Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Marta Cristina Picardo

Biossorção de tório com emprego de *Sargassum filipendula*

Rio de janeiro
2006

Marta Cristina Picardo

Biossorção de tório com o emprego de *Sargassum Filipendula*

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

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

Rio de Janeiro
2006

Marta Cristina Picardo

Biossorção de tório com emprego de *Sargassum filipendula*

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 26 de setembro de 2006

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof[a] Dr[a] Ana Cristina de Melo Ferreira (Orientadora)
IRD da CNEN

Prof[a] Dr[a]. Francisca Pessôa de França
Escola de Química da UFRJ

Prof. Dr. Ivanor Antonio Sachett
IRD da CNEN

Prof[a] Dr[a]. Marta Antunes Pereira Langone
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro
2006

Dedico este trabalho

Ao meu Senhor Jesus Cristo, aos meus pais, Ronaldo e Antonieta, e ao meu amado noivo Neemias, por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa e à Dra. Ana Cristina de Melo Ferreira por toda ajuda, orientação, dedicação, paciência, críticas e sugestões imprescindíveis à realização deste trabalho;

- ✓ À FAPERJ (Processo E-26/152.366/2004) pelo apoio financeiro;

- ✓ Ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) por todo o suporte técnico para condução do trabalho;

- ✓ Aos técnicos Ronaldo Janvrot Vivone, Antonio Pedro Junior, Luiz Cláudio Ferreira Pimentel, José Ricardo de Luna Garcia, José Ivan Rodrigues da Silva e Heliane Zylberberg pelo incentivo e pelas determinações analíticas espectrofotométricas de tório conduzidas no Laboratório de Análises Ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria;

- ✓ Aos amigos do laboratório de Bioprocessos da UERJ, Márcia Carreira, Márcia Gonçalves, Vanessa Plavnik, Gustavo de Souza e Ellen Soares por toda colaboração e incentivo;

- ✓ Aos companheiros de pós-graduação Danielle Espírito Santo, Daniela Meyer, Luiz Antonio, Paulo Junior e Márcia pela força, companheirismo e união nos momentos de intenso estudo.

- ✓ Às amigas Soraya Gomes e Adriana Damiano pelo carinho e pelas orações.

- ✓ À minha família, por todo incentivo e amor; em especial à minha avó Therezinha por seu incentivo, amor e intercessão.

- ✓ Ao meu amado Senhor e Salvador Jesus Cristo, aquele que me deu a vida e sem o qual eu não estaria aqui, a ele toda honra, glória e louvor, para sempre, amém.

RESUMO

PICARDO, Marta Cristina. *Biossorção de tório com emprego de sargassum filipendula*. 2006.129 f. Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Com o aumento do rigor para descarte de efluentes contaminado com metais pesados, as pesquisas têm se intensificado na busca de métodos de remoção, que tragam bons resultados de captação dos metais, aliado a um baixo custo. O uso de biomassas como bactérias, fungos e algas marinhas como material adsorvente, tem se apresentado como uma alternativa, principalmente para soluções com baixo teor de metais.

Neste trabalho, a alga marinha *Sargassum filipendula* foi avaliada na sua capacidade de remoção do metal tório de uma solução sintética e do efluente dos laboratórios de análises ambientais do IRD. A cinética desta biossorção foi estudada em regime de batelada e o equilíbrio foi alcançado com 180 min de reação. Dois modelos cinéticos foram utilizados nesta avaliação, um de primeira ordem e um modelo de pseudo segunda ordem, tendo o modelo de segunda ordem apresentado um melhor ajuste dos dados.

Na avaliação da capacidade máxima de captação do tório pela biomassa marinha em regime de batelada, foi construída a isoterma que apresentou um perfil crescente na captação alcançando um máximo de 2,59 μmol/g. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados da isoterma, tendo apresentado maior correlação com os dados o modelo de Langmuir, resultando num valor de captação máxima calculado pelo modelo de 2,92 μmol/g.

A capacidade de remoção do metal tório da alga *Sargassum filipendula* também foi avaliada em regime contínuo. Um estudo de altura crítica de leito foi realizado preenchendo-se uma coluna com diferentes massas de alga correspondendo a diferentes alturas de leito. A concentração de tório residual foi quantificada na solução de saída e a menor concentração na saída foi alcançada com 40 cm de leito ou 96 g de biomassa. Após este estudo um sistema contínuo com duas colunas, com 96 g de biomassa cada, e uma bomba peristáltica foi utilizado para o tratamento do efluente real do IRD, contendo não apenas o metal tório, mas outros metais como urânio, cálcio, cromo, ferro, chumbo, etc. Cento e cinco litros de efluente

foram tratados numa concentração de 6 mg/L, a concentração do efluente de saída foi de 3,75 mg/L.

A caracterização do efluente quanto aos metais presentes foi realizada em ICP-MS, os resultados demonstraram que não houve competição pelos sítios ligantes da biomassa entre o tório e os demais metais. Além disso, alguns metais como cálcio, ferro e magnésio, tiveram um aumento na concentração de saída indicando a presença do mecanismo de troca iônica na biossorção do tório por *Sargassum filipendula.*

Palavras-chave: Biossorção. Sargassum. Tório. Sistema contínuo.

ABSTRACT

The increasing concern related to the discharge of industrial effluents with high content of heavy metals is stimulating research activities aiming at the development of removal methods that can combine a high efficiency and low cost. The use of conventional biomasses such as bacteria, fungal cells and seaweeds as adsorbing materials presents an alternative for the treatment of such types of wastewaters, specially those with a low content of heavy metals.

In the present work the seaweed *Sargassum fillipendula* was investigated for its ability to remove radioactive thorium from synthetic solutions and from actual wastewaters produced in the laboratories of the Institute of Radioprotection and Dosimetry (IRD/CNEN). The kinetics of the process was studied, being observed that equilibrium was reached after 180 minutes of reaction. Two kinetic models were used for the evaluation of equilibrium data, a first order and a pseudo second-order model, the second one with a better fitting to the experimental data.

In order to determine the maximum thorium uptake capacity of the seaweed, isotherms were plotted being observed a growing uptake with increasing thorium concentration, up to the maximum value of 2,59 µmol/g. The models of Langmuir and Freundlich were used to fit the experimental points of the isotherm. The Langmuir model best represented the experimental data, with a maximum theoretical uptake of 2,92 µmol/g.

The ability of the biomass to remove thorium was also investigated under continuous regime. A previous study was performed to determine the critical bed depth, in different experiments containing distinct masses of seaweed corresponding to five different bed depths. The residual thorium concentration was quantified during the time-course of these experiments and it could be observed that the smaller concentration was reached at a 40,0 cm bed depth, corresponding to 96 g of biomass. After this step a continuous test was performed with an actual wastewater produced at IRD/CNEN, containing not only thorium but also uranium, calcium, chromium, iron and lead. 105 liters of wastewater were treated. Thorium concentration was reduced from 6,0 to 3,7 mg/L. The remaining metals were not recovered by the biomass, indicating a selective uptake. Metals such as calcium, iron and magnesium increased their concentration in solution, indicating an ion-exchange process during thorium biosorption.

Keywords: Biossorption. Sargassum. Thorium. Continuous system.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1	**FUNDAMENTOS TEÓRICOS**	4
1.1	**Aspectos físicos e químicos da radiação**	5
1.1.1	Origem da radiação, transições eletrônicas e transições nucleares	5
1.1.2	Decaimento, atividade de uma amostra e meia-vida	6
1.1.3	Radiações nucleares	7
1.1.4	Famílias radioativas	9
1.2	**Interação da radiação com a matéria**	10
1.3	**Exposição à radiação**	10
1.4	**Danos celulares**	11
1.5	**Efeitos provocados pela radiação**	11
1.6	**Classificação dos efeitos biológicos**	12
1.6.1	Efeitos estocásticos	12
1.6.2	Efeitos determinísticos	13
1.6.3	Efeitos Somáticos	13
1.6.4	Efeitos genéticos ou hereditários	13
1.6.5	Efeitos imediatos ou tardios	13
1.7	**Características físico-químicas do metal radiativo tório**	14
1.7.1	Histórico	14
1.7.2	Ocorrência	14
1.7.3	Características fisico-químicas	15
1.8	**Aplicações e reservas de tório**	16
1.9	**Efluente Radioquímico**	17
1.10	**Biossorção**	18
1.11	**Estrutura química das algas marrons**	20
1.12	**Modelos matemáticos e mecanismos de interação**	24
1.12.1	Modelo de Langmuir	25
1.12.2	Modelo de Freundlich	26
1.12.3	Troca Iônica	27
1.12.4	Complexação	28
1.13	**Técnicas de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados**	28
1.13.1	Carvão ativo	30
1.13.2	Preciptação química	31
1.13.3	Resinas de troca iônica	31
1.13.4	Filtração por membrana	32
2	**MATERIAIS E MÉTODOS**	33
2.1	**Biomassa de alga marinha**	34
2.2	**Preparo da biomassa**	35
2.3	**Preparo e quantificação das soluções de tório (^{232}Th)**	36
2.4	**Preparo da vidraria de laboratório para os ensaios**	37
2.5	**Segurança**	37
2.6	**Estudo cinético da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada**	38
2.7	**Modelagem cinética da biossorção de tório por *Sargassum filipendula***	39

em regime batelada

2.8 **Determinação da capacidade máxima de captação de tório pela biomassa de *Sargassum filipendula*** 40

2.9 **Modelagem da isoterma de adsorção de tório por *Sargassum filipendula* às equações de Langmuir e Freundlich** 41

2.10 **Determinação da altura crítica de leito para captação de tório por *Sargassum filipendula*** 4.2

2.11 **Tratamento de efluente real contaminado com metais pesados e radioativos em regime contínuo** 46

2.11.1 Digestão da biomassa para determinação direta da concentração de tório na biomassa 49

3 **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 50

3.1 **Estudo cinético da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada** 51

3.2 **Modelagem cinética da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada** 52

3.3 **Determinação da capacidade máxima de captação de tório pela biomassa de *Sargassum filipendula*** 55

3.4 **Modelagem dos dados de biossorção de tório por *Sargassum filipendula* às Equações de Langmuir e Freundlich** 57

3.5 **Avaliação da altura crítica de leito para captação de tório por *Sargassum filipendula*** 61

3.6 **Tratamento de efluente real contaminado com metais pesados e radioativos em regime contínuo** 66

4 **CONCLUSÕES E SUGESTÕES** 71

4.1 **Conclusões** 72

4.2 **Sugestões** 73

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 74

ANEXO I - Trabalhos publicados 82

PICARDO, M. C.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A.; 83
Biosorption of radioactive thorium by *Sargassum filipendula*.
Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, *134*, nº 3, 193-206.

PICARDO, M. C.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A.; 84
Biossorção contínua de tório – Estudo Dinâmico para Determinação da Altura Crítica de Leito em Reator de Leito fixo.
6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2006, Maringá.

PICARDO, M. C.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A.; 85
Potencial de utilização de biomassas marinhas brasileiras para tratamento de efluentes de plantas nucleares brasileiras: Estudo de caso – Recuperação de Th. *VIII Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassas*, 2005, Maringá

REVISTA CIÊNCIA HOJE 86
Editora SBPC, julho/2006, vol. *38*, 48-49

LISTA DE SÍMBOLOS

$A(t)$ – Atividade de uma amostra 7

$n(t)$ – Número de átomos em uma amostra 7

λ – Constante de decaimento 7

$T_{1/2}$ – Tempo de meia-vida 7

X – Sítio de adsorção 25

Zm – Número de sítios X de adsorção na superfície de um sólido 25

ΔH_{ads} – Entalpia de adsorção 25

ΔH_a – Entalpia de adsorção da substância A 25

θ_A – Fração de sítios ocupados por A 25

Z_A – Número de moléculas de A adsorvidas 25

r_a – Taxa de adsorção de moléculas de A 25

k_a – Constante de adsorção de A 25

r_d – Taxa de dessorção de moléculas de A 25

k_d – Constante de dessorção de A 25

K_A – Constante de equilíbrio de adsorção de A 26

C_A – Concentração de A 26

Q_e – Captação no equilíbrio 26

Q_0 – Captação máxima do biossorvente 26

K_L – Constante de equilíbrio da adsorção no modelo de Langmuir 26

C_e – Concentração de equilíbrio 26

K_F – Capacidade máxima de ligação do biossorvente para um determinado metal 27

n – Afinidade dos sítios ligantes ou força de ligação 27

B – Sítio ligante da biomassa 27

M – Metal adsorvido 27

${}^{BM}K^*$ - Constante de equilíbrio no modelo de Langmuir (${}^{BM}K^*=[BM]/[B^-][M^+]$) 27

${}^{BM}K$ – Constante de equilíbrio no modelo de troca iônica (${}^{BM}K=[BM]\,[H^+])/[BH][M^+]$) 27

$k_{1,ads}$ – Constante de velocidade de Lagergren (primeira ordem) 39

Q – Captação num instante de tempo qualquer 39

$K_{2,ads}$ – Constante de velocidade no modelo de pseudo segunda ordem 39

C_0 – Concentração inicial do metal 40

C_t – Concentração do metal em equilíbrio num tempo qualquer 40

V – Volume da solução 40

w – Massa de biomassa 40

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Com o aumento do rigor para descarte de efluentes, pequenas e médias indústrias ou mesmo laboratórios de análises, passaram a se preocupar em tratar seus efluentes mesmo com concentrações reduzidas de metais e matéria orgânica.

O impacto radiológico ambiental relacionado à operação de instalações do ciclo do combustível nuclear, em instalações de mineração e beneficiamento de minérios, bem como qualquer outra atividade que envolva a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente ou a exposição do público em geral, deve ser avaliado.

Neste escopo incluem-se análises de amostras ambientais por métodos radioquímicos e radiométricos. Algumas dessas atividades de monitoramento incluem, por exemplo, a exposição de populações à radioatividade natural, avaliando níveis normais de exposição da população brasileira à radioatividade natural, levando em conta as diferentes características de radioatividade natural, hábitos da população e clima do território nacional.

Além disso, periodicamente o impacto ambiental devido à operação de rotina de instalações nucleares é monitorado, bem como são realizados estudos para descomissionamento ou recuperação de áreas degradadas.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) através do IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria) realiza este monitoramento das atividades nucleares no Brasil. Amostras ambientais de solo, águas, peixes, vegetação, etc, são analisadas nos laboratórios do IRD, onde métodos, utilizando soluções padrões de urânio, tório, estrôncio, césio e outros elementos radioativos, são realizados para qualificação e quantificação de elementos radioativos nas amostras ambientais. Dentre todas essas atividades, as demandas de análises de amostras provenientes das inspeções às Instalações Nucleares e também dos projetos de pesquisa contribuem para a geração de soluções contaminadas com elementos radioativos.

As rotas convencionais de tratamento como a resina de troca iônica apresenta bons resultados no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, mas o equilíbrio custo-benefício é prejudicado pelo alto valor da resina, principalmente para amostras ambientais com baixa concentração de metais e, também, devido ao pouco interesse econômico na recuperação dos metais.

Uma nova tecnologia conhecida como biossorção vem atraindo interesses pelo baixo custo do material utilizado e a alta capacidade de remoção de metais de soluções diluídas. Esta é uma técnica que utiliza materiais biológicos inativos/mortos para remoção de metais

pesados (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005). Muitos destes materiais biológicos vêm sendo estudados na sua capacidade de captação de metais, tais como bactérias (SAR *et al*., 2004), fungos (LIU *et al*., 2003), algas (DINIZ; VOLESKY, 2005) e outros materiais orgânicos como lodo ativado (AKSU *et al*., 2002). As algas têm se apresentado as mais eficientes por sua capacidade de captação de diferentes metais. A alta remoção de metais pesados principalmente das algas marrons tem sido atribuída aos polissacarídeos componentes da parede celular destas algas (DAVIS *et al.*, 2003). Além disso, a possibilidade do uso das algas *in natura*, isto é, sem custo adicional com agentes de imobilização, é uma vantagem em relação a outras biomassas como fungos e bactérias, que requerem imobilização para aplicação em regime contínuo.

Ao longo da elaboração desta dissertação não foram encontrados trabalhos sobre biossorção de tório com a biomassa *Sargassum filipendula*, mas apenas alguns trabalhos com o emprego de bactérias (NAKAJIMA; TSURUTA, 2004; SAR; D´SOUZA, 2002) e uma espécie de esponja do mar a *Sarcostragus muscarum* (ASLANI *et al*., 2001).

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar, em regime de batelada e contínuo, o comportamento e a capacidade de remoção do elemento tório (isótopo-Th_{232}) da alga marinha *Sargassum filipendula*, tanto em soluções padrão de tório (regime de batelada) quanto no efluente dos laboratórios do Serviço de Análises Ambientais - SEANA no IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria), este contendo não apenas o elemento tório, mas outros elementos radioativos e metais pesados estáveis (regime contínuo). Para tal, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Observar o comportamento cinético da biossorção do tório pela biomassa da alga marrom *Sargassum filipendula*, aplicando modelos de primeira e segunda ordem.

- ✓ Determinar a capacidade máxima de captação do elemento tório pela *Sargassum filipendula* em regime batelada, ajustando os dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

- ✓ Avaliar a altura crítica de leito, isto é, a quantidade de biomassa necessária para preencher o leito da coluna de adsorção para se obter um efluente dentro dos padrões de descontaminação.

- ✓ Avaliar o comportamento da biomassa em regime contínuo no tratamento de um efluente real contaminado com soluções de tório e de outros metais pesados, proveniente das determinações analíticas dos laboratórios do IRD.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Aspectos físicos e químicos da radiação

Tauhata *et al*. (2003) fez uma importante revisão sobre radiações nucleares, incluindo seus fundamentos, tipos, interações com a matéria danos e efeitos e classificação de efeitos biológicos. Nos itens seguintes alguns desses aspectos serão apresentados de forma sucinta, com o objetivo de embasar teoricamente os estudos realizados com o sal de tório, no presente trabalho.

1.1.1 Origem da radiação, transições eletrônicas e transições Nucleares

Quando o átomo se encontra em equilíbrio, os seus elétrons e seus nucleons (prótons e nêutrons) se encontram em orbitais estacionários. A colisão de partículas ou ondas eletromagnéticas com o núcleo ou os elétrons transfere energia parcial ou total, que se for superior à energia de ligação destas partículas atômicas, provocará ionização ou reação nuclear. A probabilidade de colisão com os elétrons é muito superior à probabilidade de colisão com o núcleo devido à sua geometria, ao número, à carga e ao movimento. Quando a energia absorvida é inferior à energia de ligação, ocorrerá um descolamento da partícula alvo, para estados disponíveis nas estruturas eletrônica ou nuclear, gerando os denominados *estados excitados* eletrônicos ou nucleares.

As transições eletrônicas podem ser de dois tipos. O primeiro tipo envolve as *Transições de baixa energia* (luz) que ocorrem entre os níveis ou subníveis de energia próximos do contínuo. O segundo, envolvendo os níveis e subníveis mais internos, originando os raios-X característicos, *de alta energia*. A Figura 1 ilustra estas transições.

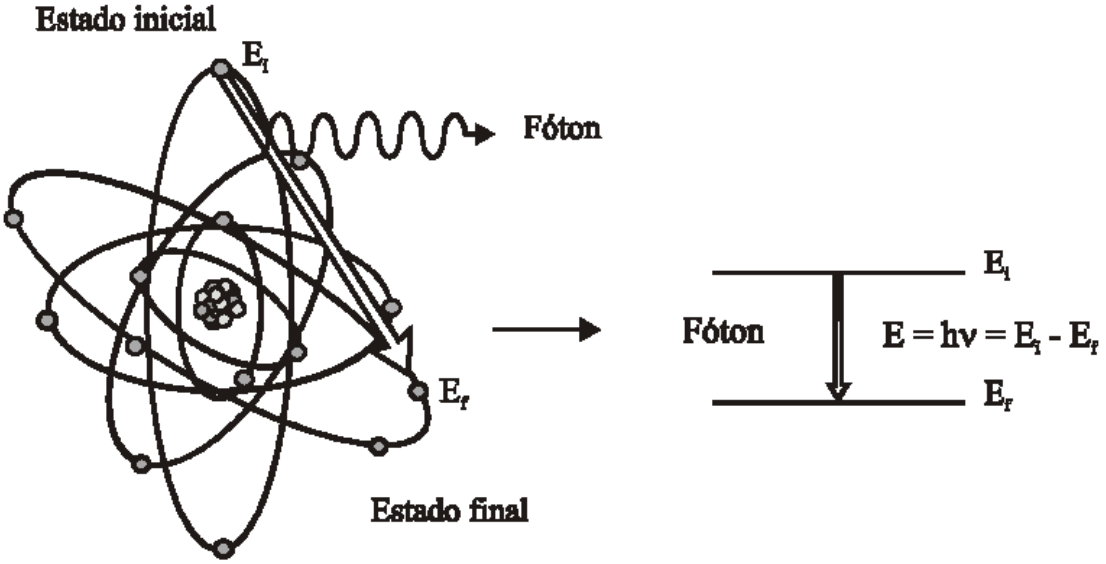


Figura 1: Transições eletrônicas (Fonte: TAUHATA *et al*., 2003)

As transições nucleares ocorrem quando há deslocamento dos nucleons para estados disponíveis, formando os estados excitados. Durante o processo de reestruturação interna, com o objetivo de atingir o equilíbrio, o núcleo emite partículas ou ondas eletromagnéticas altamente energéticas quando comparadas com as radiações emitidas pelas camadas eletrônicas. Estas partículas ou ondas são denominadas radiações nucleares.

As radiações são produzidas por processos de ajuste no núcleo ou nas camadas eletrônicas, ou pela interação de outras radiações ou partículas com o núcleo ou o átomo. São exemplos de ajuste no núcleo a radiação beta e a radiação gama, e os raios-X característicos de ajuste nas camadas eletrônicas.

Raios-X é a denominação dada à radiação eletromagnética de alta energia que tem origem na eletrosfera ou no freamento de partículas carregadas no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons.

1.1.2 Decaimento, atividade de uma amostra e meia-vida

As transformações que ocorrem num núcleo radioativo para alcançar a estabilidade, onde os estados excitados se transformam em estados mais estáveis são conhecidas como decaimento. A maneira e o tempo em que ocorrem estas transformações dependem de características físicas. Para uma quantidade grande de átomos o número de transformações por segundo é proporcional ao número de átomos que estão por se transformar naquele

instante. Desta forma a probabilidade de decaimento por segundo é constante e denominada constante de decaimento λ e é característica de cada radionuclídeo.

A atividade de uma amostra é a taxa de mudanças dos átomos instáveis em um determinado instante. Denominando de n(t) o número de átomos existentes em uma amostra, no instante t, a atividade A (t) será expressa por:

$$A(t) = dn(t)/dt = -\lambda n(t) \qquad (1)$$

O tempo necessário para que metade dos átomos radioativos decaia é denominado meia-vida. A relação entre a meia vida e a constante de decaimento λ é expressa por:

$$T_{1/2} = 0{,}693/\lambda \qquad (2)$$

Os valores de meia-vida podem ser pequenos como 11s para o ^{20}F e 2,24 min para o ^{28}Al, da ordem de anos como o ^{90}Sr com 28,5 anos, ^{60}Co com 5,6 anos e o ^{137}Cs com 30 anos e muito grandes como o ^{232}Th ($1{,}405 \cdot 10^{10}$ a) e ^{238}U ($4{,}46 \cdot 10^{9}$ a).

1.1.3 Radiações nucleares

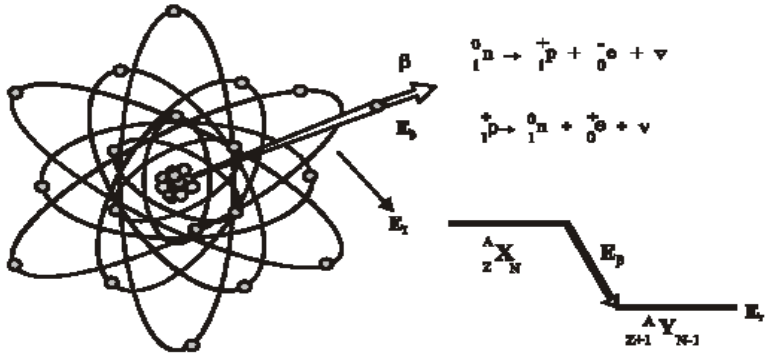
Radiação β é o termo usado para descrever partículas carregadas positivamente (pósitrons, β^+) ou negativamente (negatrons, β^-) de origem nuclear. Sua emissão constitui um processo comum em núcleos de massa pequena ou intermediária, que possuem excesso de nêutrons ou de prótons em relação à estrutura estável correspondente. A Figura 2 (a) ilustra o processo de decaimento β. A emissão β^+ é a transformação de um próton em um nêutron e a emissão β^- é a transformação de um nêutron em um próton mais um elétron e ocorre quando há excesso de nêutrons em um núcleo em relação ao número de prótons.

Em um núcleo que possui um número elevado de prótons e nêutrons, pode ocorrer uma instabilidade devido à repulsão elétrica dos prótons, podendo até superar a força nuclear atrativa. Neste caso, pode ocorrer a emissão pelo núcleo de partículas constituídas de 2 prótons e 2 nêutrons, descartando assim 2 cargas positivas e uma grande quantidade de energia. A Figura 2 (b) ilustra esta transformação, típica da emissão de uma partícula α.

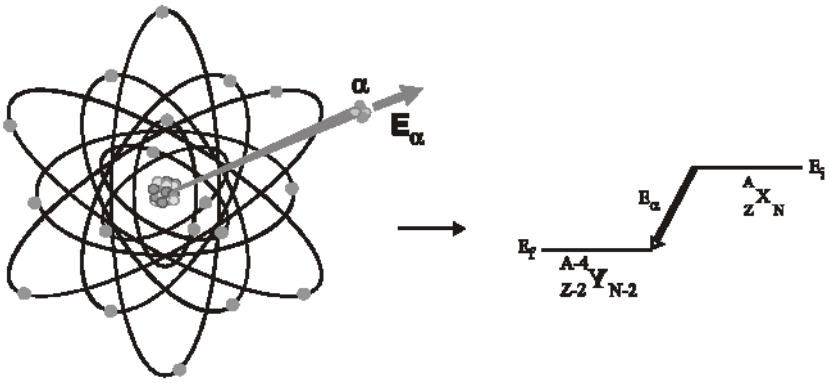
Quando um núcleo decai por emissão de radiação beta ou alfa, geralmente o núcleo residual tem seus nucleons fora da configuração de equilíbrio, ou seja, estão alocados em

estados excitados. Assim, para atingir o estado fundamental, emitem a energia excedente sob a forma de radiação eletromagnética, denominada radiação gama (γ). A Figura 2 (c) ilustra a emissão γ.

(a)



(b)



(c)

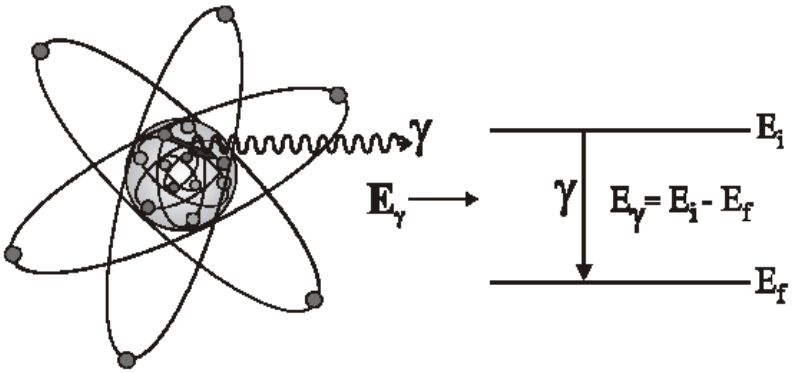


Figura 2: Representação das Radiações Nucleares, (a) Radiação β, (b) Radiação α, (c) Emissão γ (Fonte: TAUHATA *et al*., 2003)

1.1.4 Famílias radioativas

Na busca da estabilidade nuclear, o ^{238}U emite radiações alfa e se transforma no ^{234}Th que, sendo radioativo, emite radiações beta formando um novo elemento radioativo o ^{234}Pa, que decai no ^{234}U. Este processo continua por várias etapas, cujo núcleo formado é melhor organizado que o anterior mas possui imperfeições que necessitam ser corrigidas por emissão de radiação. Isto forma uma série ou família radioativa, a Figura 3 constitui a família radioativa do ^{232}Th.

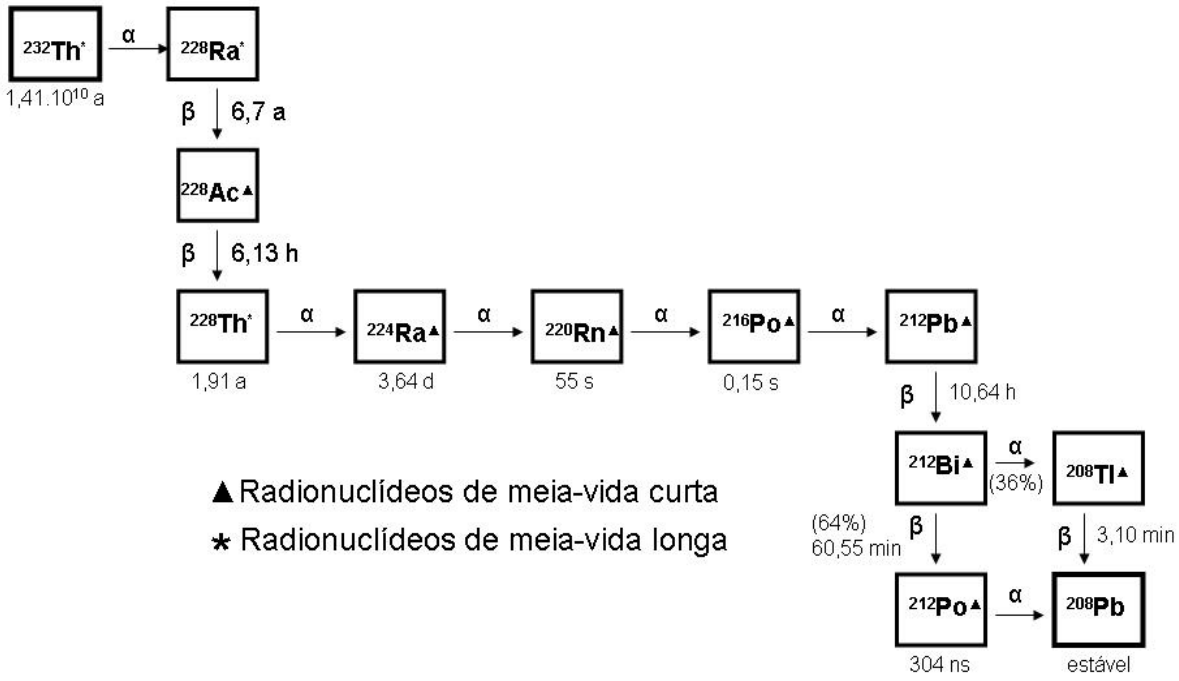


Figura 3: Série radioativa do ^{232}Th (Fonte: TAUHATA *et al.*, 2003)

1.2 **Interação da radiação com a matéria**

Ao interagir com um material as radiações podem provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo. Na excitação atômica ou molecular os elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, emitem a energia excedente sob a forma de luz ou raios-X característicos.

A ionização tem como resultado elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando há quebra de ligações.

A interação de radiações com energia superior à energia de ligação dos nucleons com um material, pode provocar reações nucleares, resultando num núcleo residual e emissão de radiação. Quando há absorção de nêutrons de baixa energia tem-se como resultado um estado excitado.

As interações alfa, beta e elétrons acelerados, na interação com a matéria convertem parte de sua energia de movimento (cerca de 5%) em radiação eletromagnética, esta radiação é denominada Raios-X de Freamento.

1.3 **Exposição à radiação**

Os resultados da exposição do homem ou de parte dos seus tecidos à radiação podem ser bastante diferenciados dependendo da maneira como se dá a exposição; se esta ocorreu em uma única vez, se de maneira fracionada, ou periodicamente. Um exame radiológico é um exemplo de exposição única. No tratamento radioterápico ocorre uma exposição fracionada e em rotinas de trabalho com material radioativo a exposição é periódica. Uma mesma dose de radiação pode ter efeitos diferenciados dependendo da maneira como as células são expostas. Um exemplo seria o tratamento radioterápico se aplicado em uma única dose aumentaria a probabilidade de morte.

As áreas do corpo expostas também podem ser diferentes, por exemplo, um operador de gamagrafia expõe todo seu corpo à radiação. Alguém que manipule radionuclídeos expõe mais as suas mãos e num tratamento de tumor a exposição a feixes colimados é feita de forma precisa e exata.

Os fótons provenientes de fontes de radiação gama ou geradores de raio-X e nêutrons (fluxo de nêutrons nos reatores nucleares) constituem as radiações mais penetrantes e causam danos biológicos diferentes conforme a taxa de dose, energia e tipo de irradiação. As

radiações alfa são pouco penetrantes, mas doses absorvidas devido à radionuclídeos de meia-vida curta incorporados nos sistemas respiratório ou digestivo de uma pessoa podem causar danos 20 vezes maiores que iguais doses de radiação X, gama ou beta.

1.4 **Danos celulares**

Mudanças nas moléculas que compõem a célula, geradas por quebra de ligações químicas, alteram a estrutura celular pela produção de radicais livres, íons e elétrons. Estas mudanças ocorrem devido à energia transferida pela radiação ao tecido, que induz a excitação. Nem sempre há um dano nocivo ao organismo humano, mas se a substância possui um papel crítico para o funcionamento da célula, pode resultar na alteração ou morte da célula. Os danos celulares mais importantes estão relacionados à molécula de DNA, como quebra de ligações simples e duplas, ligações cruzadas, alterações nos açúcares ou em bases. Estas células danificadas podem morrer ou realizar um reparo no DNA através de enzimas, o qual pode ser eficiente, sem conseqüências posteriores, ou gerar erros que originam mutações nas seqüências de bases ou mesmo rearranjos mais grosseiros, que podem levar à morte reprodutiva da célula ou a alterações do material genético das células sobreviventes, com conseqüências a longo prazo.

1.5 **Efeitos provocados pela radiação**

Os efeitos decorrentes das radiações gama e do tipo raio-X ocorrem de maneira bem distribuída devido ao seu grande poder de penetração. As radiações beta têm efeitos mais superficiais, a penetração no tecido humano pode chegar a alguns milímetros, dependendo da energia de radiação. Para as radiações alfa os efeitos por exposição externa têm pouco poder de penetração, o maior dano ocorrendo no caso da inalação ou ingestão de radionuclídeos alfa emissores, danificando seriamente células de órgãos e tecidos.

Os resultados biológicos da radiação podem ser: morte prematura, impedimento ou retardo da divisão celular ou modificação permanente que é passada às gerações posteriores. Estes efeitos biológicos não significam doenças e sim uma resposta natural do organismo a um agente agressor, por exemplo, a exposição à radiação X ou gama, podendo provocar uma redução de leucócitos, hemácias ou plaquetas que algum tempo depois serão repostos pelo próprio organismo.

