AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE
GRAFENO IMOBILIZADO EM MATRIZ DE POLI(DIVINILBENZENO) VISANDO O
TRATAMENTO DE REJEITO RADIOATIVO LÍQUIDO CONTENDO CÉSIO-137**

FERNANDO MENDES DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos Requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:
Profa.Dra. Solange Kazumi Sakata**

**Coorientador:
Prof. Dr. Ademar José Potiens Júnior**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE
GRAFENO IMOBILIZADO EM MATRIZ DE POLI(DIVINILBENZENO) VISANDO O
TRATAMENTO DE REJEITO RADIOATIVO LÍQUIDO CONTENDO CÉSIO-137**

FERNANDO MENDES DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos Requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Solange Kazumi Sakata**

**Coorientador:
Dr. Ademar José Potiens Júnior**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MENDES DE OLIVEIRA, F. *Estudo da utilização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno imobilizado em matriz de poli(divinilbenzeno) visando o tratamento de resíduo radioativo líquido contendo cézio-137*. 2018. 94 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mendes de Oliveira, Fernando

Estudo da utilização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno imobilizado em matriz de poli(divinilbenzeno) visando o tratamento de resíduo radioativo líquido contendo cézio-137 / Fernando Mendes de Oliveira; orientadora Solange Kazumi Sakata; co-orientador Ademar José Potiens Júnior. -- São Paulo, 2018.

94 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. Cézio. 2. Adsorção. 3. Óxido de grafeno. 4. Nanocompósito. 5. Poli(divinilbenzeno). I. Kazumi Sakata, Solange, orient. II. José Potiens Júnior, Ademar, co-orient. III. Título.

*Dedico este trabalho a minha
esposa e aos meus filhos*

AGRADECIMENTOS

A Dra. Solange Kazumi Sakata, pela orientação, empenho, ajuda na execução deste trabalho, e pela amizade e compreensão nos momentos mais difíceis.

Ao Dr. Ademar José Potiens Júnior, sempre solícito para as questões do trabalho, agradeço pelas contribuições.

A todos os colaboradores do CTR-IPEN, pela disponibilização de equipamentos, laboratórios e recursos.

Ao Glauson e ao Thiago pelas análises de microscopia.

A Dra. Patrícia Busko Di Vitta, ao Daniel Oliveira, e aos colegas da Central Analítica do Instituto de Química da USP, especialmente ao Marcio Nardelli, pela amizade e contribuições neste trabalho.

Aos colegas do IPT, especialmente ao Sergio e a Alice que me cobriram em alguns momentos de ausência, e a Dra. Rosane Piccoli, pelo apoio e compreensão nos momentos em que precisei me dedicar a este trabalho.

Aos colegas do CTR, Luiza, Raynara, Jaqueline, Thiago e Flavio, obrigado pelo companheirismo.

A minha família que me apoiou e incentivou nos momentos necessários.

E a todos que possam não terem sido citados, mas que contribuíram, de alguma forma para que eu conseguisse realizar este estudo.

RESUMO

O óxido de grafeno (OG), nanomaterial sintetizado a partir do grafite, tem atraído atenção como adsorvente com grande capacidade de remoção de cátions e diversos contaminantes de soluções aquosas, devido a presença dos grupos hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila em sua superfície. Este trabalho, visa avaliar o potencial do óxido de grafeno bruto (OG) e de sua forma imobilizada em poli(divinilbenzeno) (PDVB-OG) na remoção de íons de cézio de uma solução aquosa sintética. Os experimentos foram realizados em batelada, e foi avaliado a influência do tempo de contato e da concentração inicial de íons de cézio. Para descrever a isotermas de equilíbrio foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, e a cinética do processo de adsorção, foi avaliada utilizando-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Para prever a espontaneidade do processo de adsorção, foi calculado a energia livre de Gibbs. Nos experimentos de adsorção de íons de cézio, o OG e o nanocompósito PDVB-OG, após 30 min. de contato, apresentaram taxa de remoção de 80% e 63% respectivamente. O modelo que melhor descreveu o processo de adsorção, para ambos adsorventes, na faixa de concentração de 30 a 130 mg.L⁻¹, foi o de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção calculada foi de 17 mg.g⁻¹ para o OG e de 15 mg.g⁻¹ para o PDVB-OG. Tanto para o OG quanto para o PDVB-OG, o modelo cinético que melhor descreveu o processo foi o de pseudo-segunda ordem e o valor da energia livre de Gibbs determinou que a adsorção dos íons de cézio foi espontânea. A matriz polimérica não apresentou capacidade de remoção significativa, evidenciando que a adsorção dos íons cézio pelo nanocompósito de PDVB-OG se deve a presença do OG imobilizado. Por outro lado, devido a maior densidade, o PDVB-OG foi facilmente separado da solução por decantação após o experimento de adsorção. Os resultados indicam a capacidade do OG e do nanocompósito PDVB-OG em tratar rejeitos líquidos radioativos, a fim de minimiza-los.

Palavras chave:

Césio, adsorção, óxido de grafeno, nanocompósito, poli(divinilbenzeno).

ABSTRACT

Due to the presence of hydroxyl, epoxy, carbonyl and carboxyl groups on its surface, graphene oxide (GO), synthesized from graphite, has attracted attention as a high adsorbent of cation removal and several contaminants from aqueous solutions. This work aims to evaluate the potential of graphene oxide (GO) and its immobilized form as poly(divinylbenzene) (PDVB-GO) in the removal of cesium ions from a synthetic aqueous solution. The experiments were performed in batch, and the influence of the contact time and the initial concentration of cesium ions were studied. Langmuir and Freundlich models as the equilibrium isotherms, and the kinetics of the adsorption process, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models, were evaluated GO and PDVB-GO, removed after 30 min. of contact time 80% and 63% of cesium ion, respectively for both adsorbents. The maximum adsorption capacities were 17 mg.g^{-1} for the GO and 15 mg.g^{-1} for the PDVB-GO. For both GO and PDVB-GO, Langmuir model fitted better in the adsorption process, the Gibbs Free Energy showed that this process for were spontaneous and the kinetic models were the pseudo-second order. As the polymer matrix, PDVB, has no significant removal capacity, the adsorption of the cesium ions by the PDVB-GO nanocomposite is due to the presence of the GO. On the other hand, the PDVB-GO was easily separated from the solution by decantation after the adsorption experiment. The results indicate the ability of the GO and the PDVB-GO nanocomposite to treat radioactive liquid wastes in order to minimize them.

Key words:

Cesium, adsorption, graphene oxide, nanocomposite, poly(divinylbenzene).

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 OBJETIVO.....	9
2.1 Objetivos específicos	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 O céσιο.....	10
3.2 Rejeitos radioativos.....	11
3.3 Tratamento de rejeitos líquidos radioativos	11
3.4 Sorção.....	15
3.4.1 Adsorventes naturais.....	17
3.4.2 Resíduos agrícolas	18
3.4.3 Subprodutos industriais.....	18
3.4.4 Materiais de biomassa.....	19
3.4.5 Nanomateriais.....	19
3.5 Óxido de Grafeno	21
3.5.1 Adsorção de contaminantes pelo OG.....	23
3.6 Isotermas de adsorção.....	25
3.6.2 Modelo de Freundlich.....	27
3.7 Cinética de Adsorção.....	28
3.8 Energia livre de Gibbs.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 Reagentes	32
4.2 Equipamentos	32

4.3 Materiais e vidrarias.....	32
4.4 Síntese do óxido de grafeno (OG)	33
4.5 Síntese do poli(divinilbenzeno)	33
4.6 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno em poli(divinilbenzeno) PDVB-OG	34
4.7 Caracterização dos materiais sintetizados	34
4.7.1 Análise Termogravimétrica (TG).	34
4.7.2 Análises por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.7.3 Análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
4.7.4 Análises de difração de raios-X.....	35
4.8 Experimentos de adsorção dos íons de cézio	35
4.8.1 Influência do tempo de contato na adsorção dos íons de cézio.....	35
4.8.2 Influência da concentração na adsorção dos íons de cézio.	36
4.8.3 Cálculos das isotermas e dos parâmetros termodinâmicos.	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Óxido de Grafeno (OG)	37
5.1.1 Síntese	37
5.1.2 Caracterização	37
5.2 Poli(divinilbenzeno) (PDVB)	43
5.2.1 Síntese	43
5.2.2 Caracterização	43
5.3 Nanocompósito de Poli(divinilbenzeno) e óxido de grafeno (PDVB-OG)	46
5.3.1 Síntese	46
5.3.2 Caracterização do PDVB-OG.....	47
5.4 Adsorção dos íons de Césio pelo óxido de grafeno	49
5.4.1 Influência do pH na adsorção do Césio pelo OG.	50

5.4.2 Influência do tempo de contato na adsorção do Césio pelo OG.	51
5.4.3 Influência da concentração na adsorção de íons de césio pelo óxido de grafeno.	52
5.4.4 Isotermas de adsorção.....	54
5.4.6 Energia livre de Gibbs (ΔG°).	58
5.4.7 Caracterização do OG após experimento de adsorção.	58
5.5 Adsorção de Césio pelo PDVB.	59
5.5.1 Influência do tempo de contato.	59
5.6 Adsorção dos íons de césio pelo nanocompósito de PDVB-OG.....	61
5.6.1 Influência do tempo de contato.	61
5.6.2 Influência da concentração.	62
5.6.3 Isotermas de adsorção.....	64
5.6.4 Cinética e Adsorção.	66
5.6.5 Energia livre de Gibbs (ΔG°)	68
5.6.6 Caracterização do PDVB-OG após experimento de adsorção.....	68
6 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Na operação de reatores nucleares para produção de energia e de radioisótopos utilizados na indústria, medicina e pesquisa, são gerados rejeitos radioativos que colocam em risco a segurança do homem e do meio ambiente. Sendo necessário o gerenciamento seguro destes rejeitos, visando o tratamento para a redução de volume e acondicionamento adequado para armazenagem e deposição.

Dentre os radioisótopos, o Césio-137, gera grande preocupação radiológica, pois além de ter meia-vida de cerca de 30 anos, a semelhança de suas propriedades físicas e químicas com as do potássio facilita a sua dispersão no meio aquático e contaminação do meio ambiente e da biota.

Além dos inúmeros métodos desenvolvidos para tratamento destes rejeitos, recentemente, vários estudos com nano materiais à base de carbono para a remoção de radionuclídeos de soluções aquosas tem se mostrado promissores. Dentre esses novos materiais, destaca-se o óxido de grafeno (OG), na remoção de íons metálicos de soluções aquosas. A presença de grupos funcionais oxigenados como epóxi, hidroxila, carbonila e carboxila na sua estrutura, são responsáveis pela sua capacidade promissora de complexação de cátions. Assim, dentro do gerenciamento de rejeitos radioativos, o OG apresenta um grande potencial de aplicação no tratamento de rejeitos líquidos contendo íons de césio.

