

ESTUDO DA REMOÇÃO DE CÉSIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR ÓXIDO DE GRAFENO

**Vanessa N. Bueno, Debora F. Rodrigues², Patrícia B. Di Vitta³, Mauricio T. Oshiro,
Roberto Vicente, Goro Hiromoto, Ademar J. Potiens Jr., Solange K. Sakata^{1*}.**

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP

*sksakata@ipen.br

²Department of Civil and Environmental Engineering,
University of Houston, Houston,
TX-77004, USA

³Setor Técnico de Tratamento de Resíduos Químicos e Solventes (STRES)
Instituto de química- Universidade de São Paulo
Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Butantã - São Paulo – SP

RESUMO

O óxido de grafeno, utilizado neste trabalho foi sintetizado a partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers. Os experimentos foram realizados em batelada e os seguintes parâmetros analisados: tempo de contato, pH, concentração do íon césio em solução aquosa e a capacidade de remoção do óxido de grafeno. Após os experimentos as amostras foram filtradas à vácuo e o césio remanescente na solução foi quantificado por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivo acoplado (ICP-OES). O equilíbrio foi atingido após 60 minutos de contato em solução neutra. A porcentagem de remoção foi em torno de 80%.

1. INTRODUÇÃO

Os rejeitos líquidos mistos (radioativos e tóxicos) armazenados na Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) são, na sua maioria, provenientes dos laboratórios de pesquisa do IPEN. Na literatura são descritos diversos métodos que poderiam ser utilizados para o tratamento destes rejeitos e torná-los adequados para as etapas seguintes do seu gerenciamento, entre eles há a filtração, a precipitação, a adsorção, a troca iônica, a evaporação e a separação por membranas. Porém, não há uma tecnologia padronizada que possa ser considerada como uma referência universal para o tratamento dos rejeitos radioativos líquidos, principalmente quando os rejeitos apresentam radioisótopos em baixas concentrações. Por esta razão, a busca por novas tecnologias levou à investigação do uso de nanotecnologia no tratamento de rejeitos radioativos, visando principalmente a diminuição de volume.

Dentre as técnicas está em destaque os nanotubos de carbono (MOKHODOEVA et al, 2011) e mais recentemente, Zhao e col. (2012) descreveram a utilização de nano membranas com óxido de grafeno para a pré-concentração de urânio (VI) de soluções aquosas. As principais

vantagens do óxido de grafeno é o seu alto poder de adsorção na remoção de metais pesados devido aos grupos funcionais carboxil, hidroxil e epóxi presentes em sua superfície (LIU, 2011). Os grupos funcionais presentes no óxido de grafeno apresentam a capacidade de remover íons metálicos através de interações intermoleculares.

Dentre os radionuclídeos mais frequentemente presentes em rejeitos líquidos, o céσιο é considerado potencialmente tóxico para a saúde e para o meio ambiente. Além de possuir meia-vida longa, alta solubilidade em água e ser facilmente assimilado pelas células (CORTÉS-MARTÍNEZ, 2010). O estudo do comportamento de sorção deste radioisótopo irá auxiliar no tratamento dos rejeitos radioativos líquidos reais armazenados no IPEN e auxiliar nos processos de disposição final.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade do óxido de grafeno para remoção de céσιο de soluções aquosas, para que, posteriormente, possa ser utilizado no tratamento de rejeitos radioativos.

2. METODOLOGIA

2.1 Equipamentos

As caracterizações do grafite e do óxido de grafeno antes e depois dos experimentos de adsorção com o céσιο foram realizadas pelos equipamentos:

- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (Bomem MB100/ Software: Win Bomem Easy).
- Espectrometria de Emissão Atômica por plasma indutivo acoplado (ICP-OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7000DV).
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)-TM300-Hitach.

2.2 Preparação do Óxido de Grafeno (OG)

O óxido de grafeno foi preparado a partir do método de Hummers (1958) modificado, adicionando ao grafite extra puro (Merck) nitrato de sódio P.A (Merck) e ácido sulfúrico P.A (Synth) como pré oxidantes, seguidos por uma oxidação com permanganato de potássio P.A (Reagen) e peróxido de hidrogênio P.A 35% (Dinâmica).

2.3 Preparação da Solução de Céσιο

Foi preparada uma solução estoque de 16.000 ppm de cloreto de céσιο (Fluka Chemika) e a partir desta foram diluídas soluções para os experimentos de adsorção, variando a concentração de 12 ppm até 123 ppm.

