

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

**Vanessa N. Bueno, Debora F. Rodrigues<sup>2</sup>, Patrícia B. Di Vitta<sup>3</sup>, Mauricio T. Oshiro,  
Roberto Vicente, Goro Hiromoto, Ademar J. Potiens Jr., Solange K. Sakata<sup>1\*</sup>.**

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

\*[sksakata@ipen.br](mailto:sksakata@ipen.br)

<sup>2</sup>Department of Civil and Environmental Engineering,  
University of Houston, Houston,  
TX-77004, USA

<sup>3</sup>Setor 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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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<sup>-1</sup>),  $C_i$  é a concentração inicial de Cs<sup>+</sup> na solução (mg.L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração final de Cs<sup>+</sup> na solução (mg.L<sup>-1</sup>),  $m$  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<sup>-1</sup>), epóxi (1000-1300 cm<sup>-1</sup>), álcool (3400 cm<sup>-1</sup> e 1220-1440 cm<sup>-1</sup>) e cetona (1708 - 1720 cm<sup>-1</sup>). Fig. 1.

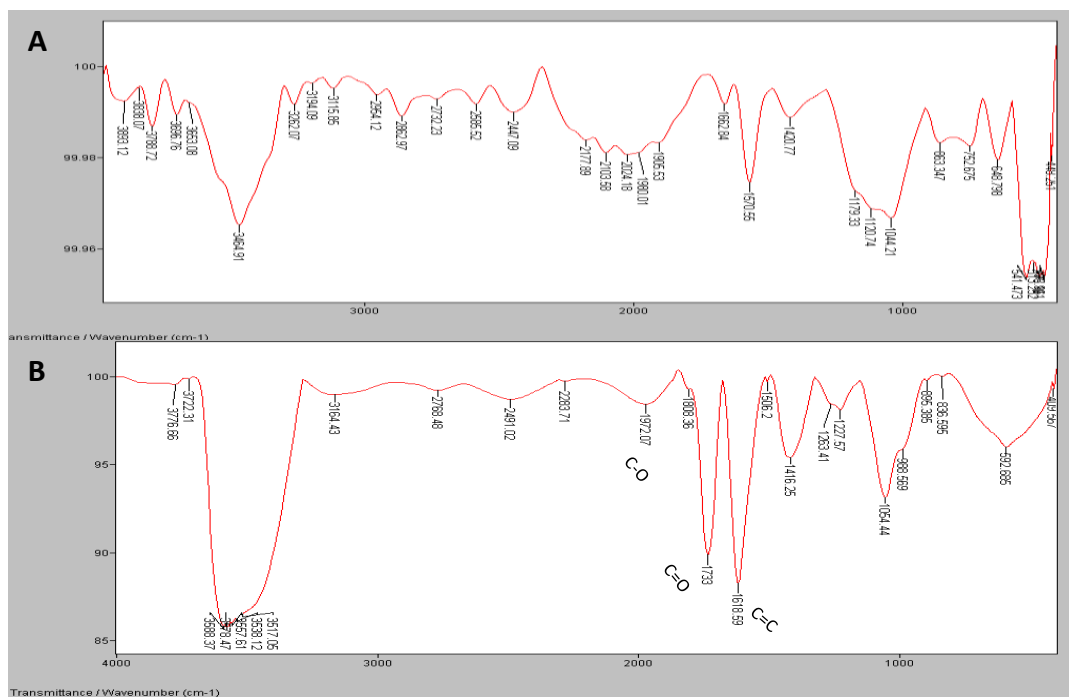


Figura 1. FT-IR – Infra-vermelho do grafite puro (A) e do óxido de grafeno (B).