No entanto, a baixa massa específica e o pequeno tamanho de partícula do OG, dificultam o processo de sua recuperação do meio líquido após a adsorção do contaminante, exigindo ultracentrifugação por tempo prolongado seguida de filtração a vácuo que inviabiliza sua aplicação no tratamento de rejeitos radioativos. Neste trabalho, a imobilização de OG na matriz de poli(divinilbenzeno) (PDVB), visa a obtenção de um adsorvente que mantenha as características do OG, porém com aumento da massa específica e do tamanho de grão, facilitando a remoção do adsorvente por decantação e filtração simples.

2 OBJETIVO

Estudo da remoção de íons de césio utilizando como adsorventes o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno imobilizado em poli(divinilbenzeno) (PDVB-OG), visando o tratamento de rejeito radioativo líquido contendo ^{137}Cs .

2.1 Objetivos específicos

- a) sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno;
- b) sintetizar e caracterizar o poli(divinilbenzeno);
- c) imobilizar óxido de grafeno no poli(divinilbenzeno) e caracterizar o nanocompósito formado;
- d) avaliar o potencial do OG, do PDVB e do nanocompósito de OG/PDVB na remoção dos íons de césio variando-se o tempo de contato e a concentração inicial de césio na solução aquosa sintética;
- e) estudar os modelos de isotermas (Langmuir/Freundlich) para o OG e para o OG/PDVB;
- f) determinar a cinética de adsorção e a energia livre de Gibbs para o OG e para o OG/PDVB;
- g) determinar os parâmetros favoráveis para a melhor adsorção de césio a fim de viabilizar sua aplicação no tratamento rejeito líquido contendo ^{137}Cs .

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O céσιο.

O céσιο foi o primeiro elemento descoberto através da espectroscopia de emissão, e foi detectado em água de fontes minerais na Alemanha por Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff em 1860. Foi chamado de "céσιο" devido as duas linhas azuis proeminentes de seu espectro de emissão, do latim "caesius", que significa azul celestial (KIRK et al., 2004).

É um metal de cor dourado-prateada, macio, dúctil e com ponto de fusão de 28,4 °C. Apresenta massa atômica de 132,91 u.m.a. e a sua configuração eletrônica é [Xe] 6s. Na tabela periódica localiza-se no sexto período e no grupo um, apresentando propriedades físicas e químicas semelhantes às do potássio e do rubídio. Sua ocorrência natural consiste no isótopo estável Cs-133, porém existem mais de 30 radioisótopos artificiais, dos quais o Cs-137 é o mais utilizado e conhecido (BUTTERMAN et al., 2005).

O céσιο-137 é um dos produtos da fissão nuclear de maior preocupação radiológica nos rejeitos radioativos do ciclo do combustível nuclear. Possui meia vida longa de aproximadamente 30 anos e emite partículas beta em 1,2 MeV e 0,52 MeV, e raios gama em 0,66 MeV, (AVERY, 1995). Os sais de céσιο têm solubilidade em água na ordem de centenas de gramas por litro, devido ao seu raio atômico grande (0,184 nm), que resulta em energia reticular baixa. Após a dissolução, o íon hidratado apresenta ligações fortes com as moléculas da água na esfera de hidratação, propiciando a alta solubilidade. Os íons tendem a ficar monodispersos, sem espécies hidrolíticas oligoméricas ou sem a formação de complexos ou coloides, mesmo na faixa de pH entre 4 e 10, onde a maioria dos cátions apresentam reações de complexação ou hidrólise (COLLINS et al., 1988).

Devido à alta solubilidade em água, aliada à longa meia vida e à semelhança de suas propriedades químicas com as do potássio, o céσιο se mantém acessível aos organismos por muitos anos após o seu lançamento no meio ambiente (AVERY, 1995). Nos organismos, por sua vez, este elemento pode competir com o potássio na ativação de diversas enzimas, e acumular em músculos e ossos (PERKINS et al., 1996; CORRINA et al., 2004; RAHMAN et al., 2011).

3.2 Rejeitos radioativos.

O uso de energia nuclear teve início em 1942 com o **Chicago Pile-1**, o primeiro reator nuclear artificial que manteve reação autossustentável por 28 minutos, sob supervisão de Enrico Fermi (1901-1954). Desde então a geração de energia elétrica por usinas termonucleares tem se expandido. Segundo a INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (2017), até o final de 2016, 448 reatores operacionais no mundo eram responsáveis por cerca de 11% de toda a energia elétrica gerada, podendo atingir, na melhor das hipóteses, a marca 14% em 2050.

O uso da tecnologia nuclear também avançou na aplicação de radioisótopos em diversas atividades humanas como na agricultura, medicina, indústria e pesquisa. Todas estas atividades, incluindo a geração de energia elétrica e o descomissionamento de instalações nucleares, geram inúmeros rejeitos radioativos, que são definidos pela COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN (2015) como “qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção, estabelecidos pela CNEN, para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista”.

O programa de ação denominado Agenda 21, assinado por 179 países participantes da CONFERÊNCIA SOBRE MEIO AMBIENTE DA ONU, Eco-92 (1992), destaca a importância do manejo seguro e ambientalmente saudável dos rejeitos radioativos, inclusive a sua minimização, transporte e depósito, dadas as suas características. A Gerência de Rejeitos Radioativos - GRR do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN é um dos centros de recepção dos rejeitos institucionais do país, sendo responsável pelo recebimento, tratamento e armazenamento dos rejeitos radioativos gerados nas aplicações nucleares no Estado de São Paulo e região sul do Brasil, que representa aproximadamente 80% dos rejeitos institucionais gerados no país. Na GRR do IPEN, além dos rejeitos sólidos e biológicos, encontram-se estocados cerca de 910 L de rejeitos líquidos (DELLAMANO, 2009), contendo diversos radionuclídeos, entre eles o cézio-137.

3.3 Tratamento de rejeitos líquidos radioativos

Os principais objetivos do tratamento de rejeitos líquidos radioativos são a concentração de substâncias radioativas para reduzir o volume armazenado e a

descontaminação dos efluentes lançados no meio ambiente, além da recuperação de componentes valiosos para reciclagem (ZAKRZEWSKA-TRZNADEL et al, 2013). Na literatura, encontramos estudos que abordam diversos métodos de tratamento como: tecnologias térmicas (incineração; pirólise; processamento; termoquímico; plasma e vitrificação), precipitação química, evaporação, filtração, osmose reversa, extração com solvente, fitorremediação, eletrodeposição, resinas de troca iônica.

As tecnologias térmicas, tem como características o tratamento de grandes volumes de rejeito, o melhor potencial na redução efetiva do volume de resíduos gerados e uma melhoria da homogeneidade e qualidade destes resíduos. Porém, existe a dificuldade para atender a requisitos de segurança ambiental devido a geração de efluentes gasosos que podem restringir suas aplicações (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006). Os tipos de tecnologias térmicas mais utilizadas no tratamento de rejeito líquidos são:

A incineração, que tem como característica a destruição do material orgânico, gerando em um produto estável, livre de líquidos, e cumprindo os critérios de aceitação para armazenagem a longo prazo ou disposição final. Entretanto, apresenta limitações quanto à segregação e classificação dos rejeitos, ao seu alto investimento, sua aceitabilidade pública, além da necessidade de controle cuidadoso do processo de combustão, para minimizar a possibilidade de geração de rejeitos secundários (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006).

A pirólise, que é o processo de destilação seca e sem chama, onde a matéria orgânica é aquecida externamente na ausência de ar ou oxigênio à temperaturas em que os compostos orgânicos são quebrados em vários componentes voláteis. A radioatividade permanece no resíduo sólido na forma de óxidos metálicos reduzidos. Apesar de tratar rejeitos com alta taxa de dose e com alto teor de água e compostos orgânicos, a pirólise, pode produzir como resíduo um material granular, elevando os custos para a deposição final, além de que os efluentes gasosos gerados no processo podem conter dioxinas e constituintes do dibenzofurano (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006).

O processamento termoquímico, baseia-se na dessorção térmica que utiliza como “combustível” o alumínio ou magnésio em pó, que interagem com o rejeito, química e fisicamente, através da reação com a água presente, formando hidrogênio, o qual na presença de oxigênio queima, transformando os rejeitos em

escória. É utilizada para tratar e condicionar rejeitos radioativos problemáticos, mas tem custo elevado devido a exigência de profissionais com alta habilidade técnica (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006).

A tecnologia de plasma vem sendo recentemente adotada para tratamentos de rejeitos nucleares. As fontes de plasma (tochas de plasma) são dispositivos alternativos aos bicos de combustível líquido ou queimadores a gás de outras técnicas, porém o plasma usa a energia de uma descarga elétrica para aquecer os gases de trabalho, que podem ser tanto inertes (nitrogênio, argônio, hélio) quanto oxidantes (oxigênio, ar) ou redutores (hidrogênio). O tratamento de rejeitos radioativos, ocorre na câmara de reação primária, onde a temperatura da corrente de gás na saída da tocha pode atingir vários milhares de graus centígrados. A tecnologia de plasma é promissora para o tratamento de rejeitos radioativo, por não exigir nenhum tratamento prévio e a forma final dos resíduos ser robusta e isenta de material orgânico, adequada para armazenamento. Porém, devido ao alto custo de construção e operação e a necessidade de um sistema de tratamento de efluentes gasosos eficiente, a sua aplicação ainda é restrita (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006).

A vitrificação é o processo de incorporação de materiais em uma matriz de vidro. Os constituintes de rejeitos radioativos são imobilizados por incorporação direta na estrutura de vidro ou por encapsulação. As vantagens mais significativas são a longa e estável vida útil do produto final e os bons fatores de redução de volume, que são ideais para a deposição final de rejeitos radioativos e propiciam um elevado grau de proteção ambiental. Porém, exige pessoal altamente qualificado e tem altos custos de investimento e de operação devido ao alto consumo de energia (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006).

