi de 196 µmol /g para tório e 185 µmol /g para urânio em pH= 1,0, indicando que nessas condições a biomassa possui maior afinidade pelos íons de tório. Em pH= 4,0 os valores de q_{max} foram 416 µmol /g e 250 µmol /g, respectivamente, para tório e urânio, confirmando a maior capacidade de captação da alga para os íons de tório.

O coeficiente *k* calculado a partir do modelo de Langmuir relata a afinidade entre o metal e a biomassa, de forma que quanto maior o valor de *k* maior é a afinidade. Ao observamos os valores de *k* para tório e urânio em pH= 1,0 e 4,0, concluímos que o tório possui maior afinidade com a biomassa quando comparado ao urânio, em ambas as condições experimentais, por apresentar um valor de *k* superior. Quando comparamos os valores de *k* de tório nas duas condições testadas, vemos que a afinidade do metal tende a ser reduzida com o aumento do pH inicial da solução. Para o urânio, essa afinidade tende a aumentar. Esses resultados nos levam a presumir que, em sistema binário, os íons de tório seriam preferencialmente retidos pelos sítios de ligação na superfície da alga em detrimento dos íons de urânio presentes na solução, tanto em pH= 1,0 quanto em pH= 4,0.

Na isoterma de Freundlich, a constante k_F e *n* foram calculadas. k_F relata a capacidade de ligação do metal a biomassa, enquanto *n* é o parâmetro que representa a intensidade dessa ligação, em que valores superiores a 1 indicam que o processo de biossorção é favorável. Quando comparamos as constantes encontradas para tório em pH= 1,0 e 4,0 (Tabela 9), vimos que tanto a capacidade quanto a intensidade de ligação do radionuclídeo diminuem quando o pH é elevado. Os valores de n = 1,87 e 1,60 mostram que o processo de biossorção de tório ocorre de forma favorável. Para o radionuclídeo urânio, a biossorção não se mostrou favorável em pH= 1,0 (n = 0,89), e no pH= 4,0 a capacidade de ligação é igual a tório, porém, a constante *n* é inferior, confirmando mais uma vez que a biomassa possui maior afinidade com íons de tório em ambas as condições.

3.3 **Estudo de equilíbrio** – biossorção de tório e urânio: sistema binário

Tendo em vista os resultados obtidos no estudo cinético e de equilíbrio para biossorção dos radionuclídeos tório e urânio individualmente, utilizou-se o procedimento experimental descrito no tópico 3.5 para investigar a competição entre os metais pelos sítios da parede celular da *S. filipendula*.

A Figura 30 representa a isoterma de captação dos íons tório, monocomponente e na presença de íons urânio, onde podemos observar a sobreposição dos pontos. Esses resultados mostram que a capacidade de biossorção de tório pela alga não foi afetada pela presença dos íons de urânio na solução.

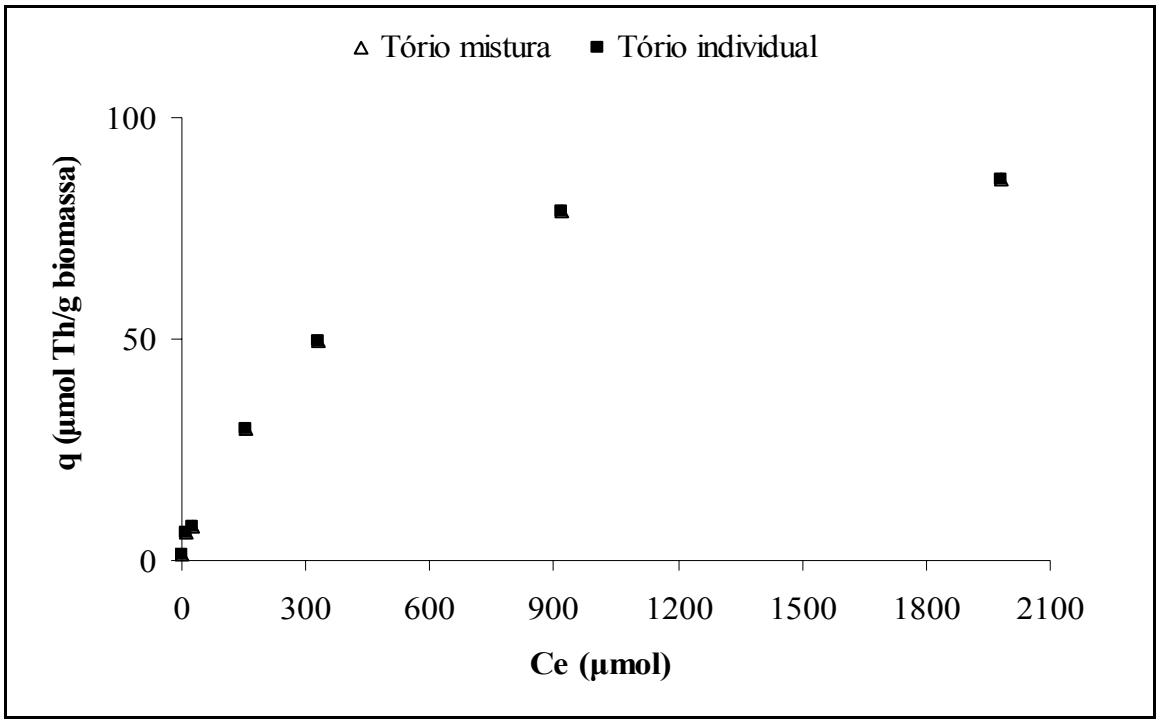


Figura 30. Isoterma de biossorção de tório individual e em mistura pela macroalga *S. filipendula*.em pH= 4,0.