### 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.

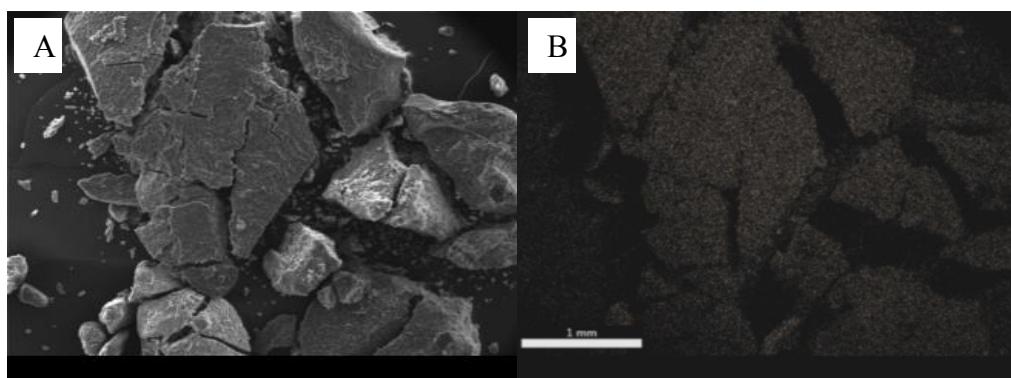
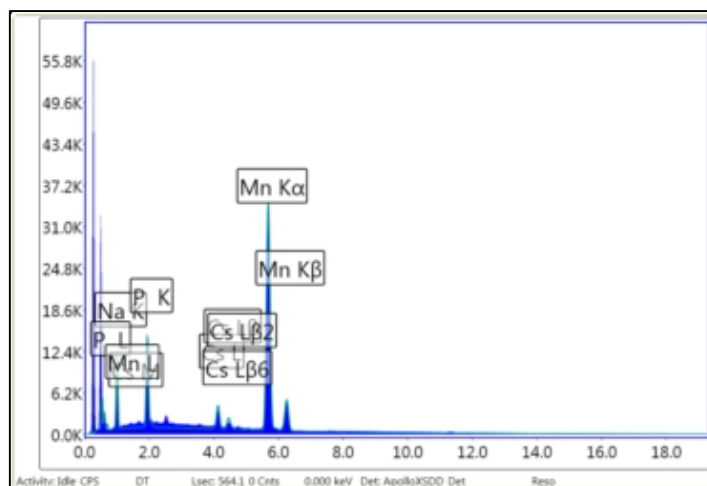


Figura 3. MEV/EDS- (A) Microscopia de varredura do óxido de grafeno após a adsorção e (B) Espectroscopia do óxido de grafeno, sendo o céσιο representado pelos pontos laranjas.

Os pontos em laranjas representam o céσιο adsorvido na superfície do óxido de grafeno. Na Fig. 4, observa-se a presença do Cs<sup>+</sup> 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.

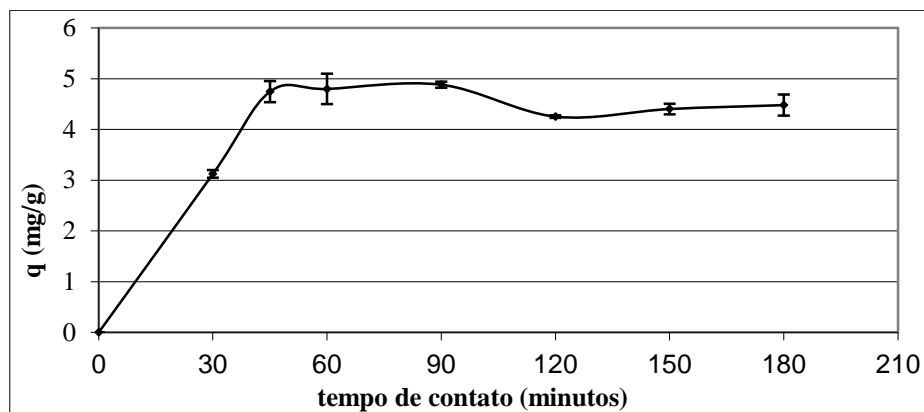
**Tabela 2. Variação da quantidade de óxido de grafeno; t= 60min. e pH=6,5**

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.