Na precipitação química os radionuclídeos são removidos dos rejeitos líquidos por meio da formação de um material sólido finamente dividido e insolúvel. Um método típico de precipitação química envolve a adição de reagentes e/ou ajuste de pH para formar o precipitado, seguida da floculação, sedimentação e separação sólido-líquido. Na descontaminação de quantidades volumosas, a utilização da precipitação é dependente do método de separação sólido-líquido, que pode ser a decantação, filtração ou centrifugação. Os agentes precipitantes são em geral hidróxidos, oxalatos, carbonatos, peróxidos e fluoretos de metais (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1992). Porém, a presença dos

agentes precipitantes e dos precipitados formados podem elevar o nível de material tóxico no efluente tratado. Existe também o risco do processo de lavagem causar a ressolubilização dos radionuclídeos e consequente geração de um novo rejeito radioativo ou à formação de coloides, que reduz a eficiência do estágio de separação sólido-líquido (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2001).

Na evaporação, o processo de destilação do solvente a partir de um efluente residual, resulta em um menor volume de rejeito contendo os radionuclídeos e os sais inativos, que após secagem, podem ser incorporados a uma matriz adequada. O condensado resultante da evaporação é uma solução quase sem sais e com atividade muito baixa, que deve ser tratada por resinas de troca iônica antes de ser descarregada ou reciclada. Porém, esta técnica não é adequada para altas concentrações de sais inativos, tornando-se dispendiosa quando comparado com outras técnicas, e apresentando problemas sérios causados pela corrosão, descamação e formação de espuma. Salienta-se que a presença de alguns compostos orgânicos pode resultar em explosões durante a evaporação (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2001).

A filtração é um dos métodos mais versáteis na separação de partículas de um fluido, sendo útil no pré-tratamento ou no processamento de resíduos e efluentes, removendo detritos diversos e tratando os líquidos sobrenadantes provenientes de outros processos. Este método engloba diversos formatos e materiais e suas formas mais utilizadas são: a filtração natural, filtração por pressão, filtros de velas verticais, filtração a vácuo, filtros de cartuchos descartáveis e Ultrafiltração. Suas desvantagens são o tempo de processamento, o alto custo das tecnologias mais recentes como a Ultrafiltração e o risco de vazamentos durante o processo (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2001).

A Osmose reversa é um método eficiente que, essencialmente utiliza um filtro de poros muito finos, capaz de remover sólidos dissolvidos, espécies iônicas e contaminação microbiana. Por estas características, as membranas são suscetíveis a entupimento, tornando-se necessário que o líquido de alimentação seja pré-tratado por ultrafiltração, o que encarece muito a operação em larga escala (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2001).

A extração com solvente, é um método amplamente estabelecido na reciclagem de rejeitos líquidos aquosos, e é utilizada principalmente para operações em larga escala, onde as concentrações de contaminantes são altas.

São utilizados solventes extremamente seletivos que permitem a separação de espécies químicas específicas da fase aquosa, enquanto outras são retidas. No entanto, seu custo é alto, o desempenho é frequentemente limitado por restrições hidrodinâmicas e existe o potencial de contaminação cruzada do fluxo aquoso com a fase orgânica (RAHMAN et al., 2011).

A eletrodeposição, consiste na deposição de metal em um cátodo. Além do zinco, os metais que podem ser depositados diretamente, a partir de soluções aquosas, são os íons de Mn, Cr, Co, Fe, Ni, Ru, Te, Rh, Pd e Ag, todos menos eletronegativos do que o zinco. Porém, no tratamento de rejeitos radioativos líquidos, os íons dos radionuclídeos Cs, Sr, Zr e Nb são mais eletronegativos que o zinco e não podem ser depositados de forma que se tenha uma separação útil (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1994).

A fitorremediação que é uma tecnologia de tratamento *in situ*, onde espécies vegetais são utilizadas para recuperar uma área contaminada. É um método de tratamento de rejeitos ecologicamente correto e econômico, mas sua utilização está visa tratamentos de contaminações de baixo nível vinculadas a recuperação de áreas impactadas por rejeitos radioativos. (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1994).

As resinas de troca iônica são amplamente utilizadas na indústria nuclear para remover os radionuclídeos solúveis dos rejeitos líquidos. O processo de sorção baseia-se na troca de espécies iônicas entre uma solução líquida e uma matriz sólida, que contém grupos polares ionizáveis. Quando totalmente carregada, a matriz sólida removida e tratada como rejeito radioativo (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2001). Na literatura, diversos estudos visam o desenvolvimento de resinas de troca iônica seletivas aos radionuclídeos como cério e estrôncio. (PALAMARCHUKA et al., 2015; LI et al., 2012).

3.4 Sorção.

A sorção é o processo que compreende a transferência do sorvato para os sítios ativos do sorvente formando-se uma ligação entre eles. Quando a reação de sorção se dá entre o sorvato e a superfície do sorvente, que ocorre em um curto período de tempo é denominada adsorção. Porém se o sorvato começa a ser incorporado nos poros do sorvente, a reação se torna lenta e o processo é denominado absorção (Figura 01).

Figura 01 – Diferença entre adsorção e absorção.

Fonte: adaptada de MONTANHER, 2009.

Quanto ao tipo de sorvente, denomina-se biosorção, quando os processos de sorção são naturais e o sorvente é uma biomassa (MONTANHER et al., 2009).

A adsorção é o processo que resulta da remoção de solutos de uma solução para a sua concentração na superfície de um adsorvente, até que a quantidade de soluto restante na solução esteja em equilíbrio com a concentração no adsorvente (WEBER, 1974).

É comum distinguir três tipos de adsorção onde a afinidade entre adsorvente e soluto pode ser predominantemente devida a: i) atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, chamada de adsorção de troca; ii) atração por forças de Van der Waals, chamada de adsorção física ou ideal; iii) reação química, unindo o soluto ao adsorvente, chamada de quimissorção ou adsorção química. Muitas adsorções de substâncias orgânicas por carvão ativado resultam em interações específicas, entre grupos funcionais do soluto e a superfície do adsorvente, exibindo uma variedade de energias de ligação associadas à adsorção física e química (WEBER, 1974).

A técnica de adsorção tem se destacado em relação às técnicas descritas anteriormente devido à simplicidade de operação, a viabilidade econômica, eficácia, por ser considerada ecologicamente correta e pela possibilidade de ser utilizada em larga escala em uma infinidade de aplicações (ZHAO et al., 2012; ZHENGJIE et al., 2014). A seleção de adsorvente para

tratamento de água contaminada, depende da concentração, do tipo de contaminante presente, da eficiência e da capacidade de adsorção do adsorvente (SINGH et al., 2018). Inúmeros tipos de adsorventes têm sido usados para tratamento de água contaminada com diversas classes de contaminantes, entre eles, materiais naturais, resíduos agrícolas, subprodutos industriais, materiais de biomassa e nanomateriais.

3.4.1 Adsorventes naturais.

Existem diversos materiais naturais que possuem características de um adsorvente. Entre eles, a quitina, quitosana, zeólitas, argilas, turfa, madeira e o carvão ativado, têm sido utilizados com sucesso na remoção de íons de metais pesados, corantes e compostos orgânicos, (BHATNAGAR et al., 2006). Na Tabela 01, são apresentados diversos trabalhos que estudaram a utilização destes adsorventes.

Tabela 01 - Adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes.

Contaminante	Adsorventes	Trabalho
Corantes	Quitina e Quitosana	FILIPKOWSKA et al., 2008 VAKILI et al., 2014 ZHANG et al., 2016
Íons de Tc e Re	Quitosana	KIM et al., 2004 PIVARCIOVA et al., 2016
Íons de Cs, Sr, Co, Pu e Th	Zeólitas e Argilas	KIMURA et al., 2018 ABDEL-KARIM et al., 2016 FANG, et al., 2016 RASHAD et al., 2016 LI et al., 2013 GUERRA et al., 2009
Fármacos	Zeólitas e Argilas	RAKIC et al., 2013
Arsênio	Zeólitas e Argilas	HUA et al., 2018
Metais pesados	Zeólitas e Argilas	UDDIN et al., 2017 PANDEY, 2017
Íons de Pb, Th e U	Turfa	PALIULIS et al., 2015 ZHIRONG et al., 2010 ZHIRONG et al., 2011

Continuação da Tabela 1

Contaminante	Adsorventes	Trabalho
Corantes	Madeira	POOTS et al., 1976
Íons de Cd, Co e Pb	Madeira	AHMAD et al., 2009 SALETNIK et al., 2017
Micro poluentes	Carvão ativado	DITTIMAR et al., 2018
Fármacos	Carvão ativado	HARO et al., 2017 RAKIC et al., 2015
Metais pesados	Carvão ativado	SAJJAD et al., 2017
Íons de Cs, Gd, Ba, Ra, Co, Tl e Sr	Carvão ativado	OLATUNJI et al., 2018 GAD et al., 2013 EL-ZAKLA et al., 2011 ARIFI et al., 2011 KHANDAKER et al., 2018

Fonte: Autor da dissertação.

3.4.2 Resíduos agrícolas

Os resíduos agrícolas constituídos de cascas, são ricos em biomassa lignocelulósica, sendo uma opção sustentável e de baixo custo, para a produção de adsorventes renováveis visando o tratamento de águas contaminadas. (BHATNAGAR, 2015). Na literatura encontramos trabalhos que utilizaram cascas de resíduos agrícolas como casca de alho, laranja, banana, tangerina, toranja, mate e coco, para adsorver corantes, fenóis e íons de Pb, Cd, Cr, As, Hg, U, Th, Sr, Cs, Am e Tc, (NAMASIVAYAM et al., 1996; MUTHAMILSELVI et al., 2014; ANWAR et al., 2010; ALI et al., 2016; SIDHU et al., 2014; HUSEIN et al., 2013; ZOU et al., 2013; OYEWO et al., 2016; PANGENI et al., 2014; FERREIRA et al., 2017; POPOVA et al., 2013).

3.4.3 Subprodutos industriais.

Os resíduos industriais, como óleo de palma, café e chá torrados, escória e cinzas, são subprodutos das indústrias que podem ser usados como adsorventes de baixo custo para o tratamento de águas residuais (SINGH, 2018). Na literatura,

estudos utilizaram estes adsorventes para remover corantes, fenóis, e os íons de Pb, Cu, Cr, Zn, Ni, Sb, Eu, Sr e Cs, (ZAINI et al., 2013; TOR et al., 2006; ZAINI et al., 2014; MALKOC et al., 2007; ALBADARIN et al., 2013; ANASTOPOULOS et al., 2017; ALHARAHSEH et al., 2015; RAOUF et al., 1997; APAK et al., 1996).

3.4.4 Materiais de biomassa.

A biossorção e a bioacumulação utilizando biomateriais vivos e mortos como algas, fungos, leveduras e bactérias são consideradas de grande potencial para remover elementos tóxicos como metais pesados, corantes e compostos orgânicos da água (AKSU et al., 2005). Estudos na literatura utilizaram estes biomateriais para remover íons de metais tóxicos como Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, íons de metais preciosos como Pd, Pt, Ag, Au e Ru e íons de radionuclídeos como Ra, Th, U, Pu, Am, Ce; Cs, Sr, Am, Sr, U, Se e Sb, (WANG et al., 2006; PAMUKOGLU et al., 2017; LUJANIEN et al., 2016; FLOUTY et al., 2012; QI et al., 2017a).