Em relação à biossorção de urânio, essa se mostrou fortemente afetada pela presença de tório. Na concentração inicial de 1 mg/L não houve biossorção do metal pela alga. Para a concentração de 500 mg/L a capacidade de biossorção foi de 31,57 µmol/g, diferente do resultado encontrado para biossorção do urânio na ausência de tório (158,14 µmol/g). Estes resultados mostram um decréscimo significativo na capacidade de captação da biomassa (Figura 31).

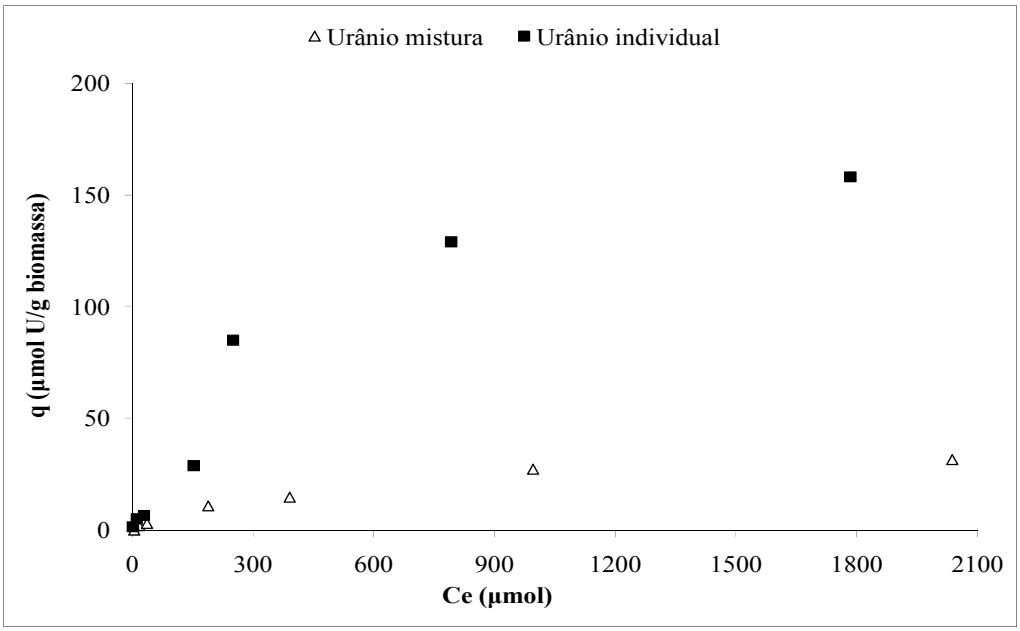


Figura 31. Isoterma de biossorção de urânio individual e em mistura pela macroalga *S. filipendula* em pH= 4,0.

A Figura 32 representa a isoterma de biossorção de tório e urânio em mistura, utilizando as mesmas concentrações iniciais para ambos os metais. A capacidade de biossorção máxima encontrada para os íons de tório foi de 110,1 µmol /g, enquanto para urânio foi de 31,5 µmol/g. Através desses resultados foi possível confirmar a existência de seletividade dos íons de tório pelos sítios de ligação presentes na superfície da parede celular da alga marrom.

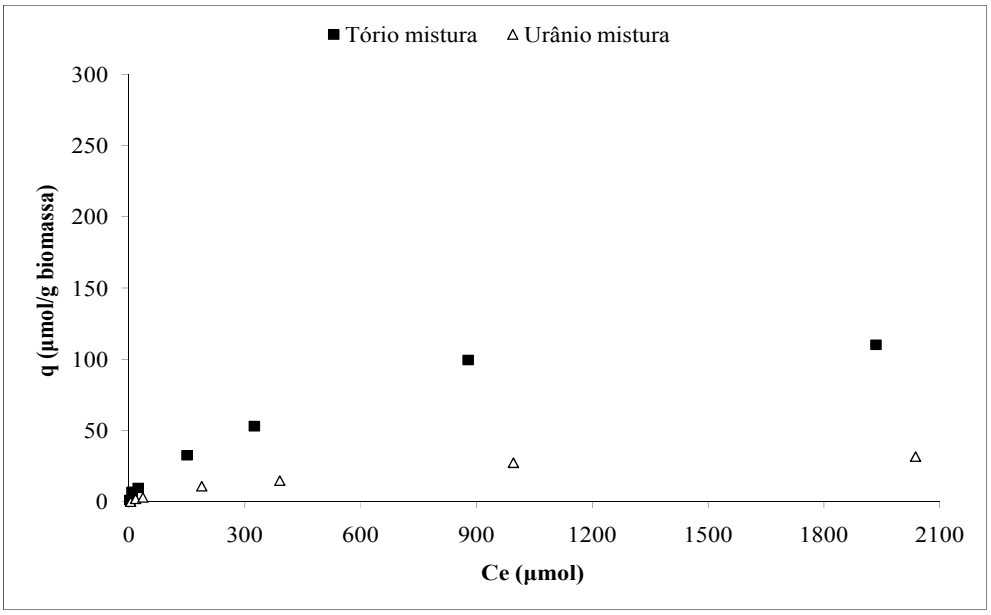


Figura 32. Isoterma de biossorção de tório e urânio em mistura pela macroalga *S. filipendula*.em pH= 4,0.