2.4 Procedimento geral

Os experimentos de remoção do céσιο foram realizados partindo de 10 ml de solução de Cs^+ na concentração de 12 ppm, sendo realizados em triplicata sob agitação constante a 215 rpm, temperatura de 26°C, variando o tempo de contato, o pH e quantidade de OG.

Posteriormente, os tempos contato, as soluções foram filtradas a vácuo e o sobrenadantes analisados por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivo acoplado (ICP-OES).

2.4.1 Estudo da influência do pH e da quantidade de óxido de grafeno

Para o estudo da influência do pH na eficiência da remoção do Cs⁺ pelo óxido de grafeno, os experimentos foram realizados com 0,02 g de OG com 12 ppm de solução de céσιο; o ajuste de pH foi realizado utilizando solução de NaOH (1M) e HCl (1M) até pH desejado de: 3,0; 4,0; 6,5; 8,5 e 10. Após a variação de pH, fixou-se o pH em 6,5 para estudar a influência da quantidade OG em diferentes massas: 0,01; 0,02 e 0,08g.

2.4.2 Tempo de contato

O tempo de equilíbrio foi obtido após as amostras serem agitadas em diferentes tempos de contato: 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Os íons de Cs remanescentes no sobrenadante foram analisados no ICP-OES.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de Cs⁺ adsorvido (mg) por grama de óxido de grafeno foi calculada utilizando a equação (1).

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

No qual q é capacidade de remoção do óxido de grafeno (mg.g⁻¹), C_i é a concentração inicial de Cs⁺ na solução (mg.L⁻¹), C_f é a concentração final de Cs⁺ na solução (mg.L⁻¹), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da mistura (L).

3.1 Caracterização do óxido de grafeno

3.1.1 Grafite após a síntese

O óxido de grafeno foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) utilizando pastilha de KBr, após a síntese e comparado com o grafite puro para constatar a formação das bandas que comprovam a formação do OG. Observou-se a presença de bandas dos grupos funcionais da carboxila (1700-1730 cm⁻¹), epóxi (1000-1300 cm⁻¹), álcool (3400 cm⁻¹ e 1220-1440 cm⁻¹) e cetona (1708 - 1720 cm⁻¹). Fig. 1.

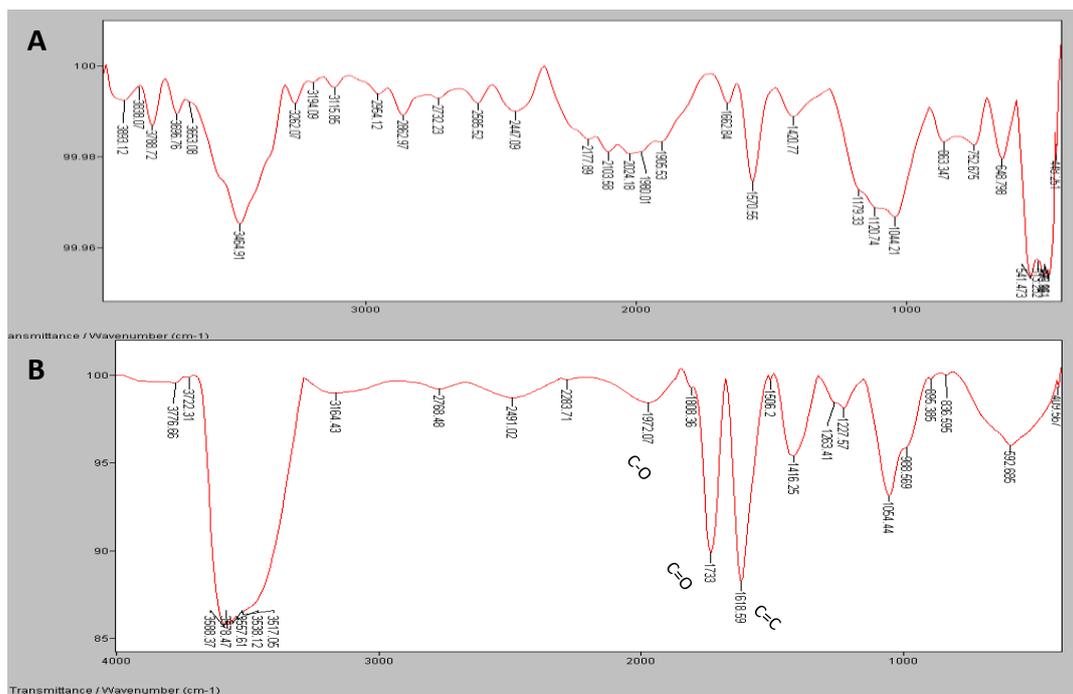


Figura 1. FT-IR – Infra-vermelho do grafite puro (A) e do óxido de grafeno (B).