3.4.5 Nanomateriais.

Devido ao crescente interesse pela nanotecnologia, surgiram aplicações em muitos campos para os nanomateriais, particularmente nas áreas de remediação ambiental e de tratamento de águas (SINGH et al., 2018). Na escala nano (nm), o fator de grandeza corresponde a 10^{-9} metros, ou seja 1 nm corresponde a aproximadamente 100 mil vezes menor do que o diâmetro de um fio de cabelo. É nessa escala de tamanho que temos as nanopartículas (1-100 nm) e os átomos (0,1 nm). É importante observar que existe uma dependência entre a escala de tamanho e os diferentes fenômenos observados, ou seja, enquanto que na escala de centímetros observamos efeitos causados pela gravidade, fricção e combustão, na escala nanométrica observamos efeitos causados pela eletrostática, forças de Van Der Waals, movimento browniano e mecânica quântica. (AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL - ABDI, 2010).

Dentre os nanomateriais que têm as dimensões citadas acima, os que são à base de carbono chamam particularmente a atenção por suas características físico-químicas, propriedades morfológicas e estruturais únicas, além de sua excelente condutividade térmica, mecânica e elétrica (SIQUEIRA et al., 2017;

MANAWI et al., 2016). Estes nanomateriais a base de carbono foram desenvolvidos em várias formas (KOTSUCHIBASHI et al., 2016), são exemplos os fulerenos (MATEO ALONSO et al., 2006), nanotubos (INAGAKI et al., 2014), nanofios (YANG, 2005) e nanofibras (WEI, 2012). As várias formas estruturais e suas propriedades, propiciam uma gama de aplicações, seja como biossensores (MALHOTRA et al., 2018), reforço em materiais compósitos (KWON et al., 2017), materiais eletricamente condutivos (CHEN et al., 2018), entrega de medicamentos “*drug delivery*” (DEB et al., 2018), aplicações médicas (IONITA et al., 2018), suporte para catalisadores (JENG et al., 2011) e adsorventes para remoção de contaminantes (MPHAHLELE et al., 2015; TAN et al., 2015; SARKAR et al., 2018; SHI et al., 2018; ZHANG et al., 2018; LI et al., 2015; ZHANG et al., 2016a; DUBEY et al., 2017).

Um nanomaterial a base de carbono, descoberto recentemente, com características próprias tem se destacado em relação aos anteriores. Em 1947, Philip Wallace começou a investigar a estrutura eletrônica de uma única camada de grafite, o grafeno, que ainda não estava definido. Somente em 2004, que André Geim e Konstantin Novoselov publicaram seu primeiro artigo (NOVOSELOV et al., 2004) sobre a síntese do grafeno, introduzindo um método de esfoliação mecânica para obter grafeno e avaliar suas características de transistor de efeito. Por esta descoberta, receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010. O grafeno, por definição, é um alótropo de carbono na forma de uma rede hexagonal bidimensional em escala atômica, na qual um átomo de carbono forma cada vértice com hibridização sp^2 . O comprimento da ligação carbono-carbono é de cerca de 0,142 nm, como mostrado na Figura 02. Existem três ligações σ em cada rede com conexões fortes formando uma estrutura hexagonal estável (ZHEN et al., 2018).

Figura 02 - Estrutura hexagonal de grafeno.

Fonte: ZHEN et al., 2018.

Devido às suas excepcionais propriedades elétricas e físicas, o grafeno é adequado para aplicações em eletrônica de alta velocidade, armazenamento de dados, dispositivos, telas de toque flexíveis, supercapacitores, células solares e sensores eletroquímicos (SOLDANO et al., 2010). Além disso, o grafeno tem uma alta estabilidade físico-química e uma área de superfície específica teórica excepcionalmente grande, $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, (KHAN et al., 2015), o que o torna um adsorvente promissor para a remediação de contaminantes ambientais. Materiais adsorventes à base de grafeno têm sido aplicados para remover uma variedade de contaminantes como fenol, azida, fenil, fenilnitreno e compostos orgânicos em águas contaminadas (LEE et al., 2015; LI et al., 2012a; TIAM et al., 2017; XU et al., 2012).

3.5 Óxido de Grafeno

Em 1859, o britânico Brodie realizou os primeiros estudos sobre a oxidação do grafite, utilizando clorato de potássio e ácido nítrico. Depois disso, vários outros pesquisadores como Staudenmaier, Hofmann e Frenzels, Hamdi também estudaram a síntese de óxido de grafite, e relataram que era lenta e perigosa devido à utilização de clorato de potássio e ácidos sulfúrico e nítrico concentrados. Em 1958, Hummers e Offeman, descreveram um método rápido e eficiente de produzir óxido de grafite, que consistia em reagir o grafite com uma mistura de nitrato de sódio, permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado (DIMIEV et al., 2017).

PARK et al. (2009) compararam vários métodos para sintetizar grafeno e grafeno quimicamente modificado a partir de grafite e derivados de grafite. Um dos métodos para a produção de grafeno tem como etapa a formação do óxido de grafeno (OG), seu precursor, e que é obtido pela reação de oxidação do grafite com agentes oxidantes fortes, conforme o descrito por HUMMERS e OFFEMAN (1958). Um esquema do processo de obtenção, adaptado de AHADIAN et al., 2013 é apresentado na Figura 03.

Figura 03 -Esquema da obtenção de grafeno e óxido de grafeno a partir do grafite.

Fonte: adaptado de AHADIAN et al. (2013).

O estudo de PEREZ-RAMIREZ, et al. (2015), comparou a adsorção de corante por vários nanomateriais à base de carbono: grafite, grafeno, nanotubos, óxido de grafeno e nanotubos oxidados. O óxido de grafeno, nanotubos oxidados e nanotubos destacaram-se com taxas de adsorção muito superior à do grafeno e do grafite. Os resultados foram atribuídos à diferença da área específica entre eles (óxido de grafeno > nanotubos > nanotubos oxidados >> grafeno > grafite). Segundo LIU et al. (2014), o fato de somente o óxido de grafeno e os nanotubos oxidados possuírem inúmeros grupos funcionais oxigenados foi determinante para a maior taxa de adsorção destes. Desta forma, o óxido de grafeno (OG) reúne as propriedades desejáveis dos nanotubos e do grafeno, com a vantagem de ter um custo menor de produção (SINGH et al., 2018).

A funcionalização do OG, que se dá pela presença dos grupos epóxi e hidroxila no plano basal e carboxila nas bordas (Figura 04), torna-o hidrofílico, com densidade de carga negativa muito alta. Estes grupos funcionais também são também responsáveis pela formação de um coloide aquoso estável, que é obtido através de ondas ultrassônicas. A presença do grupo carboxila ionizável, permite a troca iônica com cátions metálicos ou moléculas orgânicas positivamente carregadas, permitindo ao OG interagir com íons metálicos, polímeros, biomoléculas, etc. (RAMESHA et al., 2011).

Figura 04 - Representação esquemática simplificada das estruturas de grafeno e óxido de grafeno, destacando-se os grupos funcionais oxigenados.

Fonte: adaptada de (PINTO, 2013)

3.5.1 Adsorção de contaminantes pelo OG.

Existem inúmeros estudos que demonstram a versatilidade e a diversidade de aplicações tanto do OG como adsorvente direto, quanto do seu uso na obtenção de nanocompósitos que visam atender necessidades específicas na adsorção de contaminantes.

BRADDER et al. (2011), PENG et al. (2016) e MINITHA et al. (2017) sintetizaram OG e verificaram que a carga negativa da superfície e a presença dos grupos funcionais oxigenados desempenham o papel principal na adsorção de corantes catiônicos, como o azul de metileno, verde de malaquita e alaranjado de metila. Já KONICKI et al. (2017), utilizaram o OG para adsorver os corantes Amarelo 28 (BY28) e vermelho 46 (BR46), e FAKHRI et al. (2017) obteve bons resultados na remoção anilina.

O OG também foi estudado para adsorção de fenóis, como o p-nitrofenol, o-nitrofenol, m-nitrofenol e 1-naftol (YU et al., 2016; MUKHERJEE et al., 2017), adsorção de fármacos como cloridrato de metformina (ZHU et al., 2017), a proflavina (BHATTACHARYYA et al., 2017) e antibióticos (CHEN et al., 2015; GAO et al., 2012), além de íons de metais pesados como cádmio e chumbo (HUANG et al., 2015, HUANG et al., 2016).

A remoção de íons de radionuclídeos por OG, conta também com vasta literatura. A adsorção de íons de Urânio foi estudada por WANG et al. (2016) e LI et al. (2012b), que removeram 1330 mg.g^{-1} e 299 mg.g^{-1} , respectivamente. Em

estudo sobre a adsorção de íons de Cobalto por OG, CHEN et al., (2015), removeram 123 mg.g⁻¹. XU et al. (2016) e BAI et al. (2014) investigaram a adsorção de íons de Tório e obtiveram resultado de remoção 252,5 µmol.g⁻¹ e 214.6 mg.g⁻¹ respectivamente, enquanto estudo de remoção de Estrôncio por YANG et al. (2016), teve como resultado 3,84 x10⁻⁴ mol.g⁻¹. ROMANCHUK et al. (2013) estudou a adsorção de diversos íons de radionuclídeos como, Am, Th, Pu, Np, U, Sr, Eu e Tc pelo OG.

Os nanocompósitos à base de OG que visam adsorver contaminantes em água, em geral utilizam o OG como um suporte que pode ser funcionalizado com moléculas e grupos funcionais, aumentando a sua capacidade de adsorção e a especificidade para um íon em questão. Na literatura, encontramos diversos trabalhos que sintetizaram uma grande diversidade de nanocompósitos a base de OG. São exemplos, o óxido de grafeno-nanobentonita (OG-PEG-NB); óxido de grafeno-polipirrol (OG-Ppy); óxido de grafeno-polissacarídeo (OG-PS); óxido de grafeno-óxido de ferro (OG-FeO/Fe₂O₃); óxido de grafeno-magnético (OG-Fe₃O₄/SiO₂); óxido de grafeno-óxido de zircônio (OG-ZrO(OH)₂); óxido de grafeno-poli(amidoamina) (OG-PAMAM) e o óxido de grafeno-EDTA (OG-EDTA), utilizados para adsorção de metais tóxicos, corantes e compostos orgânicos. (BANERJEE et al., 2017; HU et al., 2015; QI et al., 2017; YANG et al., 2013; LEE et al., 2012; LI et al., 2013; LUO et al., 2013; YUAN et al., 2013; MADADRANG et al., 2012).