Andrés *et al*., (1993) *apud* Nakajima e Tsuruta (2004) estudaram a biossorção de tório e urânio pela bactéria *Mycobacterium smegmatis* e observaram uma rápida adsorção dos metais, com dependência do pH e com seletividade para íons de tório. Nakajima e Tsuruta (2004) investigaram a biossorção desses radionuclídeos pela bactéria *Micrococcus luteus* e encontraram resultados que sugerem que o tório tem maior vantagem competitiva na biossorção em solução contendo ambos os metais. Na presente dissertação foi observado que a biossorção do tório não foi influenciada pela presença dos íons de urânio. Por outro lado, a presença do tório provocou uma reação antagonista na biossorção do urânio, representada pela queda na eficiência de remoção do metal.

A literatura relata que os estudos de biossorção competitiva desses metais realizados com diferentes biomassas apresentam resultados similares aos encontrados no presente estudo, com os íons de tório apresentando forte capacidade de competição com os íons de urânio (Tzenos e Volesky, 1981; Sar e D'Souza, 2002; Nakajima e Tsuruta, 2002).

Tsuruta (2004) realizou um estudo de biossorção de tório e urânio pela bactéria *Streptomyces levoris* em pH= 3,5, variando a concentração inicial dos metais. Na solução contendo 200μM de urânio e 50μM de tório, a quantidade de urânio removida pela parede celular da *S. levoris* aumentou rapidamente durante os cinco primeiros minutos, seguida de uma dessorção desses íons e posterior biossorção de tório através da reação de troca-iônica. O autor concluiu que quando há excesso de íons de urânio na solução, esses são adsorvidos primeiramente, entretanto, em sequência, ocorre a reação de troca-iônica urânio-tório. Além disso, ele constatou que a ligação de tório na superfície celular do micro-organismo é mais intensa do que a do urânio.

Em outro trabalho, Tsuruta (2006) estudou a competição dos metais por um grupo de bactérias nas mesmas condições experimentais anteriormente descritas, e observou que a quantidade de tório acumulada na biomassa não foi afetada pela co-existência com o urânio. Em contrapartida, a quantidade de urânio adsorvida sofreu uma queda com a adição do tório, mesmo após a acumulação do urânio. Com esse trabalho o autor concluiu que o tório não somente é um forte concorrente como também é capaz de provocar a liberação dos íons de urânio adsorvidos à biomassa através da reação de troca iônica.

Cabe ressaltar que a comparação dos resultados obtidos na presente Dissertação com os resultados publicados na literatura teve que ser feita com exemplos de materiais biológicos completamente distintos aos empregados nesse trabalho. Deve-se, portanto, levar em consideração as características de cada biomaterial para que se chegue a uma conclusão adequada.

A insuficiência de literatura publicada sobre o tema, envolvendo biossorção de radionuclídeos, faz com que a discussão dos resultados fique limitada à apresentação dos resultados experimentais obtidos. Por outro lado, nos parece ser um bom indicativo de que o tema em questão ainda se encontra incipiente em termos de conhecimento pela comunidade científica.

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- A biossorção dos radionuclídeos tório e urânio pela *Sargassum filipendula* mostrou-se fortemente dependente do fator pH, com melhor eficiência de remoção dos metais ocorrendo no pH= 1,0 e 4,0 para tório e urânio, respectivamente.
- O estudo da cinética de biossorção de tório pela alga apresentou uma captação rápida, alcançando uma eficiência de remoção de 98% quando encontrado em baixa concentração na solução.
- Os dados experimentais da cinética de tório demonstraram um melhor ajuste para o modelo de segunda ordem (1 e 10 mg/L pH= 1,0; 1 mg/L pH= 4,0). Entretanto, para as condições de 10 mg/L pH= 4,0 os dados se adequaram melhor ao modelo de Lagergren.
- A biossorção dos íons de urânio não se mostrou favorável em pH= 1,0, apresentando baixa eficiência de remoção. Por outro lado, em pH= 4,0 revelou uma cinética relativamente rápida, com uma remoção máxima de 73% do metal presente na solução.
- Todos os dados experimentais obtidos no estudo cinético para íons de urânio seguiram uma cinética de segunda ordem.
- A isoterma do processo de remoção do tório pela *S. filipendula* demonstrou um perfil crescente, com maior eficiência de remoção em baixas concentrações (1 e 10 mg/L) e menor eficiência de remoção para a maior concentração testada (500 mg/L).
- O estudo de equilíbrio para o radionuclídeo urânio revelou uma resistência na captura desse metal pelos sítios ativos da biomassa em pH ácido, devido à competição com os prótons presentes na solução. Para o pH= 4,0 a capacidade de remoção máxima encontrada foi de 71% na menor concentração (1 mg/L).
- O modelo de Freundlich pode ser utilizado para representar os dados de equilíbrio da biossorção de tório em pH= 1,0, enquanto em pH= 4,0 esses dados são melhores representados pelo modelo de Langmuir.
- A isoterma de biossorção de urânio em ambas as condições experimentais estudadas pode ser representada pelo modelo de Freundlich, o que indica a formação de uma multicamada de adsorção do metal na superfície da parede celular da alga.

- Em solução binária, a biossorção de tório pela macroalga marinha *S. filipendula* não foi influenciada pela presença dos íons de urânio. Entretanto, a presença dos íons de tório provocou uma reação antagonista na biossorção do urânio, provocando uma queda significativa na eficiência de remoção do metal pela alga.
- A biomassa *S. filipendula* mostrou-se mais eficiente na captação de tório em relação a urânio quando os radionuclídeos encontram-se misturados em solução nas mesmas proporções.

