



ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E CONSTANTE DE DISTRIBUIÇÃO PARA A REMOÇÃO DE ^{241}Am EM REJEITOS RADIOATIVOS LÍQUIDOS COM MAGNETITA.

M. T. Oshiro; S. K. Sakata; A. J. Potiens Jr.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN – SP)
Avenida Professor Lineu Prestes 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo - SP – Brasil
Telefone: (11) 3133-9745– Email: mauricio.oshiro@usp.br

RESUMO: O tratamento de rejeitos radioativos pode ser realizado com a utilização de materiais com grande capacidade de adsorção em sua estrutura como a magnetita (Fe_3O_4), um mineral que pode ser facilmente sintetizado em laboratório e possui um potencial de remoção de metais em meio aquoso bastante eficiente. O objetivo do trabalho foi avaliar as taxas de remoção de uma solução aquosa contendo ^{241}Am com a magnetita e estudar as isotermas de adsorção. A partir dos ensaios realizados foi possível verificar que a magnetita conseguiu remover valores superiores a 80 % de ^{241}Am da solução, sendo um material bastante eficiente para a remoção de radionuclídeos.

PALAVRAS-CHAVE: Magnetita; Remoção; Isotermas de Adsorção; Constante de Distribuição; ^{241}Am ; Rejeito Radioativo.

ABSTRACT: The treatment of radioactive wastes might be accomplished using materials with large capability for adsorption like the magnetite (Fe_3O_4), a mineral that can be easily synthesized in a laboratory and have a great potential to remove metals in aqueous solution. The aim of this work was to evaluate rates of removal ^{241}Am in aqueous solution with magnetite and study the adsorption isotherms. Results showed that the magnetite could remove more than 80 % of ^{241}Am from aqueous solutions, this suggested an efficient material to removal radionuclides.

KEYWORDS: Magnetite; Removal; Adsorption Isotherms; Distribution Coefficient; ^{241}Am ; Radioactive Waste.

1. INTRODUÇÃO.

O estudo e a utilização de radionuclídeos na indústria, agricultura, medicina e pesquisa crescem anualmente e uma consequência deste fator é a geração de rejeitos radioativos. Torna-se de grande importância a correta gestão destes rejeitos radioativos prevenindo desta forma riscos e acidentes ao meio ambiente, à saúde humana e visando também à diminuição de volumes transferindo o rejeito do estado líquido para o estado sólido e posterior armazenamento ou acondicionamento final (Hiromoto, 1999). A maior parte dos rejeitos radioativos do IPEN é proveniente de pesquisa. O tratamento de rejeitos

contendo ^{241}Am é essencial uma vez que o radionuclídeo é considerado de alta radiotoxicidade e por possuir uma meia-vida alta de aproximadamente 432 anos.

Diversas técnicas podem ser utilizadas para o tratamento de rejeitos radioativos, no entanto são gerados rejeitos secundários e de grande volume. O emprego de materiais com o potencial de adsorver íons possui a vantagem por ter um alto poder de remoção de íons em solução e gerar pouco resíduo ou rejeito secundário.

A magnetita (Fe_3O_4) é um tipo de minério com propriedades ferromagnéticas o que a atribui características de um ímã, sendo desta forma um material com grande poder de adsorção por metais



(Yamaura et al, 2000). A magnetita possui uma série de vantagens uma vez que remove grandes quantidades de material por adsorção no meio aquoso devido a sua extensa área de superfície (Singh et al, 2013) e também por ser facilmente removida por filtração ou atração magnética, além de sua síntese ser de baixo custo. Desta forma torna-se de grande aplicabilidade o uso da magnetita na descontaminação de águas e efluentes e também no tratamento de rejeitos radioativos (Leal, 2006).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade e capacidade de remoção de ^{241}Am em meio aquoso pelas partículas de magnetita sintetizadas em laboratório, estudar as isotermas de adsorção e definir a constante de distribuição. O estudo também visa uma posterior utilização destes materiais para o tratamento de rejeitos radioativos líquidos reais.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese da Magnetita.