No entanto, encontramos um volume menor de trabalhos onde os nanocompósitos visam adsorver radionuclídeos. Entre eles, temos o estudo de SUN et al. que sintetizaram o nanocompósito de óxido de grafeno-amidoxima para adsorver íons de Th. Os estudos de ZHAO et al. (2015) e WANG et al. (2015a) sobre o nanocompósito de óxido de grafeno-óxido de ferro (OG-Fe₃O₄) utilizado para adsorver íons de U, Cs e Sr. Os trabalhos de Gado et al. (2018) e de LIU et al. (2016) que sintetizaram nanocompósitos OG/Polipirrol/Magnetita e OG-amina (OG-NH₂) removendo íons de Th e U respectivamente.

Alguns estudos, utilizam estruturas com características específicas como suporte para o OG, como ZHU et al. (2019) que incorporaram OG em hifas fúngicas para adsorver íons de Urânio, e Chen et al. (2015), que incorporaram OG em titanato para adsorver íons de Cobalto.

Apesar do OG ter grande capacidade de adsorção, o processo para a sua recuperação do meio líquido, após a remoção do contaminante é trabalhosa,

exigindo ultracentrifugação por tempo prolongado (RAMESHA et al., 2011; GAO et al., 2012). Alguns estudos, com o objetivo de facilitar sua remoção, incorporaram magnetita a sua estrutura para separá-lo do meio líquido utilizando campo magnético externo. Porém, como relatado por FAN et al. (2011) e SUN et al. (2011), a presença de nanopartículas de magnetita na superfície do OG causam redução da capacidade de adsorção. Recentemente, diversos trabalhos como os de ZHAO et al. (2017) e LUJANIEN et al. (2017), buscam solucionar esta questão, incorporando ao OG, outras moléculas como o EDTA e o azul da Prússia, visando compensar a perda da capacidade de adsorção causada pela presença da magnetita. Já JAYANTHI, et al. (2016), com o mesmo intuito, desenvolveu uma espuma 3D de OG para remover corantes orgânicos. Neste trabalho, a incorporação do OG no PDVB tem como objetivo, aumentar a densidade da partícula, possibilitando a sua retirada após processo de adsorção, por simples decantação. Essa facilidade, torna viável a utilização do nanocompósito na adsorção de rejeitos líquidos contendo íons de cézio-137, onde a manipulação deve ser sempre minimizada.

3.6 Isotermas de adsorção.

A adsorção resulta na remoção de soluto da solução e sua concentração em uma superfície do adsorvente (passando a se chamar de adsorvato), até que a quantidade de soluto restante na solução esteja em equilíbrio com a presente no do adsorvente. Este equilíbrio pode ser descrito expressando-se a massa do adsorvato pela massa utilizada de adsorvente, em função da concentração de soluto restante em solução (WEBER, 1974). A capacidade de adsorção (q), também chamada de coeficiente de distribuição (K_d), pode avaliar o desempenho de um adsorvente, pois quanto maior o valor de q , mais eficaz é o material adsorvente na captura e retenção das espécies contaminantes (YANTASEE et al., 2007). A capacidade de adsorção (q), é calculada utilizando-se a equação 1.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg.g⁻¹);

C_o : concentração inicial dos íons de Cs (mg.L⁻¹);

C_e : concentração de íons de Cs no equilíbrio (mg.L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g);

Com os valores de q e C_e podemos construir um gráfico, que se denomina de isoterma de adsorção, e representa a relação de equilíbrio entre a concentração de soluto na fase líquida e do adsorbato em uma dada temperatura (MUKHERJEE et al., 2017).

Segundo MCCABE et al. (1993), a isoterma linear passa pela origem e a massa de adsorbato por unidade de massa do adsorvente é proporcional a sua concentração no líquido. Nas isotermas favorável e extremamente favorável, a massa do adsorbato por unidade de massa do adsorvente é alta e muito alta, respectivamente, em relação a concentração no líquido. Nas isotermas irreversível e desfavorável, a massa do adsorbato por unidade de massa do adsorvente é baixa, independe da concentração no líquido (Figura 05).

Figura 05 – Formas possíveis para as isotermas.

Fonte: Adaptado de MCCABE et al (1993).

Existem vários modelos de isotermas, porém, os modelos mais comumente utilizadas para descrever a adsorção de íons, são a de Langmuir e a de Freundlich (WEBER, 1974)

3.6.1 Modelo de Langmuir.

O modelo de Langmuir, parte do princípio que existe um número definido de sítios, e que estes têm energia equivalente. Assim cada sítio só pode comportar apenas uma molécula adsorvida e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, e o processo de adsorção ocorre em monocamada (RUTHVEN, 1984). O modelo de Langmuir, é descrito pelas equações 2 e 3.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Forma linearizada,
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (3)$$

Onde:

q_e : massa do adsorvato por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e : concentração de íons de Cs no equilíbrio (mg.L^{-1});

A constante de Langmuir K_L , e o valor de q_{max} podem ser obtidos construindo-se o gráfico linear de C_e/q_e (eixo da abscissa) versus C_e (eixo da ordenada), onde $1/K_L \cdot q_{max}$ é igual ao coeficiente angular da reta e $1/q_{max}$ é igual ao coeficiente linear.

3.6.2 Modelo de Freundlich.

O modelo de Freundlich é empírico e prevê que o processo de adsorção ocorra em multicamadas. Assume ainda que o adsorvente é heterogêneo, já que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção com diferentes energias adsortivas. (RUTHVEN, 1984). O modelo de Freundlich, é descrito pelas equações 4 e 5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Forma linearizada, $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ (5)

Onde:

q_e : massa do adsorvato por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_e : concentração de íons de Cs no equilíbrio (mg.L⁻¹);

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L.g⁻¹)

Uma adsorção favorável tende a ter um valor de $n > 1$ (sendo $1/n$ menor ou igual a 1). Assim quando $1/n = 1$ a isoterma será linear, se $1/n > 1$ a isoterma será desfavorável e para $1/n < 1$ existe uma forte atração entre o adsorvente e o adsorbato e a isoterma será favorável MCKAY et al. (1982). O modelo de isoterma que apresentar uma relação linear (R^2) mais próxima a 1, será o que melhor descreve o processo de adsorção em questão.

3.7 Cinética de Adsorção.

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase líquida em relação ao tempo, e a determinação da ordem de reação do sistema contribui para o entendimento do processo de adsorção, que é dependente das características do adsorvente, do adsorvato e da atração entre eles. O processo que envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos no líquido para a superfície e para os poros do adsorvente, pode seguir os seguintes passos: i) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme de líquido que envolve o adsorvente; ii) migração do adsorvato do filme líquido para a superfície do adsorvente; iii) difusão nos poros do adsorvente, (MONTANHER et al. 2007) (Figura 06).

Figura 06 – Etapas da transferência do adsorvato, do líquido para o adsorvente.

Fonte: adaptado de MONTANHER et al., 2007.

Os modelos descritos por Lagergren, de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para estudo da cinética de adsorção, são dadas pelas equações 6 e 7.

Modelo pseudo-primeira ordem.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

Onde:

K_1 = constante de velocidade da reação (min^{-1});

q_e = massa do adsorvato por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t = capacidade de adsorção em um dado tempo t (mg.g^{-1});

t = tempo de contato (min).

O valor de k_1 pode ser determinado através do coeficiente angular da reta obtida no gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

Modelo pseudo-segunda ordem.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Onde:

K_2 = constante de velocidade da reação ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

q_e = massa do adsorvato por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_t = capacidade de adsorção em um dado tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

t = tempo de contato (min).

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos respectivamente pelo coeficiente angular e linear da reta obtida no gráfico de (t/q_t) versus t . O modelo cinético que apresentar uma relação linear (R^2) mais próxima a 1, será o que melhor descreve a cinética do processo de adsorção em questão.

Segundo Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação 8.

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \quad (8)$$

Onde:

q_t = capacidade de remoção em um dado tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_{dif} = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$);

t = tempo de contato (min).

C = constante relacionada com a resistência à difusão

O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem) então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que

controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g⁻¹.

3.8 Energia livre de Gibbs.

O cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG) permite predizer se o processo de adsorção estudado ocorre espontaneamente, quando $\Delta G < 0$, ou se o processo não é espontâneo, quando $\Delta G > 0$ (ATKINS, 2006). Para o cálculo utiliza-se a equação 9.

$$\Delta G = -RT \ln(K_L) \quad (9)$$

Onde:

R = constante universal dos gases perfeitos 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹;

T = temperatura absoluta (K);

K_L = constante de Langmuir (L.mol⁻¹).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho, comerciais e não purificados, foram: grafite em pó (Merck/99,7%), nitrato de sódio (Merck/99,5%), ácido sulfúrico concentrado 98,0% (Merck), permanganato de potássio (Synth/99,0%), peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck), hidróxido de sódio (Synth/98,0%), ácido clorídrico (Merck/37,0%), etanol absoluto (Synth/99,7%), peróxido de benzoíla (Vetec/72,0 - 77,0%), divinilbenzeno 55% (Sigma Aldrich), álcool polivinílico (Vetec/PA) e padrão analítico de cloreto de cério 1 g.L^{-1} (Fluka).

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na síntese do óxido de grafeno, do polidivinilbenzeno e nos ensaios de adsorção foram: manta de aquecimento com agitação magnética da Marca Fisatom; balança analítica modelo AUY220 da marca Shimadzu; bomba de vácuo modelo B740/Q marca Biomec; estufa de aquecimento modelo 315 SE marca Fanen; incubadora com agitação modelo TE 4200 marca Tecnal; peneiras metálicas de 50 a 200 mesh e agitador eletromagnético de peneira marca Bertel; banho ultrassom modelo Soniclean 2PS da marca Sander Ultrasonic; disruptor de célula ultrassônico modelo 19kHz/500W da marca Misonix; ultra centrífuga modelo CR 20B marca Hitashi; purificador de água modelo Master WFI marca Gehaka; agitador magnético modelo 753A marca Fisaton; agitador mecânico modelo RW20 marca IKA.