A reação de um indivíduo à exposição de radiação depende de diversos fatores como:

- Quantidade total de radiação recebida;
- Quantidade total de radiação recebida anteriormente pelo organismo, sem recuperação;
- Textura orgânica individual;
- Dano físico recebido simultaneamente com a dose de radiação (queimadura, por exemplo);
- Intervalo de tempo durante o qual a quantidade total de radiação foi recebida.

Quando a quantidade ou a freqüência de efeitos biológicos produzidos pela radiação começam a desequilibrar o organismo humano ou o funcionamento de um órgão, surgem sintomas clínicos denunciadores da incapacidade do organismo de superar ou reparar tais danos, que são as doenças. Assim, o aparecimento de um tumor cancerígeno radioinduzido, já é quase o final de uma história de danos, reparos e propagação de vários anos após o período de irradiação. A ocorrência de leucemia nos japoneses, vítimas das bombas de Hiroshima e Nagasaki teve um máximo de ocorrência cinco anos após. As queimaduras originárias de manipulação de fontes de ^{192}Ir, em acidente com irradiadores de gamagrafia, aparecem horas após. Porém, os efeitos orgânicos mais dramáticos como a redução de tecido, ou possível perda dos dedos, podem levar até 6 meses para acontecer.

1.6 **Classificação dos efeitos biológicos**

Os efeitos biológicos são classificados em função da dose e forma de resposta como os efeitos estocásticos e determinísticos; em termos do tempo de manifestação, em imediatos e tardios; em função do nível de dano, em somáticos e genéticos (hereditários).

1.6.1 Efeitos estocásticos

São efeitos em que a probabilidade de ocorrência é proporcional à dose de radiação recebida, sem a existência de limiar, isto é, mesmo irradiações dentro dos limites estabelecidos por normas de radioproteção, podem induzir tais efeitos. Um dos efeitos estocásticos mais conhecidos é o câncer. O período de aparecimento do câncer após a

exposição pode chegar a 40 anos, com exceção da leucemia que um máximo de 5 a 7 anos e período de latência de 2 anos.

1.6.2 Efeitos determinísticos

São efeitos causados por irradiação total ou localizada de um tecido, causando um grau de morte celular não compensado pela reposição ou reparo, com prejuízos detectáveis no funcionamento do tecido ou órgão. Existe um limiar de dose, abaixo do qual a perda de células é insuficiente para prejudicar o tecido ou órgão de um modo detectável. Isto significa que, os efeitos determinísticos, são produzidos por doses elevadas, acima do limiar, onde a severidade ou gravidade do dano aumenta com a dose aplicada.

1.6.3 Efeitos somáticos

Os efeitos somáticos surgem do dano nas células do corpo e o efeito aparece na própria pessoa irradiada. Dependem da dose absorvida, da taxa de absorção da energia da radiação, da região e da área do corpo irradiada.

1.6.4 Efeitos genéticos ou hereditários

São efeitos que surgem no descendente da pessoa irradiada, como resultado do dano produzido pela radiação em células de órgãos reprodutores, as gônadas. Têm caráter cumulativo e independe da taxa de absorção da dose.

1.6.5 Efeitos imediatos ou tardios

Os efeitos imediatos são aqueles causados logo após a exposição, em poucas horas ou algumas semanas. Efeitos retardados ou tardios podem aparecer após anos ou décadas, como o câncer. Com doses altas e intermediárias de radiação predominam os efeitos imediatos com lesões severas ou até letais no caso de altas doses e com menor gravidade mas com probabilidade de lesões a longo prazo para doses intermediárias. Baixas doses de radiação não têm efeitos imediatos, mas eles podem aparecer a longo prazo.

No caso de efeitos retardados como o câncer, não é possível detectar sintomas com antecedência, isto é, quando eles aparecem o dano já pode ser severo, irreparável e até letal. Por isto a ligação da doença com uma dose de irradiação que o indivíduo tenha se submetido é dificultada.

1.7 **Características físico-químicas do metal radiativo tório**

1.7.1 Histórico

O tório foi descoberto em 1828 pelo químico sueco Jöns Jakob Berzelius, que o chamou de Thor. O metal tório teve o seu primeiro uso em 1885 com a invenção das primeiras lâmpadas a gás utilizadas na iluminação pública na Europa e América do Norte. Em 1925 um processo denominado *Crystal Bar Process* começou a ser utilizado para produzir tório metálico de alta pureza.

No início dos estudos dos elementos radioativos o nome ionium foi dado ao isótopo ^{230}Th produzido pelo decaimento do ^{238}U. Antes se acreditava que iônio e tório eram quimicamente iguais. O símbolo Io foi usado para este suposto elemento (THE FREE ENCYCLOPEDIA WIKIPEDIA, 2006).

1.7.2 Ocorrência

A monazita, um mineral fosfato de tório e terras raras, é o principal recurso de tório no mundo. O tório é encontrado em pequenas quantidades em muitas rochas e solos, onde é três vezes mais abundante que o urânio, e é tão disponível quanto o chumbo. A concentração de tório no solo é em média da ordem de 6,0 mg/L. Há quantidades consideráveis de minérios contendo tório em diversos países, sendo a monazita o minério mais importante, pois pode conter em sua composição 12% m/m de oxido de tório. O isótopo ^{232}Th decai muito lentamente (sua meia vida é aproximadamente três vezes maior que a idade da terra) e é o mais abundante, mas outros isótopos são conhecidos, todos com tempo de meia vida bem menor que o isótopo ^{232}Th como o ^{230}Th com meia-vida de 75380 anos, ^{229}Th com meia-vida de 7340 anos e ^{228}Th com meia-vida de 1,92 anos. Todos os demais isótopos radioativos tem meias-vidas abaixo de 30 dias, e a maioria destes com meias-vidas inferiores a 10 minutos (THE FREE ENCYCLOPEDIA WIKIPEDIA, 2006).

1.7.3 Características físico-químicas

O metal tório puro tem uma coloração branca prateada que se mantém brilhante por diversos meses; na forma de óxido torna-se cinza e eventualmente preto. O dióxido de tório (ThO_2), também conhecido como tória, tem um dos maiores pontos de fusão de todos os óxidos (3300º C). Quando aquecido ao ar, o tório metálico inflama com uma chama brilhante de coloração branca. Outras características físico-químicas deste metal estão descritas nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 .

Tabela 1: Propriedades gerais

Nome	Tório
Símbolo	Th
Número Atômico	90
Série Química	Actinídeos
Grupo	3
Período	7
Subnível	f
Aparência	Branco prateado
Massa atômica	232,03806 g/mol
Configuração eletrônica	[Rn] $6d^2$ $7s^2$
Elétrons por camada	2, 8, 18, 32, 18, 10, 2

Fonte: The Free Encyclopedia wikipedia, 2006

Tabela 2: Propriedades físicas

Estado	Sólido
Densidade	11,7 g/cm^{-3}
Ponto de Fusão	1842 º C
Ponto de Ebulição	4788º C
Calor de fusão	13,81 kJ/mol
Calor de vaporização	514 kJ/mol
Capacidade calorífica a 25º C	26230 J/molK

Fonte: The Free Encyclopedia wikipedia, 2006

Tabela 3: Propriedades atômicas

Estrutura cristalina	Cúbica de face centrada
Estado de oxidação	4 (óxido básico fraco)
Eletronegatividade	1,3 (escala de Pauling)
Energias de Ionização	1ª : 587 kJ/mol
	2ª : 1110 kJ/mol
	3ª : 1930 kJ/mol
Raio atômico	180 pm

Fonte: The Free Encyclopedia wikipedia, 2006

Tabela 4: Isótopos

ISO	Natureza	Meia - vida	Emissão no decaimento	Energia de decaimento (Mev)	Produto do decaimento
^{234}Th	Traços	24,1 dias	β		^{234}Pa
^{228}Th	Sintético	1,9116 anos	α	5,520	^{224}Ra
^{229}Th	Sintético	7340 anos	α	5,168	^{225}Ra
^{230}Th	Sintético	75380 anos	α	4,770	^{226}Ra
^{232}Th	100 %	$1,405 \times 10^{10}$ anos	α	4,083	^{228}Ra

Fonte: The Free Encyclopedia wikipedia, 2006

1.8 **Aplicações e reservas de tório**

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 a elevadas temperaturas. O tório é usado para revestir fios de tungstênio utilizados em equipamentos eletrônicos, aumentando a emissão eletrônica de catodos aquecidos. O tório tem sido utilizado em eletrodos e cerâmicas resistentes ao calor. Devido ao elevado tempo de decaimento, o urânio e o tório são utilizados na determinação da idade de fósseis. Também encontra aplicação na produção de combustível nuclear, em particular em amplificadores de energia desenvolvidos com o emprego de tório. Também, em reatores nucleares por ser mais abundante que o urânio.

O dióxido de tório tem suas aplicações distintas como: controlador do tamanho de grãos de tungstênio usado nas lâmpadas elétricas e em cadinhos de alta temperatura em laboratórios. Também é adicionado a vidros para aumentar o índice de refração e diminuir a dispersão, tendo assim aplicação em lentes de câmeras e instrumentos científicos. Como catalisadores em processos de conversão de amônia em ácido nítrico, craqueamento de petróleo e ácido sulfúrico (THE FREE ENCYCLOPEDIA WIKIPEDIA, 2006).

Na Tabela 5 encontra-se uma estimativa em toneladas das reservas de tório no mundo.

Tabela 5: Reservas de tório mineral estimadas em toneladas

PAÍS	TÓRIO (TONELADAS)
Índia	360.000
Austrália	300.000
Noruega	170.000
Estados Unidos	160.000
Canadá	100.000
África do Sul	35.000
Brasil	16.000
Outros	95.000

Fonte: The Free Encyclopedia wikipedia, 2006

1.9 **Efluente radioquímico**

A Comissão Nacional de Energia Nuclear monitora periodicamente o entorno das instalações nucleares brasileiras. O monitoramento de atividades tais como beneficiamento de minério, descomissionamento ou recuperação de áreas degradadas, bem como qualquer outra atividade que envolva a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente ou a exposição do público em geral, é realizado através de análises ambientais por métodos radioquímicos e/ou radiométricos. A rotina destas análises pode gerar uma carga de poluentes orgânicos e inorgânicos com algum teor de elementos radioativos, proveniente das determinações analíticas em diversas amostras ambientais. Por exemplo, o tório (Th) é determinado por espectrofotometria com arsenazo III, o urânio (U) por fluorimetria, o chumbo radioativo (^{210}Pb) é pré-concentrado por co-precipitação e posterior quantificação por medidas de emissão beta, o estrôncio radioativo (^{90}Sr) é pré concentrado por troca-iônica e posterior

quantificação por medidas de emissão beta, o rádio radioativo (^{226}Ra e ^{228}Ra) são pré concentrados por co-precipitação e posterior medida da emissão alfa e beta, respectivamente, entre outros. As técnicas radioquímicas envolvidas na determinação desses elementos em amostras ambientais (águas, vegetais, sedimentos), geram efluentes de laboratório com diferentes teores de cromo e bário, por exemplo, já que também são utilizados nas técnicas de separação e/ou concentração dos elementos radioativos de interesse. Soluções destes metais radioativos são preparadas para calibração de equipamentos e como padrão para as análises. Todos estes procedimentos laboratoriais geram um efluente não concentrado em metais radioativos, característica importante na escolha do tratamento que foi realizado neste presente trabalho. O tório foi o metal presente neste efluente escolhido como foco nesta dissertação, pois é um dos principais componentes do efluente gerado das análises no IRD, onde encontra-se diluído e juntamente com outros metais pesados e radioativos. Volesky (1990) relatou que a biossorção se comporta melhor com efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações e de acordo com Aslani *et al* (2001) o metal tório em altas concentrações forma complexos de número de oxidação elevado dificultando a interação com os sítios ligantes da biomassa. Por estas razões a biossorção é um processo que pode ser aplicado no caso de efluentes diluídos com resultados eficazes de tratamento.

1.10 **Biossorção**

A biossorção é um termo que descreve a remoção de metais de uma solução aquosa através de ligantes de uma biomassa morta. Já a bioacumulação é a remoção de metais por biomassas vivas onde a remoção requer atividade metabólica. Muitos tipos de biossorventes têm sido utilizados em pesquisas de biossorção tais como bactérias (AKSU *et al*., 2002; SAR *et al*.,2004), fungos (KAPOOR *et al*., 1999; KAÇAR *et al.*, 2002) várias espécies de algas (CHOJNACKA *et al*., 2005; HASHIM; CHU, 2004; BORBA *et al.*, 2006) e alguns materiais orgânicos como casca de caranguejo (VIJAYARAGHAVAN *et al*., 2004). Dentre os materiais biossorventes as algas marrons tem se apresentado como as mais eficientes na remoção de metais pesados. Hashim e Chu (2004) investigaram algumas espécies de algas marrons, vermelhas e verdes e as algas que apresentaram maior valor de captação foram as algas marrons do gênero S*argassum;* Shing *et al*. (2004) também obtiveram maiores valores de captação para Pb, Cu, Cd, Zn e Ni para algumas algas marrons dos gêneros S*argassum* e *Padina* em comparação com as algas dos gêneros *Ulva* (alga verde) e *Gracillaria* (alga

vermelha). As vantagens da utilização da biomassa de alga marinha morta em relação à utilização de microrganismos é que não há a necessidade de preparo de meio de cultura, não há patogenicidade, pode ser utilizada *in natura* e uma separação mais simples por se tratar de um macrorganismo.

A principal aplicação da biossorção tem sido a captação de metais pesados de efluentes e a recuperação de metais com alto valor agregado de soluções de processamento e a principal vantagem da biossorção é a separação de uma pequena quantidade de metal de um grande volume de solução (VOLESKY, 1990).

A biossorção tem se apresentado como uma alternativa de baixo custo para efluentes com metais pesados diluídos, de acordo com Tavares e Silva (2001) as vantagens mais evidentes da biossorção em relação aos processos de remoção clássicos são:

- Os biossorventes são de baixo custo e reutilizáveis.
- Pode-se atingir elevados valores de acumulação metálica e a liberação dos íons é eficaz e rápida.
- Os biossorventes demonstram seletividade em relação a metais específicos.

No Brasil a biossorção é um método de remoção de metais promissor devido à quantidade de biomassa de alga marinha, principalmente *Sargassum*, que se encontra em toda costa brasileira. No Nordeste do Brasil a proliferação desta alga já é considerada um problema ambiental que polui as praias nordestinas e toneladas de *Sargassum* são coletadas anualmente.

A destinação da *Sargassum* contaminada com metais pesados é também uma questão que deve ser abordada. Yang e Volesky (1999) utilizaram ácidos tais como H_2SO_4, HNO_3 e HCl para realizar a dessorção do metal urânio (10 L de uma solução 238 mg/L) da biomassa *Sargassum fluitants*. Cerca de 1 L de ácido provou ser suficiente para remoção total do urânio da biomassa e após 5 ciclos de sorção-dessorção nenhum dano significativo na estrutura da biomassa foi observado.

Uma alternativa para diminuir o custo, que aumenta quando se utiliza um reagente para realizar a dessorção, seria a queima da biomassa em um forno. Esta técnica foi utilizada neste trabalho, e uma redução de 96,1 % em massa foi alcançada. Quando há uma grande disponibilidade de biomassa, esta alternativa pode diminuir os custos do processo. Entretanto, cabe ressaltar que esse procedimento não deve ser adotado apenas com o objetivo de não se realizar a dessorção ou quando a biomassa tem custo reduzido. Especificamente no caso do presente trabalho este procedimento de queima foi adotado, devido ao alto ponto de fusão do

elemento tório e também objetivando diminuir a quantidade de rejeito a ser estocado após o processo de concentração do tório na superfície da biomassa.

Um balanço econômico deve ser feito entre gastos com reagentes, a aquisição de um forno e a energia que será consumida, para que se escolha a melhor alternativa entre dessorção e queima da biomassa.

1.11 **Estrutura química das algas marrons**

As algas são do reino das plantas, mas sua reprodução sexuada as diferencia de outras plantas e a forma como esta reprodução ocorre é a base para a sua classificação. Atualmente estão classificadas 265 gêneros com mais de 1500 espécies de algas marrons. Dentro da divisão *Phaeophyta* há 13 ordens de acordo com a classificação de Bold e Wynne (1985), onde duas são as mais importantes para emprego em biossorção: a *Laminariales* e a *Fucales*, abundantes na natureza, sendo esta última com grande diversidade morfológica. As algas marrons do gênero *Sargassum* têm destaque, sendo encontrada em abundância nas regiões de águas tropicais como no conhecido mar de Sargasso (DAVIS *et a*l., 2003). De acordo com Bold e Wynne (1985) as algas se dividem em *Cyanophyta, Prochlorophyta, Phaeophyta, Chlorophyta, Charophyta, Euglenophyta, Chrysophyta, Pyrrhophyta, Cryptophyta e Rhodophyta*. A Tabela 6 apresenta um resumo com as classes de algas.

Tabela 6: Classes de algas com relevância em biossorção

Divisão	Nome comum	Pigmentos	Compostos da estrutura celular	Parede celular	Flagelo
Chlorophyta	Alga verde	Clorofila a,b; α-,β- e γ-carotenos e diversas xantofilas	Amilase e amilopectina	Celulose na maioria, hidroxipropilenos glucosídicos; xilanas e mananas; ou ausência de parede; calcinada em algumas	Presente
Phaeophyta	Alga marrom	Clorofila a,c; β-caroteno e fucoxantina e diversas outras xantofilas	Laminarana (β-1,3-glucopiranosídeo, predominantemente); manitol	Celulose, ácido algínico, e muco-polissacarídeos sulfatados (fucoidana)	Presente
Rhodophyta	Alga vermelha	Clorofila a (d em algumas espécies); R- e C- Phycyanin, allophycocyanin;R- e B-Phycoeritrina; α- e β-caroteno e diversas xantofilas	Amilopectina	Celulose, xilanas, diversos polissacarídeos sulfatados (galactanas); alginato nas *corallinaceae*	Ausente

Fonte: BOLD E WYNNE, 1985

As propriedades da parede celular têm sido investigadas e provadas serem 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.

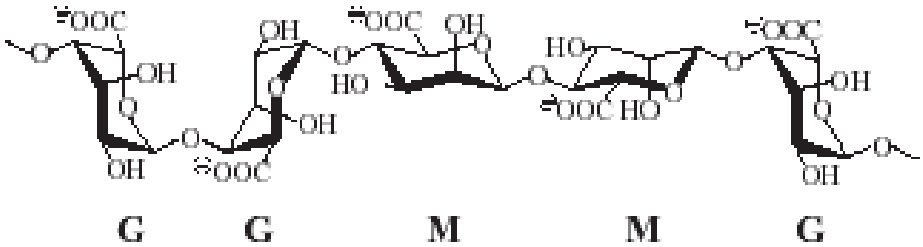
A parede celular da *Phaeophyta, Rhodophyta*, e muitas *Chlorophyta* são compostas de um esqueleto fibroso e uma matriz amorfa, e o componente mais comum do esqueleto é a celulose. A matriz da parede celular das *Phaeophyta* contém, predominantemente, ácido algínico ou alginato, com uma pequena quantidade de polissacarídeos sulfatados (fucoidana). Já as *Rhodophyta* contém um grande número de galactanas sulfatadas. Assim, ambas as divisões contém uma grande quantidade de polissacarídeos em sua matriz, o que faz com que estas algas sejam excelentes biossorventes (DAVIS et al., 2003). As Figuras 4 e 5 apresentam as estruturas do alginato e da fucoidana.

(a)

β-D-manopiranuronato

α-L-gulopiranuronato

(b)



(c)

Figura 4: (a) monômeros do ácido algínico (G e M) (b) Polímero ácido algínico (c) Cadeias seqüenciais no ácido algínico (Fonte: DAVIS *et al.*, 2003)

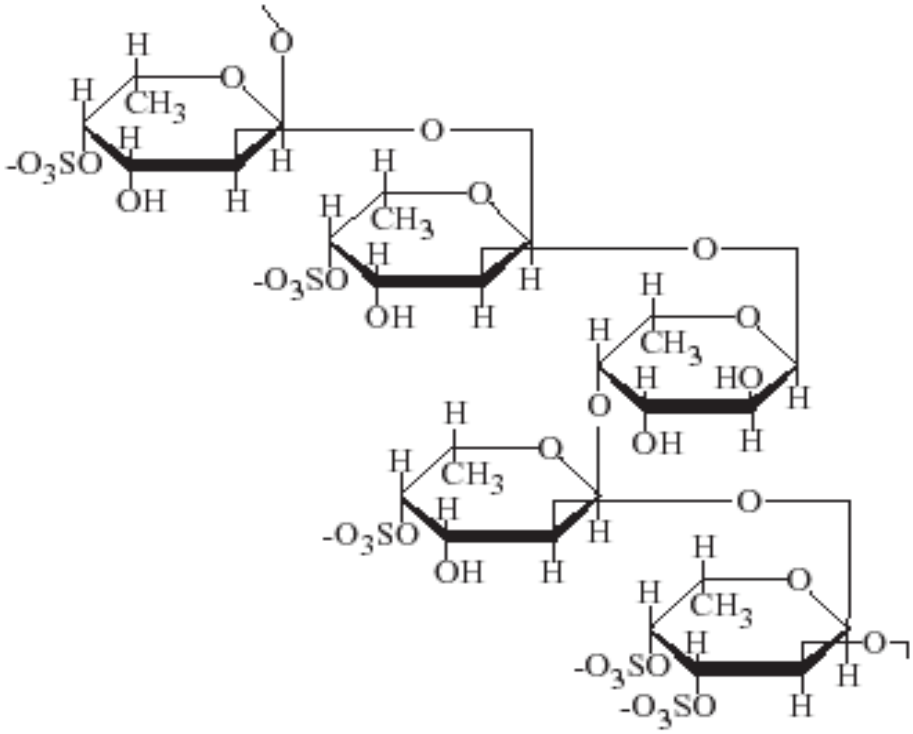


Figura 5: Estrutura da fucoidana (polissacarídeo sulfonado) (Fonte: DAVIS *et al.*, 2003)

A fucoidana ocorre em vários membros da família das *Laminariaceae* com percentagens em massa seca de 5 a 20 %, é um éster sulfatado de um polissacarídeo com vários blocos de L-fucose 4-sulfato, os quais estão predominantemente ligados pela posição α(1-2).

O ácido algínico ocorre em todas as algas marrons, e está presente tanto na parede celular como no material intercelular. De acordo com Davis *et al*. (2003) a *Sargassum longifolium* tem uma concentração de ácido algínico de 17% em massa, na *Sargassum wightii* e na *Sargassum tenerium* este alcança de 30 a 35%. Fourest e Volesky (1996) quantificaram a quantidade de alginato na *Sargassum fluitants* e encontraram 45% em massa seca.

Ácido algínico é o nome dado à família de polissacarídeos lineares contendo os ácidos 1,4-β-D-manurônico (M) e o α-L-gulurônico (G), arranjados na cadeia polimérica em blocos de forma irregular (Figura 4). Os blocos seqüenciais de M e G contribuem para as características do ácido algínico de forma diferenciada devido a sua estrutura. No ácido polimanurômico (bloco M) as moléculas formam um ângulo de 10,35 Å e os oxigênios estão diequatorialmente (1e→4a) ligados, já o ácido poligulurônico (bloco G) produz um ângulo de

8,7 Å e os oxigênios estão ligados diaxialmente (1a→4a). De acordo com Davis *et al*. (2003) estas características estruturais dos homopolímeros são responsáveis pela afinidade variável dos alginatos por determinados metais pesados. A razão M:G varia de acordo com a espécie de alga marrom e Haug (1974) mostrou uma afinidade maior por íons divalentes com o aumento da quantidade do ácido gulurônico nas cadeias poliméricas, a qual pode acomodar íons Ca^{+2} mais facilmente devido à posição espacial do ligante.

O ácido algínico é conhecido como alginato quando possui na sua cadeia polimérica metais como cálcio e magnésio ligados ao oxigênio dos grupos carboxílicos. A substituição dos prótons da cadeia por metais alcalinos ou alcalinos terrosos é muito comum nas algas marinhas devido à composição química da água do mar.

1.12 **Modelos matemáticos e mecanismos de interação**

O mecanismo de adsorção resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície de um sólido, possibilitando a interação entre a substância adsorvida e a superfície do adsorvente. O adsorvente é a substância que serve de suporte para a adsorção (sólido) como, por exemplo, uma biomassa utilizada em biossorção e o adsorbato é a substância que se adsorve nos centros ativos da superfície do adsorvente. Este pode ser um gás ou um líquido como uma solução metálica. A adsorção pode ser classificada em adsorção física, também chamada de fisissorção, ou adsorção química, também conhecida como quimissorção. As principais características da fisissorção são a cobertura em multicamadas e a fraca interação (para gás-sólido $\Delta H_{ads} \approx$ -2 a -20 KJ/mol ≈ forças de Van der Waals); a quimissorção tem como principais características a cobertura em monocamada e a forte interação (para gás-sólido $\Delta H_{ads} \approx$ -40 a -400 KJ/mol ≈ reação química).

As isotermas de adsorção relacionam a quantidade da substância adsorvida por unidade de massa de sólido à temperatura constante e diferentes concentrações de equilíbrio, no caso de líquidos, e pressões relativas, no caso de gases. Os modelos de adsorção foram inicialmente desenvolvidos para adsorção de um gás em um sólido, e foram empiricamente estendidos para serem utilizados em sistemas com uma fase líquida e uma fase sólida. Em biossorção os dados da isoterma são comumente tratados por modelos de adsorção tais como Langmuir e Freundlich.

1.12.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de um gás em carvão ativo. Sua aplicação foi ampliada para adsorção em catalisadores e atualmente é amplamente utilizado em biossorção. As hipóteses do modelo de Langmuir são:

1) A superfície de um sólido contém um número definido, Zm, de sítios X de adsorção para a molécula A;
2) Cada sítio X pode adsorver somente uma molécula de A;
3) Todos os sítios são igualmente ativos e, portanto, possuem a mesma entalpia de adsorção, ΔH_{ads};
4) A energia liberada por um sítio não é perturbada caso os sítios vizinhos já estejam ocupados, isto é, ΔH_a = constante.

A adsorção e dessorção simples ocorrem segundo a reação:

$$A_{(g)} + X_{(s)} \leftrightarrow AX_{(ads)}$$

A fração de sítios X ocupados por A, a uma dada temperatura e pressão, será:

$$\theta_A = Z_A / Z_m \quad \text{sendo } 0 < \theta_A < 1$$

onde:

Z_A = número de moléculas de A adsorvidas ($Z_A < Z_m$)

A adsorção é um fenômeno dinâmico com adsorção e dessorção contínua de moléculas.

r_a = número de moléculas de A que adsorvem / tempo

$$r_a = k_a C_a (1 - \theta_A)$$

$$r_d = k_d \theta_A$$

onde:

r_i = velocidade ou taxa de adsorção (r_a) ou dessorção (r_d)

k_i = constante de adsorção (k_a) ou de dessorção (k_d) de A

k_a / k_d = K_A = constante de equilíbrio de adsorção de A

No equilíbrio $r_a = r_d$

$$k_a C_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{k_a C_A}{k_d} + k_a C_A$$

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$ Equação de Langmuir para adsorção simples

Em estudos de biossorção a Equação de Langmuir é freqüentemente utilizada para ajustar os dados de isoterma e aplicada na forma da Equação (3):

$$Q_e = Q_0 K_L C_e / (1 + K_L C_e) \qquad (3)$$

Onde Q_e é a captação no equilíbrio, Q_0 é a captação máxima do biosorvente, Ce a concentração de equilíbrio e K_L a constante de equilíbrio da adsorção. Altos valores de K_L indicam uma alta afinidade pelo adsorbato.

Duas das hipóteses do modelo de Langmuir possuem falhas, que foram constatadas em experimentos com sistema gás-sólido. A hipótese de que todos os sítios são igualmente ativos, pois se acompanhando o processo de termodessorção de algumas moléculas, percebe-se que algumas se encontram mais firmemente ligadas em determinados sítios e a hipótese de que as moléculas já adsorvidas não interferem na adsorção dos sítios vizinhos, pois se observou que em muitos casos ocorre interferência das moléculas vizinhas e observa-se uma diminuição da entalpia de adsorção com o grau de cobertura do sólido (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

1.12.2 Modelo de Freundlich

Assim como o modelo de Langmuir, a isoterma de Freundlich tem sido amplamente aplicada em biossorção. A equação foi desenvolvida empiricamente através de estudos de adsorção, sendo interpretada como uma equação para sorção em superfícies heterogêneas ou sítios de diferentes graus de afinidade suportados em uma superfície. A hipótese mais importante para o modelo de Freundlich é a variação da força de ligação dos sítios ligantes,

isto é, os sítios onde ocorrem ligações mais fortes são ocupados primeiro e a força das ligações decai com o aumento do grau de ocupação dos sítios (DAVIS *et al.*, 2003).

A isoterma de Freundlich é definida pela expressão (4)

$$Q_e = K_F (C_e)^{1/n} \qquad (4)$$

Onde a constante K_F está relacionada à capacidade máxima de ligação e a constante n representa a afinidade dos sítios ou a força da ligação.

Tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich não fazem referência ao pH, força iônica ou outros íons em solução. Um outro modelo, derivado do modelo de Langmuir, conhecido como modelo de troca-iônica assume a hipótese de que todos os sítios podem estar inicialmente ocupados por prótons ou metais leves. Este modelo é mais representativo que o modelo de Langmuir devido ao fato de que a troca iônica ocorre comprovadamente em biossorção de metais pesados, entretanto este modelo também não considera variações de pH e força iônica (DAVIS *et al.,* 2003). A equação (5) representa o modelo de troca-iônica

$$^{BM}K^{*} = {}^{BM}K \big/ \left[H^{+}\right] \qquad (5)$$

1.12.3 Troca iônica

Observações experimentais em biossorção têm confirmado o mecanismo de troca-iônica como um mecanismo de extrema relevância e participação nos processos de biossorção. A liberação de íons Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+}, Na^{+} da estrutura da alga *Ascophyllum nodosum* e a captação de cobalto foi discutida por Schiewer e Volesky (2000). Quando esta alga foi pré-tratada com $CaCl_2$ e HCl, uma relação estequiométrica de 2:3 foi observada entre o Ca^{2+} liberado e Co^{2+} captado. Os autores complementaram relatando que a relação estequiométrica 1:1 teria sido atingida se os prótons fossem considerados no cálculo. Estes metais leves são encontrados na biomassa ligados aos grupos funcionais ácidos. Se nenhum tipo de pré-tratamento com ácido é realizado, a liberação destes íons metálicos é observada no processo de biossorção.

É importante ressaltar que a troca-iônica não descreve o mecanismo de biossorção de metais pesados em profundidade. O mecanismo de ligação dos metais na biomassa pode

variar do físico, como interações eletrostáticas ou Forças de London-Van der Waals, ao químico, como ligações iônicas ou covalentes.

1.12.4 Complexação

Realizando experimentos com o ácido algínico extraído da alga *Laminaria digitata*, Haug (1961) descreveu uma ordem de afinidade de íons pelos sítios ligantes em termos da quantidade de prótons liberados em solução. Íons de metais pesados como Pb^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+} tiveram maior habilidade na competição com os prótons por sítios ligantes do que metais mais leves como Mn^{2+} e Mg^{2+}, concluindo o autor que as ligações com metais mais pesados foram preferenciais devido aos efeitos estequiométricos, pois os íons maiores se ajustariam melhor às distâncias existentes entre os grupos funcionais. Resultados de raio-X (MACKIE *et al.,* 1983) e espectroscopia NMR (STEGINSKY *et al*., 1992) revelaram a captação do metal formando um complexo ou composto de coordenação, o metal pesado no centro e o alginato como um ligante multidentado. As regiões do polímero ricas em ácido gulurônico apresentaram alta afinidade por íons divalentes e nas regiões onde havia predominância do ácido manurônico as ligações foram predominantemente monovalentes e consequentemente mais fracas. A explicação parece ser a orientação dos átomos de oxigênio nos grupos carboxílicos, no ácido gulurônico o oxigênio está na posição axial, mais favorável, e no ácido manurônico na posição equatorial (DAVIS *et al*., 2003). A complexação é uma das formas utilizadas pelos autores para explicar como se dá o mecanismo de interação entre os metais e a biomassa. Há um esforço por parte dos pesquisadores em elucidar os mecanismos envolvidos na biossorção, que parece ser tanto de natureza química quanto física (atração eletrostática).

1.13 **Técnicas de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados**

A remoção de metais pesados de efluentes com baixas concentrações de metais e elevado volume de solução é pouco eficiente e muitas vezes onerosa para pequenas indústrias e laboratórios de análises, quando se aplicam os processos físico-químicos clássicos (COSSICH, 2000). A versatilidade, simplicidade e outras características tecnológicas contribuem para o custo total do processo (investimento mais operacional) viabilizando ou não a sua implementação. A Tabela 7 apresenta comparações entre diferentes tecnologias.

Tabela 7: Comparação entre técnicas de remoção de metais pesados

Tecnologia	**Características de desempenho**				
	Mudanças no pH	**Seletividade metálica**	**Influência de sólidos em suspensão**	**Tolerância a moléculas orgânicas**	**Nível de concentração (mg/L)**
Adsorção em carvão ativo	Tolerância limitada	Moderada	Diminui a eficiência por acúmulo	Pode envenenar	<10
Eletroquímica	Tolerante	Moderada	Pode ser projetado para tolerar	Pode ser projetado para tolerar	>10
Troca iônica	Tolerância limitada	Resinas podem ser seletivas	Diminui a eficiência por acúmulo	Pode envenenar	<100
Membrana	Tolerância limitada	Moderada	Diminui a eficiência por acúmulo	Intolerante	>10
Precipitação hidróxido	Tolerante	Não seletivo	Tolerante	Tolerante	>10
Precipitação Sulfídrica	Tolerância limitada	Seletividade limitada pelo pH	Tolerante	Tolerante	>10
Extração com solvente	Alguns sistemas são tolerantes ao pH	O solvente é seletivo ao metal	Diminui a eficiência por acúmulo	Intolerante	>100

Fonte: ECCLES, 1995

Os custos do tratamento de um determinado efluente dependem de parâmetros tais como:

- A concentração de metais em solução;
- Modo de operação do equipamento;
- Necessidade de tratamentos secundários tais como regeneração de uma resina de troca iônica ou de pré-tratamento;
- Seletividade da técnica;
- Disposição de resíduos secundários como lama.

O tratamento de efluentes contendo metais radioativos tem sido realizado por técnicas convencionais como precipitação química e extração por solvente. Atualmente, no Brasil se

realiza a precipitação utilizando cal, que gera um sub-produto conhecido como lama radioativa, que é um passivo ambiental (CARVALHO; FERREIRA, 2006).