5.2 Algumas sugestões são propostas para continuidade aos estudos iniciados neste trabalho:

- Com base nos ensaios realizados para o processo de biossorção de tório e urânio em sistema binário e em regime de batelada, sugere-se a utilização de modelos matemáticos mais complexos capazes de predizer o equilíbrio da mistura, visto que a utilização dos modelos para sistemas individuais não levam em consideração os fatores de interferência e o fenômeno de competição dos metais pelos sítios de adsorção.
- Realizar experimentos em coluna de leito fixo em um sistema contínuo constituído por duas fases. Propõe-se a remoção do tório em uma primeira fase, por ser preferencialmente selecionado pela biomassa, e uma segunda fase a qual apenas os íons de urânio serão removidos, sem que seja necessário o ajuste do pH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKZU, A. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium (II) Biosorption by C. vulgaris in a Batch System: Effect of Temperature. Separation and Purification, v. 21, p. 285-294, 2001.

AKZU, Z.; AÇiKEL, Ü.; KABASAKAL, E.; TEZER, S. Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chomium(VI) and Nickel(II) Onto Dried Activated Sludge. Water Research, v.36, p. 3063-3073, 2002.

AMARASINGHE, B.M.W.P.K., WILLIAMS, R.A. Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu and Pb from Wastewater. Chemical Engineering Journal, v. 132, p. 299-309, 2007.

ANDRES, Y., MACCORDICK, H. J., HUBERT, J. C., Appl. Microbiol. Biotechnol., 39 (1993) 413. *In* NAKAJIMA, A. e TSURUTA, T. Competitive Biosorption of Thorium and Uranium by *Micrococcus luteus*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 260, p. 13-18, 2004.

ASLANI, M.A.A., AKYIL, S., ERAL, M. Thorium (IV) Sorption on Ignited *Sarcotragus muscarum*, its Kinetic and Thermodynamic Parameters. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 250, p. 153–157, 2001.

BABARINDE, N. A. A., OYESIKU, O. O., BABALOLA, J. O. e OLATUNJI, J. O. Isothermal and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Zinc (II) Ions by *Calymperes erosum*. Journal of Applied Sciences Research, v. 4, p. 716-721, 2008.

BARROS, P. D., ARAÚJO, R. M. S., SILVA, J. W. S., ANDRADE, F. M., "Determination of Uranium by the Brazilian Safeguards Laboratory – Lasal Using "Davies & Gray/Nbl" Potentiometric Method". Symposium on International Safeguards – Addressing Verification Challenges, Vienna, Austria, 16-20 October, 2006.

BAYRAMOGLU, G. and ARICA, M. Y. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. Bioresource Technology, v. 100, p. 186-193, 2009.

BHAINSA, K.C., D'SOUZA, S.F. Thorium Biosorption by *Aspergillus fumigatus,* a Filamentous Fungal Biomass. Journal of Hazardous Materials, v. 165, p. 670-676, 2009.

CALADO, S.C.S.; SILVA, V.L.da; PASSAVANTE, J. Z. de O.; ABREU, C.A.M.; LIMA-FILHO, E.S.; DUARTE, M.M.M.B; DINIZ, E.V.G.S. Cinética e Equilíbrio de Biossorção de Chumbo por Macroalgas. Tropical Oceanography, v. 31(1), p.53-62, 2003.

CARDOSO, E. M. Apostila Educativa Radioatividade. Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2003. Disponível em: www.cnen.org.br.

CARVALHO, M. S. e FERREIRA, E. M. M. Eliminação de Elementos Radioativos Naturais e de Metais Pesados em Efluentes de Mineração Visando o Uso Agrícola das Águas de Drenagem e a Recuperação dos Metais. Instituto de Engenharia Nuclear – IEN – CNEN, 2003.

CERNANSKY, S.; URÍK, M.; SEVC, J.; LITTERA, P.; HILLER, E. Biosorption of Arsenic and Cadmium from Aqueous Solutions. African Journal of Biotechnology, v 6(16), p.1932-1934, 2006.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa de Alga Marinha *Sargassum sp*. 2000. p. 139.Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., SCHWARTZ, D., MARZOFF, J., RYDER, D. Interacion of Metals and Protons with Algae.. Environmental Science and Technology, v. 22, n 7, p. 755-760, 1988.

CRUZ, C.C.V., DA COSTA, A.C.A., HENRIQUES, C.A., LUNA, A. S. Kinetic Modeling and Equilibrium Studies During Cadmium Biosorption by Dead *Sargassum sp*. Biomass. Bioresource Technology, v. 91, p.249-257, 2004.

DA COSTA, A.C.A., DUTA, F.P., DE FRANÇA, F.P. The Performance of a Continuous System for Biosorption and Desorption of Zinc, Cadmium, Manganese and Copper by the Seaweed *Sargassum sp*. Eur. J. Min. Proc. Environ. Prot., v 2, p. 131-141, 2002.

DA COSTA, A. C. A., DE FRANÇA, F.P. Cadmium Interaction with Microalgal Cells, cyanobacteral Cell and Cellweeds – Toxicology and Use in Wastewater Treatmente. Mar. Biotechnol, v 85, p. 149-156, 2003.