4.3 Materiais e vidrarias

Balões de fundo redondo com três bocas e capacidade de 1L; condensador de refluxo tipo Allihn; termômetro; baguetas de vidro; pipetas de Pasteur; funis de vidro; provetas de vidro com capacidade de 100 e 50 mL; Erlenmeyer com capacidade de 100 mL; reator de vidro; Beckers de 600, 50 e 100 mL; vidro de relógio; balões volumétrico com capacidade de 25, 50, 100 e 250 mL; almofariz de ágata de 100 mL; dessecador de vidro com sílica gel; frascos de polietileno com tampa e capacidade de 20 mL; seringa de polietileno de 5 mL; filtro de seringa de celulose reciclada com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ da marca Sartorius;

sistema de filtração Nalgene e membrana de filtração de nitrocelulose 47mm com porosidade de 0,22 μm da marca Millipore; pipetas automáticas de 2-20 μL , 20-200 μL , 100-1000 μL e 1000-10000 μL da marca Eppendorf.

4.4 Síntese do óxido de grafeno (OG)

Para a síntese do OG foi utilizado o procedimento descrito Hummers (1958) modificado, que consistiu em misturar 3 g de grafite em pó, 3 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 140 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), gradualmente 18 g de permanganato de potássio (KMnO_4), e mantido sob agitação a temperatura controlada de 35 °C por uma hora. Em seguida foram adicionados 200 mL de água deionizada e a solução mantida a 90 °C sob agitação. Ao final da síntese foram adicionados mais 100 mL de água deionizada e 18 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%. O produto foi centrifugado a 12.000 rpm por dez minutos, e o sólido foi lavado e centrifugado sucessivas vezes com soluções de NaOH (1M) e HCl (1M), até pH igual a 7. O óxido de grafite obtido foi disperso em etanol, esfoliado em disruptor de célula ultrassônico, seco à temperatura ambiente e macerado em almofariz de ágata.

4.5 Síntese do poli(divinilbenzeno)

O poli(divinilbenzeno) (PDVB) foi sintetizado utilizando o procedimento modificado descrito por WISLOW et al., (1951). Para a síntese foram preparadas duas soluções: a primeira solução foi preparada dissolvendo-se 0,75 g de peróxido de benzoíla em 15 ml de divinilbenzeno a 50 °C. A segunda solução foi preparada adicionando-se 15 g de uma solução de álcool polivinílico (PVA) 80% hidrolisado em 750 mL de água.

As duas soluções foram adicionadas em um reator aquecido a 80-90 °C, sob agitação de 500 rpm por trinta minutos. Após o resfriamento, o produto foi filtrado e seco em estufa a 50 °C e pesado. O poli(divinilbenzeno) obtido foi separado por faixas granulométricas de 50, 100, 140 e 200 mesh, utilizando peneiras metálicas e um agitador de peneira eletromagnético.

4.6 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno em poli(divinilbenzeno) PDVB-OG

O procedimento utilizado na síntese do nanocompósito PDVB-OG foi adaptado da preparação do nanocompósito PVK-OG (polivinilcarbozol - óxido de grafeno) (MUSICO, 2013).

Foram preparadas duas dispersões de 20 mL cada, uma de OG em etanol a 1 mg.mL^{-1} e outra de PDVB em água deionizada a 1 mg.mL^{-1} , ambas em banho de ultrassom por trinta minutos. Em seguida, as duas dispersões foram misturadas e mantidas em banho de ultrassom por mais trinta minutos. A mistura foi separada por decantação e após quinze minutos em repouso, o OG não incorporado que permaneceu em suspensão foi retirado por filtração a vácuo utilizando-se membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Ao nanocompósito de PDVB-OG foram adicionados 20 mL de água deionizada e mantido em banho ultrassom por cinco minutos, seguido de nova decantação e filtração do material em suspensão. Essa operação foi repetida por cinco vezes até que não foi observado OG na membrana de filtração. As membranas foram secas e pesadas para determinar a massa de OG remanescente não incorporado ao PDVB.

O teste de estabilidade consistiu em adicionar 40 mL de água deionizada ao PDVB-OG e mantido sob agitação por 8 horas a temperatura ambiente. Ao final deste período o sobrenadante filtrado em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, que foi seca e pesada para determinar a presença de OG, e o nanocompósito foi seco por 3 horas em estufa a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 24 horas em dessecador.

4.7 Caracterização dos materiais sintetizados

4.7.1 Análise Termogravimétrica (TG).

A estabilidade térmica do OG, PDVB e do nanocompósito PDVB-OG, foi avaliada por termogravimetria (TGA) no analisador térmico modelo SDT-Q600 da TA Instruments. No procedimento analítico, amostras de cerca de 3,0 mg foram colocadas em cadinhos de porcelana e aquecidas da temperatura ambiente até $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à razão de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 100 mL.min^{-1} .

4.7.2 Análises por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) e prensadas, obtendo-se pastilhas com as quais foram feitas as medidas de transmitância, na janela de 4000 a 450 cm^{-1} . O espectrômetro utilizado foi da marca Perkin-Elmer, modelo Frontier 100.

4.7.3 Análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A caracterização do OG, PDVB e do nanocompósito PDVB-OG foi feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TM3000 da marca Hitashi. Após os ensaios de adsorção, a presença do cério no OG[Cs] e o PDVB-OG[Cs] foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (SEM-FEG), modelo JSM-6701F, marca Jeol.

4.7.4 Análises de difração de raios-X.

Para caracterizar o OG e determinar o número de camadas utilizou-se o refratômetro de Raios-X da marca Bruker modelo D8-Advance equipado com tubo de cobre operando em 40 KVe e 30mA, monocromador de grafite, raio goniômetro de 250 mm e 2θ variando de 2 a 70°.

4.8 Experimentos de adsorção dos íons de cério

Os experimentos de remoção dos íons de cério de uma solução aquosa foram realizados em batelada, utilizando frascos de polietileno em triplicata. As soluções de cloreto cério foram preparadas a partir da diluição de um padrão analítico de cério de 1 g.L^{-1} . As amostras foram agitadas a 250 rpm e a temperatura controlada de 26 °C. A quantificação dos íons de cério foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica modelo SpectrAA 50B da marca Varian utilizando lâmpada de cátodo oco - Cério (P810, Photron).

4.8.1 Influência do tempo de contato na adsorção dos íons de cério.

Para verificar qual a influência do tempo na adsorção dos íons de cério pelo OG, PDVB e PDBV-OG, foram adicionados em cada frasco 10 mL da solução preparada a 11,7 mg.L^{-1} em pH 6,5. Foram adicionados cerca de 20 mg dos respectivos adsorventes e mantido sob agitação a 250 rpm a 26 °C por 1; 5; 10; 15; 30; 40; 60 e 90 minutos. Após atingir o tempo de contato, as soluções foram filtradas em filtro de seringa e nos filtrados foi quantificado os íons de cério remanescentes

na solução por espectroscopia de absorção atômica e determinado o tempo referente a máxima capacidade de adsorção.

4.8.2 Influência da concentração na adsorção dos íons de cézio.

Nesse experimento, para verificar a qual a influência da concentração na adsorção dos íons de cézio pelo OG e PDBV-OG, foi adicionado em cada frasco 10 mL das soluções com concentrações de 31,5; 36,3; 52,7; 61,5; 70,1; 82,1; 92,6; 111,6 e 131,6 mg L⁻¹ de íons de cézio e pH=6,5. Foi adicionado 20 mg do respectivos adsorventes e mantido sob agitação a 250 rpm a 26 °C por trinta minutos (tempo determinado o item 4.8.1). A seguir as soluções foram filtradas em filtro de seringa, e a concentração de íons de cézio remanescente na solução foi quantificada por espectroscopia de absorção atômica.

4.8.3 Cálculos das isotermas e dos parâmetros termodinâmicos.

Com os valores de remoção de cézio obtidos nos itens 4.8.1 e 4.8.2, foram obtidas as isotermas e submetidas aos modelos de Langmuir e Freundlich, foram determinados os parâmetros de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, K_d e calculado o valor da energia livre de Gibbs.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Óxido de Grafeno (OG)

5.1.1 Síntese

A síntese do óxido de grafeno foi realizada pelo método descrito por HUMMERS (1958), com algumas modificações, obtendo-se um material em pó finamente dividido, homogêneo, opaco, e de cor escura.

5.1.2 Caracterização

A caracterização do óxido de grafeno foi efetuada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), termogravimetria (TGA), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e difração de raios-X (DRX).

Na Figura 07 é apresentada a micrografia por MEV do óxido de grafeno sintetizado com diferentes ampliações. Foi observado que o OG, apresenta-se como agregados empilhados em camadas, e com uma aparência morfológica homogênea.

Figura 07 - Micrografia por MEV do OG sintetizado. (a) visão geral com ampliação de 40x; (b) ampliação de 150x; (c) detalhe com ampliação de 800x e (d) detalhe com ampliação de 1500x.

Fonte: Autor da dissertação

SZABO et al. (2006) analisou OG obtido por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e o descreve como membranas muito finas, planas e lisas, mas com algumas dobras e sugere que a extensão deste dobramento aumenta com o grau de oxidação. Na Figura 08 é apresentada a comparação da micrografia por MET do OG sintetizado neste trabalho e o obtido por SZABO et al. (2006).

Figura 08 - Micrografia por MET do OG sintetizado neste trabalho (1) e do OG sintetizado por SZABO et al. (2006) (2).

Fonte: (1) : Autor da dissertação, (2) adaptação de SZABO et al. (2006).

Na Figura 09, é apresentada a comparação das curvas termogravimétricas do grafite e do OG, no intervalo de temperatura de 30 °C a 900 °C. Observamos que enquanto a perda de massa para o grafite se dá em uma única etapa, de 550 °C a 850 °C, no OG a perda se dá em três etapas: de 30 °C a 150 °C; de 150 a 400°C e de 400 a 530°C.

DEBARATI et al. (2014) afirmaram que até 150 °C a perda de massa está associada, principalmente, à perda de água, já entre 150 °C e 400 °C, a perda de massa corresponde à saída dos grupos funcionais que contém oxigênio, no caso, epóxi, carbonila, carboxila e hidroxila. Acima desta temperatura, as perdas se referem à carbonos sp^2 , sp^3 da estrutura ou carbonos residuais.

Figura 09 – Comparação da análise termogravimétrica do OG e do grafite.

Fonte: Autor da dissertação

Observando a mesma relação, ZHANG et al. (2014) propuseram um esquema com as etapas da degradação térmica da estrutura do óxido de grafite durante o aquecimento contínuo. Este esquema (Figura 10), apresenta a correlação entre a diminuição do espaçamento entre as camadas do óxido de grafite e a degradação da estrutura química com a perda dos grupos funcionais oxigenados entre a 160°C e 300°C.

Figura 10 - Esquema proposto por ZHANG et al. (2014) apresentando as mudanças de estrutura do óxido de grafite durante o processo de redução térmica.

Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2014).

Assim, na curva termogravimétrica obtida do OG sintetizado neste trabalho, é possível atribuir a perda de massa ocorrida entre 150 °C e 400 °C, à presença dos grupos funcionais oxigenados, que indicam o grau de oxidação do OG. Para isso foi calculado a perda de massa nas três etapas que é apresentada na Tabela 02.

Tabela 02 – Porcentagem da perda de massa do OG no intervalo de 50°C a 530°C.

Etapa	Intervalo de degradação (°C)	Perda de massa (%)
1	de 50 a 150	24,8
2	→ de 150 a 400	→ 32,2
3	De 400 a 530	43,0

Fonte: Autor da dissertação.

Foi observado que ocorreu a perda de massa de 24,8% entre 50 °C e 150 °C, referente a desidratação do cristalito. Entre 150 °C e 400 °C, a perda de massa de foi de 32,2%, referente a saída dos grupos funcionalizados com oxigênio. Na última etapa, acima de 400 °C, a perda de massa de foi de 43%, referente a degradação da estrutura. DEBARATI et al. (2014), obteve valores de perda de massa de 35-38%, entre 150 °C e 400 °C, os quais são próximos ao obtido neste trabalho.

Na caracterização do óxido de grafeno por FTIR (Figura 11), observou-se, no espectro, as bandas características dos grupos funcionais: epóxi (C-O-C) em 1135 cm⁻¹; carbonila de cetona (C=O) em 1600 cm⁻¹; carbonila de ácido carboxílico (C=O) em 1750 cm⁻¹ e álcool (OH) em 3375 cm⁻¹ correspondente a água e ao grupo hidroxila. Observou-se, também, a banda característica da ligação carbono/oxigênio (C-O) em 1200 cm⁻¹ e (C-O-H) em 1400 cm⁻¹. No espectro de FTIR do grafite, observamos apenas a banda de C=C, característica, e a ausência das bandas referentes aos grupos funcionais oxigenados, comprovando a oxidação do grafite. As mesmas bandas características no OG foram observadas nos estudos de LEE et al. (2010) e ZHANG et al. (2014).

Figura 11 - Comparação dos espectros de FTIR do OG sintetizado e do grafite.

Fonte: Autor da dissertação.

Na Figura 12, é apresentado o difratograma obtido por difração de raios-X (DRX) onde observou-se um único sinal intenso característico do OG em $2\Phi = 10,81^\circ$.

Figura 12 - Difratograma de raios-X do OG sintetizado.

Fonte: Autor da dissertação.

Com a análise do difratograma de raios-X e foi determinado o tamanho do cristalito (L_{002}), a distância interplanar (d_{002}) e a quantidade estimada de

camadas ou planos empilhados (N). Os resultados comparados com os obtidos na literatura, são apresentados na Tabela 03.

Tabela 03 – Comparação entre os resultados de difração raios-X (DRX) deste trabalho com a literatura.

Amostra	2 θ (graus)	L002(nm)	D002(nm)	N(camadas)	Trabalho
OG	10,81	1,32	0,660	3	Este trabalho
OG	12,72	-	0,691-0,696	-	(SZABO, 2006)
OG	9,50	-	0,925	-	(ABDOLHOSSEI-ZADEH, 2015)
OG	9,7-10,5	12,5 -15,6	0,841-0,907	14-18	(DEBARATI, 2014)
OG	11,13	-	0,794	-	(HYE-MI, 2010)
Grafite	26,28	37,4-45,0	0,335-0,338	112-134	(DEBARATI, 2014)

Fonte: Autor da dissertação

Comparando-se os valores dos espaçamentos basais entre as camadas (D002), temos o grafite com 0,34 nm, enquanto que o OG, neste trabalho, com 0,66 nm e na literatura variando de 0,69 a 0,92 nm. Segundo SZABO et al. (2006), esta expansão do espaçamento entre as camadas do OG em relação ao seu precursor, o grafite, é devida à acomodação de vários grupos funcionais oxigenados entre elas e reflete o nível de oxidação do OG. Com relação ao tamanho do cristalito (L002) e o número de camadas (N), DEBARATI et al. (2014), partiu do grafite que apresentou cristalito de 37,4 a 45,0 nm com 112 a 134 camadas e obtiveram OG com cristalito de 12,5 a 15,6 nm, composto de 14 a 18 camadas. É digno de nota que o OG obtido neste trabalho apresentou um cristalito de 1,32 nm e em média três camadas, indicando assim a eficiência no processo de esfoliação do óxido de grafite.

5.2 Poli(divinilbenzeno) (PDVB)

5.2.1 Síntese

A síntese do poli(divinilbenzeno) (PDVB) foi realizada pelo método descrito por WINSLOW et al. (1951) com adaptações. Obteve-se 25,67 g um material formado por pequenas esferas de cor branca e opaca e com variedade granulométrica. Utilizando-se peneiras metálicas, a separação granulométrica resultou em de quatro faixas distintas: de 50 a 100 mesh (0,297 a 0,149 mm); de 100 a 140 mesh (0,149 a 0,105 mm); de 140 a 200 mesh (0,105 a 0,074 mm) e maior que 200 mesh (0,074 mm). A porcentagem retida em cada faixa é apresentada na Tabela 04.

Tabela 04- Resultado da separação granulométrica do PDVB sintetizado.

Faixa	Intervalo Granulométrico (mesh)	Massa retida (g)	Porcentagem retida (%)
1	50 a 100	14,5307	56,97
2	100 a 140	5,9351	23,27
3	140 a 200	4,7326	18,55
4	maior que 200	0,3080	1,21

Fonte: Autor da dissertação

A faixa granulométrica 1, entre 50 e 100 mesh, foi a escolhida para os experimentos de adsorção por apresentar a maior massa.

5.2.2 Caracterização

Na micrografia do PDVB por MEV, apresentada na Figura 13, foi possível observar formas de esferas maciças com superfície lisa e tamanhos entre 50µm e 200µm. Algumas estão visivelmente fundidas e as menores aparecem em aglomerados.

Figura 13 - Micrografia por MEV do PDVB sintetizado. (a) ampliação de 40x; (b) ampliação de 160x; (c) ampliação de 250x e (d) ampliação de 300x.

Fonte: Autor da dissertação

A curva termogravimétrica do PDVB foi obtida no intervalo de temperatura de 50 °C a 800 °C e ocorreu em quatro etapas: de 50 °C a 307 °C; de 307 °C a 434 °C; de 434 °C a 484 °C e de 484 °C a 648 °C (Figura 14).

Figura 14 - A curva termogravimétrica do PDVB.

Fonte: Autor da dissertação

A fim de caracterizar o material, o perfil da perda percentual de massa nas quatro etapas foi calculado, obtendo-se os valores de 4,3%, 29,7%, 18,6% e 46,4% respectivamente (Tabela 05).

Tabela 05 - Perda de massa do PDVB no intervalo de 50 a 700°C.

Etapa	Intervalo de degradação (°C)	Perda de massa (%)
1	de 50 a 307	4,30
2	de 307 a 434	29,7
3	de 434 a 484	18,6
4	De 484 a 648	46,4

Fonte: Autor da dissertação.

Em estudo realizado por CHAIYASAT et al. (2011), o PDVB apresentou perda de 92% de massa em uma única etapa, no intervalo de 330 a 495 °C. Comparando-se com este trabalho, a perda percentual de massa em quatro etapas pode ser atribuída ao fato da metodologia utilizada na síntese não ser idêntica à da literatura e da possibilidade do material, mesmo após sucessivas lavagens, conter ainda algum resíduo dos monômeros.

Na caracterização do PDVB por FTIR, foram observadas as bandas características do estiramento de C-H aromático entre 3000 a 3100 cm^{-1} ; do estiramento de C-H alifático entre 2800 a 2900 cm^{-1} ; do estiramento de C=C do anel benzênico entre 1500 a 1600 cm^{-1} e da deformação do anel de benzeno entre 700 a 750 cm^{-1} . Na figura 15 é apresentado a comparação entre os espectros de FTIR do PDVB sintetizado neste trabalho e o obtido por CHAIYASAT et al. (2011).

Figura 15 – Comparação entre o espectro de FTIR do PDVB obtido por CHAIYASAT et al (2011) (A) e do sintetizado neste trabalho (B).

Fonte: (A) autor da dissertação e (B) adaptação de CHAIYASAT et al. (2011).

5.3 Nanocompósito de Poli(divinilbenzeno) e óxido de grafeno (PDVB-OG)

5.3.1 Síntese

Na preparação do nanocompósito PDVB-OG, a massa de OG incorporado a 20 mg de PDVB foi de 1,3 mg, ou seja, cada grama do nanocompósito contém 65 mg de OG incorporado (6,5%, em massa). A determinação do OG incorporado foi feita pela diferença da massa entre o OG utilizado na preparação e do OG não incorporado, retido nas membranas de filtração após cinco lavagens consecutivas (Figura 16).

Figura 16 – Membranas utilizadas nas cinco filtrações

Fonte: Autor da dissertação.

Na Tabela 06, são apresentadas as massas das membranas antes e depois da retenção do OG e do OG não incorporado. A massa do OG não incorporado foi de 18,7 mg e sabendo-se que inicialmente utilizou-se 20,0 mg de OG, determinou-se que a massa de OG incorporado no PDVB-OG foi de 1,3 mg. No teste de estabilidade, não foi determinado perda de OG após 8 h de agitação.

Tabela 06 – Massas das membranas utilizadas antes e depois na filtração e massa do OG retido.

Filtração	Massa da membrana (mg)	Massa da membrana com OG (mg)	Massa do OG (mg) não incorporado
1	84,2	90,5	6,3
2	83,8	89,7	5,9
3	83,2	86,8	3,6
4	83,4	85,9	2,5
5	83,9	84,3	4,0
Total			18,7

Fonte: Autor da dissertação.

5.3.2 Caracterização do PDVB-OG

Na micrografia do PDVB-OG obtida por MEV (Figura 17), foi possível observar esferas maciças com camadas de OG aderidas na sua superfície. O OG encontra-se disperso por toda a superfície do polímero. Comparando-se a micrografia do PDVB com a do PDVB-OG (Figura 18), é possível afirmar que a mudança de aparência reflete o sucesso na incorporação do OG na superfície do PDVB.

Figura 17 - Micrografia por MEV do PDVB-OG sintetizado. Ampliações de (a) 250x; (b) 500x; (c) 600x; (d) 1500x.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 18 – Comparação entre a micrografia por MEV do PDVB (a) e do PDVB-OG (b).

Fonte: Autor da dissertação.