3.1.2 Óxido de Grafeno após adsorção

Para caracterizar a superfície do OG em relação a suas propriedades e composição após os experimentos de adsorção com o céσιο, foi utilizada a técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Fig. 3.

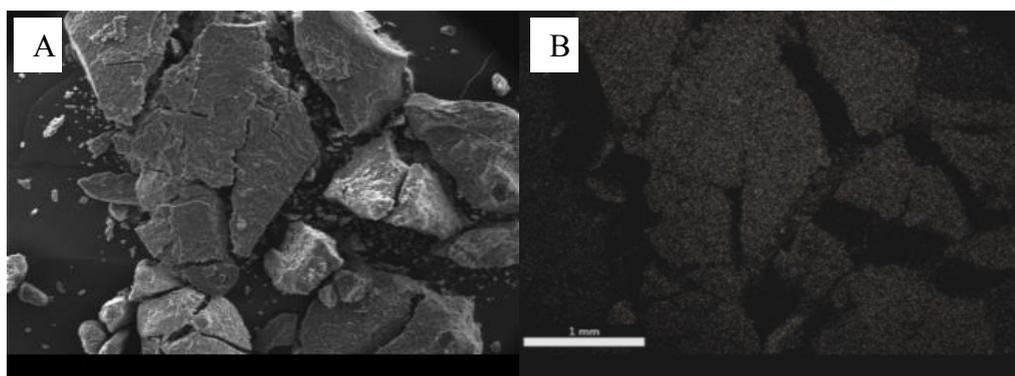


Figura 3. MEV/EDS- (A) Microscopia de varredura do óxido de grafeno após a adsorção e (B) Espectroscopia do óxido de grafeno, sendo o céσιο representado pelos pontos laranjas.

Os pontos em laranjas representam o céσιο adsorvido na superfície do óxido de grafeno. Na Fig. 4, observa-se a presença do Cs⁺ e a quantidade adsorvida de céσιο na amostra analisada foi de 6,4%.

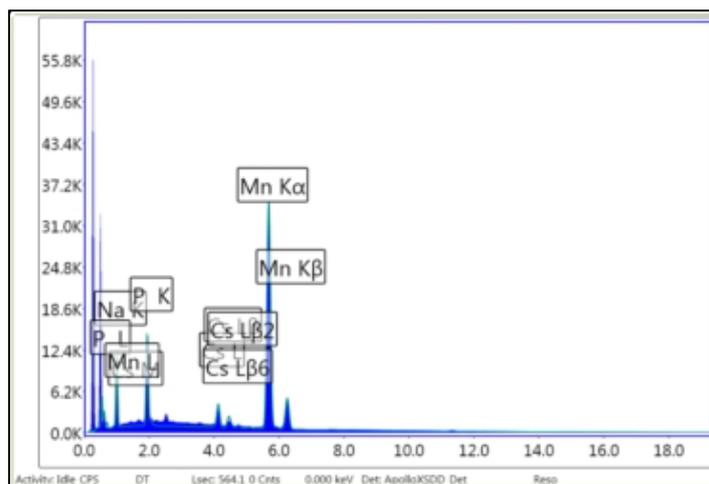


Figura 4. MEV/EDS do óxido de grafeno após a adsorção.

3.2 Influência do pH e da quantidade de óxido de grafeno na adsorção de Césio

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos em função da variação do pH da solução. Utilizou-se uma massa de 20 mg de OG e tempo de contato de 60 minutos.

Tabela 1. Quantidade de césio adsorvido em função do pH da solução.

pH	q (mg/g)
3,0	4,3
4,0	4,1
6,5	4,6
8,5	4,6
10,0	4,6

Observou-se uma leve variação na quantidade removida de césio em relação ao pH, mantendo-se praticamente constante a quantidade removida após pH=6,5.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos em função da variação da quantidade de OG na solução, com pH = 6,5 e tempo de contato de 60 minutos.