DAVIS, T. A., VOLESKY, B. e MUCCI, A. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption By Brown Algae. Water Research, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DHO, H. The Biosorption of Uranium from Radioactive Efluents Using Microorganism, *Shewanella putrefaciens*. v. 40(2), p. 97-102, 2003.

FOUREST, E., VOLESKY, B. Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. Environ. Sci. Technol., v. 30 (1), p. 277 - 282, 1995.

FOUREST, E., VOLESKY, B. Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption By Marine Algae. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 67, 1997.

GALVAN, C. G. A Difusão da Indústria Nuclear : Considerações Preliminares aos Programas Latino-americanos. Revista de Economia Política, v. 3, 1983.

HAFEZ, N., ABDEL-RAZEK, A.S., HAFEZ, M.B. Accumulation of Some Heavy Metals on *Aspergillus flavus*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v.68, p. 19-22, 1999.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem, v. 34, p. 451–465, 1999.

INDÚSTRIAS NUCLEARES BRASILEIRAS, 2001. Disponível em: <http://www.inb.gov.br>. Acesso em: 1 de novembro de 2008.

KIRKMAN, H.; KENDRICK, G.A.. Ecological Significance and Commercial Harvesting of Drifting and Beach-cast Macro-algae and Seagrasses in Australia: a review. Journal of Applied Phycology, v.9, p. 311-326, 1997.

LEUSCH, A., HOLAN, Z.R. e VOLESKY, B. Solution and Particle Effects on the Biosorption of Heavy Metals by Seaweed Biomass. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 61, 1996.

LI, P.F., MAO, Z.Y., RAO, X.J., WANG, X.M., MIN, M.Z., QIU, L.W., LIU, Z.L. Biosorption of Uranium by Lake-harvested Biomass from a Cianobacterium Bloom. Bioresouce Technology, v. 94, p. 193-195, 2004.

KOGEJ, A.; PAVKO, A. Mathematical Model of Lead Biosorption by *Rizopus nigricans* Pellets in a Laboratory Batch Stirred. Chem. Biochem. Eng. Q. v 18(1), p.29-35, 2004.

LODEIRO, P.; CORDERO, B.; BARRIADA, J.L.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M.E. Biosorption of Cadmium by Biomass of Brown Marine Macroalgal, 2005.

MANO, E.B., PACHECO, E.B.A.V., BONELLI, C.M.C. Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem. Blucher, 2005.

MARCIEL, L.S., BEZERRA, D.P., SANTOS, J.C.S., CASTRO, R.A.O., ALVES, J.A.B.L.R., SILVA, r.c.b. Estudo da Capacidade de Biossorção da Casca de Maracujá (Passiflora edulis S) Frente a Íons Cu(ii) em Soluções Aquosas, 2008.

MEDEIROS, T. R. Entraves ao Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear no Brasil: Dos Primórdios da Era Atômica ao Acordo Nuclear Brasil-Alemanha. 2005. p.88 Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Planejamento Regional), Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal de Minas Gerais.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Rejeitos Radioativos, novembro de 2001. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br> Acesso em: 1 de novembro de 2008.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Disponível em: http://www.cnen.gov.br/acnen/atividade Acesso em: 7 de março de 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – ELETRONUCLEAR. Disponível em: <http://www.eletronuclear.gov.br> Acesso em : 7 de abril de 2009.

MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A.G.; SOUSA, F.W.; NASCIMENTO, R.F.; BRITO, E.S. Utilização de Bagaço de Caju como Bioadsorvente na Remoção de Metais Pesados de Efluente Industrial. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA (2), João Pessoa, Paraíba, 2007.

MOREIRA, S. A. Biossorção Utilizando Alga Marinha (Sargassum sp.) Aplicada em Meio Orgânico. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. Cu(II) Linding by Dried Biomass of Read, Green and Brown Macroalgal. Water Research, v.41, p.731-740, 2007.

NIU, H.; VOLESKY, B. Characteristics of Gold Biosorption from Cyanide Solution. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 74, p. 778–784, 1999.

OMAR, N.B.; MERROUN, M.L.; GONZÁLEZ-MUÑOZ; ARIAS, J.M. Brewery Yeast as a Biosorbent for Uranium. Journal of Applied Scinces Research, v 4(6), p.716-721, 2008.

PARAB, H., JOSHI, S., SHENOY, N., VERMA, R., LALI, A., SUDERSANAN, M. Uranium Removal from Aqueous Solution by Coir Pith: Equilibrium and Kinetic Studies. Bioresource Technology, v. 96, p. 1241–1248, 2005.

PICARDO, M. C. Biossorção de Tório com Emprego de *Sargassum filipendula*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

PICARDO, M. C., FERREIRA, A. C. M., COSTA, A. C. A. Biosorption of radioactive thorium by *Sargassum filipendula* dry biomass: kinetics and process conditions. Applied Biochemistry and Biotechnology, Estados Unidos, v. 134, p. 193-206, 2006.

PIETROBELLI, J.M.T.A.; MODENES, A.N.; SUZAKI, P.Y.R.; ALFLEN, V.L.; COLOMBO, A. Utilização da Macrófita *Egeria densa* na Biossorção do Íon Cd(II). *In*: SIMPÓSIO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA NIT-UNIOESTE, 2008.

RODRIGUES-SILVA, J. I. R. Biossorção de Urânio com Emprego de *S. filipendula* – Uso em Tratamento de Efluentes de Laboratórios. 2007. p.83. Dissertação (Mestrado em Radioproteção e Dosimetria), Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro.