As técnicas convencionais, utilizadas em tratamento de efluentes contendo metais pesados, são geralmente contra-indicadas quando há contaminação com radioativos. Os radioisótopos estão geralmente em baixas concentrações e o custo torna-se elevado na recuperação destes metais.

Recentes trabalhos têm se focado em tecnologias para recuperação de metais em baixas concentrações. Pesquisadores do Instituto de Engenharia Nuclear desenvolveram uma tecnologia de microextração com ejetor, aplicada ao tratamento de efluentes de baixo teor. O princípio básico da microextração em ejetor consiste em fazer dispersar o reagente extrator, isto é, o reagente orgânico responsável pela reação que possibilita a extração do urânio ou de outro metal, na forma de micro gotas, no fluido efluente (em geral água) que contém o metal contaminante. As pequenas áreas das gotas em que é fragmentado o extrator (dispersado no efluente) contribuem para um aumento na superfície de contato entre ambos. Quanto menores as gotas, maior sua distribuição ou dispersão no efluente, com maior quantidade de gotas por volume. Esse artifício aumenta muito o processo de transferência de massa (que é a forma como o metal passa do efluente para o extrator), favorecendo a extração do metal de acordo com Carvalho e Ferreira (2006).

Buscando uma alternativa de baixo custo para metais com baixo teor, os bioprocessos aparecem como uma alternativa que apresenta bons resultados na recuperação de metais pesados e também radioativos. Bactérias (SAR *et al.,* 2004), fungos (LIU *et al*., 2003) e algas (DINIZ; VOLESKY, 2005) tem sido utilizados na remoção ou recuperação de metais radioativos, que comparados com as técnicas convencionais demonstram um grande potencial.

1.13.1 Carvão ativo

O carvão ativado granular (GAC) tem sido utilizado na fixação de substâncias orgânicas poluentes presentes em águas residuais industriais. Para que se possa utilizar o carvão ativado na retenção de metais um biofilme é suportado no carvão, funcionando como um bioacumulador (SCOTT; O'REILLY, 1991). O processo de adsorção em carvão ativado de metais pesados, sem a utilização destes biofilmes, tem sido estudado e pode ser eficiente. No caso da remoção de cromo, por exemplo, devido ao efeito xenobiótico, seus múltiplos

estados de oxidação e uma concentração geralmente maior nos efluentes em comparação com outros metais, não é possível a utilização do biofilme. De acordo Leyva-Ramos *et al.* (1995) a remoção do cromo hexavalente pode chegar a 99% , quando 1 L de uma solução aquosa 10 mg Cr(VI)/l entra em contato com 2 g de carvão activado, a pH = 6 e a 25º C.

1.13.2 Precipitação química

De acordo com Eccles (1995) embora a precipitação química utilize uma base de baixo valor econômico como um hidróxido de cálcio, por exemplo, que tem se apresentado como uma boa opção, ela não é uma técnica seletiva, pois o ferro está muitas vezes presente nos efluentes e precipita primeiramente seguido então dos demais metais pesados. Além disso, a precipitação produz uma grande quantidade de lama sólida que deverá ser disposta. Um exemplo é a precipitação como hidróxido de 100 mg/L de cobre (II), cádmio (II), ou mercúrio (II) que produz dez, nove e cinco vezes mais mg/L de lama, respectivamente.

1.13.3 Resinas de troca iônica

O processo de troca iônica é uma técnica já muito conhecida por sua eficiência na remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Neste processo ocorre uma reação química reversível onde íons de uma solução são trocados por íons ligados a um leito de resina imobilizado. Quando o leito está saturado com os íons contaminantes ocorre a remoção destes pelo contato do leito com a solução regeneradora que deve ser um ácido forte para que haja a troca dos metais pesados pelo hidrogênio. Uma das desvantagens da resina de troca iônica é a fácil obstrução dos poros por sólidos suspensos na solução, um pré tratamento com filtração torna-se necessário neste caso (OLIVEIRA; LUZ, 2001).

A resina de troca iônica é uma técnica consolidada e por isto muito utilizada. Como o seu valor é elevado, o custo-benefício do emprego da resina se restringe a elevadas concentrações de metais pesados ou recuperação de metais com um alto valor agregado. No caso de baixas concentrações de metais de alta toxicidade, as algas marrons têm se mostrado capazes de remover os metais da mesma forma que uma resina de troca iônica. Feng e Aldrich (2004) realizaram uma comparação da capacidade de captação do metal cobre entre duas resinas de troca iônica e a alga marrom *Ecklonia maxima* e esta apresentou valores de captação comparáveis aos das resinas. Como a biomassa foi utilizada morta, ela funcionou

muito semelhantemente a uma resina, mas seu valor econômico é muito menor e a biomassa também possui a possibilidade de regeneração. Cochrane *et al*. (2006) compararam a remoção do metal Cu^{+2} pelos seguintes materiais sorventes: casca de caranguejo (*C. pagurus*), a alga marrom *Fucus vesiculosus* e uma resina de troca iônica (Dowex 50WX4 Fine Mesh, Sigma-Aldrich Chemical Company), tendo a alga marrom alcançado o maior valor de captação. Alguns valores de materiais adsorventes encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de compra para alguns materiais Adsorventes

Adsorvente	**Preço de compra (€ t^{-1})**
Resina de troca iônica	15000-31000
Carvão ativo	2000-5000
Biomassa de fungos	1000-5000
Alga marinha	250

Fonte: TATY-COSTODES *et al.*, 2005

A Tabela 8 apresenta valores de compra para dois materiais sintéticos e duas biomassas. As biomassas são mais econômicas que os materiais sintéticos, e demonstram uma boa performance na remoção de metais pesados, principalmente para grandes volumes de solução com baixa concentração de metais.

1.13.4 Filtração por membrana

No tratamento de águas as membranas utilizam a pressão como força motriz para separação. Os processos a baixa pressão, como microfiltração e a ultrafiltração, removem mais eficientemente partículas e microorganismos. O processo de osmose reversa dessaliniza e remove substâncias orgânicas e inorgânicas sintéticas e matéria orgânica natural, já a nanofiltração remove íons e cálcio e magnésio. As principais vantagens da filtração através de membranas é a produção de um volume menor de lama, ocupa um menor espaço físico na indústria e o potencial de automação do processo e a grande desvantagem das membranas é a possível obstrução irreversível dos poros da membrana, sendo assim necessário um tratamento prévio para remoção de sólidos em suspensão (OLIVEIRA; LUZ, 2001).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Biomassa de alga marinha

A biomassa empregada no presente estudo foi a alga marrom *Sargassum filipendula,* coletada na costa nordeste brasileira, no estado de Pernambuco. A classificação taxonômica completa desta alga marrom encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9: Classificação Taxonômica da biomassa marinha *Sargassum filipendula*

Domínio	*Eukarya*
Reino	*Chromista*
Subreino	*Chromobiota*
Infrareino	*Heterokonta*
Filo	*Ochrophyta*
Subfilo	*Phaeista*
Infrafilo	*Chrysista*
Superclasse	*Phaeistia*
Classe	*Phaeophyceae*
Ordem	*Fucales*
Família	*Sargassaceae*
Gênero	*Sargassum*
Espécie	*filipendula*

Fonte: Systema Naturae 2000/ Classification – Genus Sargassum

A Figura 6 apresenta fotos da *Sargassum*. Na foto 6a a *Sargassum* aparece em grande quantidade formando uma rede na praia, na foto (b) a imagem foi ampliada e é possível visualizar seus flutuadores.

(a)

(b)

Figura 6: *Sargassum* sp,(a) Rede de *Sargassum* na praia (b) Estrutura externa da *Sargassum* (Fonte: Deep Sea Images – Natural History Image Library)

2.2 **Preparo da biomassa**

A biomassa foi doada pela empresa ASSESSA S.A. situada no município do Rio de Janeiro. A alga foi preparada lavando-se a mesma em água corrente para remoção de areia e outros materiais aderidos à sua superfície. Após a lavagem a biomassa foi exposta ao sol para secagem por 8 h. Não houve separação entre talos e folhas, nem seleção de tamanho de partícula, sendo a mesma utilizada na sua forma original. A Figura 7 apresenta a alga marrom *Sargassum filipendula* secando ao sol no laboratório.

Figura 7: *Sargassum filipendula* na secagem ao sol

2.3 **Preparo e quantificação das soluções de tório (^{232}Th)**

As soluções de tório foram preparadas a partir de solução padrão de 1000 mg/L de tório, preparada usando o sal de nitrato de tório. A padronização desta solução foi realizada usando o método da titulação inversa, com EDTA, para determinação do fator de concentração, utilizado na correção das concentrações.

Na metodologia de quantificação de tório por espectrofotometria com arsenazo III, utilizou-se 10 mL de solução cuja concentração se desejava determinar. Após colocar a solução em tubos de extração, de vidro, adicionou-se 3 mL de solução de TOPO 0,1 M em MIBC Merck (Metil Isobutil Cetona), agitou-se por 3 minutos, para extrair e pré-concentrar o tório na fase orgânica. Na fase orgânica o tório foi quantificado por espectrofotometria. A 1 mL da solução orgânica (após a extração), adicionou-se 1 mL de ácido oxálico 4% m/v em etanol PA. A finalidade da adição deste reagente é complexar elementos das Terras Raras, que podem ter acompanhado o tório, devido à semelhança química e por conseguinte também formam complexos com o arsenazo III, absorvendo no mesmo comprimento de onda. A solução foi acidificada com 2 mL de ácido clorídrico concentrado PA, para facilitar a formação do complexo tório-arsenazo III , de coloração verde, que absorve em 660 nm. A

solução foi completada até 10 mL com etanol absoluto. Esta etapa é realizada em balão volumétrico de 10 mL, tendo-se o cuidado de aguardar a solução atingir 20 ^{o}C (em banho de água gelada), para aferição dos balões com etanol.

A solução pronta para leitura apresenta uma coloração final vermelha/vinho, devido ao excesso de arsenazo III presente na solução, sobrepondo a sua coloração a coloração verde do complexo.

O espectrofotômetro utilizado foi um modelo Bausch-Lomb de feixe simples. Foram feitas curvas de calibração, para posterior leitura das amostras. O espectrofotômetro foi zerado com uma solução de branco de reagentes que também foi utilizada para diluição das amostras, quando necessário.

Para o estudo cinético foram utilizados 50 mL de soluções padrão de tório 1 mg/L em ácido nítrico 1 M e para a construção das isotermas, foram utilizados 50 mL das soluções padrão de tório em ácido nítrico 1 M, variando a concentração de 0,05 a 4,0 mg/L

2.4 **Preparo da vidraria de laboratório para os ensaios**

A lavagem da vidraria foi realizada primeiramente utilizando-se HCl 1 M, com o qual a vidraria foi rinsada 3 vezes para descontaminação. Posteriormente, foi colocada na solução de Extran 1% v/v (detergente alcalino) para completar a descontaminação, seguida de uma lavagem com água deionizada. Todas as soluções contendo tório foram colocadas em frascos separados para posterior classificação do rejeito radioativo.

2.5 **Segurança**

A manipulação de reagentes químicos e soluções radioativas deve ser criteriosa quanto à segurança em laboratório, sendo o uso de EPI`s (equipamento de proteção individual) imprescindível para o desenvolvimento do trabalho com segurança. Os principais equipamentos utilizados em laboratório foram luvas, óculos de segurança, além de jaleco, calça comprida e sapatos fechados com protetor. Sempre que se trabalha com material radioativo é importante se observar as normas de proteção radiológica. No caso de trabalhos em laboratórios, utilizando-se baixas concentrações de material radioativo, conforme o trabalho em questão, além dos EPI's utilizados em laboratórios químicos tradicionais, utiliza-se um dosímetro de tórax. O dosímetro utilizado foi do tipo "bad" com filme dosimétrico.

Neste tipo de dosímetro, com filme fotográfico, verifica-se a radiação através da sensibilização do filme fotográfico ($AgNO_3$). Na montagem do "bad" são utilizadas blindagens de cobre e de alumínio, em posições alternadas, para que desta forma se identifique a energia que sensibilizou o filme (dependendo do local onde tenha sido sensibilizado).

O filme foi revelado mensalmente para verificar se foi ou não sensibilizado por algum tipo de radiação, no período de trabalho. O limite mínimo de detecção destes dosímetros é de 0,2 mSv, que representa uma dose muito abaixo do limite de dose autorizado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, que segundo a Norma CNEN-NN-3.01, para indivíduos ocupacionalmente expostos, é de 20 mSv/ano.

Cabe ressaltar, que em nenhum dos trabalhos realizados, o filme dosimétrico apresentou valores superiores ao limite mínimo de detecção.

2.6 **Estudo cinético da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada**

Um estudo da cinética da biossorção de tório pela biomassa *Sargassum filipendula* foi realizado para verificar quando a captação de metal pela biomassa tem o equilíbrio estabelecido. Em frascos erlenmeyer adicionou-se 50 mL de uma solução de tório na concentração 1 mg/L (50 µg de tório), como também 0,1g da biomassa foi acrescentada aos frascos. Todos os erlenmeyers foram colocados em chapa rotatória, a 150 rpm e 25º C. Cada erlenmeyer foi retirado da agitação em um determinado tempo, que variou de 1 a 300 min. Em seguida à retirada de cada frasco da chapa rotatória, a solução foi filtrada em papel de filtro para separação da biomassa. As soluções de tório foram quantificadas como descrito anteriormente no item 3, em todas as soluções residuais a concentração de tório esteve acima do limite de detecção para o método. Esta avaliação dos tempos de contato entre a biomassa e a solução de tório permitiu a construção de uma curva onde foi possível detectar onde o processo de biossorção entra em equilíbrio. O experimento foi realizado em duplicata, sendo o segundo experimento com mais 5 tempos de contato, para a obtenção de um maior número de pontos, onde se confirmou o resultado obtido com a primeira batelada.

2.7 **Modelagem Cinética da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada.**

Dois diferentes modelos cinéticos foram utilizados para ajustar os dados experimentais do estudo cinético da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada. O primeiro modelo testado foi o modelo de primeira ordem de Lagergren (6):

$$\frac{dQ}{dt} = k_{1,ads}(Q_e - Q) \qquad (6)$$

onde Q_e (mg/g) e Q (mg/g) são as quantidades de íons captados na biossorção no equilíbrio e num instante de tempo qualquer, respectivamente, enquanto $k_{1,ads}$ (min^{-1}) é a constante de velocidade de Lagergren para uma biossorção de primeira ordem. Integrando (6) entre os limites, t =0 a t =t e Q =0 a Q = Q_e, tem-se (7):

$$\log(Q_e - Q) = \log Q_e - (k_{1,ads} / 2.303)t \qquad (7)$$

Com esta equação constrói-se um gráfico linear de log (Q_e-Q) versus t onde pode-se avaliar o ajuste deste modelo cinético. O valor de Q_e foi pré-estimado por extrapolação dos dados experimentais para $t \rightarrow \infty$.

O segundo modelo cinético testado para modelar o estudo cinético da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada foi o modelo de pseudo segunda ordem, assumindo-se que a bissorção segue um mecanismo de segunda ordem (8):

$$\frac{dQ}{dt} = k_{2,ads}(Q_e - Q)^2 \qquad (8)$$

A diferença (Q_e – Q) refere-se ao número de sítios disponíveis na biomassa, a biossorção segue, então, um mecanismo de segunda ordem, quando é melhor ajustada através desta quantidade de sítios disponíveis ao quadrado. A taxa de sítios ocupados é proporcional ao quadrado do número de sítios disponíveis.

A constante $k_{2,ads}$ é a constante de velocidade para uma biossorção de segunda ordem (g/mg.min). Integrando (8) nas condições limites t = 0 a t = t e Q = 0 a Q = Q_e, e então linearizando (9):

$$t/Q=(1/k_{2,ads}Q_e^2)+(1/Q_e)t \qquad (9)$$

plotando t/Q contra t, uma reta foi obtida onde Q_e e $k_{2,ads}$ podem ser calculados através dos coeficientes linear e angular. É importante observar que para aplicação deste modelo não é necessário estimar o valor experimental de Q_e , mesmo tendo sido ele calculado pelo modelo como no modelo de pseudo primeira ordem.

2.8 **Determinação da capacidade máxima de captação de tório pela biomassa de *Sargassum filipendula***

Com o objetivo de determinar a máxima captação de tório por *Sargassum filipendula* foi construída uma isoterma de adsorção a 25º C. Para construção da isoterma foram preparadas soluções contendo massas de tório de 2,0 a 200,0 µg dissolvidas em 50 mL de ácido nítrico 1 M (faixa de concentração 0,04-4 mg/L), em pH 1,0. As soluções foram colocadas em frascos Erlenmeyer onde adicionou-se 0,1g de biomassa seca previamente pesada em balança analítica. Os frascos Erlenmeyer foram colocados em um agitador por 3 h a 150 rpm e 25º C. As amostras foram então filtradas em papel de filtro e a concentração de equilíbrio de tório na solução pode ser determinada por espectrofotometria, conforme descrito no item 3. Com a quantidade inicial de tório conhecida, foi possível calcular a quantidade de tório captada por grama de biomassa seca adicionada.

A captação de tório foi calculada pelo método da diferença de concentração. A concentração inicial C_0 (mg/L) e a concentração de metal em equilíbrio num tempo qualquer, C_t (mg/L) foram determinadas. A captação de metal Q (mg de tório/g *S. filipendula*) foi calculada pelo balanço de massa (10):

$$Q = (C_0 - C_t)\frac{V}{1000w} \qquad (10)$$

onde V é o volume de solução (mL) e w a massa de *Sargassum filipendula*(g).

2.9 **Modelagem da isoterma de adsorção de tório por *Sargassum filipendula* às equações de Langmuir e Freundlich.**

Dois modelos foram selecionados para ajustar os dados obtidos com o levantamento da isoterma de adsorção de tório por *Sargassum filipendula*: o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. O modelo de Langmuir pode ser escrito como (11):

$$Q_e=Q_0K_LC_e/(1+K_LC_e) \qquad (11)$$

onde Q_0 (mg/g) é a quantidade máxima de metal por unidade de massa de biomassa para formar uma monocamada completa na superfície. C_e corresponde à concentração de equilíbrio e K_L é a constante de equilíbrio da adsorção, relacionada à afinidade dos sítios ligantes. Q_0 representa a capacidade máxima de adsorção. Os parâmetros podem ser determinados através da forma linearizada da equação (11), representada por (12):

$$(Ce/Qe)=(1/Q_0K_L)+(1/Q_0)C_e \qquad (12)$$

um gráfico de (C_e/Q_e) versus C_e apresenta-se na forma de uma reta de coeficiente angular $1/Q_0$ e coeficiente linear $1/(Q_0K_L)$. A equação de Freundlich é dada por (13):

$$Q_e=K_F(C_e)^{1/n} \qquad (13)$$

onde K_F e n são constantes do modelo de Freundlich que indicam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente. A derivação da equação e então sua linearização fornece como resultado a forma logarítmica (14):

$$\log Q_e=\log K_F+(1/n)\log C_e \qquad (14)$$

De acordo com o modelo de Langmuir, a adsorção é limitada a uma monocamada e a energia de adsorção é idêntica para cada sítio, a constante K_L representa a afinidade entre a superfície adsorvente e o metal, a constante Q_0 na equação é a capacidade máxima de captação da biomassa. O modelo de Freundlich não prevê a saturação, isto é, uma capacidade máxima de sorção, mas parte do princípio da adsorção da espécie em multicamadas. A

constante K_F da equação de Freundlich representa a quantidade adsorvida numa concentração final unitária e é característico para cada adsorvente e o adsorvato. A intensidade da adsorção pode ser observada pelo valor da constante *n* que está relacionada com a distribuição de ligações na superfície sólida

2.10 **Determinação da altura crítica de leito para captação de tório por *Sargassum filipendula***

Para tratar um afluente contendo o metal radioativo tório em regime contínuo, um estudo de altura crítica de leito foi realizado. Este experimento foi executado com o objetivo de se conhecer a altura de leito, em uma coluna de um sistema contínuo, necessária para que se obtenha um efluente isento do metal tório.

Para cada altura de leito avaliada foram preparados 24 litros de solução de tório na concentração de 4,16 mg/L. No preparo desta solução utilizou-se 100 mL da solução padrão de tório na concentração 1000 ppm e 150 mL de ácido nítrico concentrado. Em uma bombona adicionou-se 12 litros de água deionizada/bidestilada; em seguida, 100 mL da solução concentrada em tório e 150 mL de ácido nítrico concentrado foram adicionados, completando o volume com água deionizada/bidestilada até 24 litros. A solução foi colocada em agitação por 4 horas e após esta homogeneização permaneceu em repouso sendo utilizada somente no dia seguinte. O aparato utilizado para a homogeneização pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8: Agitação da solução 4,16 ppm de tório para estudo da altura crítica de leito

Uma coluna de PVC com 50 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro foi utilizada neste experimento. O leito desta coluna foi preenchido com a biomassa em estudo a alga *Sargassum filipendula* como mostra a Figura 9.

Figura 9: Parte do sistema (coluna e bomba) para tratamento de efluente em regime contínuo

Esta coluna é parte de um sistema para tratamento de efluente em regime contínuo, que foi empregado, posteriormente, no tratamento do efluente real. O sistema contínuo em questão é formado por quatro colunas de PVC nas mesmas medidas citadas acima, as quais são interligadas por mangueiras de silicone sendo a saída de topo de uma coluna ligada à entrada na base da coluna seguinte. Uma bomba peristáltica completa este sistema que pode ser utilizado para tratamento de efluente em escala laboratorial. A Figura 10 apresenta um esquema deste sistema contínuo.

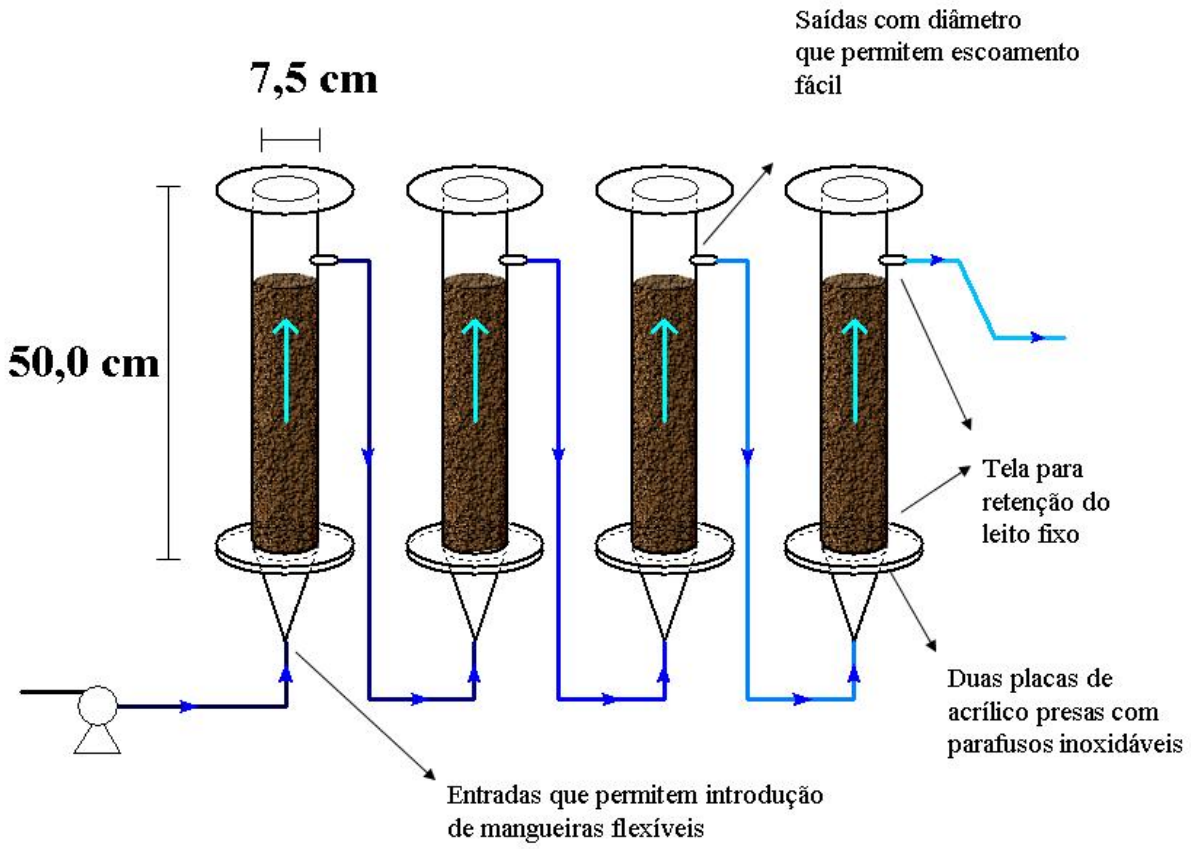


Figura 10: Esquema do sistema constituído de 4 colunas em PVC para tratamento de efluente em regime contínuo

Cinco diferentes alturas de leito foram estudadas sendo estas 5, 10, 20, 30 e 40 cm de biomassa no interior da coluna, resultando em diferentes massas de *Sargassum* 11,0, 15,0, 32,0, 49,0 e 96,0g, respectivamente. A solução de tório 4,16 mg/L foi bombeada utilizando-se a bomba peristáltica do sistema contínuo na vazão de 50 mL/min em fluxo ascendente através da coluna, portanto a solução foi alimentada pela base da coluna e a saída do efluente foi localizada no topo da coluna. A duração dos experimentos foi de aproximadamente 7 horas e 30 minutos. Neste tempo, aproximadamente 23 L da solução de tório 4,16 mg/L foi utilizada para alimentar o sistema. Oito alíquotas foram retiradas na saída no topo da coluna de hora em hora, sendo a alíquota zero a primeira amostra na saída da coluna logo após o preenchimento

completo da mesma pela solução. Este procedimento foi adotado para todas as cinco alturas de leito.

Um ensaio de controle foi realizado utilizando-se ácido nítrico 0,1 M. Neste ensaio 3 litros desta solução foram alimentados à coluna, tendo sido apenas uma alíquota retirada, sendo este o controle deste experimento. Este procedimento foi o mesmo para todas as cinco alturas. O controle tem importância na análise da amostra, todo o procedimento realizado para preparação das amostras é igualmente feito para o controle que será o controle da análise espectrofotométrica.

2.11 **Tratamento de efluente real contaminado com metais pesados e radioativos em regime contínuo**

O efluente oriundo dos laboratórios de análises ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) foi tratado em regime contínuo utilizando-se o sistema de colunas preenchidas com *Sargassum filipendula* descrito no item anterior. Para este tratamento foram utilizadas duas colunas deste sistema tendo como leito fixo 96 g de biomassa de acordo com o sistema apresentado na Figura 11. Esta massa de *Sargassum filipendula* foi selecionada de acordo com os resultados obtidos na avaliação da altura crítica de leito, pois a concentração da solução de saída da coluna, após tratar a solução de tório com a coluna preenchida com esta massa de alga, não foi detectável pelo método de quantificação utilizado para tório.

Este efluente correspondeu ao efluente gerado nas atividades de pesquisa e monitoramento do Serviço de Análises Ambientais do IRD, ao longo de uma semana de atividades no ano de 2006. Devido ao fato de que esta pesquisa apresenta os estágios iniciais de investigação de biossorção de radioativos, não houve preocupação em se realizar uma coleta sistemática dos efluentes, sendo caracterizado o efluente composto gerado, quanto ao teor de elementos metálicos estáveis e radioativos.

Por ser um efluente contaminado com tório e também com outros metais como, bário, chumbo, cromo, etc; uma caracterização deste efluente foi realizada por ICP-MS. Um sistema composto por duas colunas foi então utilizado neste tratamento. Um volume de 105 litros de efluente foi bombeado em fluxo ascendente através das colunas a pH 1,2.

O objetivo principal deste tratamento foi observar a capacidade de remoção do metal tório pela biomassa marinha, quando o tório encontra-se diluído em um efluente real contendo

outros metais pesados. O foco neste metal deve-se ao fato do tório ser o metal em estudo neste trabalho e também devido ao fato de que é muito comum em efluentes desta natureza.

Os cento e cinco litros de efluente em pH 1,2 foram bombeados na vazão de 52 mL/min através das duas colunas do sistema contínuo preenchidas com 96 g de *Sargassum filipendula* em cada coluna. A duração da corrida foi de 33 h e 56 min e todo o efluente de saída foi coletado em um tambor. Uma amostra de um litro foi retirada do efluente antes do tratamento e também do efluente de saída para realização da caracterização em ICP-MS. Ao final das 33h e 56 min, a biomassa foi retirada das colunas e reservada para determinação da concentração de tório. O pH foi medido antes do tratamento e depois com um medidor eletrônico de pH, os valores foram 1,2 e 0,7, respectivamente. A Figura 11 apresenta o sistema contínuo com duas colunas e uma bomba peristáltica utilizado no tratamento do efluente real.

Figura 11: Tratamento do efluente real do IRD contendo metais pesados e radioativos em regime contínuo.

2.11.1 Digestão da biomassa para determinação direta da concentração de tório na biomassa

Ao término do ensaio contínuo com efluente real, a biomassa de *Sargassum filipendula* contaminada com metais foi retirada das colunas e seca em estufa a 60º C por 48 h. Sua massa seca foi determinada por pesagem, colocada em cápsulas e levadas à mufla a 150º C, onde a temperatura foi aumentada em 50º C de hora em hora até alcançar o patamar de 450º C onde permaneceu por 48 h para calcinação da matéria orgânica. Ao final das 48 h de calcinação as amostras foram mantidas dentro da mufla desligada para resfriamento, e após o resfriamento iniciou-se o processo de abertura da amostra.

A massa de *Sargassum* seca foi pesada em um becher de vidro. Adicionou-se ácido nítrico concentrado até umedecer completamente a amostra que em seguida foi aquecida em chapa a 200 º C para eliminar o excesso de ácido nítrico. A amostra foi levada ao forno para calcinação a 450 º C por três horas. Após a calcinação a amostra foi novamente atacada com HNO_3 concentrado e algumas gotas de H_2O_2 em aquecimento brando. O precipitado foi então separado do sobrenadante e novamente atacado com 10 mL de HNO_3, 10 mL de HF e gotas de $HClO_4$.. Esta etapa é repetida, sem a adição do $HClO_4$, até que não houvesse mais resíduo, isto é, até que toda amostra estivesse solubilizada. Ácido nítrico 1M foi adicionado para eliminação completa do HF e do $HClO_4$, que podem interferir na determinação. O sobrenadante separado anteriormente foi misturado e a amostra avolumada com HNO_3 1M, adicionando $Al(NO_3)_3$ 1M em HNO_3 1M, quando necessário. Após este procedimento de abertura da amostra a quantificação de tório foi realizada por espectrofotometria a 660 nm com arsenazo III conforme procedimento descrito no item III.3 desta Dissertação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudo cinético da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada

Os resultados da cinética de biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em batelada são apresentados na Figura 12.

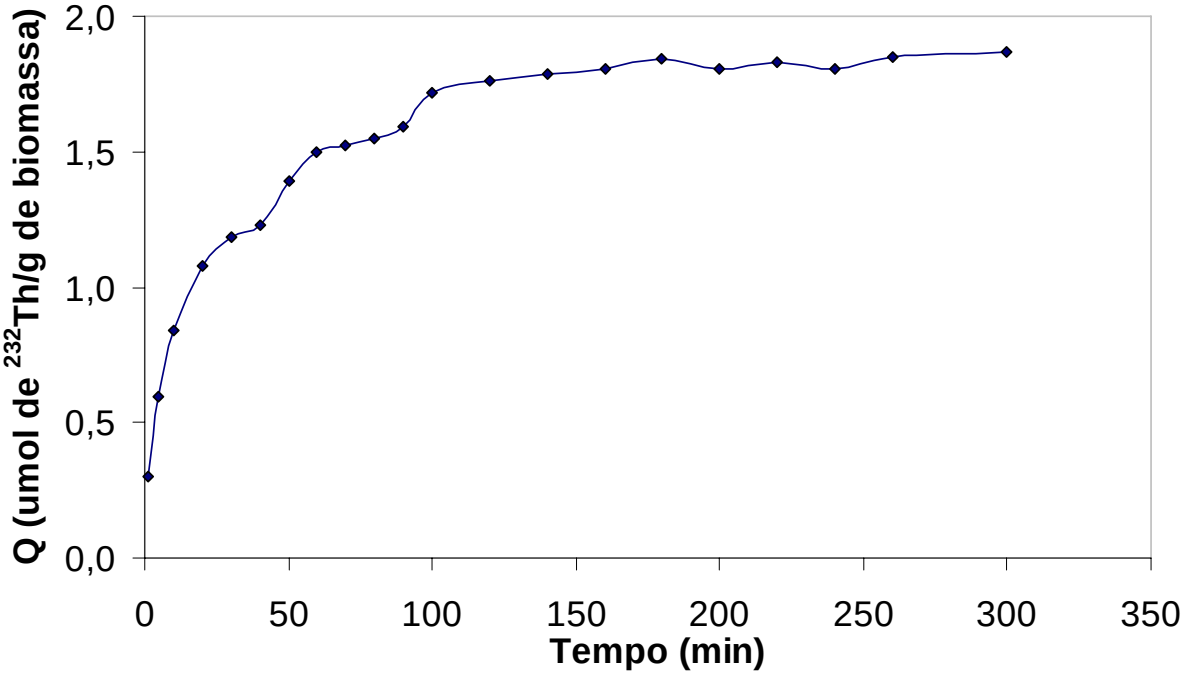


Figura 12: Cinética de biossorção de tório por *Sargassum filipendula* usando solução de tório 1 mg/L

Um estudo cinético em batelada é capaz de fornecer dados importantes de equilíbrio em experimentos de biossorção, tal como o tempo mínimo de contato entre a biomassa e o metal para que se estabeleça o equilíbrio. Os resultados indicam um perfil crescente de captação do tório, mais pronunciado no início do processo, até aproximadamente 50 minutos. A partir deste tempo, a captação de tório continuou sendo crescente, porém, numa taxa menos pronunciada, até 180 minutos, onde entrou em equilíbrio. A cinética do processo apresentou-se mais rápida nos primeiros minutos tendo uma queda de 50 % da concentração do metal na

solução em 20 min, tornando-se mais lenta ao longo do tempo até atingir o equilíbrio em 180 min, onde 85,33% do tório foi removido.