A magnetita foi sintetizada como descrito por Stopa, 2010. Em 150 mL de H_2O deionizada foram adicionados cerca de 2,0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A solução foi levada a agitação constante e alíquotas de NaOH [2,5 M] foram adicionadas até pH 11, em seguida aquecida a 100 °C por 30 minutos. O precipitado formado foi lavado diversas vezes com H_2O deionizada e etanol e seco em temperatura ambiente.

2.2. Preparação da Solução de ^{241}Am .

A preparação da solução de ^{241}Am com concentração de 168 $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ utilizada nos experimentos foi realizada através da diluição simples de uma solução padrão de ^{241}Am 3 $\text{MBq} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.3. Ensaios de Adsorção da Magnetita com a Solução de ^{241}Am .

Todos os experimentos foram efetuados em batelada (batch) a temperatura ambiente e em triplicata. Os experimentos foram realizados em pH 6 e com uma quantidade fixa de magnetita de 5 mg. Para os ensaios de adsorção foram

adicionados 5 mL da solução de ^{241}Am de concentração conhecida em cada vial e as amostras foram levadas para agitação a aproximadamente 130 rpm. Após os tempos de contato de 2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a magnetita foi removida da solução através de atração magnética (conforme pode ser verificado na Figura 1). As amostras foram então analisadas em um Espectrômetro Gama da marca Canberra para a avaliação das atividades finais. A partir das atividades inicial e final foi possível determinar a quantidade de ^{241}Am adsorvido na magnetita.



Figura 1. Ensaio da Magnetita com a solução de ^{241}Am .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios foram realizados em pH 6 conforme estudo feito por Costa et al, 2013 que demonstrou que neste meio ocorrem as melhores condições de adsorção do ^{241}Am pela magnetita.

3. 1. Estudo da Capacidade de Remoção.

Para o cálculo da quantidade de ^{241}Am removido por grama de magnetita foi utilizada a equação 1:

$$q = \left(\frac{A_i - A_f}{m} \right) V \quad (1)$$

Onde q é a capacidade de remoção da magnetita ($\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$), A_i e A_f são as atividades inicial e final respectivamente ($\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$), m a massa de adsorvente (g) e V é o volume da mistura (L).

Os resultados obtidos para a remoção do ^{241}Am em solução pela magnetita podem ser visualizados na Figura 2.

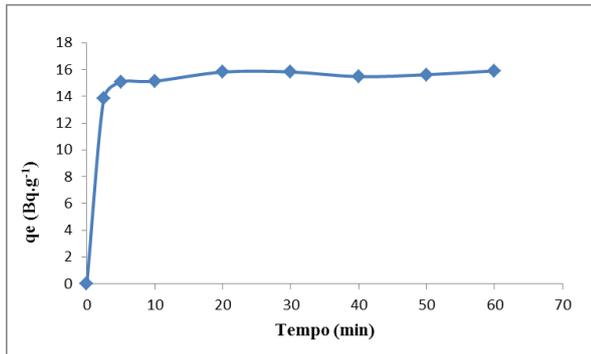


Figura 2. Quantidade de ²⁴¹Am removida em função do tempo.

Podemos verificar que o tempo de equilíbrio para o processo de remoção de ²⁴¹Am pela magnetita ocorre aproximadamente em 30 minutos.

3. 2. Estudo da Porcentagem de Remoção.

Para o cálculo da porcentagem de remoção, foi utilizada a equação 2:

$$\%R = 100 - \left(100 \frac{A_f}{A_i}\right) \quad (2)$$

Onde %R é a porcentagem de remoção da magnetita, A_i e A_f são as atividades inicial e final respectivamente ($Bq.g^{-1}$).

A Figura 3 representa a porcentagem de remoção em função do tempo de contato em minutos:

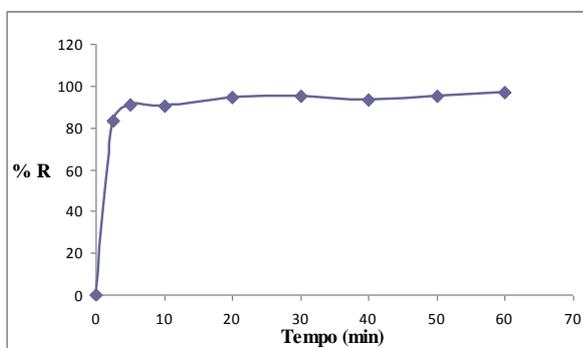


Figura 3. Porcentagem de Remoção de ²⁴¹Am em Função do tempo.