Tabela 2. Variação da quantidade de óxido de grafeno; t= 60min. e pH=6,5

m (g)	q (mg/g)
0,01	7,8
0,02	4,8
0,08	1,3

Observa-se que a remoção de Cs^+ , por grama de OG, é inversamente proporcional ao aumento da massa de OG, desta forma o experimento de adsorção com 0,01g obteve o melhor resultado.

3.3 Adsorção de céσιο

Os resultados obtidos na sorção do céσιο-133 pelo OG estão apresentados na Fig. 5.

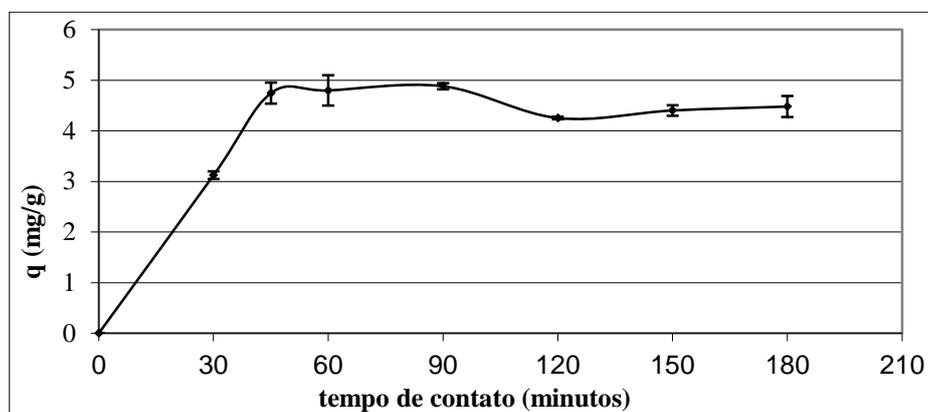


Figura. 5 – Remoção de céσιο-133 em diferentes tempos de contato, pH=6,5, 20mg de OG.

Os resultados das análises demonstraram que o óxido de grafeno possui poder de adsorção, atingindo o tempo de equilíbrio após 60 minutos de contato com a solução, removendo aproximadamente 80% do céσιο. Após o equilíbrio foi observado uma pequena dessorção do metal, estabilizando-se depois de 120 minutos, provavelmente essa dessorção ocorreu devido a saturação do material no adsorvente.

4. CONCLUSÃO

Observou-se uma grande capacidade do óxido de grafeno para remoção de céσιο, devido ao número de grupos funcionais presentes na estrutura do OG (como carboxilas, álcoois e cetona) e a interação intermolecular com o céσιο. O melhor resultado obtido para a remoção de céσιο pelo óxido de grafeno, no experimento realizado em 10 ml de solução na concentração de 12 ppm foi em pH 6,5 e dosagem de 0,02g OG. O equilíbrio é atingido após 60 minutos de contato removendo até 80% do céσιο na solução.

5. REFERÊNCIA

[1] Liu, M., Chen, C., Hu, J., Wu, X., W. Xiangke. “**Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt(II) Removal**”, J. Phys. Chem. C, 115, 25234–25240, 2011

[2] Mokhodoeva, O.B., Malikov, D.A., Molochnikova, N.P., Zakharchenko, E.A., Perevalov, S.A., Myasoedova, G.V., Kulyako, Y.M., Tkachev, A.G., Mischenko, S.V., Myasoedov, B.F. “**Carbon Nanotubes: Potential Uses in Radionuclide Concentration**”, *Russian Journal of General Chemistry*, 89, 1972-1979, 2011.

[3] Zhao G., Wen T., Yang X., Yang, S. , Liao, J. , Hu, J. , Shao D. Wang, X., “Preconcentration of U (VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions”, *Dalton Trans.*, 41, 6182-6188, 2012.

[4] Monteiro, R. A; “**Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**”. 2009. Dissertação (mestrado) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares- IPEN, São Paulo, SP.

[5] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. “**Preparation of Graphitic Oxide**”. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339.

[6] R. Cortés-Martínez, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos. “**Cesium sorption by clinoptilolite-rich tuffs in batch and fixed-bed systems**”, *Desalination*, Volume 258, Issues 1–3, August 2010, Pages 164-170.