Este fenômeno de captação, onde nos primeiros instantes há uma adsorção rápida, tornando-se lenta ao longo do tempo, pode ser explicado pelo fato dos sítios ligantes da biomassa estarem mais acessíveis no início do processo. Com o aumento da concentração de tório na superfície da biomassa o acesso aos sítios ligantes é dificultado. Sheng *et al*. (2004) observaram este fenômeno como ocorrendo em dois estágios, uma rápida adsorção nos primeiros minutos e um longo período de captação bem mais lenta, especialmente para as algas marrons *Padina* sp. *e Sargassum* sp.*,* onde nos primeiros 60 min, 90% dos íons metálicos foram captados. Além desta cinética rápida nos primeiros instantes de tempo, um fenômeno comum em biossorção, o experimento cinético também fornece o tempo mínimo de contato entre a biomassa e o metal até que se estabeleça o equilíbrio, que no caso da captação de tório por *Sargassum filipendula* foi de 180 minutos. O mesmo tempo de equilíbrio foi alcançado para a captação de urânio em *Sargassum fluitants* por Volesky e Yang (1999). Andrés *et al*. (1992), relataram que o equilíbrio na biossorção de tório com o emprego da *Mycobacterium smegmatis* foi estabelecido após 120-180 minutos. Em grande parte os processos de biossorção demonstram uma cinética rápida de captação variando de 10 a 30 minutos (CHOJNACKA *et al*. 2005; VOLESKY; DINIZ, 2005). O tempo de equilíbrio encontrado para a captação de tório por *Sargassum filipendula* está coerente com valores encontrados para a captação de tório em trabalhos anteriores, mesmo sendo, neste último caso, com biomassas bacterianas (ANDRÉS *et al*., 1993; SAR *et al*., 2004) onde os mecanismos de biossorção são diferentes, usualmente mediados por atividades metabólicas.

3.2 **Modelagem cinética da biossorção de tório por *Sargassum filipendula* em regime batelada.**

Os resultados da cinética de captação do tório por *Sargassum filipendula* foram modelados de acordo com o modelo de primeira ordem de Largergren e o modelo de pseudo segunda ordem. As Figuras 13 e 14 apresentam os resultados do ajuste dos dados experimentais segundo os dois modelos.

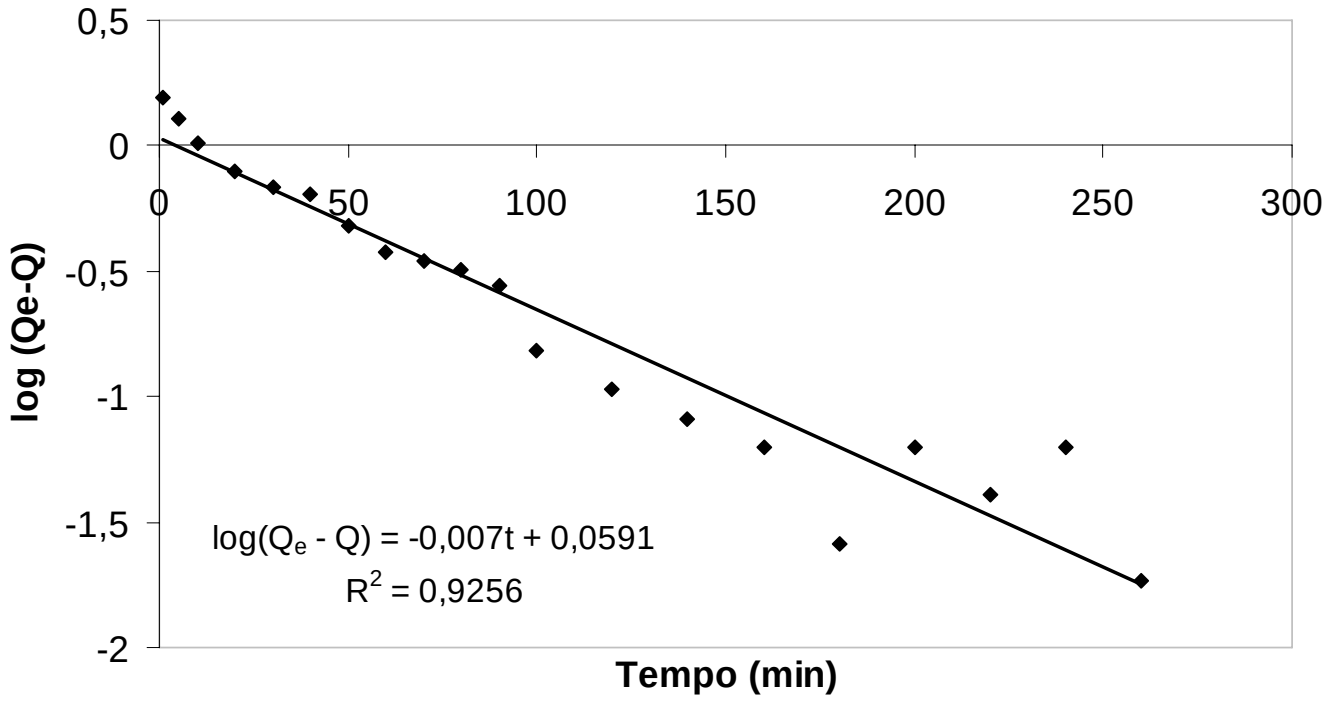


Figura 13: Modelagem cinética da biossorção de tório por biomassa de *Sargassum filipendula* segundo o modelo de primeira ordem de Largergren

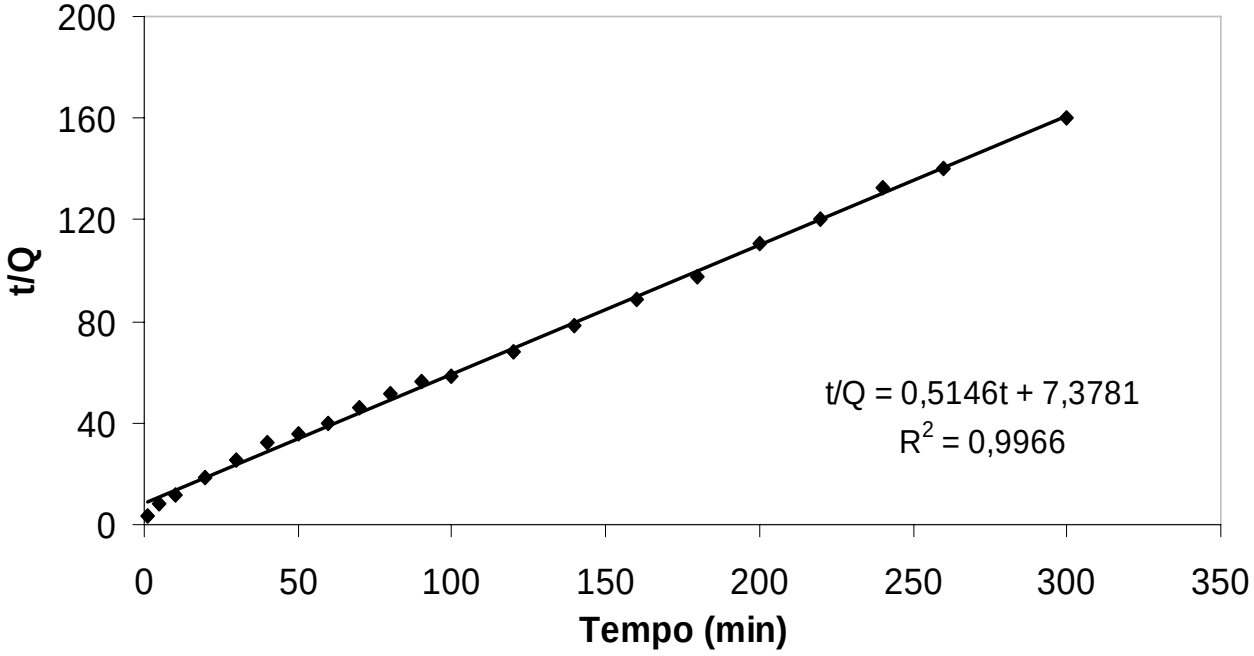


Figura 14: Modelagem cinética da biossorção de tório por biomassa de *Sargassum filipendula* segundo o modelo de pseudo segunda ordem

Os resultados apresentados nas Figuras 13 e 14 demonstram que tanto o modelo de primeira ordem quanto o modelo de pseudo segunda ordem ajustaram bem os dados cinéticos, mas um melhor ajuste dos pontos pode ser observado na Figura 14 para o modelo de pseudo segunda ordem, principalmente devido ao melhor coeficiente de determinação observado.

Os valores teóricos de captação de tório pela biomassa foram calculados a partir de ambos os modelos, pelo coeficiente angular para o modelo de pseudo segunda ordem e coeficiente linear, para o modelo de primeira ordem, e comparados com o valor de captação observado experimentalmente. As constantes de velocidade também foram calculadas a partir dos modelos. Estes valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros calculados através dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para biossorção de tório por *Sargassum filipendula*

Modelo Cinético	**k_{ads}**	**Q_e (µmol/g) (calculado)**	**Q_e (µmol/g) (experimental)**	**R^2**
Primeira Ordem	0,02 min^{-1}	1,14	1,84	0,9256
Pseudo Segunda Ordem	0,03 g/µmol.min	1,94	1,84	0,9966

Os valores dos coeficientes de correlação maiores que 0,90 (Tabela 10) confirmam um bom ajuste dos dados experimentais por ambos os modelos. Entretanto, analisando os resultados apresentados na Tabela 10 pode-se verificar que os dados cinéticos foram mais bem ajustados pelo modelo de pseudo segunda ordem, o qual apresentou um coeficiente de determinação de 0,9966, mais elevado que o modelo de primeira ordem onde o coeficiente de determinação foi de 0,9256. Isto indica um melhor ajuste dos dados experimentais. O valor teórico calculado pelo modelo de pseudo segunda ordem para a captação no equilíbrio, 1,94 µmol/g, foi mais próximo do valor experimental de 1,84 µmol/g, confirmando que este modelo representou melhor os dados obtidos. Observando-se os gráficos e os resultados obtidos com os modelos, pode-se afirmar que a biossorção de tório por *Sargassum filipendula*

segue uma cinética de segunda ordem. Matematicamente, seguir uma cinética de segunda ordem significa dizer que a força motriz para esta biossorção é, em valor, igual ao número de sítios ligantes desocupados na biomassa elevado ao quadrado. Este número de sítios ligantes desocupados é representado nas equações dos modelos pela diferença entre a captação no equilíbrio e a captação em um instante de tempo. Isto pode ser observado nas equações diferenciais do modelo. No caso do modelo de primeira ordem a força motriz corresponde ao número de sítios ligantes desocupados elevado a potência um, enquanto no modelo de pseudo segunda ordem a força motriz corresponde ao número de sítios ligantes desocupados ao quadrado.

A constante de velocidade para o modelo de primeira ordem foi de 0,02 min^{-1} para biossorção de tório em *Sargassum filipendula* utilizando-se uma solução contendo 50 μg de tório e 0,1 g de biomassa. Aslani *et al.* (2001) encontraram estudando a biossorção de 2,0 mg de tório em 0,01g de *Sarcotragus muscarum* (esponja do mar) uma constante de velocidade menor, da ordem de 0,0053 min^{-1}. Este valor maior de constante de velocidade obtido com a biomassa *Sargassum filipendula* demonstra uma afinidade maior desta biomassa pelo metal em relação à biomassa *Sarcotragus muscarum*. Kapoor *et al.* (1999) estudaram a cinética de biossorção de alguns metais pesados como chumbo e cádmio por *Aspergillus niger* e modelaram os dados utilizando os modelos de primeira ordem de Lagergren e pseudo segunda ordem, onde os coeficientes de correlação para todos os metais ficaram entre 0,97 e 0,99 pelo modelo de pseudo segunda ordem, confirmando uma melhor adequação deste para ajuste dos dados. Benguella e Benaissa (2002), utilizando estes mesmos modelos na remoção de cádmio com quitina concluíram que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados cinéticos com um coeficiente de determinação de 0,999. Todos estes resultados anteriores estão de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, indicando que o modelo de segunda ordem foi mais adequado na descrição da cinética de biossorção, nas condições estudadas.

3.3 **Determinação da capacidade máxima de captação de tório pela biomassa de *Sargassum filipendula***

O experimento em batelada utilizando diferentes concentrações de tório permitiu a construção da isoterma, a qual descreve a captação de íons metálicos por biomassas em geral.

A performance da *Sargassum filipendula* na captação de tório foi avaliada na isoterma da Figura 15.

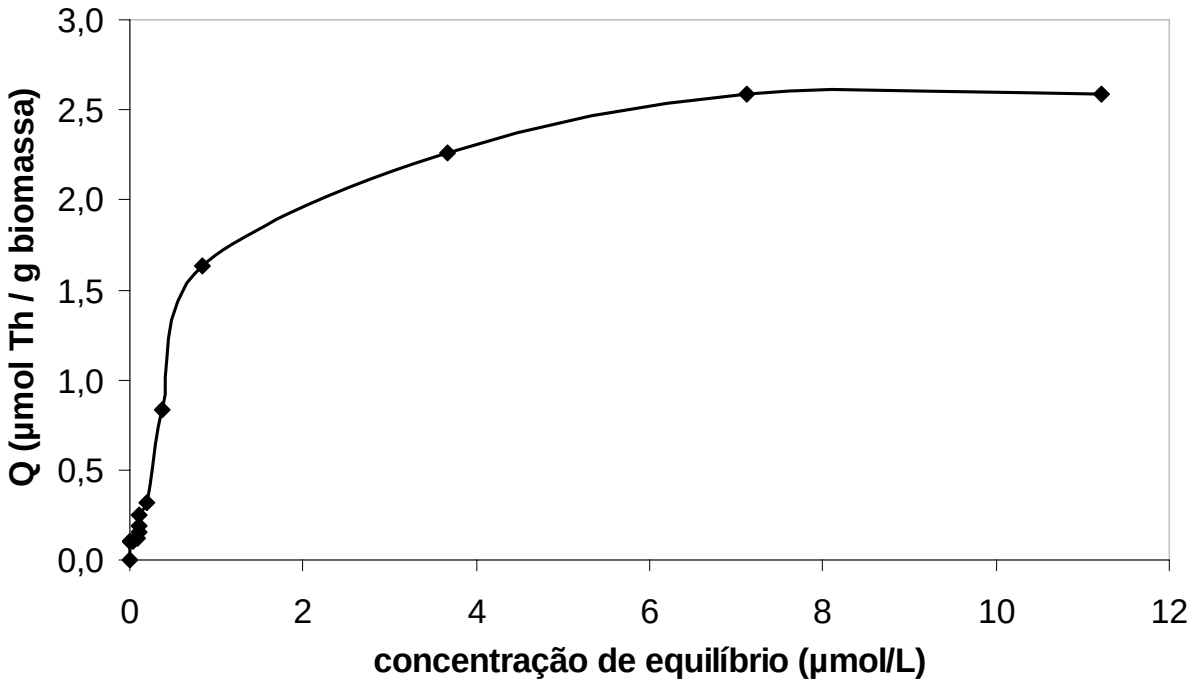


Figura 15: Isoterma de biossorção do metal tório por *Sargassum filipendula*

Os resultados da Figura 15 indicam um perfil crescente de captação do tório radioativo, até um valor máximo de 2,59 µmol/g. A captação observada nas soluções de menores concentrações variou de 100 a 75 %, tendo uma queda na captação para 55% a partir da solução inicial com concentração $8{,}2.10^{-6}$ µmol/L de tório. Com concentração $1{,}64.10^{-5}$ µmol/L de tório na solução inicial foi alcançado 31% de captação. Estes resultados demonstram uma captação mais favorável em menores concentrações de metal. Esta é uma característica muito divulgada em estudos de biossorção de metais. Diniz e Volesky (2005) obtiveram uma captação de 80% pela biomassa *Sargassum polycystum* em concentrações abaixo de 0,25 mmol/L dos metais La, Eu e Yb; valores de concentração acima de 0,25 mmol/L levaram a uma menor captação destes metais. Desta forma a biomassa de alga marrom apresentou um bom desempenho na remoção do tório, principalmente a baixas concentrações do metal. Este comportamento nem sempre é observado, uma vez que, às vezes, soluções muito diluídas de elementos metálicos podem ser de difícil tratamento uma

vez que os mecanismos de transferência de massa ficam comprometidos, dificultando a difusão do metal da fase líquida para a superfície da biomassa.

3.4 **Modelagem dos dados de biossorção de tório por *Sargassum filipendula* às Equações de Langmuir e Freundlich.**

Os dados da isoterma de biossorção de tório foram ajustados por dois modelos amplamente utilizados em biossorção, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. As formas linearizadas da isoterma, segundo o modelo de Langmuir e segundo o modelo de Freundlich, encontram-se apresentadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

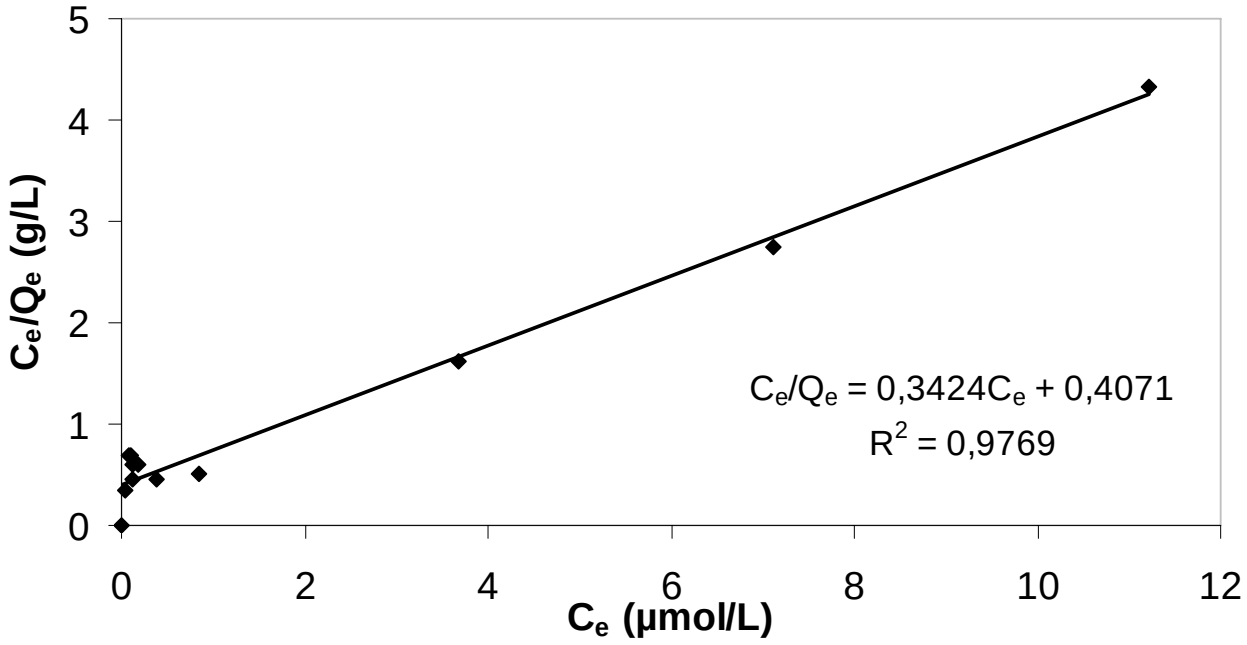


Figura 16: Ajuste dos dados da isoterma de remoção do tório por *Sargassum filipendula* segundo o modelo de Langmuir

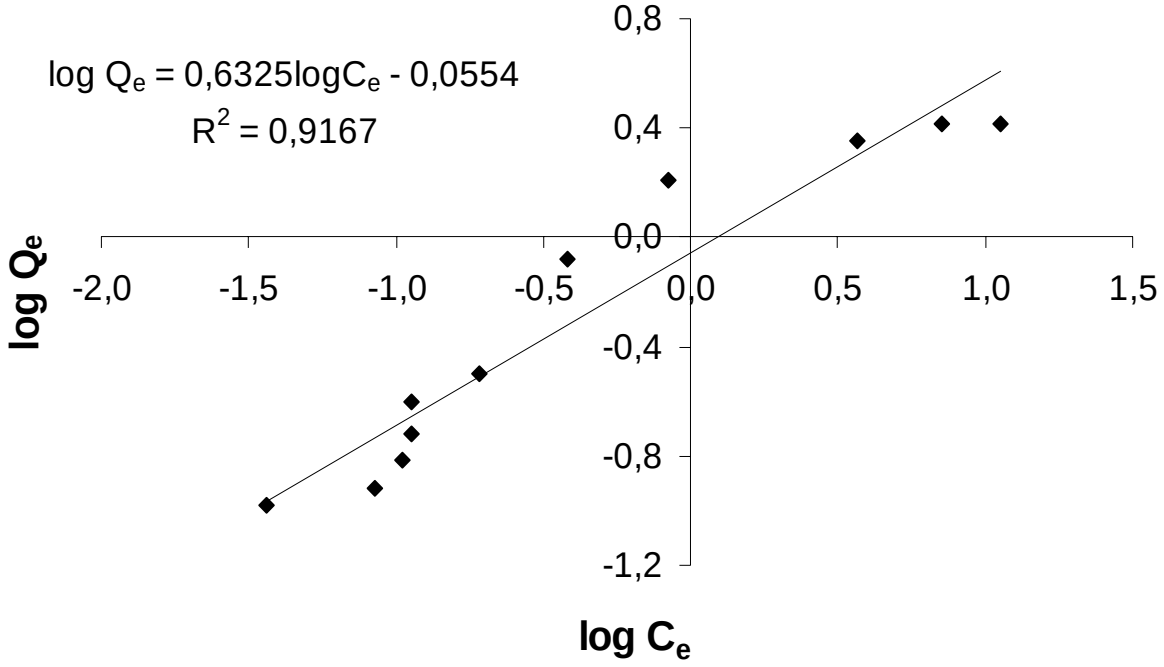


Figura 17: Ajuste dos dados da isoterma de remoção do tório por *Sargassum filipendula* segundo o modelo de Freundlich

Os coeficientes de correlação, com valores maiores que 0,90, demonstram que ambos os modelos ajustaram bem os dados experimentais obtidos. Entretanto, o ajuste pelo modelo de Langmuir apresentou maior correlação com os dados experimentais, o que foi confirmado pelo valor maior do coeficiente de determinação.

As constantes dos modelos foram calculadas através dos coeficientes angular e linear e são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich para biossorção de tório por *Sargassum filipendula*

Parâmetros	
Langmuir	**Freundlich**

$(Ce/Qe)=(1/Q_0K_L)+(1/Q_0)C_e$			$\log Q_e=\log K_F+(1/n)\log C_e$		
Q_0 (µmol/g)	K_L (L/µmol)	R^2	n	K_f	R^2
2,92	0,84	0,9769	1,58	0,88	0,9167

A captação máxima de tório prevista pelo modelo de Langmuir foi de 2,92 µmol/g (0,68 mg/g). Este valor calculado se aproximou muito do valor experimental de 2,59 µmol/g, confirmando o modelo de Langmuir como o mais adequado para o tratamento dos dados de remoção de tório por *Sargassum filipendula* além do maior coeficiente de determinação obtido no ajuste através deste modelo. O ajuste dos dados da isoterma por Langmuir sugere a formação de uma monocamada na superfície da biomassa e a saturação ao longo do tempo, fato que parece ter se confirmado, posteriormente, durante os ensaios contínuos, em função da rápida saturação da biomassa.

Outros estudos de biossorção utilizaram os modelos de Langmuir e Freundlich para ajustar os dados de isotermas, como o trabalho de Volesky e Yang (1999) que utilizaram *Sargassum* para captar urânio. Neste caso, o modelo de Freundlich foi mais adequado com um valor máximo de captação de $2{,}40.10^3$ µmol/g. Este valor está acima do encontrado neste trabalho devido às concentrações maiores de metal utilizadas pelos autores. Valdman e Leite (2000) pesquisaram a biossorção de cádmio, zinco e cobre por *Sargassum* e observaram que ambos os modelos ajustaram bem os dados, obtendo-se uma captação máxima de 1408, 182 e 122 µmol/g, respectivamente. Neste caso, a biomassa foi imobilizada em uma matriz polimérica, que acrescentou grupos amino livres, aumentando assim a captação dos metais.

A constante de Langmuir representa a afinidade da biomassa pelo metal captado; o valor da constante K_L para a biossorção de tório por *Sargassum filipendula* foi de 0,84 L/µmol (3,62 L/mg). Para a biossorção de cádmio nesta mesma biomassa o valor da constante de Langmuir foi de 0,00520 L/µmol de acordo com Hashim e Chu (2004), o que demonstra uma alta afinidade da *Sargassum filipendula* pelo metal tório. Aslani *et al*. (2001) utilizando a *Sarcotragus muscarum* como biosorvente na captação de tório expressou os dados da isoterma de biossorção através do modelo de Langmuir, onde a constante foi da ordem de $4{,}13 \cdot 10^{-4}$ L/µmol e a captação máxima foi de $5{,}0597 \cdot 10^{-4}$ mg/g. Estes valores são muito menores quando comparados com os valores obtidos neste trabalho, o que confirma a *Sargassum filipendula* como um biosorvente de alta eficiência na remoção do metal tório. O uso de plantas aquáticas mortas e secas para remoção de metais tem grandes vantagens em relação ao uso de microorganismos devido à alta eficiência na captação do metal, minimização do volume de lama química ou biológica para posterior disposição. Além disso,

não há a necessidade de adição de nutrientes para crescimento, baixo custo associado à sua recuperação, conservação, transporte e manipulação, vantagens recentemente confirmadas por Miretzky *et al*. (2006). O melhor ajuste pelo modelo de Langmuir e a alta afinidade da *Sargassum filipendula* pelo metal tório, principalmente a baixas concentrações do metal, confirmam esta alga marrom como uma biomassa de alta eficiência na captação do radioisótopo Th-232.

Sheng e Ting (2004) realizaram um estudo comparando a eficiência na adsorção dos metais chumbo, cobre, zinco, cádmio e níquel por diferentes gêneros de algas como *Sargassum* sp. (marrom), *Padina* sp. (marrom), *Ulva* sp. (verde) e *Gracillaria* sp. (vermelha), sendo as algas marrons as mais eficientes na biossorção alcançando-se maiores valores de captação. Estes resultados devem-se aos polissacarídeos existentes na estrutura das algas marrons. Uma maior concentração de alginato provou ser responsável pela melhor captação dos metais (FOUREST; VOLESKY, 1996). As algas marrons têm se mostrado altamente capazes de captar metais pesados. Feng e Aldrich (2004) compararam a capacidade de captação do metal cobre da alga marrom *Ecklonia maxima* e de duas diferentes resinas de troca iônica. Os valores do parâmetro Q_{max} da isoterma de Langmuir foram 101,01 e 80,00 mg/g para as resinas IR120 e C467, respectivamente, e 85-94 mg/g para a biomassa *Ecklonia maxima*. Estes valores comprovam o potencial das algas marrons na remoção de metais pesados. Cochrane *et al*. (2006) compararam a capacidade de remoção do metal cobre (em solução na concentração 100 mg/L) de duas biomassas, a alga marrom *Fucus vesiculosus* e a casca do caranguejo *C. pagurus*, e uma resina de troca iônica (Dowex 50WX4 Fine Mesh, Sigma-Aldrich Chemical Company). Os dados experimentais de Cochrane *et al*. (2006) foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich e ambos os modelos ajustaram bem os dados, resultando em valores de captação máxima (Q_{max}) de 79,4, 114,9 e 71,4 mg de Cu^{2+} / g de adsorvente e valores da constante de Langmuir de 0,621, 0,049, 0,611 L/mg para casca de caranguejo, *F.vesiculosus* e resina de troca iônica, respectivamente. Estes valores demonstram a alta eficiência das algas marrons na remoção de metais em solução, mesmo não sendo o adsorvente de maior afinidade pelo metal, pois os valores da constante de Langmuir demonstram maior afinidade para a casca de caranguejo e a resina de troca iônica. Estes valores de afinidade, se comparados com o valor da constante para a biossorção de tório por *Sargassum filipendula,* indicam a alta afinidade demonstrada pela biomassa em relação ao metal tório neste presente trabalho. A remoção de Cr(III) por *Sargassum* sp. resultou em 1,31 mmol/g de captação máxima e uma constante de Langmuir de 8,20 L/mmol de acordo com

Cossich (2004); estes valores, entretanto, são menores que os valores encontrados no presente trabalho para a captação e afinidade do metal tório pela *Sargassum filipendula*.

O metal tório demonstrou afinidade com os grupos ligantes existentes na biomassa de alga marinha. Isto também foi observado para outras biomassas como células de *Micrococcus luteus*, onde a captação de tório foi maior que a captação de urânio. O mesmo ocorreu para outras espécies bacterianas onde soluções contendo tório e urânio e soluções contendo somente tório ou urânio apresentaram constantemente uma captação maior de tório. Nas soluções contendo apenas um dos metais o tório apresentou uma captação maior para todas as espécies bacterianas, e nas soluções contendo ambos os metais a captação de tório foi praticamente a mesma que para a solução contendo apenas tório. Isto sugere uma grande vantagem do radioisótopo tório na competição com o radioisótopo urânio (NAKAJIMA; TSURUTA, 2004). Não foi possível encontrar na literatura estudos envolvendo macroalgas empregadas na biossorção de tório, por isso os dados comparativos foram feitos com materiais biológicos de outra natureza.

3.5 **Avaliação da altura crítica de leito para captação de tório por *Sargassum filipendula***

Os resultados do estudo do efeito da altura de leito na biossorção de tório em *Sargassum filipendula* em regime contínuo estão presentes na Figura 18, onde as concentrações de saída da solução *versus* tempo foram plotadas. A altura crítica de leito é definida como a quantidade mínima de *Sargassum filipendula*, no leito fixo da coluna, que remova o metal tório da solução de forma que a concentração residual não seja detectável pelo método.

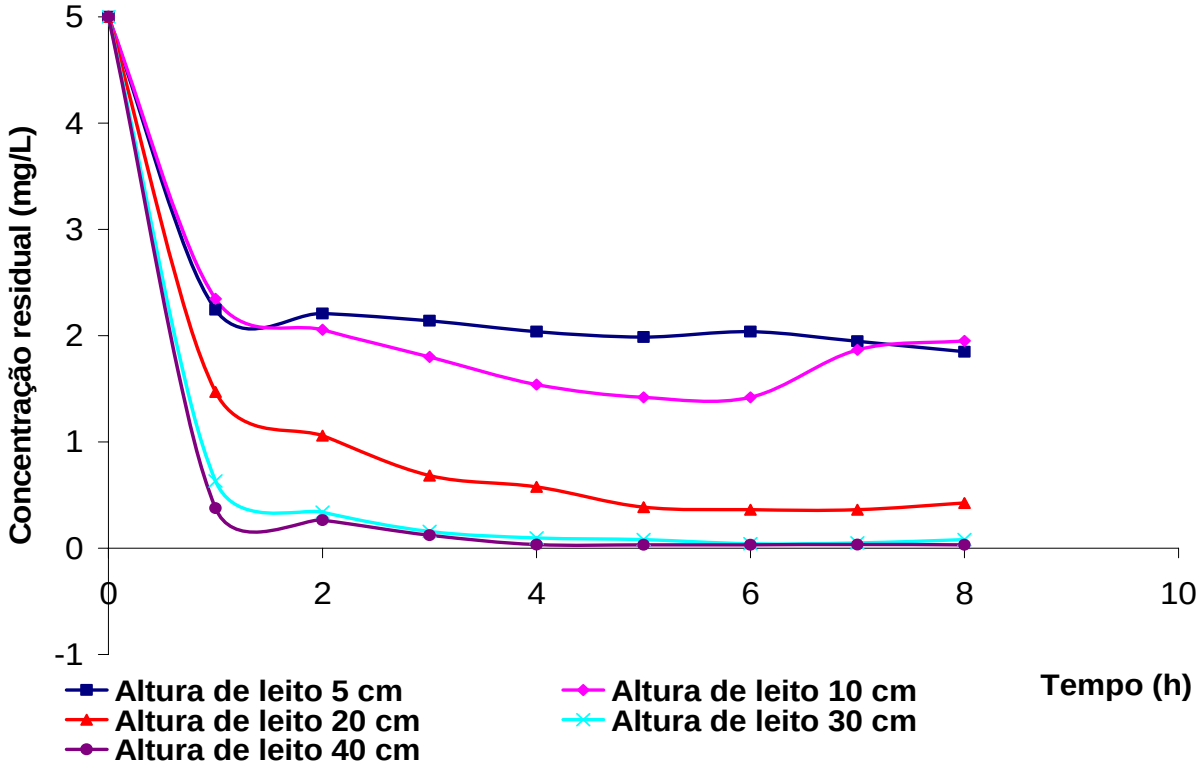


Figura 18: Curvas de captação de tório por *Sargassum filipendula* para diferentes alturas de leito

Para a altura de leito de 40,0 cm a concentração residual de tório foi igual a 0,37±0,02 mg/L na primeira amostragem, tendo ao longo do tempo decrescido alcançando o valor mínimo de 0,03±0,01 mg/L. Para a altura de leito 30,0 cm a concentração na primeira amostragem foi de 0,63±0,02 mg/L sendo a menor concentração verificada para esta altura 0,04±0,01 mg/L. Para 20,0 cm de leito a primeira amostragem teve uma concentração de 1,47±0,16 mg/L e a menor concentração observada para esta altura foi 0,36±0,02 mg/L. Com 10,0 cm de leito a concentração na primeira amostragem foi 2,34±0,18 mg/L e o valor mínimo de concentração alcançado foi de 1,42±0,16 mg/L com 4 h de experimento, sendo que os dois últimos valores de concentração, para 6 e 7 h de experimento, foram 1,86±0,17 e 1,95±0,17 mg/L, respectivamente, o que demonstra que a biossorção começa a se tornar menos eficiente a partir deste momento. Para 5,0 cm de altura a primeira amostragem teve uma concentração de 2,24±0,17 mg/L e alcançou um valor mínimo de concentração de 1,84±0,17 mg/L. A primeira amostragem para 5,0 cm de altura de leito teve um valor de concentração muito próximo da mesma amostra para 10,0 cm de leito fixo. Também não foi

observada uma diminuição da eficiência na biossorção com 5,0 cm de altura de leito como ocorreu para 10,0 cm de altura. Da mesma forma não foi observado uma acentuada queda da concentração do metal durante todo o processo com 5,0 cm de leito, demonstrando uma tendência à estabilização como pode ser observado na Figura 18.

A variação da concentração ao longo do tempo foi menor para 5,0 cm de leito em relação às demais alturas o que pode ser explicado pela formação de uma menor zona de transferência de massa aumentando a resistência à difusão. A primeira determinação de concentração de tório de cada altura, a qual está representada no gráfico da Figura 19, no tempo um, é um fator importante na biossorção. Foi verificado que à medida que se aumentava a altura de leito havia uma acentuada queda na concentração de saída da primeira amostra como pode ser observado na Figura 18. A explicação para este fato está na formação da zona de transferência de massa no leito. Pesquisas anteriores mostram que há um aumento desta área de transferência com o aumento da altura de leito (VIJAYARAGHAVAN *et al*., 2004, 2005). Um maior tempo de contato da solução metálica com a biomassa, um aumento da área de troca e a maior disponibilidade de sítios ligantes torna a quantidade de metal biossorvida maior com o aumento da quantidade de *Sargassum* na coluna. A transferência de massa nos processos de biossorção ocorre pelo mecanismo difusivo. Desta forma um aumento de biomassa resulta em um maior tempo de residência da solução na coluna, diminuindo a resistência à difusão.