Pode-se verificar que a magnetita consegue remover quantidades bastante altas de ²⁴¹Am em

meio aquoso, valores estes superiores a 80%, entrando em equilíbrio em um tempo de aproximadamente 30 minutos.

3. 3. Isotermas de Adsorção.

Foram estudadas as Isotermas de adsorção que indicam quais são os processos de equilíbrio entre um adsorvente e o adsorbato. Os modelos mais utilizados são a de Langmuir e Freundlich (Yamaura et al, 2002).

A Isoterma de Langmuir descreve que a superfície do sólido possui uma série de sítios e que cada sítio só pode ser ocupado por uma única molécula adsorvida. Além disso, todos os sítios são equivalentes. O modelo de Langmuir pode ser descrito pela equação 3 e a sua forma linearizada é expressa pela equação 4 (Sheha e Metwally, 2006):

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

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q} \frac{1}{K_L C_{eq}} + \frac{1}{Q} \quad (4)$$

Onde K_L é a constante de Langmuir e Q a capacidade máxima de adsorção. Os resultados da isoterma de Langmuir linearizada podem ser visualizados na Figura 4.

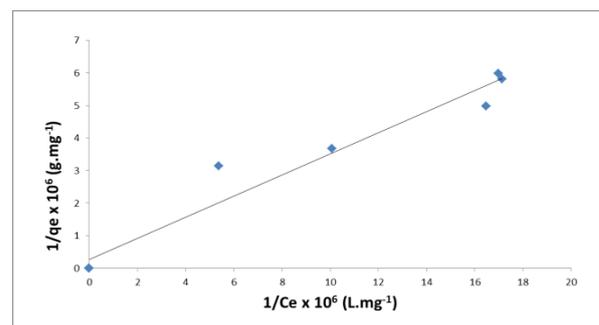


Figura 4. Isoterma de Adsorção linearizada pelo modelo de Langmuir.

Outro modelo utilizado é a Isoterma de Freundlich que descreve que os íons são acumulados na superfície do sólido de forma infinita, ela é expressa pela equação 5:

$$Q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde K_f é a constante de Freundlich, $1/n$ é o fator de heterogeneidade e Q_{eq} a capacidade máxima de adsorção. O valor de K_f indica a intensidade em que ocorre o processo de adsorção. (Monteiro, 2009).

A equação 5 pode ser linearizada aplicando-se o logaritmo em ambos os lados obtendo-se a equação 6:

$$\log Q_{eq} = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K_f \quad (6)$$

Os resultados para a isoterma de Freundlich podem ser visualizados na Figura 5.

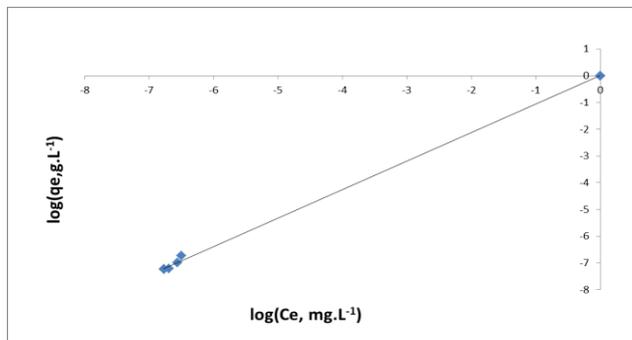


Figura 5. Isotherma de Freundlich linearizada.

O coeficiente de distribuição (K_d mL.g⁻¹) foi calculado conforme equação 7:

$$K_d = \frac{A_i - A_e}{A_i} \left(\frac{V}{m} \right) \quad (7)$$

Onde A_i é a atividade inicial, A_e é a atividade do ²⁴¹Am no equilíbrio, V é o volume (mL) e m é a massa do adsorvente (g). Os estudos realizados indicaram um valor de K_d de 94,2 mL.g⁻¹. Os parâmetros obtidos para as isotermas podem ser visualizados na Tabela 1.