RODRIGUES-SILVA, J. I., FERREIRA, A.C.M., COSTA, A. C. A. . Uranium biosorption under dynamic conditions: Preliminary tests with *Sargassum filipendula* in real radioactive wastewater containing Ba, Cr, Fe, Mn, Pb, Ca and Mg. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 279, p. 909-914, 2009.

ROMERA, E., GONZALEZ, F., BALLESTER, BLAZQUEZ, M. L. e MUNOZ, J. A. Comparative Study of Biosorption of Heavy Metals Using Different Types of Algae. Bioresource Technology, v. 98, p. 3344-3353, 2007.

SAR, P., D'SOUZA, S. F. Radionuclide Biosorption by Bacterial Biomass. BARC Newsletter Founder's Special Issue 2002,

SCHIEWER, S. e VOLESKY, B. Biosorption by Marine Algae. *In*: DAVIS, T. A., VOLESKY, B. e MUCCI, A. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption By Brown Algae. Water Research, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

TABELA PERIÓDICA ON LINE. Disponível em: <http://www.tabela.oxigenio.com/actinidios/elemento_quimico> Acesso em: 27 de Abril de 2009.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. Fundamentos de Radioproteção e Dosimetria. Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2006.

TOMKO, J., BACKOR, M. e STOFKO, M. Biosorption of Heavy Metals by Dry Fungi Biomass. Acta Metallurgica Slovaca, v. 12, p. 447-451, 2006.

TSEZOS, M. e VOLESKY, B. Biosorption of Uranium and Thorium. Biotechnology Bioengineering, v. 223, p. 583-604, 1981.

TSEZOS, M. e VOLESKY, B. Biotechnology Bioengineering, v. 24, p. 385, 1982. *In* NAKAJIMA, A. e TSURUTA, T. Competitive Biosorption of Thorium and Uranium by *Micrococcus luteus*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 260, p. 13-18, 2004.

TSURUTA, T. Adsorption of Uranium from Acidic Solution by Microbes e Effect of Thorium on Uranium Adsorption by Streptomyces levoris. Journal of Bioscience and Bioenginnering, v. 97, nº 4, p. 275-277, 2004.

TSURUTA, T. Bioaccumulation of Uranim and Thorium from the Solution Containing both Elements Using Various Microorganisms. Journal of Alloys and Compounds, v. 408-412, p. 1312-1315, 2006.

VELOSO, A. P. A. e SZECHY, M. T. M. Variações Espaciais e Temporais no Desenvolvimento Vegetativo e Reprodutivo da Macroalga *Sargassum* C. Agardh (Fucales, Phaeophyceae) – Síntese do Conhecimento. Oecol. Bras, v. 12, p. 275-290, 2008.

VIEIRA, D. M., COSTA, A. C. A. ; HENRIQUES, Cr. A. ; CARDOSO, V. L.,; FRANÇA, F. P. . Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula* - batch and continuous pilot studies. Electronic Journal of Biotechnology, v. 10, p. 1-10, 2007.

VIEIRA, R. H. S. F. e VOLESKY, B. Biosorption: A Solution to Pollution. Internatl Microbiol, v. 3, p. 17-24, 2000.

VOLESKY, B. e HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy Metal. Biotechnol. Prog., v. 11, p. 235-250, 1995.

VOLESKY, B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

VOLESKY, B. Sorption and Biosorption, BV-Sorbex, Inc., st.Lambert, Quebec, 2004.

YANG, J., VOLESKY, B. Biosorption of Uranium on *Sargassum* Biomass. Water Resourch, v. 33, p. 3357-3363, 1999.

APÊNDICE

Tabela 10. Eficiência de remoção do íon tório 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1,0.

Tempo de contato (min)	Massa de Th na solução (µg)	Massa de Th removida pela alga (µg)	% massa de Th removida pela alga
0	50	0	0
1	13	36	73
2	13	37	73
5	15	3	70
10	12	37	75
15	11	39	77
20	10	40	80
30	7	43	86
45	5	45	91
60	6	43	87
90	4	46	92
120	3	47	94
150	1	49	98
180	1	49	98
240	1	49	98
300	1	49	98

Tabela 11. Eficiência de remoção do íon tório 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1,0.

Tempo de contato (min)	Massa de Th na solução (µg)	Massa de Th removida pela alga (µg)	% massa de Th removida pela alga
0	500	0	0
1	404	96	19
2	429	71	14
5	338	162	32
10	331	169	34
15	321	178	36
20	300	200	40
30	254	245	49
45	223	276	55
60	224	275	55
90	216	284	57
120	186	313	63
150	194	305	61
180	168	332	66
240	146	353	71
300	142	358	71

Tabela 12. Eficiência de remoção do íon tório 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4,0.

Tempo de contato (min)	Massa de Th na solução (µg)	Massa de Th removida pela alga (µg)	% massa de Th removida pela alga
0	50	0	0
1	43	7	14
2	34	15	31
5	27	22	45
10	26	24	48
15	25	25	50
20	25	25	50
30	23	27	53
45	24	26	52
60	26	24	48
90	234	26	52
120	24	26	52
150	25	25	49
180	23	27	53
240	24	26	52
300	23	27	54

Tabela 13. Eficiência de remoção do íon tório 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4,0.

Tempo de contato (min)	Massa de Th na solução (µg)	Massa de Th removida pela alga (µg)	% massa de Th removida pela alga
0	500	0	0
1	500	0	0
2	494	6	1,2
5	474	26	5
10	455	45	9
15	455	45	9
20	419	81	16
30	396	104	21
45	345	155	31
60	270	230	46
90	277	223	44
120	278	222	44
150	273	227	45
180	275	225	45
240	277	223	45
300	274	226	45

Tabela 14. Eficiência de remoção do íon urânio 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1,0.