Uma observação importante é que mesmo após 7 horas de experimento, a concentração residual do elemento ainda era muito inferior à concentração de alimentação à coluna, mostrando que o sistema ainda estava longe de atingir a ruptura, com exceção das alturas 5,0 e 10,0 cm.

É possível verificar pelos resultados que um aumento da altura de leito resultou no aumento da captação de tório, sendo que quando foram utilizadas as alturas de leito de 30,0 e 40,0 cm de *Sargassum* as curvas de ruptura se aproximam do valor mínimo detectável de concentração. Também foi possível observar que as curvas de ruptura das duas maiores alturas de leito são muito próximas. É importante salientar a eficiência no tratamento contínuo da solução de tório que a biomassa apresentou, não havendo saturação da biomassa em nenhuma das alturas nas 7 horas de experimento, o que indica que a biomassa ainda trataria um volume maior de solução.

A Figura 19 apresenta as concentrações residuais em função do volume processado para as diferentes alturas de leito.

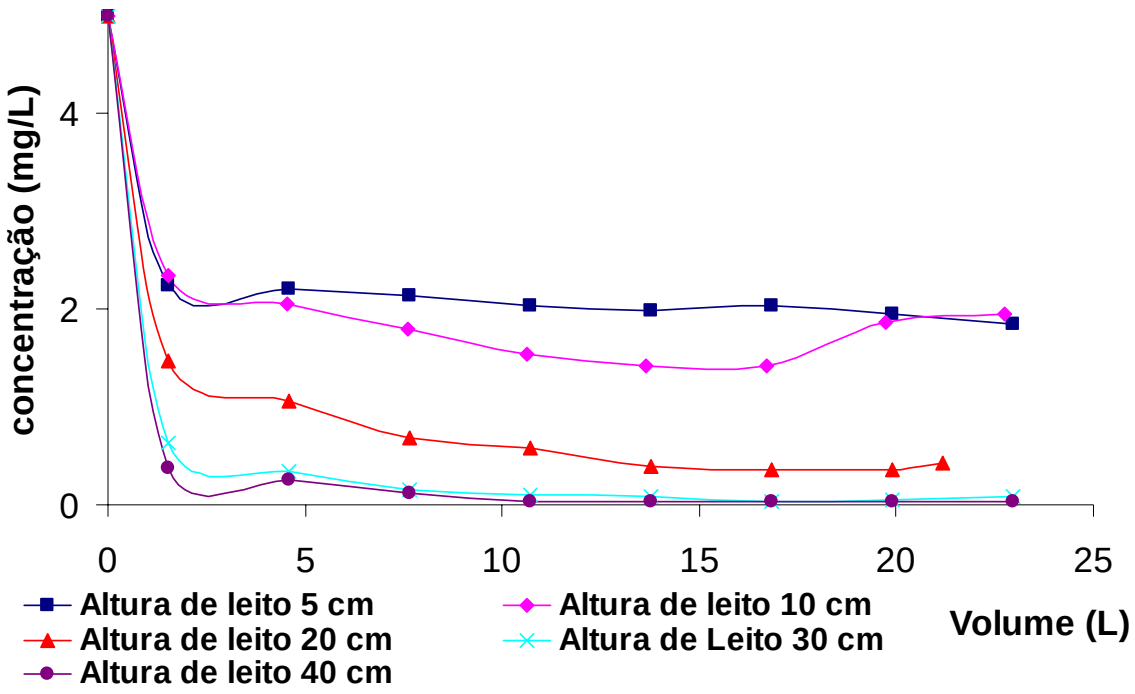


Figura 19: Curvas de captação de tório por *Sargassum filipendula* em função do volume processado

A massa de tório residual pode ser calculada pela área sob a curva de ruptura, para cada altura, conforme procedimento sugerido por Volesky *et al*. (2003). A massa de tório removida pela biomassa pode então ser calculada pela diferença entre a alimentação e a massa de tório residual. Como as massas de *Sargassum filipendula* para cada altura eram conhecidas, a quantidade captada por biomassa (Q) também foi calculado para cada altura. Todos estes valores estão presentes na Tabela 12. Esta Tabela sintetiza os resultados obtidos no estudo de altura crítica, apresentando a massa de tório alimentada, residual e biossorvida, permitindo o cálculo da capacidade de carregamento dos leitos.

Tabela 12: Balanço de massa para cálculo da capacidade de carregamento da biomassa de *Sargassum filipendula* em diferentes alturas críticas de leito

Leito (cm)	Alimentação Th (mg)	Th residual (mg)	Th biosorvido (mg)	*Sargassum filipendula* (g)	Q (mg Th/g biomassa)
5	115,0	44,1	70,9	11,5	6,14
10	115,0	37,1	77,9	15,3	5,09
20	115,0	12,7	102,3	32,1	3,03
30	115,0	3,4	111,6	49,0	2,27
40	115,0	2,2	112,8	96,4	1,17

Considerando que a altura crítica de leito deverá ser a altura mínima onde a eficiência de captação do tório foi máxima, ou seja, onde os valores de concentração residual se aproximam dos valores limite de detecção, a altura crítica de leito para uma eficiente biossorção de tório é 40,0 cm de *Sargassum*.

Deve-se considerar que em relação à massa de tório biossorvido não há uma variação significativa entre as alturas de 30,0 e 40,0 cm como pode ser observado na Tabela 12. Entretanto, no experimento em que se utilizou 40,0 cm de biomassa na coluna observou-se que algumas amostras ficaram abaixo do limite de detecção o que não foi observado com 30,0 cm de biomassa na coluna. Desta forma a quantidade de *Sargassum filipendula* ideal para as condições utilizadas nesta tese é 96 g de biomassa, para as condições contínuas e reatores tubulares conforme usados nesse trabalho. Mesmo sendo pequena a diferença na captação entre as duas maiores alturas de leito, as amostras abaixo do limite de detecção são importantes referenciais de uma descontaminação eficiente (limite de detecção do método para o tório = 0,008 A ou 0,032 mg/L).

A capacidade de adsorção da *Sargassum filipendula* em regime contínuo foi comprovada por este estudo da altura crítica de leito, observando-se que com 96 g de biomassa na coluna 98,02 % do metal foi captado. Vijayaraghavan e Prabu (2006) investigaram a influência da altura de leito na remoção de cobre (II) por *Sargassum wightii* e observaram que quanto maior a altura de leito, maior o volume de solução tratado e maior a percentagem de remoção de cobre (II). Este resultado está de acordo com o que foi observado para o metal tório, pois quanto maior a altura de leito, maior o número de sítios ligantes

disponíveis, aumentando-se assim a capacidade de captação. Também de acordo com Taty-Costodes *et al*. (2005) um aumento na altura de leito resulta em um aumento da capacidade de captação, o que pode ser explicado pelo fenômeno de transferência de massa que ocorre nos processos de biossorção. Quando o leito é reduzido predomina o fenômeno da dispersão axial diminuindo a difusão dos íons metálicos, não havendo tempo de contato suficiente para que ocorra a difusão, consequentemente reduzindo o volume de solução tratado.

O tempo de residência é um importante parâmetro em sistemas contínuos: quanto maior for este tempo, melhor será a performance do leito. Um valor alto de tempo de residência pode ser atingido em duas situações: com um aumento da altura de leito, aumentando o tempo de contato entre soluto e adsorvente, ou com uma diminuição da vazão, o que também causa um aumento do tempo de contato, que por sua vez melhora a transferência de massa (TATY-COSTODES *et al*., 2005). Este aumento na eficiência do leito com o aumento da altura foi observado para biossorção de tório por *Sargassum filipendula,* tendo a maior altura de leito (40 cm) alcançado uma remoção de 98,0% do tório presente em solução.

3.6 **Tratamento de efluente real contaminado com metais pesados e radioativos em regime contínuo**

A eficiência da biomassa *Sargassum filipendula* na remoção do metal tório (^{232}Th) do efluente gerado pelos laboratórios de análises ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria foi avaliada em regime contínuo. A massa de tório removida pela biomassa, a massa na entrada do sistema contínuo e na saída do sistema foram quantificadas por espectrofotometria. É importante observar que a quantificação da massa de tório removida foi realizada diretamente na biomassa utilizando-se o procedimento de abertura da amostra, onde foi realizada a digestão da matéria orgânica e a extração do metal. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Massas de tório na entrada, saída e removidas nas colunas 1 e 2

Correntes	**Massa de tório (mg)**
Entrada	620,5
Coluna 1	122,6
Coluna 2	122,6
Saída	375,3

O balanço de massa das correntes pode ser calculado considerando-se a massa de tório alimentada ao sistema contínuo, descontando-se as massas removidas pela biomassa nas colunas e acrescendo-se ao valor detectado na saída do sistema:

Massa de Th alimentada ao sistema (mg) = Massa de Th removida pela biomassa na coluna 1 (mg) + Massa de Th removida pela biomassa na coluna 2 (mg) + Massa de Th não recuperada (mg), ou seja: 620,5 = 122,6 + 122,6 + 375,3

A captação (Q) pode ser calculada, pois foram utilizados em cada coluna 96,0 g de biomassa, de acordo com os resultados obtidos para altura crítica de leito, resultando em um valor de 1,27 mg de Th/g de biomassa.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, a massa de tório removida nas colunas foi igual. Estes resultados demonstraram que houve saturação da biomassa para o metal tório. Como o efluente estava contaminado não somente com tório, mas também com outros metais, uma caracterização em ICP-MS foi realizada para verificar a afinidade da biomassa por outros metais em detrimento a captação do metal tório. Esta caracterização foi realizada antes do tratamento, após o tratamento e na solução resultante da digestão da biomassa. Os resultados desta análise estão presentes na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados da caracterização em ICP-MS do efluente antes e após o tratamento e as concentrações dos metais nas biomassas após o tratamento a pH = 1,2

	Outros metais presentes no efluente						
Efluente	**Ba (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**Mg (mg/L)**	**Cr (mg/L)**	**Fe (mg/L)**	**Mn (mg/L)**	**Pb (mg/L)**
Início pH = 1,2	0,40	48	16	24	12	0,60	0,76
Final pH = 0,7	0,43	108	33	24	71	0,80	0,68
Coluna 1	4,7	64	25	20	617	2,2	8,2
Coluna 2	3,9	50	23	16	624	2,2	7,2

Os resultados apresentados na Tabela 14 mostram que não houve uma captação significativa de nenhum outro metal, isto é, não houve competição entre o metal tório e outro metal pelos sítios ligantes da biomassa a pH = 1,2, tendo a remoção de tório predominado ao longo do tratamento em pH = 1,2. Miretzky *et al*. (2006) comparando a captação dos metais Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Pb^{2+} por três diferentes algas marinhas, obteve a maior captação para o metal chumbo com 97% de remoção tanto nas soluções multicomponentes como para a solução individual, não havendo diferença significativa na captação nas soluções multicomponentes. Tsui *et al.* (2006) estudaram a eficiência da *Sargassum* na remoção de vários metais pesados e leves tendo o Pb^{2+} e o Cr(III) apresentado os melhores resultados de captação.

Analisando estes resultados e a preferência pelo metal tório, demonstrada pela *Sargassum filipendula*, de forma geral os metais mais pesados parecem ter uma afinidade maior pelos sítios ligantes da biomassa marinha. Outro aspecto importante que pode ser observado na Tabela 14 é o aumento na concentração de metais como cálcio, magnésio e ferro. Estes dados demonstraram que houve uma troca entre estes metais que estão ligados à biomassa, devido à origem marinha da biomassa, e o metal tório. O mecanismo de troca iônica tem sido apontado como um dos mecanismos presentes nos processos de biossorção por vários autores como Miretzky *et al*. (2006). Estes autores puseram a biomassa de alga marinha *Spirodela intermedia* em contato com uma solução 10 mg/L de Pb^{+2} e observaram a liberação de 1,05 meq/L dos íons Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} e Mn^{2+} e a captação de 1,04

meq/L dos íons H^+ e Pb^{2+}, comprovando que ocorre uma troca iônica nos processos de biossorção. Tsui *et al*. (2006) utilizaram a *Sargassum* carregada com íons cálcio e observaram uma forte e linear relação entre a captação de todos os metais estudados e a liberação dos íons cálcio. Cochrane *et al.* (2006) para indicar a importância da troca iônica no processo de biossorção, colocaram casca de caranguejo em contato com uma solução 100 mg/L de Cu^{2+} por 12 h e observaram a liberação de 40 mg/L e 16 mg/L de íons Ca^{2+} e Mg^{2+}, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com o que foi verificado na remoção contínua do metal tório por *Sargassum filipendula*, onde ocorreu um aumento das concentrações dos íons cálcio, magnésio, ferro e manganês no efluente na saída das colunas. Os resultados sugerem este mecanismo como um dos mecanismos presentes na biossorção de metais.

A quantidade de tório removida foi de 245,2 mg e o efluente, após a primeira etapa do tratamento, apresentou a concentração de 3,75 mg/L. A concentração de tório no efluente de saída não alcançou o nível desejado, isto é, a concentração de tório foi detectável. Quando foi realizado o estudo de altura crítica de leito, o volume de 23 L foi percolado em uma coluna preenchida com 40,0 cm de *Sargassum filipendula* e a concentração na solução de saída, a partir de 4h de tratamento, não pode mais ser detectada pelo método. Este resultado não foi alcançado nesta etapa do trabalho, onde 105 L do efluente real foram alimentados a duas colunas preenchidas com *Sargassum filipendula*. Pelos resultados da caracterização por ICP-MS do efluente, antes e após o tratamento (Tabela 14), não houve uma competição do tório com os outros metais presentes no efluente pelos sítios ligantes da biomassa. Este ponto, entretanto, é bastante positivo, por mostrar a seletividade de biossorção do tório pela biomassa, independente da presença de outros elementos na mesma solução. O mesmo valor em massa de tório nas duas colunas (Tabela 13) indicou a saturação das colunas. Estas observações demonstram que as duas colunas utilizadas, somando um total de 192 g de biomassa, não foram suficientes para tratar os 105 L de efluente contendo 620,5 mg de tório. Para se alcançar uma concentração não detectável no efluente de saída mais colunas deverão ser utilizadas ou um volume menor deverá ser tratado quando apenas duas colunas forem utilizadas. Entretanto, mesmo a percentagem de captação sendo de apenas 40 %, a alga marrom *Sargassum filipendula* mostrou-se eficiente na remoção do metal tório em regime contínuo, demonstrando uma alta afinidade pelo metal em relação aos demais metais em solução, o que confirma o alto valor da constante de Langmuir encontrada para a remoção do metal em batelada. Cossich *et al*. (2004) realizando a biossorção de Cr(III) em *Sargassum sp.*

obteve uma captação de 68mg/g. Vijayaraghavan e Prabu (2006) utilizaram a *Sargassum wightii* na remoção do Cu (II), e o valor de captação obtido para remoção em regime contínuo foi de 52,6 mg/g. Ambos os valores de captação estão acima da captação de tório neste trabalho, o que pode ser explicado pelas diferentes condições de processo utilizadas. Nos dois trabalhos citados as vazões foram menores, 8 mL/min para Cr(III) e 5 mL/min para Cu(II), o que consequentemente aumenta o tempo de residência dentro da coluna, levando a um maior tempo de contato entre o soluto e a biomassa. Desta forma, há um aumento da zona de transferência de massa e uma diminuição da resistência a difusão. O valor de captação encontrado para o tório no efluente foi de 1,27 mg de Th/g de biomassa, um valor muito próximo daquele encontrado no estudo de altura crítica de leito com 40 cm de biomassa na coluna para captação do tório em solução sintética, isenta de outros metais, que foi de 1,17 mg de Th/g de biomassa. Esta proximidade entre os valores de captação para o efluente e para a solução sintética comprova a maior afinidade da biomassa pelo metal tório.

Grande parte dos estudos de biossorção em regime contínuo tem seus resultados em termos de curvas de ruptura, onde é possível visualizar o ponto de ruptura, a partir do qual a eficiência na remoção do metal diminui até atingir a saturação, e o ponto de saturação. A construção desta curva é possível quando ocorre a quantificação do metal na solução residual ao longo do tempo. Este procedimento não foi adotado neste trabalho devido ao grande número de amostras para análise que seriam geradas. Assim, a quantificação do tório removido diretamente na biomassa foi o método escolhido, para que a eficiência da *Sargassum filipendula* na remoção do metal tório de um efluente real pudesse ser estudada.

A análise feita diretamente na biomassa resultou numa redução em massa de 96,1%, pois após secagem em estufa a massa de *S.filipendula* reduziu de 96 g para 78,3 g e após calcinação em mufla a 450º C por 48h para 3,0 g. Esta redução significativa de massa apresenta uma alternativa ao que pode ser feito, posteriormente ao tratamento, com a biomassa contaminada. O armazenamento da cinza da biomassa pode ser mais econômico que o uso de um reagente para dessorção do metal. Entretanto, esta decisão depende do objetivo do tratamento, a dessorção é indicada principalmente nos casos em que se deseja recuperar o metal biosorvido, se este não é o objetivo, o uso do reagente de dessorção pode aumentar os custos do tratamento.

4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1 **Conclusões**

- ✓ O estudo da cinética de biossorção do metal tório pela biomassa *Sargassum filipendula* apresentou uma cinética rápida no início, alcançando 50% de remoção nos primeiros 20 min, e tornando-se mais lenta ao longo do tempo até atingir o equilíbrio após 180 min.

- ✓ O modelo cinético de pseudo segunda ordem utilizado no tratamento dos dados cinéticos, demonstrou um melhor ajuste que o modelo de primeira ordem. O valor de captação calculado pelo modelo de pseudo segunda ordem foi de 1,94 µmol/g.

- ✓ A isoterma do processo de remoção do tório por *Sargassum filipendula* demonstrou um perfil crescente alcançando uma captação máxima de aproximadamente 2,59 µmol/g. As soluções de menor concentração de metal apresentaram maior percentagem de remoção.

- ✓ O modelo que melhor descreveu a captação de tório foi o modelo de Langmuir. O valor máximo de captação calculado pelo modelo foi de 2,92 µmol/g.

- ✓ As alturas de 30,0 e 40,0 resultaram em 97,0% e 98,0% de remoção de tório, respectivamente. A concentração das soluções residuais para 40,0 cm (96 g de biomassa) de leito ficou abaixo do limite de detecção, sendo assim a altura crítica de leito 40,0 cm. O valor médio de captação para 96g de biomassa ou 40,0 cm de leito foi de 1,17 mg/g.

- ✓ No tratamento do efluente gerado pelos laboratórios de análises ambientais do IRD realizado em regime contínuo a remoção do metal não alcançou o nível desejado, isto é, uma concentração não detectável. Mais colunas são necessárias para tratar este volume de efluente ou um volume menor pode ser tratado utilizando-se apenas duas colunas.

- ✓ A caracterização do efluente demonstrou que alguns metais tiveram um aumento na concentração indicando uma troca iônica no processo de biossorção.

- ✓ A captação de tório no tratamento do efluente real em regime contínuo foi de 1,27 mg/g. O sistema contínuo apresentou estabilidade no tratamento da solução de tório e do efluente real.

- ✓ A biomassa *Sargassum filipendula* foi eficiente na remoção de íons tório tanto em regime batelada, quanto em regime contínuo. O alto valor da constante de Langmuir de 0,84 L/ μmol e a preferência pelo tório em relação aos outros metais no tratamento do efluente real, comprovou a alta afinidade da biomassa marinha pelo tório.

- ✓ Após a secagem e calcinação da biomassa contaminada com tório, a massa teve uma redução de 96,0%. A cinza com 3,02g de massa foi armazenada.

4.2 **Sugestões**

- ✓ Um estudo da influência da vazão na remoção do tório em regime contínuo, utilizando-se vazões menores que a vazão utilizada nesta dissertação de 50 mL/min, para que se altere a formação da zona de transferência de massa.

- ✓ O uso da biomassa com um tamanho de partícula específica. Um estudo do melhor tamanho de partícula poderia ser desenvolvido, para que se pudesse verificar a influência do tamanho de partícula na biossorção de tório por *Sargassum filipendula*. Isto melhoraria a correlação entre altura de leito, massa de alga e empacotamento de leito.

- ✓ Aumentar o número de colunas no tratamento do efluente real, realizando a quantificação de tório ao longo do processo, para que se obtenha a curva de ruptura com ponto de ruptura e saturação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; AÇIKEL, Ü.; KABASAKAL, E.; TEZER, S., Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research*, 2002, *36*, 3063-3073.

ANDRES, Y., MACCORDICK, H. J., HUBERT, J.C., Bacterial biosorption and retention of thorium and uranyl cations by Mycobacterium smegmatis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1992, 166, nº 5, 431-440.

ANDRES, Y., MACCORDICK, H. J., HUBERT, J.C., Selective biosoption of thorium ions by an immobilized mycobacterial biomass. *Applied Microbiol. Biotechnol,* 1995, *44*, 271-276.

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*, 2001, *250*, Nº 1, 153-157.

BENGUELLA, B.; BENAISSA, H., Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 2002, *36*, 2463-2474.

BOLD H. C.; WYNNE M. J., Introduction to the algae. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1985.516 pp.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G., Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosoption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, *30*, 184-191.

CARVALHO, M. S.; 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/CNEN, 2006, Disponível em: http://www.canalciencia.ibict.br/.

CHITGUPPA, R.; CHU, K. H.; HASHIM, M.A., Reusability of seaweed biosorbent in multiple cycles of cadmium adsorption and desorption. *Biotechnology techniques*, 1997, *11*, 6, 371-373.

CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GÓRECKA, H., Biosorption of Cr^{3+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 2005, *59*, 75-84.

COCHRANE, E. L.; LU, S.; GIBB, S. W., VILLAESCUSA, I., A Comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*,2006, article in press.

COSSICH, E. S. **Biosorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum Sp.*** .2000. 147 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de campinas, SP.

COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G., CARDOZO FILHO, L., RAVAGNANI, T. M. K., Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum sp*. in a fixed bed column. *Adsorption*, 2004, *10*, 129-138.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 2003, *37*, 4311-4330.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F.; *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 2000, *34*, 4270-4278.

DINIZ. V.; VOLESKY, B., Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Water Research*, 2005, *39*, 239-247.

ECCLES, H., Removal of heavy metals from effluent streams – Why select a biological process? *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1995, *35*, 5-16.

FENG, D.; ALDRICH, C., Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. *Hydrometallurgy*, 2004, *73*, 1-10.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOUREST, E.; VOLESKY, B., Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitants*. *Environmental Science Technology*, 1996, *30*, 277-282.

GIN, K. Y. –H.; TANG, Y. –Z; AZIZ, M. A., Derivation and application of a new model for heavy metal biosorption by algae. *Water Research*, 2002, *36*, 1313-1323.

HASHIM, M. A.; CHU, K. H., Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 2004, *97*, 249-255.

HAUG, A., The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chem. Scand.*, 1961, *15*, 1794-1795.

HAUG, A., LARSEN, B., SMIDSROD, O.; Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohyd Res*., 1974, 32, 217-225.

KAÇAR, Y.; ARPA, Ç.; TAN, S.; DENIZLI, A.; GENÇ, Ö.; ARICA, M. Y., Biosorption of Hg (II) and Cd (II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactive *Phanerochaete chrysosporium. Process Biochemistry*, 2002, *37,* 601-610.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T.; CULLIMORE, D. R., Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 1999, *70*, 95-104.

LEE, S. H.; VOLESKY, B., Characteristics of Aluminum biosorption by *Sargassum fluitants* biomass. *Marine Biotechnology*, 1999, 1, 380-383.

LIU, N.; LIAO, J.; LUO, S.; YANG, Y., JIN, J.; ZHANG, T.; ZHAO, P., Biosorption of ^{241}Am by immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, *258*, 1, 59-63.

LODEIRO, P.; REY-CASTRO, C.; BARRIADA, J.L.; SASTRE DE VICENTE, M. E.; HERRERO, R., Biosorption of cadmium by the protonated macroalga Sargassum muticum: binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, *289*, 2, 352-358.

MACKIE, W.; PEREZ, S.; RIZZO, R.; TARAVEL, F.; VIGNON, M., Aspects of the conformation of polyguluronate in the solid state and in solution. *Internacional Journal of Biological Macromolecules*, 1983, *5*, 329-341.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F., Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes, *Chemosphere*, 2006, *62*, 247-254.

NAKAJIMA, A.; TSURUTA, T., Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, *260*, Nº 1, 13-18.

OLIVEIRA, A. P. A.; LUZ, A. B., Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração. **Série Tecnologia Ambiental**, 24, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

PAVASANT, P.; APIRATIKUL, R.; SUNGKHUM, V.; SUTHIPARINYANONT, P. ; WATTANACHIRA, S. ; MARHABA, T. F., biosorption of Cu^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}, and Zn^{+2} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 2006, *97*, 2321-2329.

PSAREVA, T. S.; ZAKUTEVSKYY, O. I.; CHUBAR N. I.; STRELKO V. V.; SHAPOSHNIKOVA, T. O.; CARVALHO, J. R.; CORREIA, M. J. N., Uranium Sorption on Cork Biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, *252*, 231-236.

RAMOS, R. L.; FUENTES-RUBIO, L.; CORONADO, R. M. G.; MENDOZA-BARRON, J., Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal Chem. Tech. Biotechnol.*, 1995, *62*, 64-67.

SAEED, A.; IQBAL, M., Immobilization of blue green microalgae on loofa sponge to biosorb cadmium in repeated shake flask batch and continuous flow fixed bed column reactor system. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2005, *22*, nº 8, 775-782.

SAR, P.; D`SOUZA, S. F., Biosorption of thorium (IV) by a *Pseudomonas* biomass. *Biotechnology Letters*, 2002, *24*, 239-243.

SAR, P.; D`SOUZA, S. F.; KAZY, S. K., Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2004, *54*, 193-202.

SCHIEWER, S., Modelling complexation and eletrostatic attraction in heavy metal biosorption by *Sargassum* biomass. *Journal of applied phycology*, 1999, 11, 79-87.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B., Biosorption by marine algae. **Remediation**, the Netherlands: Klumer Academic Publishers, 2000, p. 139-69.

SCOTT, A.; O`REILLY, A., Catalytic metal ion fixation onto activated carbon surface through microbial biosorption. *Mineral Bioprocessing*, 1991, 263-273.

SHENG, P. X.;TING, Y.-P; CHEN, J. P.; HONG, L., Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloids and Interface Science*, 2004, *275*, 131-141.

STEGINSKY, C. A.; BEALE, J. M.; FLOSS, H.G.; MAYAR, R. M., Structural determination of alginic acid and the effects of calcium binding as determined by high-field NMR. *Carbohydr. Res.*, 1992, *225*, 11-26.

TATY-COSTODES, V. C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; HO, Y-S., Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous materials,* 2005, B123, 135-144.

TAUHATA, L., SALATI, I.P.A., PRINZIO, R.DI., PRINZIO, M.A.R.R.DI., Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos, 5ª revisão agosto/2003, Rio de Janeiro, IRD/CNEN.

TAVARES, M. T.; SILVA, I. S., Remoção de metais pesados por biofilmes suportados em carvão activado. *BLANCO ÁLVAREZ, Jesús, ed. – "Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región ibéroamericana". Madrid : Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*, 2001, *ISBN 84-931538-5-0*, 237-240.

TSUI, M. T. K.; CHEUNG, K. C.; TAM, N. F. Y.; WONG, M. H., A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere*, 2006, *65*, 51-57.

VALDMAN, E.; LEITE, S.G.F., Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. Waste biomass. *Bioprocess Engineering*, 2000, *22*, 171-173.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 2005, *44*, 53-59.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B113, 223-230.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D., Potencial of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, article in press.

VOLESKY, B., Removal and recovery of heavy metals by biosorption**. Biosorption of Heavy Metals**, Boca Raton, FL: CRC Press, 1990, p. 7-43.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J.M., Continuos-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, 2003, *37*, 297-306.

VOLESKY, B; YANG, J., Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass. *Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium 99, Spain,* 1999.

Systema Naturae 2000/ Classification – Genus Sargassum. *Disponível em http://sn2000.taxonomy.nl/Main/Classification/3460.htm. Acesso em 07/2006.*

Deep Sea Images – Natural History Image Library. Disponível em http;//www.deepseaimages.com. Acesso em 08/2006.

The free encyclopedia Wikipedia. Disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Thorium. Acesso em 07/2006.

ANEXO I - TRABALHOS PUBLICADOS

PICARDO, M. C.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A.; Biosorption of radioactive thorium by *Sargassum filipendula*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2006, *134*, nº 3, 193-206.

BIOSORPTION OF RADIOACTIVE THORIUM BY *SARGASSUM FILIPENDULA*

Marta Cristina Picardo[1], Ana Cristina de Melo Ferreira[1,2] and Antonio Carlos Augusto da Costa[1*]

1 Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPG-EQ. Rua São Francisco Xavier 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Sala 400, Rio de Janeiro, Brazil, 20550-013.

Tel: 55-21-25877322, Fax: 55-21-25877227, e-mail: acosta@uerj.br

2 Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Av. Salvador Allende s/n, Recreio dos Bandeirantes, Rio de Janeiro, Brazil, 22780-160

* To whom correspondence should be sent

ABSTRACT

In the present work the biosorption of radioactive thorium was investigated using a dry biomass of *Sargassum filipendula* as the biosorbent material. Radioactive solutions containing between 2.0 and 500.0 µg thorium were tested by biosorption with *Sargassum filipendula*, yielding uptake capacities from 20 to 100%, depending on the concentration of the solution. Kinetic studies indicated that equilibrium between the thorium solution and the solid fraction was achieved after three hours of contact and that a second-order model could express the equilibrium kinetics. In order to investigate the maximum biosorption capacity of the biomass an isotherm was done, based on the experimental data, which revealed the maximum uptake capacity to be 2.59 µmol thorium/g biomass. The experimental data fitted well to a Langmuir model, which provided a good correlation between the experimental and predicted thorium uptake values.

KEYWORDS**:** *Sargassum filipendula,* thorium, wastewater, biosorption, kinetic models

INTRODUCTION

There are increased concerns worldwide about the inappropriate disposal of heavy metals into aqueous streams, especially when these wastewaters include radioactive tracers. Many types of soils and ores present natural radioactivity, which cannot be underestimated even though it is much lower than man-made emissions of radioactive compounds. Aside from these emission sources, the routine procedures adopted for chemical, biochemical and biomedical analyses can also generate liquid effluents which contain high levels of heavy metals and radioactive elements.

In Brazil, the institution in charge of monitoring the environmental radioactive impacts arising from the operation of nuclear power plants is the *Instituto de Radioproteção e Dosimetria* (IRD). It is also responsible for monitoring mining operations and ore dressing, where natural radionuclides are present, as well as any other activity involving radiochemical emissions that could endanger the population.

During its work, the IRD carries out a wide variety of analytical procedures. These include constant monitoring of environmental samples, such as soils, foods, plants and waters using radiochemical/radiometric techniques. Some of these activities include:
monitoring natural radioactivity – the main purpose of this project is to evaluate natural background levels of radioactivity, considering the different demographics and climatic changes in the country; natural radiation augmented by technology – an evaluation of the environmental impact of activities capable of increasing people's exposure to natural radioactivity, such as non-radioactive mining and the use of phosphogypsum; and the analysis of environmental samples from nuclear power plants and research projects with a view to improving control protocols and understanding the transport mechanisms of radionuclides in a variety of environmental media.

All of these activities can produce high quantities of inorganic pollutants in laboratories, especially from the radiochemical analyses performed on samples from the environment. For instance, thorium (Th) is determined through arsenaze III; uranium (U) is determined through fluorimetry; radioactive lead (Pb^{210}) is determined by co-precipitation followed by beta emission measurements; radioactive strontium (Sr^{90}) is determined through ion-exchange and

beta emission; and radioactive radium (Ra^{226}) is determined by co-precipitation and alpha emission, among other elements.

The radiochemical techniques used to determine these elements in environmental samples, such as water, vegetables, sediments and soils, produce laboratory wastewaters containing high levels of chromium and barium, as well as radioactive tracers. Aside from these radioactive tracers, the concentrations of U, Th, Sr^{90}, Ra^{226}, Ra^{228}, Pb^{210}, Pu^{238}, Pu^{239}, Po^{210} and H^3 produced in regular laboratory routines require them to be immobilized before such wastewaters can be discharged into the environment.

The main aim of this work was to make a preliminary evaluation of the use of biosorption for treating wastewaters containing radiochemical elements using brown seaweeds of the *Sargassum filipendula* species. *Sargassum filipendula* was selected as the biosorbent based on previous experiments for cadmium uptake using seaweeds of the *Sargassum, Padina, Codium, Colpomenia, Ulva* and *Gelidium* genera. Further studies using the same seaweeds for zinc, manganese, copper and lead indicated the superior performance of the *Sargassum* biomass as compared to the other genera. This is potentially important, since Brazil is totally dependent upon imports of ion-exchange resins for this purpose, and also because of the continuous generation of effluents containing radioactive thorium and stable heavy metals from the analysis of environmental samples.

MATERIALS AND METHODS

Seaweed - The biomass used in the present work was the brown seaweed *Sargassum filipendula* (Chromophyta) collected from the north-eastern coast of Brazil. Intact *Sargassum filipendula* was collected from the sea, sampled, washed thoroughly with distilled water to remove particulate material from the surface and oven-dried at 55°C for 24 h. From a bulk sample harvested from the sea, 1 kg biomass was sub-sampled for use in the experiments.

Preparation and quantification of thorium solutions – The thorium solutions used in the biosorption batch tests were prepared from a concentrated thorium nitrate solution dissolved in 1M nitric acid solution until they reached a final volume of 50 mL.

10 mL of each solution was transferred to extraction tubes. In order to extract thorium to the organic phase, 3 mL of a 0.1 M TOPO (Tri-n octyl phosphyn) in MIBC (Methyl isobutyl

ketone) solution was used, followed by agitation for 3 minutes. Arsenaze III was added to the thorium in the organic phase for the spectrophotometry to be carried out. For the spectrophotometry, 1 mL of the organic phase was used together with 1 mL of an alcoholic solution of oxalic acid (4%), which led to the formation of compounds with the rare earth elements, which are usually present in thorium solutions.

The medium was acidified with 2 mL concentrated HCl. Green coloured complexes then developed, and the results were obtained by spectrophotometry at 660 nm. Pure ethanol was added up to 9 mL and the reaction flasks were left to stand for 15 minutes due to the exothermic nature of the reaction.

A control flask was prepared, containing oxalic acid, TOPO in MIBIC, ethanol and hydrochloric acid. When necessary, this solution was used to dilute the different samples so they would fit into a specific range of the spectrophotometric curves. The laboratory flasks were washed with 1M HCl, then rinsed three times to ensure total decontamination. After this, the flasks were placed in a solution of Extran Detergent and deionized water and washed to ensure that they were totally clean. The different solutions containing thorium were placed in separate flasks for further classification of the radioactive waste.