Parâmetros						
Isotherma	K_L	Q_m	K_f	$1/n$	R^2	R^2
Langmuir	$8,350.10^5$	$3,690.10^6$	-	-	0,9592	-
Freundlich	-	-	1,004	1,064	-	0,9995

Tabela 1. Parâmetros para as Isotermas de Langmuir e Freundlich.

Os resultados obtidos para a constante de Langmuir indicam um valor bastante alto, que pode ser explicado devido a concentração da solução de ²⁴¹Am ser extremamente baixa.

Analisando-se os resultados, podemos afirmar que o processo de adsorção da magnetita com o ²⁴¹Am se adaptam melhor ao modelo de Isotherma de Freundlich onde obteve-se um valor de R^2 mais próximo do valor 1.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que a remoção de ²⁴¹Am em meio aquoso pela magnetita demonstrou ser um método bastante eficiente, visto que foram possíveis grandes remoções do radionuclídeo com valores superiores a 80 %, além disso o tempo de equilíbrio mostrou-se bastante curto.

Para a isoterma de Langmuir foram obtidos os parâmetros de K_L $8,350. 10^5$ L.g⁻¹, Q_m $3,690.10^6$ mg.g⁻¹ e o valor de R^2 de 0,9592.

Para a isoterma de Freundlich foram obtidos os parâmetros de K_f 1,004 mg^(1-1/n) L^{1/n} g⁻¹, $1/n$ 1,064 e o valor de R^2 de 0,9995. Este modelo foi o que melhor se adaptou ao estudo realizado.

A Constante de Distribuição obtida foi de 94,2 mL.g⁻¹

A utilização da magnetita pode ser um método viável para o tratamento de rejeitos radioativos líquidos uma vez que é bastante eficiente, possibilitando a diminuição de volume de rejeitos e também gerando quantidade baixa de rejeito secundário.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Costa, P.; Lima, J. B.; Bueno, V. N.; Yamaura, M. H.; Holland, H.; Hiromoto, G.; Potiens Jr, A. J.; Sakata, S. K., "Assessment of Magnetite to Remove Cs (Total) and Am-241 From Radioactive Waste". International Nuclear Atlantic Conference, 2013 – Recife, PE, Brazil.

Hiromoto, Goro; Dellamano, José Cláudio; Marumo, Júlio Takehiro; Endo, Laura Sakiko; Vicente, Roberto; Hirayama, Tomie. Introdução à Gerência de Rejeitos Radioativos.

São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1999 (Apostila).

Leal, Roberto; Yamaura, M. . Equilibrium adsorption isotherm of U(VI) at pH4 and pH5 onto synthetic magnetite nanoparticles. International journal of nuclear energy, science and technology v. 6, p. 1-7, 2011.

Monteiro, R. A. “Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni Pelas Fibras de Coco” - Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo 2006.

Singh, S.; Barick, K. C.; Bahadur, D., Nanomagnetic Chelators For Removal Of Toxic Metal ions”. AIP Conference Proceedings p. 1512, 440.

Sheha, R.R. e Metwally, E. – Equilibrium Isotherm Modeling Of Cesium Adsorption Onto Magnetic Materials – Journal of Hazardous Materials.

Stopa, Luiz Claudio Barbosa; Yamaura, Mitiko . Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption. International Journal of Nuclear Energy, Science and Technology (Print), v. 5, p. 283, 2010.

Yamaura, M., Camilo, R. L.; Cohen, V. H.; Gonçalves, M. H., “Remoção De Cr (VI) Para O Tratamento De Efluentes Industriais Utilizando A Magnetita”. Congresso Geral De Energia Nuclear, 8.; Encontro Nacional De Aplicações Nucleares, 5, 5-20 out, 2000, Rio de Janeiro, RJ. *Anais...* Rio de Janeiro: ABEN, 2000.

Yamaura, M.; Wada, L.Y.; Haury Junior, E. Estudo da Influência dos Parâmetros de Preparação da Magnetita na Eficiência de Adsorção de Metais em Efluentes. In: International Nuclear Atlantic Conference; National Meeting On Nuclear Applications, 6th, Aug. 11-16, 2002, Rio de Janeiro: ABEN, 2002.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.