Tempo de contato (min)	Massa de U na solução (µg)	Massa de U removida pela alga (µg)	% massa de U removida pela alga
0	50	0	0
1	50	0	0
2	48	2	4
5	47	3	5
10	48	2	4
15	49	1	3
20	48	2	4
30	49	1	1
45	49	1	1
60	48	2	4
90	47	3	5
120	48	2	4
150	48	2	4
180	48	2	3
240	48	2	5
300	48	2	5

Tabela 15. Eficiência de remoção do íon urânio 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 1,0.

Tempo de contato (min)	Massa de U na solução (µg)	Massa de U removida pela alga (µg)	% massa de U removida pela alga
0	500	0	0
1	419	81	16
2	408	92	18
5	406	94	19
10	403	97	19
15	403	97	19
20	391	109	22
30	388	112	22
45	377	123	25
60	373	127	25
90	375	125	25
120	371	129	26
150	371	129	26
180	372	128	26
240	369	131	26
300	371	129	26

Tabela 16. Eficiência de remoção do íon urânio 1 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4,0.

Tempo de contato (min)	Massa de U na solução (µg)	Massa de U removida pela alga (µg)	% massa de U removida pela alga
0	50	0	0
1	34	16	32
2	30	20	41
5	28	23	45
10	22	28	55
15	21	29	58
20	19	31	62
30	15	35	70
45	15	35	71
60	15	35	70
90	14	36	72
120	14	36	72
150	15	35	71
180	14	36	73
240	15	35	71
300	14	36	72

Tabela 17. Eficiência de remoção do íon urânio 10 mg/L pela macroalga *Sargassum filipendula* em pH= 4,0.

Tempo de contato (min)	Massa de U na solução (µg)	Massa de U removida pela alga (µg)	% massa de U removida pela alga
0	500	0	0
1	480	20	4
2	454	46	9
5	423	77	15
10	397	103	21
15	377	123	25
20	377	123	25
30	357	143	29
45	348	152	30
60	348	152	30
90	342	158	32
120	342	158	32
150	341	159	32
180	341	159	32
240	342	158	32
300	342	158	32

Tabela 18. Eficiência de remoção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (120 minutos) em pH= 1,0.

Concentração inicial da solução (mg/L)	Concentração inicial da solução (µmol/L)	Concentração no equilíbrio (µmol/L)	% do metal removido pela alga
1	4,30	0,14	97
5	21,54	4,12	81
10	43,09	10,3	76
50	215,48	92,98	57
100	430,96	195,04	55
250	1077,4	752,89	30
500	2154,81	1.666,90	23

Tabela 19. Eficiência de remoção do íon tório pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (120 minutos) em pH= 4,0.

Concentração inicial da solução (mg/L)	Concentração inicial da solução (µmol/L)	Concentração no equilíbrio (µmol/L)	% do metal removido pela alga
1	4,30	1,95	54
5	21,54	9,38	41
10	43,09	27,66	36
50	215,48	155,87	28
100	430,96	331,5	23
250	1077,4	920	15
500	2154,81	1982,9	8

Tabela 20. Eficiência de remoção do íon urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (60 minutos) em pH= 1,0.

Concentração inicial da solução (mg/L)	Concentração inicial da solução (µmol/L)	Concentração no equilíbrio (µmol/L)	% do metal removido pela alga
1	4,20	4,09	2,5
5	21,00	17,23	18
10	42,01	32,32	23
50	210,05	150,84	28
100	420,11	280,04	33
250	1050,29	892,13	15
500	2100,59	1.910,31	9

Tabela 21. Eficiência de remoção do íon urânio pela macroalga *Sargassum filipendula* ao longo da isoterma (60 minutos) em pH= 4,0.

Concentração inicial da solução (mg/L)	Concentração inicial da solução (µmol/L)	Concentração no equilíbrio (µmol/L)	% do metal removido pela alga
1	4,20	1,20	71
5	21,00	10,77	49
10	42,01	28,89	31
50	210,05	152,39	27
100	420,11	250,04	40
250	1050,29	792,13	24,5
500	2100,59	1.784,31	15

Tabela 22. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em solução de 10 mg/L (500 µg) pH= 1,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa Th na solução A (µg)	Massa Th na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	400	408	404	±25
2	411	447	429	±26
5	351	326	338	±21
10	323	339	331	±20
15	327	316	322	±20
20	302	298	300	±18
30	267	242	254	±16
45	232	215	224	±14
60	217	233	225	±14
90	209	223	216	±13
120	199	174	187	±12
150	197	191	194	±12
180	172	165	168	±10
240	155	138	146	±9
300	137	148	142	±9

Tabela 23. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em solução de 1 mg/L (50 µg) pH= 1,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa Th na solução A (µg)	Massa Th na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	12	15	14	±0,8
2	13	14	13	±0,8
5	14	16	15	±0,9
10	11	14	13	±0,7
15	11	11	11	±0,7
20	10	10	10	±0,6
30	8	6	7	±0,4
45	5	5	5	±0,3
60	6	6	6	±0,4
90	4	4	4	±0,2
120	3	3	3	±0,2
150	1	1	1	±0,1
180	1	1	1	±0,1
240	1	1	1	±0,1
300	1	1	1	±0,1