Preliminary tests of thorium biosorption – Preliminary tests were performed using thorium solutions containing low, intermediate and high thorium masses with the purpose of evaluating the potential use of *Sargassum filipendula* for the biosorption of thorium. The quantities of thorium used in the solutions in these preliminary tests, were:
low thorium masses – 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 μg;
intermediate thorium masses – 6.0, 7.0, 10.0 and 20.0 μg; and
high thorium masses – 30.0, 40.0, 50.0 and 500.0 μg.
The thorium solutions were prepared and 0.1g *Sargassum filipendula* was added. After this, the samples were placed in a rotary shaker for 24 hours at 25±1ºC. They were then filtered to separate the biomass from the bulk solution using Millipore filters. The filtered solutions were used to quantify equilibrium thorium concentrations, as previously described.
The results reported are the means of three experiments, and the mean standard deviations are included.

Kinetic study - A kinetic study was performed for the thorium biosorption process by *Sargassum filipendula* in order to ascertain when thorium reaches equilibrium with the solid biomass phase. 50 mL of a thorium solution containing Th-232 at 1 mg/L (50 µg Th-232) and pH 4.0 were placed in several Erlenmeyer flasks. 0.1g biomass was added to each flask, and these were all placed in a rotary shaker at 25±1ºC, at 150 rpm. Each Erlenmeyer flask was removed from the shaker after a different period of time, which ranged from one minute to five hours. When removed from the shaker, each solution was immediately filtered so the biomass could be retained. The same experiment was performed three times and the mean results are reported. The mean standard deviations are included.

Kinetic modeling – The data obtained from the kinetic study were employed for the kinetic modeling of the biosorption of thorium by *S. filipendula*. Two different kinetic models were used to adjust the experimental data. A pseudo first-order Lagergren model (1) was first considered:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{1,ads}(Q_e - Q) \qquad (1)$$

where Q_e (mg/g) and Q (mg/g) are the amounts of adsorbed metal ions in the biosorbent at the equilibrium and at any time t, respectively, while $k_{1,ads}$ is the Lagergren rate constant of first-order biosorption. By integrating (1) between the limits, t =0 to t =t and Q = 0 to Q = Q_e, it becomes (2):

$$\log(Q_e - Q) = \log Q_e - (k_{1,ads} / 2.303)t \qquad (2)$$

The linear plots of log (Q_e-Q) against t indicate the applicability of this kinetic model. The Q_e value must be pre-estimated by extrapolating the experimental data to $t \rightarrow \infty$.

The second-order model is based on the assumption that the rate of occupation of adsorption sites is proportional to the square of the number of unoccupied sites (3):

$$\frac{dQ}{dt} = k_{2,ads}(Q_e - Q)^2 \qquad (3)$$

where $k_{2,ads}$ is the rate constant of second-order biosorption (g/mg.min). By integrating (3) for boundary conditions t = 0 to t = t and q = 0 to Q = Q_e, and then linearizing (4):

$$\frac{t}{Q} = (\frac{1}{k_{2,ads}} Q_e^2) + (\frac{1}{Q_e})t \qquad (4)$$

Q_e and $k_{2,ads}$ can be calculated from the slope and the interception of the t/Q plot against t. It is important to note that although an estimate of the experimental value for Q_e was obtained, it was not necessary for this model to be applied. By plotting t/Q against t, a straight line could be obtained for all the biomass concentrations under study, by which the second-order rate constant ($k_{2,ads}$) and Q_e values could be determined.

Batch biosorption isotherm – In these experiments, 50 mL portions of thorium solution, containing between 2.38 and 190.67 µg thorium at pH 4.0, plus *Sargassum filipendula* at 2.0 g/L, were incubated in a rotary shaker for 3 hours at 25±1ºC,. These experiments were performed twice, and the mean results are reported. After they had been incubated in the shaker, the samples were filtered and the thorium was quantified according to the previously described method.

The thorium uptake (Q) was calculated by the concentration difference method. The initial concentration C_0 (mg/L) and the metal concentration at any time, C_t (mg/L) were determined. The metal uptake Q (mg thorium/g *Sargassum filipendula*) was calculated from the mass balance (5):

$$Q = (C_0 - C_t)\frac{V}{1000w} \qquad (5)$$

where V is the solution volume (mL) and w is the sorbent mass (g). The results reported constitute the mean results from three identical experiments. Mean standard deviations are included.

Modeling based on Langmuir and Freundlich equations – The experimental data were used to check the suitability of classical adsorption models for explaining the uptake process

involved. The Langmuir and Freundlich equations are the most widely used in biosorption (1, 2). The Langmuir model is as follows (6):

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (6)$$

where Q_0 (mg/g) is the maximum amount of metal ion per unit weight of algae to form a complete monolayer on the surface. C_e is the equilibrium concentration and K_L is the equilibrium adsorption constant, related to the affinity of the binding sites. Q_0 is the constant that represents the maximum adsorption capacity (3). Parameters can be determined from a linearized form of (6), represented by (7):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + (\frac{1}{Q_0})C_e \qquad (7)$$

By plotting (C_e/Q_e) against C_e, a straight line of a $1/Q_0$ slope and a $1/(Q_0K_L)$ intercept are attained. The Freundlich equation is given by (8):

$$Q_e = K_F (C_e)^{1/n} \qquad (8)$$

where K_F and n are the Freundlich constants, indicating the adsorption capacity and adsorption intensity, respectively. The derivation of K_F and 1/n, can be linearized in logarithmic form (9):

$$\log Q_e = \log K_F + (\frac{1}{n}) \log C_e \qquad (9)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary tests of thorium biosorption

The preliminary thorium biosorption tests were performed for solutions with a low, intermediate and high concentration of thorium. The results for the biosorption by *Sargassum filipendula* are presented in Figure 1 as the percentage of the radioactive element biosorbed.

The results clearly indicate a decrease in the biosorption of thorium by *Sargassum filipendula* as the concentration of the radionuclide increased in low and high thorium mass solutions. This is predictable behaviour that can be explained by the mass transfer mechanisms from liquid phase (thorium solution) to solid phase (biomass surface), as the same amount of biomass was used for increasing concentrations of the radioactive tracer. For instance, at 500 µg/mL (2.05µmol/L), there was 25.13% thorium biosorption, while for a less concentrated solution (50 µg/mL, or 0.205 µmol/L), there was 60.95% thorium biosorption.

However, for the highly diluted samples (containing 2.0 to 5.0 µg thorium), biosorption did not increase as significantly if compared to the intermediate concentration solutions. This can be explained by the diffusion of the radioactive tracer towards the surface of the biomass being hampered by the high dispersion of the element in the solution. For the intermediate thorium mass solutions, the thorium uptake did not decrease as the concentration of the element increased.

Irrespective of the fact that mass transfer mechanisms affected the biosorption in very diluted solutions, the thorium uptake was nonetheless good in the different very diluted solutions, indicating the viability of using *Sargassum filipendula* brown seaweed for biosorption purposes. This potential biotreatment of weak, intermediate and concentrated thorium solutions is highly attractive as it points to the chance of treating large volumes of solution, even if they contain low concentrations of thorium.

Similar behaviour was observed by Aslani *et al*. (4) and Volesky and Yang (5), who mentioned the difficulty of treating high volumes of solutions contaminated with low concentrations of heavy metals using conventional technologies, such as chemical precipitation.

Kinetic study

As stated before, kinetics was investigated in order to ascertain the minimum contact time between the biomass and the thorium solution for equilibrium to be reached. The results are presented in Figure 2.

The results clearly indicate that thorium biosorption is a slow process if compared to the conventional biosorption of other heavy metals. According to the results, the minimum time required to achieve equilibrium between *Sargassum filipendula* and thorium in solution is 180 minutes, under the experimental conditions established.

In his study of the biosorption kinetics of Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} by the cyanobacterium *Spirulina sp.* Chojnacka (6) reached equilibrium between the biomass and the metals in approximately 10 minutes. When Diniz and Volesky (7) studied the biosorption of La, Eu and Yb by *Sargassum polycystum,* they reached equilibrium between the biomass and metal solution in 10 to 30 minutes, which points to the rapid nature of biosorption.

It should be noted that a comparison was made between a cyanobacterial strain and *Sargassum filipendula*, and between thorium biosorption and rare-earth elements by *Sargassum polycystum*, because no papers were found in the literature reporting on thorium and *Sargassum* biomass. However, we are aware that comparisons of this kind are subject to a series of additional considerations, such as the different compositions of the cell walls and different diffusional characteristics of the elements involved in the uptake.

When Volesky and Yang (5) used *Sargassum fluitans* as a biosorbent for uranium, they found that three hours was needed to reach equilibrium. In recovering uranium by using oak tree biomass, Psareva and Zakutevskyy (8) observed that two hours' contact was required for equilibrium to be reached. These results obtained for radioactive uranium are in accordance with the present work, indicating that actinide radioactive tracers present different behaviour in solution from conventional heavy metal elements.

Kinetic modeling

In order to check the suitability of kinetic models to explain the results obtained in the present work, a pseudo-first order and a second-order model were selected. The results from the adjustment of data to the pseudo-first order model are presented in Figure 3, while those of the second-order model are presented in Figure 4.

A preliminary evaluation of the results indicates that both models could be used to fit the experimentally obtained data. However, in order to check the relative suitability of the models, a comparison was made between the kinetic parameters, as shown in Table I.

The results from Table I are in line with previous analyses of the models' suitability in explaining the experimental results. The second-order model best fits the experimental data, primarily because of the much higher correlation coefficient (R^2) obtained. The results for the theoretical Q_e values also confirm the choice of the second-order model. When the theoretical Q_e value predicted by the pseudo first-order Lagergren (1.146) is compared to the experimental value (1.870), the difference is quite high, while the theoretical value of 1.943 for Q_e yielded by the second-order model is close to the experimental value obtained for this parameter, which corroborates the choice of the second-order model to fit the experimental data. This is an indication that the rate of occupation of biosorption sites is proportional to the square of the number of unoccupied sites on the surface of the biomass.

As mentioned above, no studies have been encountered about the biosorption of thorium by brown seaweeds for the purposes of comparison with the present results. However, the literature does present some results about the kinetic constants obtained during the uptake of radioactive tracers by microbial strains. Given the absence of any more suitable parameters to compare with our results, a comparison with microbial cells will be performed, even though the diffusion properties of stable or radioactive elements towards microbial cells is much more complex than the mass transfer mechanisms present in this work. For instance, the heterogeneous structures in multiple layers at the surface of microbial cells make the diffusion processes different from those predicted by the models selected for the present study.

When studying the adsorption of thorium and uranium by the bacterium *Micrococcus luteus* Nakajima and Tsuruta (9) observed Q_e values of 360 μmol/g cells for uranium and 163 μmol/g cells for thorium. They also found adsorption rates of $11h^{-1}$ and $9h^{-1}$ for uranium and thorium, respectively. Nevertheless, these values were obtained under different experimental conditions, with different concentrations of the radioactive material, and using microbial cells, whose specific surface area is much greater than that of the *Sargassum filipendula* biomass. Andres *et al*. (10) reported thorium biosorption equilibrium for *Mycobacterium smegmatis* at

around 120-180 minutes, which is in line with the present work; however, the experimental conditions were quite different.

Batch biosorption isotherm

The results of the batch biosorption experiments are presented in Figure 5. These indicate an increasing biosorption of thorium up to a maximum uptake value of 2.59 μmol/g *Sargassum filipendula* biomass.

In a study by Volesky and Yang (5) into the biosorption of uranium by *Sargassum* biomass, they found a maximum uptake capacity of 2.40 mmol/g, which is close to the number of ligand sites present in *Sargassum* biomass (2.25 mmol/g) (11). This value is higher than the uptake achieved in the present work, because the authors were working with a different biomass and radiotracer.

D'Souza *et al.* (12) studied the biosorption of uranium and thorium by the bacterium *Pseudomonas.* Its maximum uptake capacity was 1.853 μmol Th/g biomass, substantially higher than the results obtained here; however, large-scale biosorption does not seem feasible since most *Pseudomonas* are pathogenic.

Modeling based on Langmuir and Freundlich equations

The linearized forms of the Langmuir and Freundlich models, which fit the present experimental results, are presented in Figures 6 and 7. Although both models presented a good adjustment to the experimental results, the Langmuir model proved more suitable than the Freundlich model, providing a better correlation with the experimental data. This is seen in the high value of the correlation coefficient, as well as the Q_0 value estimated by the model (2.92 μmol/g), which is close to the experimental value obtained (2.59 μmol/g – see Table II).

The adjustment of experimental data was not so good using the Freundlich model as using the parameters from Langmuir equation, which can be corroborated by the lower value of the correlation coefficient, associated to a low adsorption constant. These values are presented in Table II.

Unlike in the present work, Volesky and Yang (5) found the Freundlich model suitable for explaining uranium biosorption by *Sargassum* biomass. Meanwhile, Aslani *et al.* (4), who studied thermodynamic and kinetic parameters during the biosorption of thorium by a sea sponge, found a good correlation to the Langmuir model and a maximum biosorption capacity of 0.0021 µmol/g.

A good correlation with the Langmuir model suggests the formation of a monolayer between the metal and the biomass. As the monolayer saturates, the uptake of the metal is significantly affected by the transport of the solute.

Valdman and Leite (13) studied cadmium, zinc and copper biosorption by *Sargassum* biomass in a wide range of concentrations. The authors showed that both the Langmuir and the Freundlich model were suitable to fit the experimental results, with maximum uptake capacities of 1.408, 182 and 122 µmol/g biomass for cadmium, zinc and copper, respectively.

Chu and Hashim (14) studied brown, green and red seaweeds for the biosorption of cadmium. The Langmuir model fitted their results, and they showed that the brown seaweeds presented higher uptake capacities. *Sargassum siliquosum* and *Sargassum baccularia*, both brown seaweeds, accumulated 0.73 and 0.74 mmol/g biomass, respectively.

In a comparative study of several seaweeds, including *Sargassum* sp.(brown), *Padina* sp.(brown), *Ulva* sp.(green) and *Gracillaria* sp.(red), for the uptake of lead, copper, cadmium, zinc and nickel, Ting and Sheng (15) observed that brown seaweeds presented the best performance. This was attributed to the presence of alginate, which serves as a structural polysaccharide (11).

The results obtained in the present work provide additional information about the biosorption of radioactive thorium, whose performance is comparable to the performance reported in the literature for other heavy metals. In particular, kinetic and sorption parameters were determined, data for which were not encountered in the published literature.

CONCLUSIONS

In previous experiments, the potential use of *Sargassum filipendula* in the biosorption of thorium from several solutions was confirmed, with biosorption rates ranging from 70 to 100%, 70 to 80%, and 20 to 70%, from low, moderate and high concentrations of thorium in the solution, respectively. The kinetic studies indicated that equilibrium is reached after 3 hours of contact between the biomass and thorium solution, which characterizes it as having a slow uptake process. A second-order kinetic model proved suitable to fit the experimental data obtained, given the high correlation coefficient observed and the similarity between the experimental and predicted maximum uptake values. The biosorption isotherm indicated that the maximum thorium uptake capacity would be 2.59 μmol/g biomass. The higher correlation coefficient achieved by the Langmuir adsorption model meant it fitted the experimental results better than the Freundlich model.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank FAPERJ (Grants E-26/152.366/2004 and E-26/170.611/2004) for the financial support to conduct this work. We also would like to thank Ronaldo Janvrot Vivone, Antonio Pedro Junior, Luiz Claudio Ferreira Pimentel and Jose Ricardo de Luna Garcia for the spectrometric analysis of thorium conducted at the Environmental Analysis service of the *Instituto de Radioproteção e Dosimetria*.

REFERENCES

CRUZ, C.C.V., DA COSTA, A.C.A., HENRIQUES, C.A. AND LUNA, A.S. (2004), Biores. Technol. 91, 249–257.

COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.G. AND RAVAGNANI, T.M. (2002), EJB Electr. J. Biotechnol. 5(2) Issue of August 15.

AKSU, Z. (2001), Sep. Purif. Technol. 21,285-294.

ASLANI, M.A.A., AKYIL, S. AND ERAL, M. (2001), J. Radioanal. Nucl. Chem. 250, 153-157.

VOLESKY, B AND YANG, J. (1999), Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass. Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium 99, Spain.

CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A. AND GÓRECKA, H. (2005), Chemosphere 59, 75-84.

DINIZ. V. AND VOLESKY, B. (2005), Wat. Res. 39, 239-247.

PSAREVA, T.S., ZAKUTEVSKYY, O.I., CHUBAR N.I., STRELKO V.V., SHAPOSHNIKOVA, T.O., CARVALHO, J.R. AND CORREIA, M.J.N. (2005), Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 252, 231-236.

NAKAJIMA, A. AND TSURUTA, T. (2004), J. Radioanal. Nucl. Chem. 260, 13-18.

ANDRES, Y., MACCORDICK, H. J. AND HUBERT, J.C. (1993), Appl. Microbiol. Biotechnol. 39, 413.

FOUREST, E. AND VOLESKY, B. 1996), Environ. Sci. Technol. 30, 277-282.

D`SOUZA, S.F., KAZY, S.K. AND SAR, P. (2004), Interntnl. Biodeter. Biodegr. 54, 193-202.

VALDMAN, E. AND LEITE, S.G.F. (2004), Biopr. Engng. 22, 171-173.

CHU, K.H. AND HASHIM, M.A (2004), Chem. Engng. J. 97, 249-255.

TING, Y.-P, SHENG, P. X, CHEN, J. P. AND HONG, L. (2004), J. Coll. Interf. Sci. 275, 131-141.

Table I: Kinetic parameters from pseudo first-order and second-order kinetics – Thorium biosorption by *Sargassum filipendula*

Kinetic model	**k_{ads}**	**Q_e (µmol/g) (calculated)**	**Q_e (µmol/g) (experimental)**	**R^2**
Pseudo first-order	0.016	1.146	1.870	0.9256
Second-order	0.036	1.943	1.870	0.9966

Table II – Constants from the Langmuir and Freundlich models

Langmuir constants			Freundlich constants		
Q_0 (µmol/g)	K_L (L/gmol)	R^2	n	K_f	R^2
2.92	0.84	0.9769	1.58	0.88	0.9167

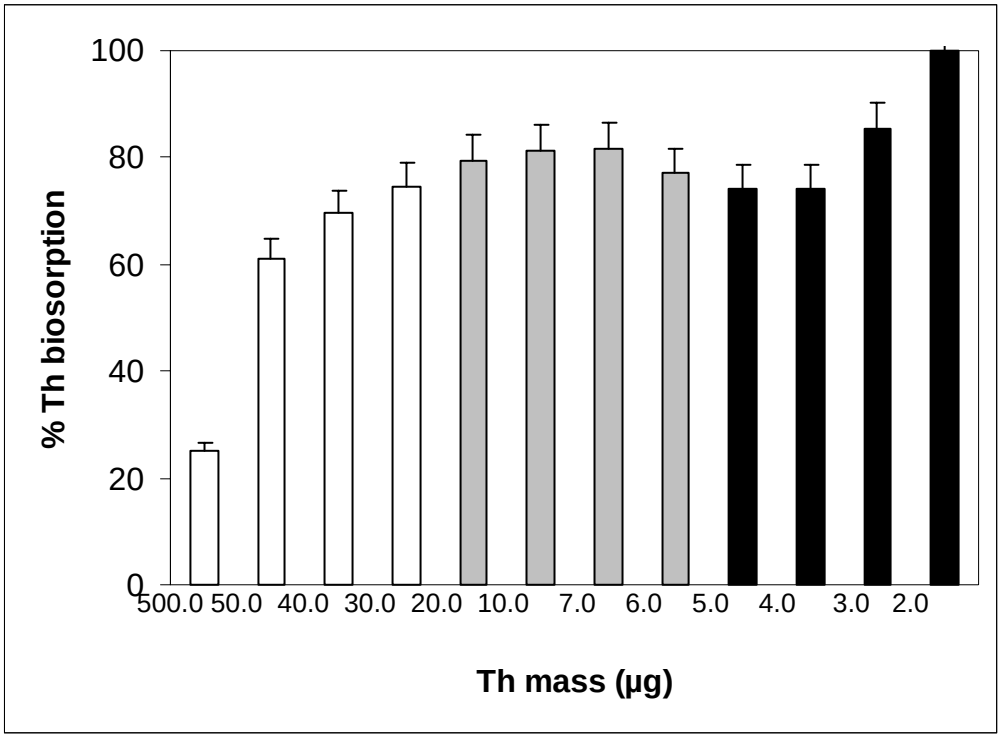


Figure 1 – Thorium biosorption by dry biomass of *Sargassum filipendula* using diluted thorium solutions (black bars), intermediate thorium solutions (grey bars) and concentrated thorium solutions (white bars)

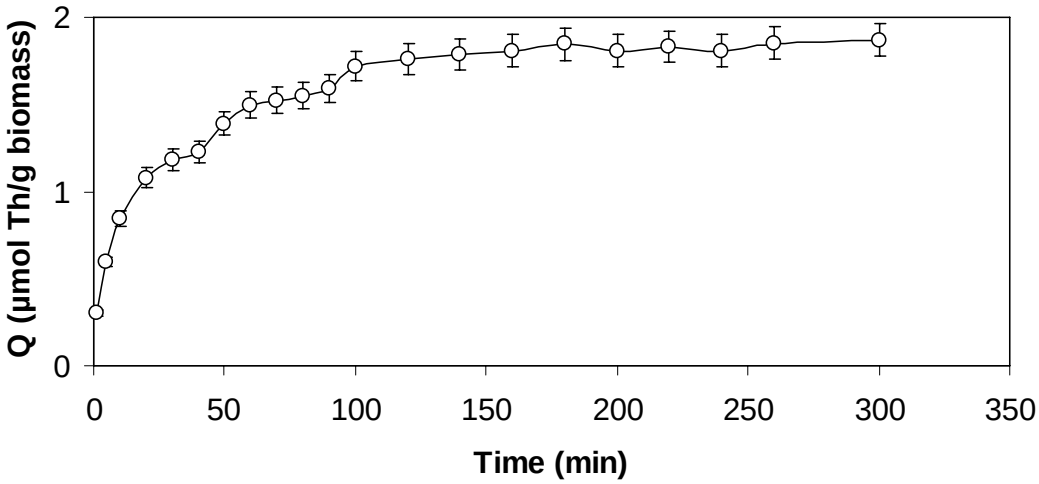


Figure 2 – Kinetic evaluation of thorium biosorption by dry biomass of *Sargassum filipendula*

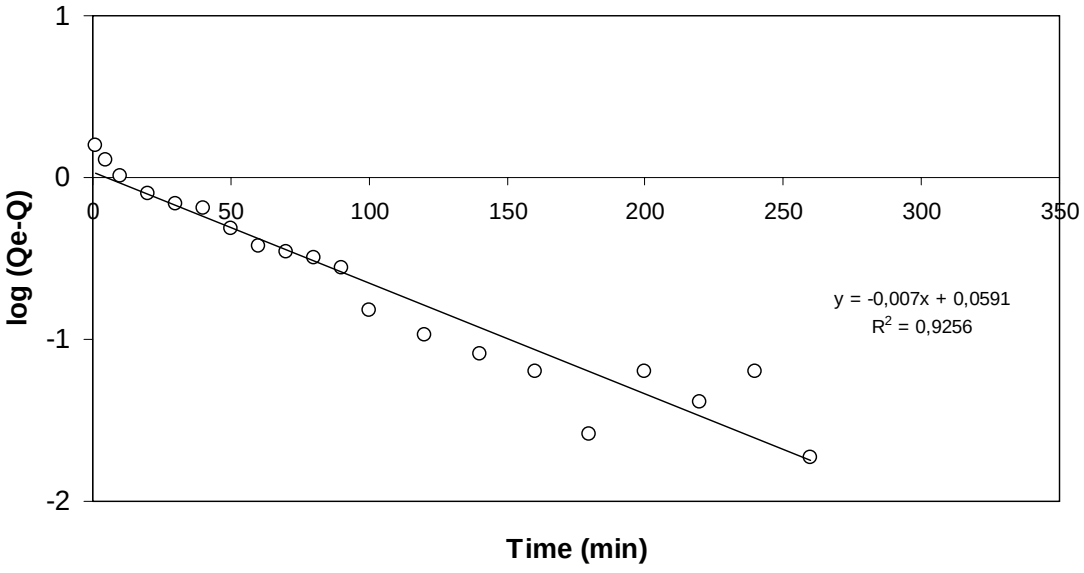


Figure 3 – Kinetic modeling of thorium biosorption by *Sargassum filipendula* – Lagergren pseudo first-order model

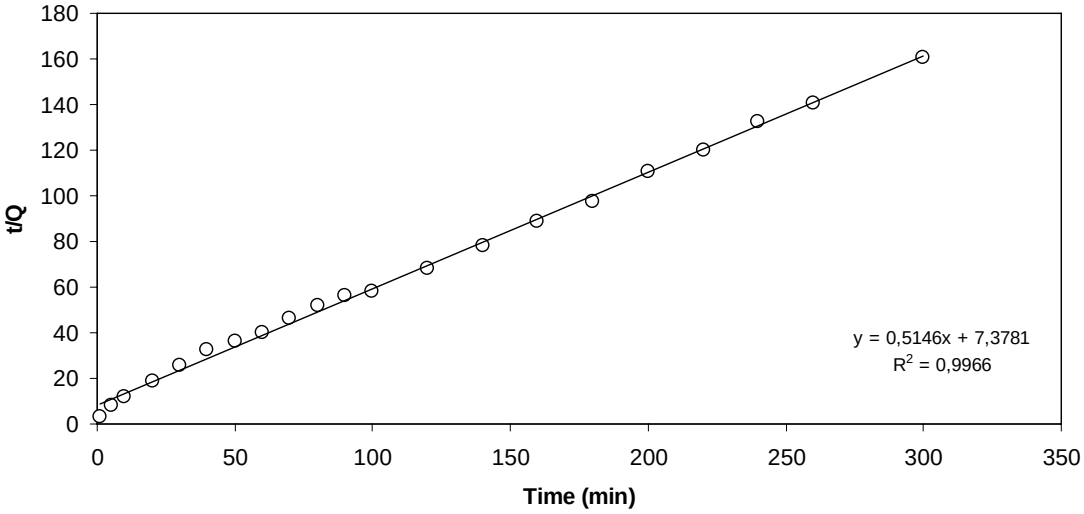


Figure 4 – Kinetic modeling of thorium biosorption by *Sargassum filipendula* – second-order model

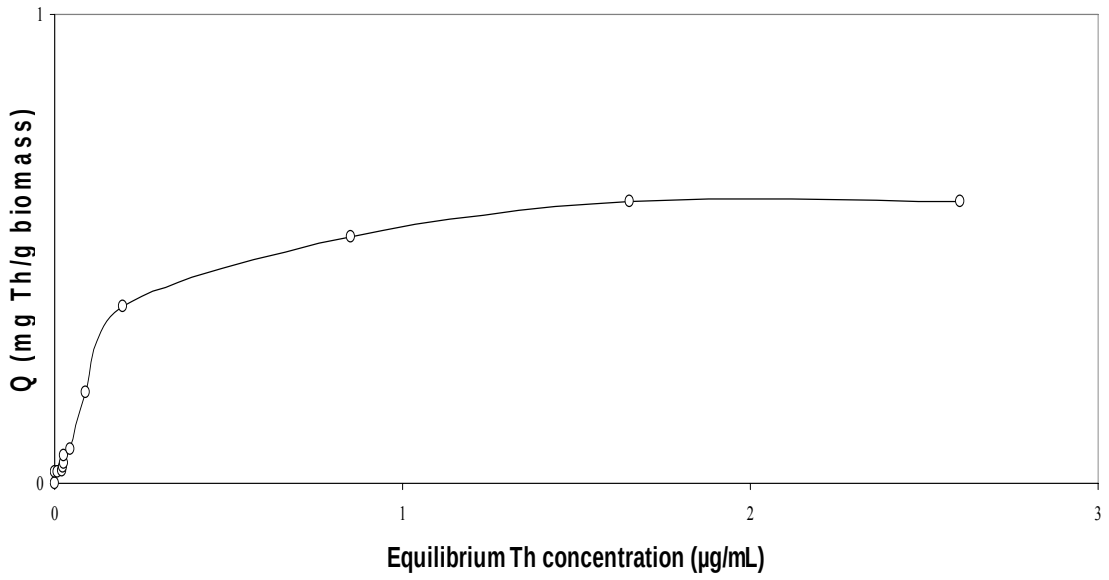


Figure 5 – Thorium biosorption isotherm by dry biomass of *Sargassum filipendula*

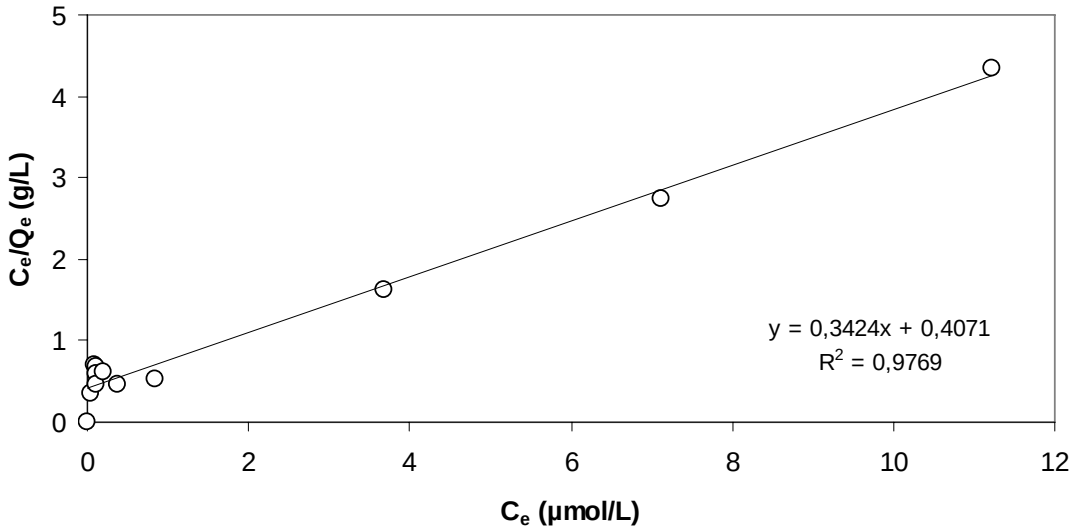


Figure 6 – Thorium biosorption isotherm by *Sargassum filipendula* – Langmuir model

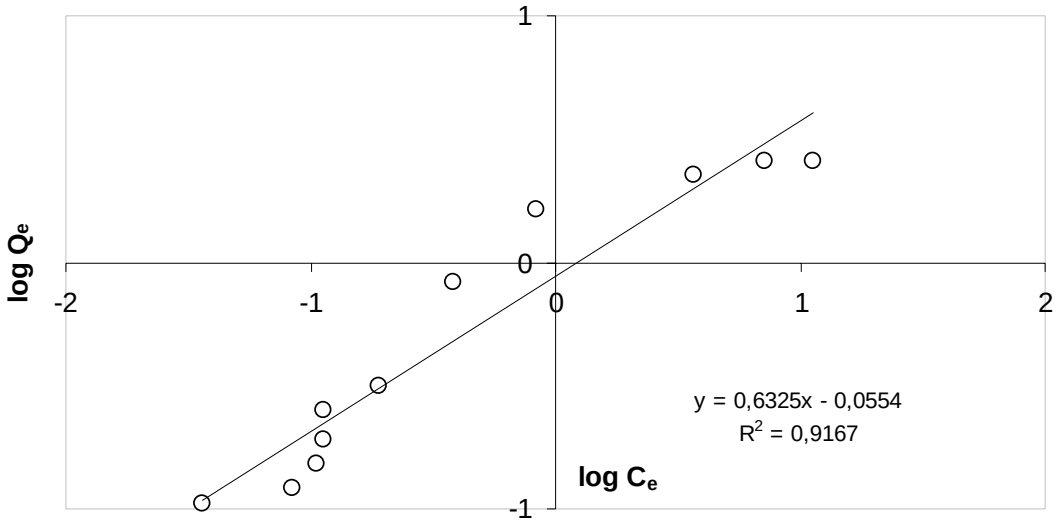


Figure 7 – Thorium biosorption isotherm by *Sargassum filipendula* – Freundlich model

PICARDO, M. C.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A.; Biosorção contínua de tório – Estudo Dinâmico para Determinação da Altura Crítica de Leito em Reator de Leito fixo. *6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção,* 2006, Maringá.

Biosorção Contínua de Tório – Estudo Dinâmico para Determinação da Altura Crítica de Leito em Reator de Leito Fixo

Marta Cristina Picardo[1], Ana Cristina M. Ferreira[1,2] e Antonio Carlos Augusto da Costa[1*]

1 Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rua São Francisco Xavier 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Sala 400, Rio de Janeiro, Brasil, 20550-013.
Phone: 55-21-25877322, Fax: 55-21-25877227, e-mail: acosta@uerj.br
2 Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Av. Salvador Allende s/n, Recreio dos Bandeirantes, Rio de Janeiro, Brasil, 22780-160.
* Autor Correspondente

Resumo: O presente trabalho objetiva estudar a biosorção contínua de tório pela biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula* em regime dinâmico. Para tal, diferentes alturas de leito foram testadas com o propósito de se avaliar a altura crítica de leito que promovesse a captação completa do elemento radioativo. Foram estudadas alturas variáveis de 5 a 40 cm de leito, as quais apresentaram diferentes percentuais de captação do elemento metálico. Pode-se observar um aumento na eficiência de captação ao longo do tempo, da menor para a maior altura crítica de leito. A altura de leito equivalente a 30 cm gerou soluções efluentes contendo tório detectável. Dessa forma, a altura crítica necessária para o tratamento completo da solução de tório foi a altura de 40 cm, uma vez que em todas as determinações do efluente do tratamento o elemento tório não foi detectado.

Abstract: The main purpose of the present work was to evaluate the biosorption of thorium by the seaweed *Sargassum fillipendula* in a dynamic system. To achieve this goal, different bed depths were tested with the purpose of evaluating the critical bed depth that promotes the complete uptake of the radioactive element. Several bed depths were tested, ranging from 5 to 40 cm. The distinct beds presented distinct uptake capacities to accumulate thorium. It could be observed an increase in the biosorption efficiency, from the smaller to the higher bed. The 30 cm bed produced effluents still containing detectable levels of thorium. Thus, the critical bed depth suitable for the complete treatment of the thorium solution was equal to 40 cm. This value was considered as the determination of the radioactive thorium in the effluent solutions indicated the absence of thorium.

Introdução

O impacto radiológico ambiental relacionado à operação de instalações do ciclo do combustível nuclear, pode ser avaliado em instalações de mineração e beneficiamento de minérios, bem como qualquer outra atividade que envolva a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente ou a exposição do público em geral.