Tabela 24. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em solução de 10 mg/L (500 µg) pH= 4,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa Th na solução A (µg)	Massa Th na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	493	497	495	±30
2	497	492	494	±30
5	478	471	474	±29
10	456	454	455	±28
15	450	460	455	±28
20	432	407	419	±26
30	400	393	396	±24
45	357	334	345	±21
60	278	262	270	±17
90	273	282	277	±17
120	281	274	278	±17
150	267	280	273	±17
180	285	264	275	±17
240	281	272	277	±17
300	271	277	274	±17

Tabela 25. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em solução de 1 mg/L (50 µg) pH= 4,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa Th na solução A (µg)	Massa Th na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	40	46	43	±3
2	33	36	34	±2
5	30	26	28	±2
10	26	26	26	±2
15	24	26	25	±2
20	24	26	25	±2
30	22	24	23	±1
45	24	24	24	±2
60	27	25	26	±2
90	23	24	24	±1
120	24	24	24	±2
150	26	25,	25	±2
180	24	23	23	±1
240	23	24	24	±1
300	22	24	23	±1

Tabela 26. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de urânio em solução de 10 mg/L (500 µg) pH= 1,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa U na solução A (µg)	Massa U na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	412	426	419	±25
2	460	357	408	±26
5	397	414	406	±25
10	397	409	403	±24
15	405	402	403	±25
20	391	390	391	±24
30	401	375	388	±24
45	415	340	377	±24
60	374	372	373	±23
90	399	351	375	±23
120	382	360	371	±23
150	370	372	371	±22
180	369	376	372	±22
240	373	366	369	±23
300	367	374	371	±23

Tabela 27. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de urânio em solução de 1 mg/L (50 µg) pH= 1,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa U na solução A (µg)	Massa U na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	47	44	46	±3
2	50	46	48	±3
5	49	46	47	±3
10	49	46	48	±3
15	50	45	49	±3
20	47	49	48	±3
30	47	50	48	±3
45	49	50	49	±3
60	48	47	48	±3
90	49	46	47	±3
120	47	48	48	±3
150	47	49	48	±3
180	50	47	48	±3
240	49	46	47	±3
300	49	47	48	±3

Tabela 28. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de urânio em solução de 10 mg/L (500 µg) pH= 4,0 [cinética].

Tempo de contato (min)	Massa U na solução A (µg)	Massa U na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	477	483	480	±29
2	450	458	454	±28
5	426	420	423	±26
10	394	400	397	±24
15	381	372	377	±23
20	387	367	377	±23
30	366	348	357	±22
45	352	345	348	±21
60	347	349	348	±21
90	362	322	342	±21
120	355	329	342	±21
150	367	315	341	±21
180	338	346	341	±21
240	354	330	342	±21
300	345	339	342	±21

Tabela 29. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de urânio em solução de 1 mg/L (50 µg) pH= 4,0. [cinética]

Tempo de contato (min)	Massa U na solução A (µg)	Massa U na solução B (µg)	Média (µg)	Incerteza (5%)
1	36	32	34	±2
2	38	30	30	±2
5	29	26	28	±2
10	25	19	22	±1
15	22	19	21	±1
20	19	19	19	±1
30	17	13	15	±1
45	14	15	15	±1
60	15	14	15	±1
90	12	16	14	±1
120	14	14	14	±1
150	13	16	15	±1
180	15	12	14	±1
240	14	15	15	±1
300	14	14	14	±1

Tabela 30. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de tório em pH= 4,0. [equilíbrio mistura]

Ce (μmol/L) na solução A	Ce (μmol/L) na solução B	Média (μmol/L)	Incerteza (5%)
1,9	1,9	1,9	0,12
7,6	7,8	7,7	0,47
23,0	24,6	23,8	1,44
153,4	147,4	150,4	9,27
323,2	326,5	324,9	19,86
876,4	880,4	878,4	53,75
1900,0	1969,2	1934,6	117,78

Tabela 31. Incerteza padrão combinada associada às medições dos íons de urânio em pH= 4,0. [equilíbrio mistura]

Ce (μmol/L) na solução A	Ce (μmol/L) na solução B	Média (μmol/L)	Incerteza (5%)
4,111	4,2912	4,2011	0,26
17,1	16,88	16,99	1,04
35,23	36,81	36,02	2,19
191,89	184,91	188,4	11,61
393,4	387,84	390,62	23,98
998,2	993,26	995,73	61,03
2005	2069,88	2037,44	124,12

Tabela 32. Planilha de cálculo de incertezas elaborada a partir do Protocolo de Determinação de Incertezas de Medição na Metrologia de Radionuclídeos/IRD.

Planilha de Cálculo da Incerteza da Medição das Concentrações das soluções aquosas de Th ou U após tratamento com biomassa **Data:06/12/2009**

Método: Espectrofotometria com Arsenazo (III)

s(i)	Fonte de Incerteza	Tipo A	Tipo B	Distribuição	Divisor	u(i)
1	Concentração do padrão (Th ou U)		0,01	Retangular	1,732	0,0057
2	Volume da alíquota de padrão		0,005	Retangular	1,732	0,0028
3	Massa da biomassa utilizada	0,001		Normal	1	0,001
4	Leitura das Absorbâncias	0,01		Normal	1	0,01

Incerteza Padrão Combinada Relativa uc(%) **1,188823**

Incerteza Expandida Relativa U(%), com nível de confiança de 95% k= **2** **2,377646**

*** Superestimativa 5%**