Neste escopo incluem-se análises de amostras ambientais por métodos radioquímicos e radiométricos, os quais necessitam de constante aperfeiçoamento e, até, de implantação de novos métodos. Algumas dessas atividades de monitoramento incluem, por exemplo, a exposição de populações à radioatividade natural, avaliando níveis normais de exposição da

população brasileira à radioatividade natural, levando em conta as diferentes características de radioatividade natural, hábitos da população e clima do território nacional.

Além disso, periodicamente o impacto ambiental devido à operação de rotina de instalações nucleares é monitorado, bem como são realizados estudos para descomissionamento ou recuperação de áreas degradadas.

Dentre todas essas atividades, uma em particular pode contribuir para a geração de soluções contaminadas com elementos radioativos – as demandas de análises de amostras provenientes das fiscalizações às Instalações Nucleares e também dos projetos de pesquisa, visam aperfeiçoar as ações de fiscalização e controle objetivando o conhecimento de mecanismos de transporte de radionuclídeos nos diversos compartimentos do meio ambiente.

Toda atividade de laboratório químico pode gerar cargas de poluentes inorgânicos, orgânicos e até mesmo com algum teor de elementos radioativos, proveniente das determinações analíticas em diversas amostras ambientais. Por exemplo, o tório (Th) é determinado por espectrofotometria com arsenazo III, o urânio (U) por fluorimetria, o chumbo radioativo (Pb^{210}) é pré-concentrado por co-precipitação e posterior quantificação por medidas de emissão beta, o estrôncio radioativo (Sr^{90}) é pré concentrado por troca-iônica e posterior quantificação por medidas de emissão beta, o rádio radioativo (Ra^{226}e Ra^{228}) são pré concentrados por co-precipitação e posterior medida da emissão alfa e beta respectivamente, entre outros. As técnicas radioquímicas envolvidas na determinação desses elementos em amostras ambientais (águas, vegetais, sedimentos), geram efluentes de laboratório (aproximadamente 1000 litros por dia) com diferentes teores de cromo e bário, por exemplo, já que também são utilizados nas técnicas de separação e/ou concentração dos elementos radioativos de interesse.

Além dos elementos traço , quando as técnicas radioquímicas necessitam utilizar soluções mais concentradas de, por exemplo, U, Th, Sr^{90}, Ra^{226}, Ra^{228}, Pb^{210}, Pu^{238}, Pu^{239}, Po^{210}, H^3, estes são segregados de forma diferencial, para posterior descarte.

O objetivo principal do presente trabalho é estudar, em regime dinâmico, o comportamento da alga marinha *Sargassum filipendula* em um reator de leito fixo, em diferentes alturas de preenchimento, a fim de determinar a altura crítica de leito.

Experimental

Biomassa de alga marinha

A biomassa utilizada neste trabalho, a alga parda *Sargassum filipendula,* foi coletada na costa nordeste brasileira. A alga foi preparada lavando-se com água destilada para remoção de areia e outros materiais aderidos à sua superfície. Após a lavagem a biomassa foi exposta ao sol para secagem, estando então pronta para ser utilizada nos experimentos.

Preparo e quantificação das soluções de tório

Para cada altura de leito avaliada foram preparados 24 litros de solução de tório na concentração de 5 mg/L. No preparo desta solução utilizou-se 100 mL da solução padrão de tório e 150 mL de ácido nítrico concentrado, completando-se o volume com água deionizada/bidestilada até 24 litros. Para quantificação das soluções residuais alíquotas de 10 mL de cada solução foram colocadas em tubos de vidro, acrescentando-se 1 mL de solução de nitrato de alumínio 1 M e 3 mL de solução de TOPO 0,1 M em MIBC (Metil Isobutil Cetona), agitando-se por 3 minutos, extraindo-se o tório para a fase orgânica. O tório na fase orgânica foi quantificado por espectrofotometria, utilizando-se o reagente arsenazo III. Para a

espectrofotometria utilizou-se 1 mL da fase orgânica em balões de 10 mL contendo 1 mL de solução de ácido oxálico 4 % em etanol (para complexação de elementos das terras raras, comuns em soluções de tório). O meio então é acidificado com 2 mL de HCl concentrado, pois o complexo, neste pH, possui uma coloração verde, que fica encoberta pela coloração vermelha, do excesso da solução de arsenazo III, necessária à leitura no espectrofotômetro, no comprimento de onda de 660 nm. Etanol PA (pró análise) foi então adicionado até completar 9 mL; como esta reação é exotérmica, os balões foram deixados em repouso por alguns instantes na temperatura ambiente, para que possam então ser aferidos.

As leituras de absorbâncias foram realizadas em espectrofotômetro de feixe simples, utilizando cubetas de 5 cm de percurso óptico e para zerar o aparelho foi utilizada uma solução denominada de branco. Esta solução é preparada da mesma forma que os padrões para leitura da curva, porém sem adicionar padrão de tório. Esta solução também é utilizada como diluente da amostra, quando necessário, para que a concentração da amostra esteja na mesma faixa de leitura da curva utilizada. A lavagem da vidraria foi realizada primeiramente utilizando-se HCl 1 M, e rinsada 3 vezes para descontaminação. Posteriormente, foi colocada na solução de Extran para completar a descontaminação, seguida de uma lavagem com água deionizada. Todas as soluções contendo tório foram colocadas em frascos separados para posterior classificação do rejeito radioativo.

Procedimento para determinação da altura crítica de leito

Uma coluna acrílica com 50 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro interno foi utilizada neste experimento. O leito desta coluna foi preenchido com a biomassa de *Sargassum filipendula* com diferentes massas em diferentes alturas de leito fixo. Cinco diferentes alturas de leito foram estudadas: 5, 10, 20, 30 e 40 cm de biomassa no interior da coluna, correspondendo a diferentes massas de *Sargassum filipendula:* 10,96, 15,3, 32,11, 49,04 e 96,37 g, respectivamente. Uma solução de tório na concentração de 5 mg/L foi bombeada através de uma bomba peristáltica na vazão de 50 mL/min, em fluxo ascendente através da coluna. A solução foi alimentada pela base da coluna e a saída do efluente foi localizada no topo da coluna. A duração dos experimentos foi de 7h30', tendo sido alimentados 23 L da solução de tório. As soluções residuais do processo de tratamento por biosorção foram coletadas, em intervalos horários, durante as sete horas do experimento. O mesmo procedimento foi adotado para as demais alturas.

Um ensaio branco foi realizado utilizando-se ácido nítrico 0,1 M. Neste ensaio 3 litros desta solução foram alimentados à coluna, tendo sido apenas uma alíquota retirada, sendo esta o branco deste experimento. Este procedimento foi o mesmo para todas as cinco alturas estudadas. O ensaio em branco tem importância na análise da amostra, todo o procedimento realizado para preparação das amostras é igualmente feito para o branco sendo este o controle da análise espectrofotométrica.

Resultados e Discussão

No estudo do efeito da altura de leito na biosorção em regime contínuo as concentrações de saída da solução *versus* tempo foram plotadas resultando nas curvas apresentadas na Figura 1.

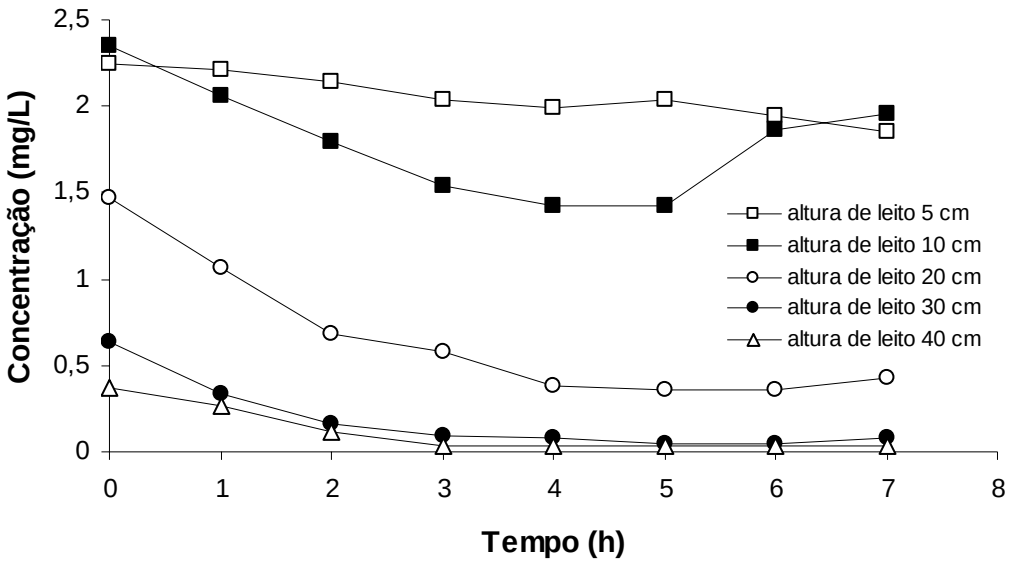


Figura 1 – Perfis dinâmicos da biosorção de tório por *Sargassum filipendula*

Para a altura de leito de 40,0 cm a concentração residual de tório foi igual a 0,37±0,02 mg/L na primeira amostragem, tendo ao longo do tempo decrescido alcançando o valor mínimo de 0,03±0,01 mg/L. Para a altura de leito 30,0 cm a concentração na primeira amostragem foi de 0,63±0,02 mg/L sendo a menor concentração verificada para esta altura 0,04±0,01 mg/L. Para 20,0 cm de leito a primeira amostragem teve uma concentração de 1,47±0,16 mg/L e a menor concentração observada para esta altura foi 0,36±0,02 mg/L. Com 10 cm de leito a concentração na primeira amostragem foi 2,34±0,18 mg/L e o valor mínimo de concentração alcançado foi de 1,42±0,16 mg/L com 4 h de experimento, sendo que os dois últimos valores de concentração, para 6 e 7 h de ensaio, foram 1,86±0,17 e 1,95±0,17 mg/L, respectivamente. Isto demonstra que a absorção começa a se tornar menos eficiente a partir deste momento. Para 5 cm de altura a primeira amostragem teve uma concentração residual de 2,24±0,17 mg/L e alcançou um valor mínimo de concentração de 1,84±0,17 mg/L. A primeira amostragem para 5 cm de altura de leito teve um valor de concentração muito próximo da mesma amostra para 10 cm de leito fixo. Não foi observada uma diminuição da eficiência na absorção com 5 cm de altura de leito como ocorreu para 10 cm de altura, bem como não foi observado uma acentuada queda da concentração do metal durante todo o processo, demonstrando uma tendência à estabilização, como pode ser observado no gráfico da Figura 1. A variação da concentração ao longo do tempo foi menor em relação às demais alturas. A primeira amostra de cada altura é um fator importante na biosorção, foi verificado que conforme se aumentava a altura de leito havia uma acentuada queda na concentração de saída da primeira amostra como pode ser observado na Figura 1. A explicação para este fato e a baixa variação na concentração ao longo do tempo com 5 cm de leito vem da transferência de massa no processo de biosorção. Uma zona de transferência de massa se forma na biosorção em regime contínuo, pesquisas anteriores mostram que há um aumento desta área de transferência com o aumento da altura de leito (Vijayaraghavan *et al.*, 2004, Vijayaraghavan

et al, 2005), um maior tempo de contato da solução metálica com a biomassa, um aumento da área de troca e a maior disponibilidade de sítios ligantes torna a quantidade de metal biosorvida maior com o aumento da quantidade de *Sargassum* na coluna, pois a transferência de massa nos processos de biosorção ocorre pelo mecanismo difusivo e um aumento de biomassa resulta em um maior tempo de residência da solução na coluna diminuindo a resistência à difusão. Pode-se observar, que mesmo após 7 horas de experimento, a concentração residual do elemento ainda era muito inferior à concentração de alimentação à coluna, mostrando que o sistema ainda estava longe de atingir a ruptura, com exceção das alturas 5 e 10 cm.

É possível verificar pelos resultados que um aumento da altura de leito resultou em uma maior captação de tório, sendo que quando foram utilizadas as alturas de leito de 30 e 40 cm de *Sargassum* a curva de ruptura se aproxima do limite de detecção do método para o tório (LD para Th = 0,008 A). Zulfadhly *et al.*(2001) observou este aumento na captação de chumbo pelo fungo *P. sanguineus* com uma altura de leito maior e relatou que a maior captação foi devido a uma maior área superficial com um conseqüente aumento dos sítios ligantes. Também é possível observar que as curvas das duas maiores alturas de leito são muito próximas, o que nos permite concluir que a altura crítica de leito, isto é, a altura mínima para que se obtenha um efluente dentro dos padrões de descontaminação, poderia ser 30 cm de *Sargassum* na coluna. Uma observação importante é a eficiência no tratamento contínuo da solução de tório que a biomassa apresentou, não havendo saturação da biomassa em nenhuma das alturas nas 7 horas de experimento, o que indica que a biomassa ainda trataria um volume maior de solução com a mesma eficiência.

A Tabela 1 sintetiza os resultados obtidos no presente trabalho, apresentando a massa de tório alimentada, residual e biosorvida, permitindo o cálculo da capacidade de carregamento dos leitos.

Tabela 1- Balanço de massa para cálculo da capacidade de carregamento da biomassa de *Sargassum filipendula* em diferentes alturas críticas de leito

Leito (cm)	Alimentação Th (mg)	Th residual (mg)	Th biosorvido (mg)	*Sargassum filipendula* (g)	Q (mg Th/g biomassa)
5	115	44,07	70,93	11,5	6,14
10	115	37,11	77,89	15,3	5,09
20	115	12,68	102,32	32,11	3,03
30	115	3,42	111,58	49,04	2,27
40	115	2,2	112,8	96,37	1,17

A quantidade de metal retida na coluna pode ser calculada pela área sob a curva de ruptura, conforme procedimento sugerido por Volesky *et al.* (2003). Considerando que a altura crítica de leito deverá ser a altura mínima onde a eficiência de captação do tório foi máxima, ou seja, onde os valores de concentração residual se aproximam dos valores limite de detecção, a altura crítica de leito seria 30 cm de *Sargassum,* pois na massa de tório biosorvido não há uma variação significativa entre as alturas de 30 e 40 cm como pode ser observado na Tabela 1. Entretanto, no experimento em que se utilizou 40 cm de biomassa na coluna observou-se que algumas amostras ficaram abaixo do limite de detecção o que não foi observado com 30 cm de biomassa na coluna, desta forma a quantidade de *Sargassum* ideal para as condições utilizadas neste trabalho são 96 g de biomassa, pois apesar da pequena diferença na captação, as amostras abaixo do limite de detecção são importantes referenciais de uma descontaminação eficiente, pois não há limite de descarte para radioativos, sendo

consideradas as amostras abaixo do limite de detecção do método como praticamente isentas de metal.

A capacidade de adsorção da *Sargassum fillipendula* em regime contínuo foi comprovada por este estudo da altura crítica de leito, com 40 cm de biomassa na coluna 98,02 % do metal foi captado. Ting e Sheng (2004) realizaram um estudo em batelada comparando a eficiência na adsorção dos metais chumbo, cobre, zinco, cádmio e níquel por diferentes espécies de algas como *Sargassum* sp.(marron), *Padina* sp.(marron), *Ulva* sp.(verde) e *Gracillaria* sp.(vermelha), sendo as algas marrons as mais eficientes na adsorção alcançando maiores valores de captação. Este resultado é devido aos polissacarídeos existentes na estrutura das algas marrons, uma maior concentração de alginato provou ser responsável pela melhor captação dos metais (Fourest and Volesky, 1996).

Conclusões

- O estudo dinâmico da biosorção de tório pela alga *Sargassum filipendula* mostrou-se eficiente para o tratamento, obtendo-se resultados equivalentes aos obtidos pelas técnicas convencionais;
- A altura crítica de leito para um completo tratamento de uma solução de tório, na concentração de 5 mg/L, foi de 40 cm, por gerar concentrações residuais não detectáveis;
- O sistema dinâmico de laboratório apresentou estabilidade operacional durante os ensaios, não se tendo observado caminhos preferenciais ou vazamentos ao longo dos leitos.
- Não havendo registro na literatura de pesquisas com *Sargassum filipendula* para biosorção de tório por esta alga marinha, abre-se a possibilidade de investigação do processo para outros elementos radioativos, uma vez que o potencial da tecnologia mostrou-se elevado para o tratamento desse tipo de solução.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (Processo E-26/152.366/2004) pelo suporte financeiro para a condução do trabalho. Agradecemos também aos técnicos Ronaldo Janvrot Vivone, Antonio Pedro Junior, Luiz Cláudio Ferreira Pimentel e José Ricardo de Luna Garcia pelas determinações analíticas espectrofotométricas de tório conduzidas no Laboratório de Análises Ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria.

Referências

Fourest, E., Volesky, B., Environmental Science and Technology, 30, 277-282, 1996.
Ting, Y.P., Sheng, P. X., Chen, J. P., Hong, L., Journal of Colloids and Interface Science, 275, 131-141, 2004.
Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., Journal of Hazardous Materials, B113, 223-230, 2004.
Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., Separation and Purification Technology, 44, 53-59, 2005.
Volesky, B., Weber, J., Park, J.M., Water Research, 37, 297-306, 2003.
Zulfadhly, Z., Mashitah, M.D., Bhatia, S., Environmental Pollution, 112, 463, 2001

PICARDO, M. C.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A.; Potencial de utilização de biomassas marinhas brasileiras para tratamento de efluentes de plantas nucleares brasileiras: Estudo de caso - Recuperação de Th. *VIII Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassas*, 2005, Maringá.

Universidade Estadual de Maringá
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química

UEM

VIII SEMINÁRIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSAS

VIII SHEB

Maringá, 5 a 9 de dezembro de 2005

POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS MARINHAS BRASILEIRAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE PLANTAS NUCLEARES BRASILEIRAS: ESTUDO DE CASO - RECUPERAÇÃO DE Th

Antonio C. A. da Costa[1*]; Marta C. Picardo[1] e Ana C. de M. Ferreira[2]
[1*] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, PPG-EQ & DTPB, Rua S. Francisco Xavier 524, PHLC, Sala 427, Maracanã, RJ, 20550-013, Brasil, e-mail: acosta@uerj.br
[2] Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Av. Salvador Allende s/n, Recreio dos Bandeirantes, RJ, Brasil, 22780-160
[*] autor a quem toda correspondência deve ser dirigida

RESUMO

Atualmente o Brasil tem duas usinas nucleares em operação no Estado do Rio de Janeiro. Isso faz com que haja a necessidade permanente de monitoramento dos entornos das plantas quanto à possível liberação de radioisótopos no ambiente. Esses radioisótopos incluem U, Th, Sr^{90}, Ra^{226}, Ra^{228}, Pb^{210}, Pu^{238}, Pu^{239}, Po^{210}, H^3, provenientes de rotinas de laboratório, necessitam imobilização posterior para descarte, uma vez que praticamente todos têm uma meia-vida extremamente grande. Dessa forma, torna-se interessante investigar tecnologias para minimização de rejeitos e imobilização de radioisótopos, onde a biossorção apresenta competitividade com a prática atual. No presente trabalho a biosorção do tório radioativo foi investigada usando-se biomassa seca da alga parda *Sargassum filipendula* como material biosorvente. Soluções radioativas contendo o elemento tório entre 2.0 e 500.0 µg foram tratadas com eficiência variável entre 20 e 100%, dependendo da concentração do elemento em solução. Estudos cinéticos indicaram que o equilíbrio entre a solução de tório e a fração sólida foi possível após três horas de contato e que o equilíbrio pode ser expresso por um modelo de segunda ordem. Objetivando determinar a capacidade máxima de captação do metal radioativo isotermas foram construídas e a capacidade máxima de captação foi de 2,59 µmol tório/g biomassa. Os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir com boa correlação entre os valores experimentais e aqueles preditos pelo modelo teórico. Estudos dinâmicos em reatores de leito fixo permitiram concluir pela altura crítica de leito necessária ao tratamento

de efluentes reais contendo radioativos. Os resultados promissores permitiram identificar o potencial emprego das biomassas marinhas no tratamento de efluentes de plantas nucleares.

PALAVRAS CHAVES – *Sargassum filipendula*, biomassa marinha, tório, plantas nucleares, biosorção.

ABSTRACT

In the present work the biosorption of radioactive thorium was investigated using a dry biomass of *Sargassum fillipendula* as biosorbent materials. Radioactive solutions containing thorium from 2.0 to 500.0 μg were tested by biosorption with *Sargassum filipendula*, observing uptake capacities ranging from 20 to 100%, depending on the concentration of the solution. Kinetic studies indicated that equilibrium between thorium solution and the solid fraction was achieved after three hours of contact and that equilibrium kinetics could be expressed by a second-order model. In order to investigate the maximum biosorption capacity of the biomass an isotherm was constructed, being experimentally observed a maximum uptake capacity of 2.59 μmol thorium/g biomass. Experimental data also fitted well to a Langmuir model with a good correlation between the experimental and predicted thorium uptake values. Dynamic tests conducted in fixed-bed reactors led to the critical bed depth for the treatment of radioactive effluents. Those promising results indicated the potential use of Brazilian seaweeds in the treatment of nuclear plants wastewaters.

KEY WORDS - *Sargassum filipendula*, marine biomass, thorium, nuclear plants, biosorption.

1. INTRODUÇÃO

O problema de dispersão de metais pesados em ambientes naturais vem se tornando crítico em vários países, especialmente quando estes metais pesados estão associados à presença de elementos radioativos. Sabe-se que muitos tipos de solos e minérios apresentam radioatividade natural, a qual não pode ser subestimada face às demandas antropogênicas de compostos radioativos.

Procedimentos laboratoriais de rotina analítica, em determinados setores da área radiológica, podem gerar, em maior ou menor extensão, efluentes líquidos contendo elevada carga de metais pesados, eventualmente associados a metais radioativos.

O Instituto de Radioisótopos e Dosimetria (IRD) é uma instituição federal que avalia o impacto radiológico ambiental relacionado à operação de instalações do ciclo do combustível nuclear. Além disso, avalia instalações de mineração e beneficiamento de minérios contendo radionuclídeos naturais associados, bem como qualquer outra atividade que envolva a liberação de radionuclídeos para o meio ambiente ou a exposição do público em geral. Nestes trabalhos incluem-se análises de amostras ambientais por métodos radioquímicos e radiométricos, os quais necessitam de constante aperfeiçoamento e, até, de implantação de novos métodos. Nesse escopo, pode-se mencionar algumas destas atividades, caracterizadas como projetos internos:

- Exposição da População Brasileira à radioatividade natural - Objetiva avaliar os níveis normais de exposição da população brasileira à radioatividade natural, levando em conta as diferentes características de radioatividade natural, hábitos da população e clima do território nacional.
- Exposição devido a instalações licenciadas – Desenvolve, através de metodologias específicas, conhecimento científico visando atuar junto ao licenciamento, controle

operacional e descomissionamento de instalações nucleares. Exemplos dessas atividades incluem a avaliação do impacto ambiental devido à operação de rotina de instalações nucleares, estudos para descomissionamento ou recuperação de áreas degradadas, instalações ligadas ao beneficiamento de monazita, entre outros.
- Exposição à radiação natural tecnologicamente aumentada – Visa avaliar o impacto ambiental causado por atividades que tenham o potencial de aumentar a exposição de indivíduos do público à radioatividade natural, tais como mineradoras não nucleares e usos do fosfogesso.
- Demandas de análises de amostras provenientes das fiscalizações às Instalações Nucleares e também dos projetos de pesquisa, visam aperfeiçoar as ações de fiscalização e controle objetivando o conhecimento de mecanismos de transporte de radionuclídeos nos diversos compartimentos do meio ambiente.

Todas estas atividades geram elevadas cargas de poluentes inorgânicos nos laboratórios, proveniente das determinações analíticas em diversas amostras ambientais. Por exemplo, o tório (Th) é determinado por espectrofotometria com arsenazo III, o urânio (U) por fluorimetria, o chumbo radioativo (Pb^{210}) por co-precipitação e posterior medidas de emissão beta, o estrôncio radioativo (Sr^{90}) é determinado por troca-iônica e emissão beta, o rádio radioativo 226 (Ra^{226}) por co-precipitação e posterior medida da emissão alfa, o rádio radioativo 228 (Ra^{228}) por co-precipitação e posterior medida da emissão beta, entre outros. As técnicas radioquímicas envolvidas na determinação desses elementos em amostras ambientais (águas, vegetais, sedimentos), geram efluentes com elevadas cargas (aproximadamente 1000 litros por dia) de cromo e bário, por exemplo. Estes elementos encontram-se associados, em certos casos, aos elementos radioativos provenientes de amostras da Usina Nuclear de Angra dos Reis, de minas de urânio brasileiras e de amostras ambientais do Laboratório de Análises Ambientais do IRD.

Além desses traços radioativos, concentrados de U, Th, Sr^{90}, Ra^{226}, Ra^{228}, Pb^{210}, Pu^{238}, Pu^{239}, Po^{210}, H^3, provenientes de rotinas de laboratório, necessitam imobilização posterior para descarte.

Uma série de técnicas estão disponíveis para o tratamento de elementos metálicos dissolvidos, inclusive radioativos, ressaltando-se as técnicas primárias de precipitação química, usualmente as mais empregadas. Além dessa técnica, podem-se ressaltar: Separação eletrocinética, Solidificação/Estabilização, Tratamento biológico *ex-situ* por bioreatores, Tratamento físico por troca-iônica e biossorção.

A biossorção é uma técnica que se baseia na capacidade de acumulação de elementos metálicos iônicos devido à composição de suas estruturas superficiais. No entanto, vários são os mecanismos descritos na literatura para explicar esse fenômeno, sendo esta forma de tratamento dependente de fatores de natureza físico-química, biológica e principalmente metabólica, visto que o processo conduzido com materiais biológicos ativos (vivos) mostra a participação de mecanismos distintos daqueles relacionados exclusivamente à sorção.

Efluentes industriais contendo elementos radioativos são derivados de várias fontes, incluindo-se água de resfriamento de reatores, condensados de evaporadores e resíduos de reprocessamento combustível. No entanto, uma detalhada pesquisa na literatura publicada não mostrou o emprego da biossorção para o tratamento de efluentes de natureza química associados à presença de radionuclídeos no Brasil. Isto talvez seja devido à dificuldade associada à parte analítica e operacional no manuseio e tratamento desses materiais.

Para um processo economicamente viável, empregando biossorção alguns requisitos devem ser observados: (a) A biomassa empregada deve ser de baixo custo; (b) Alta capacidade de acumular o metal, incluindo o radionuclídeo; (c) Seletividade quanto à captação do metal; (d) Possibilidade de reciclagem do agente biossorvente, para reuso

posterior; (e) Fácil manuseio e passível de emprego em diferentes configurações de bioreatores.

A captação dos radionuclídeos e dos elementos metálicos pesados solúveis pode se dar através de uma série de mecanismos, destacando-se: (a) Quelação dos elementos por metabólitos; (b) Oxi-redução dos metais, o que pode afetar sua solubilidade e estado de valência; (c) Biossorção simples por grupos funcionais da superfície da biomassa; (d) Bioacumulação por sistemas de transporte dependentes de energia; (e) Imobilização devida à formação de materiais estáveis; (f) Biodegradação de complexos orgânicos contendo os metais e radionuclídeos.

De uma forma geral, pode-se dizer que o tratamento de efluentes contendo radionuclídeos e elementos metálicos dissolvidos pode se dar através de dois mecanismos básicos: (a) Mobilização dos metais, quando há dissolução devida a reações de oxi-redução e produção de metabólitos de natureza mineral e orgânica, bem como por dimimuição do pH; e, (b) Imobilização dos metais, incluindo os mecanismos de biossorção, bioacumulação e precipitação.

Os mecanismos de mobilização dos metais incluem:

a) Oxidação enzimática – A oxidação enzimática está relacionada aos processos de biolixiviação de minérios pelas bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, na recuperação de urânio. Nesse mecanismo o ferro(II) passa a ser carreador de elétrons para a oxidação do urânio, sendo reoxidado por ação bacteriana.

b) Redução enzimática – Neste mecanismo compostos inorgânicos que existem em mais de um estado de oxidação tem sua remoção facilitada pelo estado reduzido. Este mecanismo encontra aplicação na remediação *in situ.*

c) Complexação – O emprego de agentes de complexação pode ser útil na mobilização de compostos inorgânicos tóxicos, a fim de facilitar sua remoção, quando presentes em resíduos sólidos (Birch e Bachofen, 1990). Os agentes complexantes de origem microbiana podem ser moléculas orgânicas de baixo peso molecular, ácidos e álcoois, bem como moléculas de alto peso molecular, sideróforos. Os compostos de baixo peso molecular são liberados durante processos de degradação microbiana, apresentando alta capacidade de complexação. Aminoácidos bacterianos também agem como agentes complexantes, bem como ácidos carboxílicos.

d) Sideróforos – Quando microrganismos crescem em meios deficientes em ferro, produzem quelantes específicos, chamados sideróforos, os quais têm um papel importante na complexação de radionuclídeos. Embora os sideróforos sejam de maior especificidade para o ferro, eles também complexam outros metais e radionuclídeos.

Os mecanismos de imobilização de metais incluem:

a) Precipitação – A sulfato redução é o melhor exemplo da precipitação metálica em solução. Sendo a maioria dos sulfetos insolúvel em meio aquoso, sulfetos metálicos formados por ação microbiana, têm sua estabilidade garantida em condições anóxicas. Seu emprego no tratamento de efluentes se torna potencial através de *wetlands* construídas para a precipitação de metais. Além da formação de sulfetos metálicos, degradações biológicas de organofosfatos a ortofosfatos podem levar à precipitação metálica, originando metalofosfaos. Intracelularmente, também é possível a imobilização de metais.

b) Bioacumulação – Na bioacumulação a captação intracelular de radionuclídeos se dá através de sistemas de transporte dependentes de energia. O processo é descrito para o tratamento de soluções contendo Hg, Pb, Ag, Cd, Ni, ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{85}Sr, Pu e U.

Os mecanismos envolvidos incluem bomba de íons, canais específicos de íons, transportes mediados por carreadores de elétrons, entre outros. A permeabilização das membranas superficiais pode resultar na exposição de sítios internos que podem aumentr a acumulação

passiva, no interior da célula. Os metais são liberados no interior das células, incorporados em vias metabólicas ou aprisionados por complexação em ligantes de alta afinidade.
c) Biossorção – O mecanismo inclui um processo de natureza não-enzimática, tal como a adsorção simples. A adsorção é devida à uma interação não específica da espécie iônica à superfície celular, ou associada a exopolissacarídeos e proteínas. Os íons metálicos podem ser biossorvidos por biomassas mortas ou metabolicamente ativas. A grande vantagem do processo encontra-se na possibilidade de regeneração das biomassas após regeneração ácida dos biossorventes e dessorção dos elementos capturados.

As técnicas de imobilização de metais e radionuclídeos têm merecido considerável atenção nos últimos anos, especialmente devido às possibilidades de tratamento para grandes volumes de efluentes, possibilidade de configuração em distintos sistemas reacionais, e, principalmente, possibilidade de emprego em reatores de leito-fixo, complementando processos de tratamento convencional que já ainda não se configuram com capacidade total de tratamento de efluentes.

Yang e Volesky (1999) estudaram a biossorção e a eluição de urânio com o emprego da alga marinha *Sargassum fluitans* realizando experimentos de biossorção dinâmica (tempo de contato e efeito do pH), experimentos de equilíbrio (isotermas) e biossorção e dessorção em colunas de leito fixo, com o emprego de soluções sintéticas de nitrato de urânio. Os autores concluíram que o tempo de contato entre biomassa e solução radioativa deveria ser de 30 minutos e que o pH ideal para a biossorção era de 3,2. Além disso, verificaram uma capacidade de carregamento máxima de urânio, variável entre 0,5 e 2 mmol U/g biomassa. Concluíram, também, que o HCl é um excelente eluidor do metal radioativo incorporado à biomassa, e confirmaram a boa performance de um sistema contínuo para a captação de urânio. Todos os resultados reportados neste trabalho, bem como alguns poucos trabalhos publicados para o tratamento de elementos radioativos, indicam a potencialidade do emprego de algas marinhas para este fim.

Estudos preliminares sobre a potencial aplicação da alga *Sargassum* sp. para o tratamento de efluentes por biossorção foi conduzido, especificamente para o elemento Th. Pode-se observar que num tempo de contato curto (aproximadamente 1 hora), com o emprego de baixas concentrações de biomassa (2 g/L) pode-se recuperar o Th presente numa série de soluções, contendo o elemento Th nas concentrações de 2,0 a 500,0 mg/L. Estes resultados mostraram a potencial aplicação da técnica em regime cinético de operação contínua, visto que a biomassa não foi afetada pelo caráter radioativo dos elementos. Cabe ressaltar que os ensaios preliminares foram realizados sem a otimização dos parâmetros físico-químicos que regem o processo, tais como pH, relação sólido/líquido, tempo de contato, influência de multi-metais, etc.

As algas do gênero *Sargassum* apresentam morfologia plástica, com fatores ambientais e temporais que criam variedades entre populações da mesma espécie. Muitas descrições na literatura não são completas ou são baseadas, unicamente, nas características de tamanho e forma de folhas e talos, o que torna difícil ou quase impossível determinar a espécie em questão. A classificação completa inclui: Domínio: *Eukarya*, Reino: *Protoctista*, Divisão: *Heterokontophyta*, Classe: *Phaeophyceae*, Ordem: *Fucales*, Família: *Sargassaceae* e Gênero: *Sargassum*. Existem 1.500 espécies de algas pardas (ou marrons) encontradas exclusivamente nos ambientes marinhos. Algas pardas apresentam clorofilas *a* e *c*, bem como carotenos e xantofilas. A parede celular é composta de celulose associada a alginatos (principal polissacarídeo). Apresentam um único núcleo e membranas tilacoides no cloroplasto (http://www.mbari.org/staff/conn/botany/flora/browns.htm). As espécies de *Sargassum* são encontradas em áreas tropicais, crescendo próximo a corais e rochas. Há os casos excepcionais, como no Mar de Sargasso, onde se encontram grandes massas flutuantes.

Os alginatos, principais polissacarídeos estruturais da alga *Sargassum* sp., são extraídos de todas as algas marinhas da classe Phaeophyceae. É constituído principalmente pelo sal sódico do ácido algínico, polímero linear do ácido L-gulurônico e do ácido D-manurônico, principais estruturas acumuladoras de metais e radionuclídeos. O alginato de sódio ocorre como pó fino ou grosso quase inodoro e insípido, de cor branco-amarelada. É bastante hidrossolúvel, formando uma solução coloidal viscosa. Trata-se de um agente suspensor, usado na indústria alimentícia (sorvete, leite com chocolate, molhos de salada, glacês, confeitaria), para cosméticos em suspensão, como goma e como ligante e espessante em comprimidos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver para o tratamento de efluentes radioquímicos, um sistema de tratamento de cinética contínua, com o emprego de biomassas algáceas da costa litorânea brasileira (*Sargassum* sp., Phaeophyceae) em reatores de leito fixo. Este sistema de tratamento deverá ser complementar às técnicas convencionais de imobilização de radioativos e elementos metálicos pesados, verificando-se sua complementaridade ou competitividade frente às tecnologias estabelecidas, para emprego de soluções reais contendo traços e concentrados de elementos radioativos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Biomassa de alga marinha

A biomassa usada no estudo foi a alga parda *Sargassum filipendula*. (Chromophyta) coletada na costa nordeste do Brasil. A alga foi coletada do oceano, amostrada, lavada com água destilada para remoção de material particulado superficial e seca a 55° C por 24 h. A partir de 1 kg da biomassa bruta, foram feitas sub-amostragens para emprego nos ensaios. A fim de garantir homogeneidade nos lote de biomassa empregadas, técnicas padrão de amostragem foram empregadas.

2.2. Preparação e quantificação das soluções de Th^{232}

As soluções de tório empregadas foram preparadas a partir de uma solução concentrada de sulfato de tório, dissolvido em ácido nítrico 1M até um volume final de 50 mL. Uma alíquota de 10 mL de cada solução preparada foi colocada em tubos de extração. A fim de extrair o tório da fase orgânica, 3 mL de uma solução 0,1M de TOPO (tri n-octil fosfina) em MIBC (metil isobutil cetona) foram empregadas, seguindo-se de agitação por três minutos. O tório da fase orgânica foi quantificado por espectrofotometria, após a adição de solução de arsenazo III. Para a determinação espectrofotométrica 1 mL da fase orgânica foi usada, e 1 mL de uma solução alcoólica de ácido oxálico 4% foi adicionada para complexar os elementos de terras-raras, usualmente presentes em soluções de tório. O meio foi então acidificado com 2 mL de HCl concentrado, essencial para o desenvolvimento de complexos de coloração verde lidos por espectrofotometria a 660 nm. Etanol puro foi adicionado até 9 mL e os frascos reacionais foram deixados em repouso por 15 minutos devido à natureza exotérmica da reação. Um frasco controle, contendo ácido oxálico, TOPO em MIBC, etanol e HCl foi feito. Quando necessário, esta solução foi usada como diluente para as amostras, a fim de ajustar leituras em curvas espectrofotométricas. Uma lavagem adequada dos frascos foi feita com HCl 1 M, seguida de três rinsagens para completa descontaminação. Após esta etapa, os frascos foram colocados em detergente Extran. Todas as soluções contendo tório foram trabalhadas em frascos separados para posterior classificação do rejeito radioativo.

2.3. Testes preliminares de captação de tório

Nestes testes preliminares, massas conhecidas de tório foram adicionadas a 50 mL de água, e 0,1 g de *Sargassum filipendula* foi adicionada aos frascos. Em seguida, os frascos foram colocados em chapa rotatória por 24 horas a 25±1ºC. Após esse tempo, as amostras foram filtradas e separadas da biomassa. As quantidades de tório consideradas foram:
Pequenas massas de Th^{232} – 2.0, 3.0, 4.0 e 5.0 µg.
Massas intermediárias de Th^{232} – 6.0, 7.0, 10.0 e 20.0 µg.
Elevadas massas de Th^{232} – 30.0, 40.0, 50.0 e 500.0 µg.
Os resultados reportados constituem media de três experimentos idênticos.

2.4. Estudo cinético

Um estudo da cinética da biossorção de tório por biomassa *Sargassum* foi realizado para verificar quando a captação de metal pela biomassa tem o equilíbrio estabelecido. Tomou-se 50 mL de uma solução de tório na concentração 1 ppm (50 µg de tório), a qual foi colocada em um erlenmeyer onde adicionou-se 0,1g da biomassa, 13 erlenmeyers foram preparados desta forma e colocados em agitação (150 rpm, T = 25º C) ao mesmo tempo. Cada erlenmeyer foi retirado da agitação em um determinado instante seguindo a seqüência: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120 e 180 min e logo em seguida a solução foi filtrada para separação da biomassa. Esta variação no tempo de contato entre a biomassa e a solução de tório permitiu a construção de uma curva onde é possível perceber onde o processo de biossorção entra em equilibrio, isto é, mesmo que a solução permaneça em contato com a biomassa por mais tempo não há mais absorção do metal.

2.5. Modelagem cinética

Dois diferentes modelos cinéticos foram utilizados para ajustar os dados experimentais. O modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{1,ads}(Q_e - Q) \qquad (1)$$

Onde Q_e (mg/g) and Q (mg/g) são as quantidades de metal absorvido por grama de biomassa no equilíbrio e no tempo t, respectivemente, enquanto $k_{1,ads}$ é a constante de velocidade de primeira ordem de Lagergren. Integrando (1) entre os limites, t =0 a t =t e Q = 0 a Q = Q_e, a equação (1) torna-se (2):

$$\log(Q_e - Q) = \log Q_e - (k_{1,ads} / 2.303)t \qquad (2)$$

Um gráfico de log (Q_e-Q) versus t indica a aplicabilidade deste modelo. O valor de Q_e pode ser estimado por extrapolação dos dados experimentais para $t \rightarrow \infty$. O modelo de pseudo segunda ordem é baseado na suposição de que a biossorção segue uma cinética de segunda ordem. A taxa de ocupação dos sites de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sites não ocupados (3):

$$\frac{dQ}{dt} = k_{2,ads}(Q_e - Q)^2 \qquad (3)$$

Onde $k_{2,ads}$ é a constante de velocidade de segunda ordem para biossorção (g/mg.min). Integrando (3) nas condições limites t = 0 a t = t e Q = 0 a Q = Q_e, e então linearizando (4):

$$\frac{t}{Q} = (\frac{1}{k_{2,ads}} Q_e^2) + (\frac{1}{Q_e})t \qquad (4)$$

Plotando t/Q contra t, uma reta pode ser obtida onde Q_e e $k_{2,ads}$ podem ser calculados através dos coeficientes linear e angular. É importante observar que para aplicação deste modelo não é necessário estimar o valor experimental de Q_e , mesmo sendo ele calculado pelo modelo como no modelo de pseudo primeira ordem.

2.6. Isotermas de biosorção de tório

Nestes experimentos 50 mL de soluções de tório, contendo tório entre 2,38 e 190,67 µg, em pH 4,0, foram incubadas em chapa rotatória por três horas a 25±1ºC, contendo biomassa de the *Sargassum filipendula* na concentração de 2.0 g/L. Após incubação, as amostras foram filtradas e quantificadas conforme descrito anteriormente. A captação de tório (Q) foi calculada pelo método da diferença de concentração. A concentração inicial C_0 (mg/L) e no equilíbrio C_t (mg/L) foram determinadas e a captação estimada segundo a expressão (5):

$$Q = (C_0 - C_t)\frac{V}{1000w} \qquad (5)$$

onde V é o volume de solução (mL) e w a massa de *Sargassum filipendula* (g). Os resultados aqui reportados constituem média de três experimentos idênticos.

2.7. Modelagem às equações de Langmuir e Freundlich

Um modelo baseado nas equações de Langmuir e Freundlich foi utilizado para ajustar os dados experimentais, pois estes modelos são os mais utilizados em biossorção. O modelo de Langmuir pode ser escrito como (6):

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (6)$$

onde Q_0 (mg/g) é a quantidade máxima de metal por unidade de massa de biomassa para formar uma monocamada completa na superfície. C_e corresponde a concentração de equilíbrio e K_L é a constante de equilíbrio da adsorção, relacionada a afinidade dos sites ligantes. Q_0 representa a capacidade máxima de absorção. Os parâmetros podem ser determinados através da forma linearizada da equação (6), representada por (7):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + (\frac{1}{Q_0})C_e \qquad (7)$$

Um gráfico de (C_e/Q_e) versus C_e, apresenta-se na forma de uma reta de coeficiente angular $1/Q_0$ e coeficiente linear $1/(Q_0K_L)$. A equação de Freundlich é dada por (8):

$$Q_e = K_F (C_e)^{1/n} \qquad (8)$$

Onde K_F e n são constantes do modelo de Freundlich que indicam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente. A derivação da equação e então sua linearização fornecem como resultado a forma logarítimica (9):

$$\log Q_e = \log K_F + (\frac{1}{n}) \log C_e \qquad (9)$$

2.8. Altura crítica de leito para biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula*

Para o estudo da altura crítica de leito para biosorção de Th^{232}, um bioreator acrílico de 50 cm de altura e 7,0 cm de diâmetro interno foi empregado. O reator foi, inicialmente, preenchido com massas crescentes de *Sargassum filipendula*, até as alturas de leito correspondentes a 10,0, 20,0, 30,0 e 40,0 cm. As respectivas massas foram pesadas para cálculo posterior da capacidade de carregamento de tório pela biomassa. Em cada um dos testes dinâmicos foi empregada uma solução de tório, contendo o radionuclídeo na concentração de 5,0 mg/L. A solução de tório foi alimentada ao reator na vazão constante de 50 mL/min, durante 8 horas. A cada hora, uma alíquota era recolhida para quantificação do tório residual, conforme procedimento anteriormente descrito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Testes preliminares de captação de tório

Os resultados preliminares da captção de tório pela biomassa de *Sargassum filipendula* estão apresentados na Figura 1.

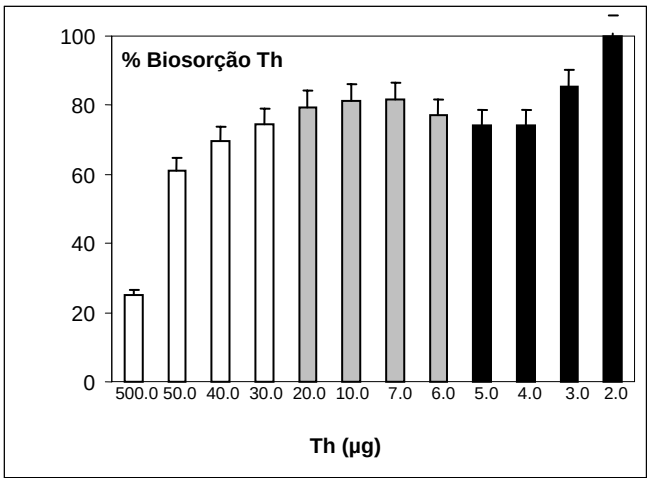


Figura 1 – Biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula* no tratamento de soluções diluídas (barras pretas), intermediárias (barras cinzas) e concentradas em tório (barras brancas)

Os resultados indicam que há um decréscimo na biosorção do Th^{232} pela biomassa, à medida que a concentração aumenta. Este comportamento é facilmente explicado em termos de mecanismos de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, uma vez que a concentração de biomassa é a mesma para todas as soluções ensaiadas. Por exemplo, na concentração de 500 µg/mL (2,05µmol/L) a biosorção foi da ordem de 25% enquanto que para a concentração de 50 µg/mL (0,205 µmol/L) foi de 61%. A eficiência apresentada pela biomassa na captação de Th^{232} a partir dos três tipos de solução indicam um potencial para o emprego da *Sargassum filipendula* para fins de tratamento de soluções radioativas.

3.2. Estudo cinético

Os resultados do estudo cinética da captação do Th^{232} por *Sargassum filipendula* encontram-se apresentados na Figura 2.

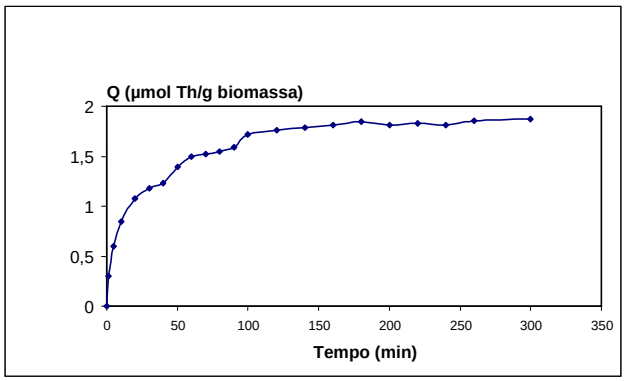


Figura 2 – Cinética de incorporação de Th^{232} por *Sargassum filipendula*

Os dados da Figura 2 mostram uma cinética lenta em comparação com elementos pesados estáveis durante a biosorção. Pode-se observar que apenas após 180 minutos de contato houve equilíbrio, nas condições de ensaio.

Chojnacka (2005) estudando a cinética de biosorção de Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} por uma cianobactéria, *Spirulina sp.* verificou equilíbrio em apenas 10 minutos. Volesky and Diniz (2005) estudando a biosorção de La, Eu and Yb por *Sargassum polycystum* verificou equilíbrio entre 10 e 30 minutos, enfatizando a rápida natureza do processo. A comparação anterior, entre uma cianobactéria e uma alga marinha, só foi feita pela falta de literatura relacionada à biosorção de tório. Volesky e Yang (1999) studando a biosorção de urânio pela alga *Sargassum fluitans* também encontrou o tempo de três horas como o necessário para atingir equilíbrio. Psareva e Zakutevskyy (2005) observaram um tempo de duas horas para equilíbrio do urânio com biomassa. Conclui-se, então, que para traçadores radioativos um maior tempo de contato é necessário ao equilíbrio, em comparação com elementos metálicos estáveis.

3.3. Modelagem cinética

Os resultados da modelagem cinética através do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren encontram-se apresentados na Figura 3. Os resultados do modelo de segunda ordem encontram-se na Figura 4.

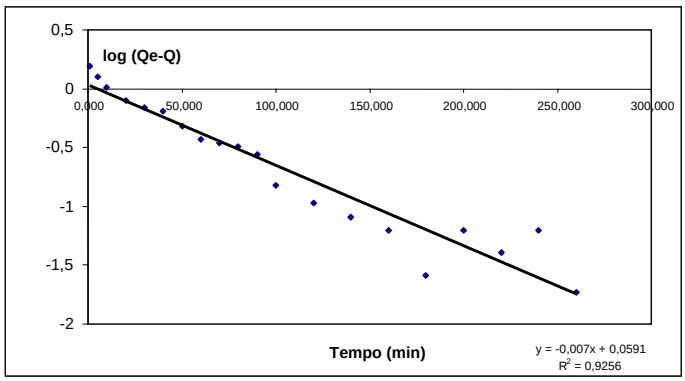


Figura 3 – Modelagem cinética da biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula* – Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren

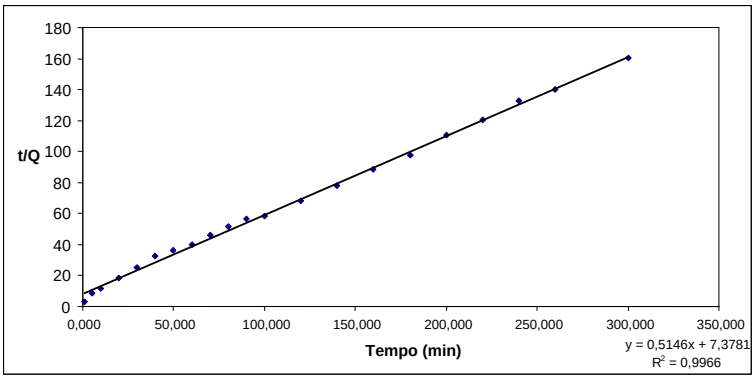


Figura 4 – Modelagem cinética da biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula* – Modelo de segunda ordem

Numa primeira avaliação, os resultados indicam que os dois modelos podem ser usados para ajustar os dados experimentais. Entretanto, uma comparação entre as constants dos dois modelos pode ser vista na Tabela I.

Os resultados indicam que o modelo de segunda ordem melhor ajusta os dados experimentais, devido ao seu coeficiente de correlação mais elevado, bem como devido à maior proximidade entre o valor de Q_e calculado e obtido experimentalmente. Isto é uma indicação de que a taxa de ocupação dos sítios da biomassa é proporcional ao quadrado do número de sítios não ocupados na superfície da biomassa. Devido à falta de literatura publicada para comparação com os presentes resultados, algumas comparações com biomassa microbiana serão aqui reportadas, apesar das distintas estruturas superficiais e mecanismos envolvidos na captação de metais pesados estáveis ou radionuclídeos.

A a adsorção de Th^{232} pela bactéria *Micrococcus luteus* gerou um valor de Q_e igual a 360 µmol/g células para o urânio e 163 µmol/g para o tório. Estes resultados, entretanto, foram obtidos em diferentes condições operacionais, concentração dos radionuclídeos e área superficial específica. A biosorção do tório pela bactéria *Mycobacterium smegmatis* entre 120-180 minutos, em acordo com o presente trabalho, apesar das distintas condições de ensaio.

Tabela I: Parâmetros cinéticos da biosorção do Th^{232} por *Sargassum filipendula*

Modelo cinético	**k_{ads}**	**Q_e (µmol/g) (calculado)**	**Q_e (µmol/g) (experimental)**	**R^2**
Pseudo primeira ordem	0,016	1,146	1,701	0,9256
Segunda ordem	0,036	1,943	1,701	0,9966

3.4. Isotermas de biosorção de tório

Os resultados da biosorção de tório encontram-se apresentados na Figura 5.

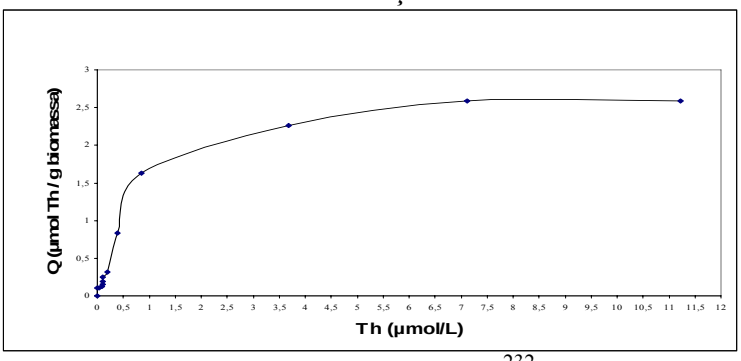


Figura 5 – Isoterma de biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula*

Os resultados apresentados na Figura 5 indicam uma biosorção crescente do Th^{232} até o valor de 2,59 µmol/g *Sargassum filipendula*. Volesky e Yang (1999) reportam uma biosorção máxima de urânio por biomassa de *Sargassum* igual a 2.40 mmol/g, próximo ao limite de sítios ligantes na superfície dessas biomassas, em torno de 2.25 mmol/g.

D'Souza *et al.* (2004) estudaram a biosorção de Th^{232} pela bactéria *Pseudomonas.* Sua capacidade maxima de captação do radionuclídeo foi de 1,853 µmol de Th/g de biomassa, substancialmente superior ao resultado aqui obtido; entretanto, cabe discutir a viabilidade do emprego de microrganismos livres para o tratamento de grande volumes de efluente, bem como o fato da bactéria *Pseudomonas* ser patogênica.

3.5. Modelagem às equações de Langmuir e Freundlich

As formas linearizadas conforme as Equações de Langmuir e Freundlich encontram-se apresentadas nas Figuras 6 e 7.

Embora os dois modelos tenham apresentado um bom ajuste dos dados experimentais, o modelo de Langmuir se mostrou mais adequado para representar os dados experimentais que o modelo de Freundlich. Isto se deve, simultaneamente, ao coeficiente de correlação bem como devido ao valor de Q_0 estimado pelo modelo, 2,92 µmol/g, próximo ao valor experimental obtido, 2,59 µmol/g (Tabela II).

Diferentemente do presente trabalho, Volesky e Yang (1999) mostraram a adequação do modelo de Freundlich para explicar a biosorção de urânio por biomassa de *Sargassum*. Aslani *et al.* (2001) estimaram os parâmetros termodinâmicos e cinéticos durante a biosorção do tório por uma esponja do mar, encontrando uma boa correlação com o modelo de Langmuir e uma capacidade de acumulação do radionuclídeo igual a 0.0021 µmol/g.

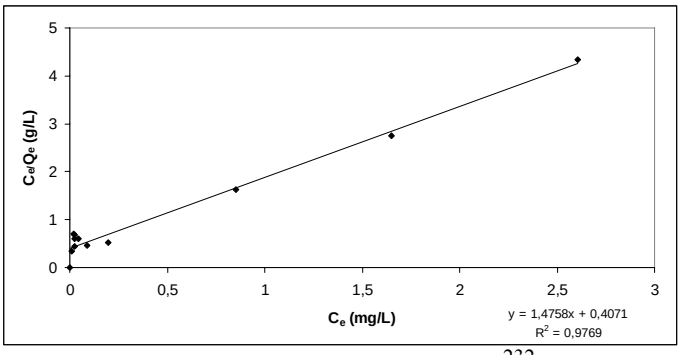


Figura 6 – Isoterma de biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula* – Langmuir model

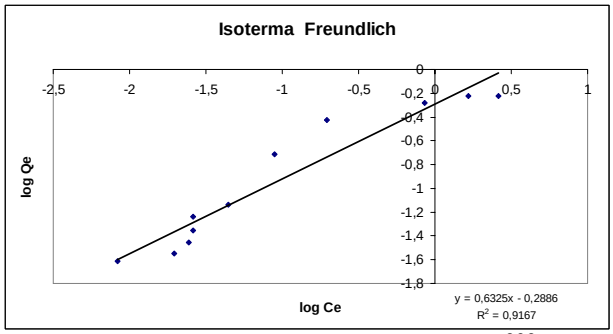


Figura 7 – Isoterma de biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula* – Freundlich model

Tabela II – Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula*

Langmuir constants			Freundlich constants		
Q_0 (μmol/g)	K_L (L/gmol)	R^2	n	K_f	R^2
2.92	0.84	0.9769	1.58	0.88	0.9167

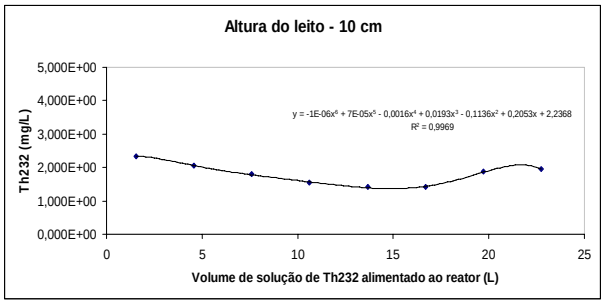
3.6. Altura crítica de leito para biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula*

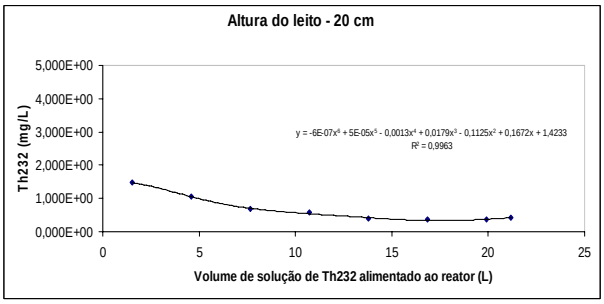
Os resultados do estudo da altura crítica de leito para a biosorção de Th^{232} por *Sargassum filipendula* encontram-se apresentados na Figura 8.

Os resultados indicam que à medida que o tamanho de leito aumenta a biosorção do radionuclídeo vai se tornando mais eficiente, representado aqui por concentrações residuais menores. Sendo igual a 5 mg/L a concentração do radionuclídeo na alimentação do bioreator, pode-se observar que, após o tratamento de quase 25 litros de solução, a biomassa estava, ainda, distante de atingir saturação, o que só aconteceria quando a concentração residual atingisse um valor igual ao de alimentação, 5 mg/L. As alturas de leito correspondentes a 10 e 20 cm não foram suficientes, na primeira amostragem realizada, de apresentar concentrações residuais de Th^{232} em níveis aptos para descarte. Já as alturas críticas de leito de 30 e 40 cm apresentaram, na primeira amostragem, esses valores, o que se refletiu no restante do tratamento. Dessa forma, pode-se considerar que 30 cm é a altura crítica de leito que permite o tratamento adequado de um efluente que contenha Th^{232} na concentração de 5 mg/L. Qualquer altura abaixo de 30 cm não deverá, imediatamente, atingir esse objetivo, somente após um certo tempo; alturas de leito superiores a 30 cm atingirão esse objetivo.

Relacionando-se as alturas de leito testadas com as quantidades de biomassa presentes em cada uma delas pode-se chegar à capacidade de carregamento da biomassa, durante o teste (Tabela III):

Os resultados indicam que a capacidade de carregamento diminui com o aumento do tamanho do leito fixo, de 5,09 para 1,17 mg Th/g *Sargassum*. Esse fato é perfeitamente previsível, uma vez que a quantidade de biomassa aumentou com o aumento do leito. No entanto, não foi, ainda possível estimar a capacidade máxima de captura do Th pela biomassa, uma vez que após 8 horas de operação, as concentrações residuais quantificadas, em todas as alturas de leito testadas, encontravam-se, ainda, muito longe de indicar saturação do sistema. Estudos futuros serão conduzidos com o intuito de aumentar o volume de solução tratada, ou diminuir a altura de leito no bioreator, visando quantificar, na prática, a capacidade de acumulação do radionuclídeo.





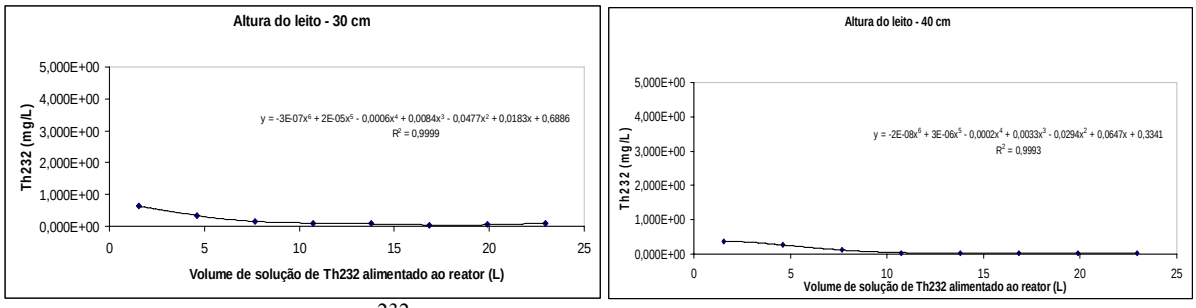


Figura 8 – Biosorção de Th^{232} por biomassa de *Sargassum filipendula* em alturas de leito compactado

Tabela III – Capacidades de carregamento de Th^{232} por *Sargassum filipendula* em sistema dinâmico em várias alturas de leito fixo

Alturas (cm)	Th residual (mg)	Th biossorvido (mg)	*Sargassum* (g)	Q (mg Th/g *Sargassum*)
10	37,11	77,89	15,3	5,09
20	12,68	97,32	32,11	3,03
30	3,42	111,58	49,04	2,27
40	2,2	112,8	96,37	1,17

Por sua alta capacidade de acumulação de Th^{232}, aqui representada por soluções residuais muito baixas, a biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*, conclui-se que ela apresenta um grande potencial para captação de metais radioativos de laboratórios e plantas nucleares.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ (Grant E-26/152.366/2004 e Grant E-26/170.611/2004) pelo suporte financeiro. Agradecemos a Ronaldo Janvrot Vivone, Antonio Pedro Junior, Luiz Claudio Ferreira Pimentel e José Ricardo de Luna Garcia pelas determinações espectrofotométricas de tório, conduzidas no Serviço de Análises Ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASLANI, M.A.A.; AKYIL, S.; ERAL, M., (2001) *J. Radioanalyt. Nuclear Chem.*, **250(1)**, 153-157.
2. CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GÓRECKA, H., (2005) *Chemosphere*, **59**, 75-84.
3. D`SOUZA, S.F.; KAZY, S.K.; SAR, P, (2004) *Interntl. Biodeter. & Biodegr.*, **54**, 193-202,2004.
4. PSAREVA, T.S.; ZAKUTEVSKYY, O.I.; CHUBAR N.I.; STRELKO V.V.; SHAPOSHNIKOVA, T.O.; CARVALHO, J.R.; CORREIA, M.J.N., (2005), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **252**, 231-236.
5. YANG, J., VOLESKY, B; Proc.Interntl. Biohydr. Symp. 99, Spain.

REVISTA CIÊNCIA HOJE
EDITORA SBPC, JULHO/2006, *VOL. 38*, 48-49

REVISTA CH 228 - JULHO DE 2006

Solução econômica para lixo radioativo
Alga reduz volume de resíduos de laboratório e facilita seu armazenamento

A multiplicação do sargaço *in natura* pode se tornar um problema ambiental (fotos: Antônio Carlos Augusto da Costa).

O sargaço, alga encontrada em muitas localidades do litoral brasileiro, pode ser a solução para o armazenamento de dejetos químicos e radioativos de laboratório. Em parceria com o Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), a engenheira química Marta Cristina Picardo descobriu, durante sua tese de mestrado realizada na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Uerj), que a planta é capaz de atrair e concentrar isótopos de tório – um dos poluentes radioativos mais comuns – em meio líquido, o que diminui bastante o volume de material radioativo que precisa ser armazenado para evitar contaminação ambiental. A planta ainda é muito mais barata do que a chamada resina de troca iônica, única substância capaz de realizar a mesma operação.

Toda usina nuclear precisa recolher amostras e realizar testes de contaminação periódicos na água, no solo e nas plantas, para garantir que suas atividades não prejudiquem a vida da população ao seu redor. Além disso, qualquer pessoa na região pode solicitar esse teste, caso desconfie de contaminação. Essa análise, que no Brasil só pode ser realizada nos laboratórios do IRD, é feita através da espectrofotometria, processo que se baseia na comparação dos padrões formados por feixes de luz ao atravessar uma solução teste (que contém material radioativo dissolvido) com os formados pelos feixes ao atravessar a amostra, seja de água ou de material orgânico já previamente dissolvido em ácidos orgânicos.

O problema é que a solução teste só pode ser usada uma vez, pois o equipamento que faz a análise precisa ser recalibrado antes de testar cada uma das amostras, que chegam a dezenas ou centenas por semana. A solução descartada deve, então, ser armazenada para evitar a contaminação do ambiente. Esse processo gera uma quantidade enorme de resíduos radioativos.

“Só os testes realizados em Angra dos Reis (RJ), onde se localizam as únicas usinas nucleares brasileiras em operação, Angra I e Angra II, produzem quase mil litros de dejetos radioativos por semana, em média”, afirma o orientador da tese de Picardo, o engenheiro

químico Antônio Carlos Augusto da Costa, do Instituto de Química da Uerj. Como esses efluentes não são biodegradáveis e têm meia-vida (tempo necessário para que a atividade dos átomos radioativos se reduza à metade) muito grande, eles podem continuar emitindo radiação durante milhões de anos, tornando-se um perigo para o ser humano, se descartados indevidamente.

Esse é o problema que o sargaço pode ajudar a resolver. Os pesquisadores mostraram que proteínas e outras estruturas presentes na alga contêm moléculas carregadas negativamente que exercem atração sobre o nitrato de tório dissolvido (e positivamente carregado) na solução teste, fazendo o metal se acumular sobre a superfície da planta. Duas alternativas são possíveis então: a utilização de algum ácido (como o ácido clorídrico) para lavar o sargaço e reutilizá-lo – o que deixa uma pequena quantidade de solução radioativa – ou a simples queima da alga a 500ºC, que elimina a biomassa e deixa como resíduo apenas uma pequena bolinha de tório, menor que uma bola de gude. "De qualquer forma, é uma redução significativa no volume de material a ser armazenado", destaca Costa.

Trilhando o desconhecido

A pesquisa teve início ainda na década de 1990, quando Costa estudou diversas algas do litoral brasileiro e descobriu que muitas delas eram capazes de atrair certos metais dissolvidos em água, com maior ou menor intensidade. A escolha do sargaço deveu-se à eficiência apresentada pelas algas marrons em geral – espécies marinhas, freqüentemente encontradas nas praias, que possuem um aspecto gelatinoso – na absorção de metais e à facilidade de encontrá-lo na natureza.

O sargaço é abundante em várias praias do Sudeste e do Nordeste do Brasil, chegando até a causar problemas ambientais e turísticos, quando se acumula na areia. Em seu estudo, Picardo escolheu testar a capacidade de atração da alga em relação ao tório. Segundo Costa, esse é um dos elementos mais comuns nos dejetos radioativos – ao lado do urânio – e apresenta uma meia-vida muito longa, maior até que a idade da Terra (cerca de 4,5 bilhões de anos). "Por isso, precisa ser armazenado eternamente", ressalta.

Para descobrir se as algas eram capazes de retirar o tório da solução teste, elas foram mergulhadas em ampolas de 100 ml contendo o elemento dissolvido em diferentes concentrações. Depois, verificou-se a velocidade com que o metal se acumulava na superfície do sargaço, através de medições periódicas de suas concentrações na solução. Segundo Costa, o sargaço teve desempenho semelhante ao da resina de troca iônica, que absorve rapidamente o material radioativo. "Foi um sucesso total", enfatiza.

Sargaço dentro de um sistema de laboratório utilizado no tratamento de soluções com metais.

Em outro teste, foi avaliada a ação das algas em quantidades maiores de solução. Depois de encher tubos de acrílico com sargaço, os pesquisadores bombearam soluções com tório em diversas concentrações para dentro deles, a partir da base. Quando as soluções alcançavam a borda superior do tubo, o nível de tório era medido. "Não havia mais sinal do elemento, pois ele tinha ficado retido na alga", conta o

químico.

Alternativa bem mais barata
Na última fase da pesquisa, iniciada em abril, o sargaço está sendo usado em uma situação real: tratar o efluente gerado pelos testes de laboratório do IRD. Apesar de esse material conter diversos metais pesados e radioativos, somente os níveis de tório em solução estão sendo acompanhados durante todo o processo. Os pesquisadores decidiram ainda fazer a caracterização total do efluente no início e no fim do tratamento, para verificar se o sargaço também influi nas quantidades de outras substâncias em solução. "A idéia é que a alga substitua a resina de troca iônica em pouco tempo, mesmo que inicialmente seja apenas para os resíduos de tório", prevê Costa. Essa etapa final deve ser concluída neste ano.

Vantagens não faltam nessa substituição. A primeira e maior delas é econômica. O Brasil importa toda a resina de troca iônica que utiliza, por um preço que varia entre US$ 20 e 600 o quilo. Já o sargaço, por ser abundante, custaria muito menos. Além disso, a quantidade de sargaço necessária para absorver o tório é bem pequena: apenas 2 g de biomassa, equivalente ao volume usado de resina para cada litro de efluente.

O único problema é que a alga só pode ser utilizada cinco vezes – depois de ter sido limpa com ácido –, enquanto a resina suporta mais. Mas como sargaço é comum e barato, os pesquisadores pensam em usá-lo apenas uma vez e depois queimá-lo, para produzir resíduos menores de tório. Diante do sucesso da pesquisa, outra tese de mestrado, dessa vez realizada no próprio IRD, se propõe agora a estudar a ação do sargaço sobre o urânio.

Marcelo Garcia
Ciência Hoje /RJ