A curva termogravimétrica do nanocompósito PDVB-OG, foi obtida no intervalo de temperatura de 50 °C a 800 °C, é apresentada na Figura 19.

Figura 19 - A curva da análise termogravimétrica do PDVB-OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Podemos observar que degradação térmica ocorreu em quatro etapas: de 50 °C a 207 °C; de 207 °C a 420 °C; de 420 °C a 496 °C e de 496 °C a 622 °C. As perdas de massa foram, respectivamente, de 2,5%, 32,2%, 23,2% e 42,1% (Tabela 07).

Tabela 07 - Perda de massa do PDVB-OG no intervalo de 50 a 622 °C

Etapa	Intervalo de degradação (°C)	Perda de massa (%)
1	de 50 a 207	2,5
2	de 207 a 420	32,2
3	de 420 a 496	23,2
4	de 496 a 622	42,1

Fonte: Autor da dissertação

Comparando-se os resultados obtidos para o OG e PDVB, nas tabelas 1 e 4, observou-se que a curva termogravimétrica do PDVB-OG tem um comportamento intermediário a de seus precursores. Nota-se uma diminuição da temperatura final de cada etapa e um aumento de 5,3% de perda de massa nas

três primeiras etapas, correspondente ao intervalo de temperatura de 50 a 496 °C onde o OG tem 100% de perda de massa, indicando a presença do nanomaterial no polímero.

O óxido de grafeno e o polímero poli(divinilbenzeno) obtidos apresentaram características similares as encontradas em trabalhos da literatura como descrito anteriormente, destacando-se para o OG, os números de camadas, que foram de apenas três, e para o PDVB a homogeneidade da superfície. O nanocompósito formado pelo polímero com o óxido de grafeno (PDVB-OG) foi composto de camadas de OG aderidas sobre a superfície das esferas do polímero, tendo características intermediárias a seus precursores.

5.4 Adsorção dos íons de Césio pelo óxido de grafeno

Para a quantificação dos íons de césio presentes na solução inicial e nas soluções remanescentes após os experimentos de adsorção, foram feitas as curvas de calibração “A”, com concentrações variando de 0 a 25 mg.L⁻¹ ($R^2 = 0,9964$), e “B”, com concentrações variando de 20 a 140 mg.L⁻¹ ($R^2 = 0,9970$), (Figuras 20 e 21).

Figura 20 - Curva de calibração A.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 21 - Curva de calibração B.

Fonte: Autor da dissertação.

5.4.1 Influência do pH na adsorção do Césio pelo OG.

BUENO et al. (2013), estudaram a influência do pH na adsorção do Césio pelo OG e observaram que o aumento da capacidade de adsorção (q), é diretamente proporcional ao aumento do pH, atingindo seu maior valor quando pH foi igual a 6,5 e diminuindo lentamente para pH igual a 8 e 10. Segundo CEROVIC et al. (2007), a superfície dos sítios ativos do adsorvente ao se associar com os prótons provenientes de soluções ácidas torna-se positivamente carregada, porém quando perde prótons para a solução, sob condições alcalinas, torna-se negativamente carregada. Assim, os sítios ativos do OG tem carga negativa com $\text{pH} \geq 6,5$ e possuem grande capacidade de adsorver cátions em solução, como os íons de césio. Mas, quando o processo de adsorção ocorre em $\text{pH} = 3$ ou $\text{pH} = 4$, os sítios ativos tendem a ter carga positiva e o OG perde parcialmente a capacidade de adsorver cátions. Sun et al. (2015) e Tan et al. (2016) estudaram a adsorção de U(VI) e Cs(I) respectivamente pelo OG, e também observaram em ambos trabalhos um aumento na adsorção com o aumento do pH, atingindo o máximo entre pH 6 e 8, e decaindo para $\text{pH} > 8$.

Tendo em vista que este trabalho visa o tratamento de rejeito radioativo onde existe a possibilidade da presença de outros radionuclídeos, que podem vir a precipitar com pH alcalino, para os experimentos de adsorção foi adotado o $\text{pH} = 6,5$.

5.4.2 Influência do tempo de contato na adsorção do Césio pelo OG.

Na Tabela 08 são apresentados os resultados da concentração final de íons de césio (C_f), a capacidade de adsorção do óxido de grafeno (q) e a taxa de remoção dos íons de césio em função do tempo de contato.

Tabela 08 – Resultados de “ q ”, “ C_f ” e taxa de remoção em função do tempo.

Tempo de contato (min)	C_f (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	Taxa de remoção de íons de Césio (%)
1	5,79	1,49	51,76
5	4,86	1,72	59,46
10	3,58	2,04	70,19
15	2,59	2,29	78,44
30	2,36	2,35	80,36
40	2,39	2,34	80,09
60	2,55	2,30	78,71
90	2,38	2,34	80,17

Fonte: Autor da dissertação

O equilíbrio foi atingido em 30 minutos, quando a capacidade de adsorção do OG atingiu 2,35 mg g⁻¹, valor equivalente a remoção de 80,36% da massa inicial de íons de césio. Com esses dados foi plotada a curva apresentada na Figura 22, que representa a variação da capacidade de adsorção de íons de césio pelo OG em função do tempo.

Figura 22 – curva da capacidade de adsorção (q) em função do tempo de contato.

Fonte: Autor da dissertação.

5.4.3 Influência da concentração na adsorção de íons de cézio pelo óxido de grafeno.

Os resultados da capacidade de adsorção de íons de cézio pelo óxido de grafeno no equilíbrio (q_e), a concentração de íons de cézio remanescentes na solução no tempo de equilíbrio (C_e) e a taxa de remoção são apresentados na Tabela 09. A representação gráfica destes resultados é apresentada na Figura 23.

Tabela 09 - Variação de “ q_e ” e taxa de remoção em função da concentração de íons cézio.

Concentração de Césio (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	Taxa de remoção de Césio (%)
31,46	7,43	6,01	76,40
39,35	8,29	7,76	78,93
52,66	13,33	9,83	74,68
61,46	16,07	11,35	73,85
70,08	20,92	12,29	70,15
82,09	25,56	14,13	68,87
92,57	35,45	14,28	61,71
111,57	53,96	14,40	51,64
131,63	72,85	14,70	44,66

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 23 – Comparação de “ q_e ” e da “Taxa de remoção” em função da concentração de íons cézio.

Fonte: Autor da dissertação

Verificou-se que a capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio (q_e) é diretamente proporcional ao aumento de concentração inicial até 70,1 mg.L⁻¹. A partir de 82,1 mg.L⁻¹, apesar de ligeiro aumento, q_e tende a se manter constante, ou seja, a partir desta concentração inicial os 30 minutos de contato não são suficientes para um aumento maior de da capacidade de adsorção. Por outro lado, a taxa de remoção dos íons de cézio é inversamente proporcional ao aumento de concentração inicial. Isto se deve ao fato de que o cálculo da taxa envolve a concentração final e inicial de íons de cézio remanescentes na solução e apesar do adsorvente saturar seus sítios e diminuir a capacidade de adsorver os íons de cézio, a concentração inicial sempre aumenta. O valor máximo taxa de remoção atingindo foi de 78,9% com a concentração inicial de 39,3 mg.L⁻¹.

Os valores calculados do coeficiente de distribuição (K_d), para as diferentes concentrações iniciais de íons de cézio, no tempo de equilíbrio de 30 minutos estão descritos na Tabela 10. O maior valor obtido de K_d foi de 936,27, para a concentração inicial de 39,35 mg.L⁻¹ e que corresponde também ao maior valor de taxa de remoção. Segundo YANTASSE et al. (2007), quanto maior o valor de K_d , mais eficaz é o adsorvente na remoção de íons metálicos da solução, pois indica a relação entre os íons adsorvidos e os remanescentes na solução. Nota-se que os valores de K_d diminuem de forma inversamente proporcional ao aumento da concentração inicial de íons de cézio.

Tabela 10 – Valor de K_d para várias concentrações iniciais de cézio.

Concentração inicial de Cézio (mg.L ⁻¹)	K_d (L.Kg ⁻¹)
31,46	809,31
39,35	936,27
52,66	737,30
61,46	706,16
70,08	587,44
82,09	553,02
92,57	402,91
111,57	266,95
131,63	201,73

Fonte: Autor da dissertação.

5.4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se os valores experimentais de “ q_e ” e “ C_e ” apresentados anteriormente (item 5.4.3) e plotando-se a curva que representa a isoterma de adsorção dos cátions de cério pelo OG (Figura 24). Com base na classificação de McCABE et al. (1993), pode-se afirmar que a isoterma obtida apresenta forma convexa e é do tipo extremamente favorável, com alta capacidade de adsorção com baixa quantidade de adsorvente.

Figura 24 – Representação gráfica da Isoterma de adsorção de cério pelo OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Aplicando as equações 2 e 4 dos modelos de Langmuir e Freundlich (descritas no item 3.6.1 e 3.6.2,), obteve-se as respectivas isotermas (Figuras 25 e 26). Os resultados dos cálculos das variáveis e constantes de ambos modelos são apresentados na Tabela 11.

Figura 25 - Representação gráfica da isoterma de Langmuir para o OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 26 - Representação gráfica da isoterma de Freundlich para o OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 11. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção dos íons cério pelo OG.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2
0,11	16,89	0,9858	3,70	2,77	0,7827

Fonte: Autor da dissertação.

Comparando-se o valor de R^2 dos modelos de isotermas, o de Langmuir é o que melhor se ajusta ao processo de adsorção dos íons de cério pelo OG, pois apresentou o valor mais próximo de 1 e indicou que a adsorção ocorre de forma homogênea e em monocamada. O valor da variável “n” (fator de heterogeneidade da superfície) foi igual a 2,77, o que indica, segundo MCKAY et al. (1982), que o processo de adsorção é favorável. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) calculada foi de 16,89 mg.g⁻¹.

5.4.5 Cinética e adsorção

Por meio da análise da curva que relaciona $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo, (Figura 27) e da aplicação da equação 6 do item 3.7, utilizando-se os valores de “ q_e ”, “ q_t ” e “ t ” obtidos conforme descrito nos itens 5.4.2 e 5.4.3, foram obtidos os parâmetros K_1 , R^2 , $q_{e(teórico)}$ e $q_{e(experimental)}$, para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 27 – Representação gráfica do modelo de pseudo-primeira ordem.

Fonte: Autor da dissertação.

No modelo de pseudo-segunda ordem, foram obtidos os parâmetros K_2 , R^2 , $q_e(\text{teórico})$ e $q_e(\text{experimental})$, por meio da análise do gráfico que relaciona t/q_t em função do tempo (Figura 27) e da aplicação da equação 7 apresentada no item 3.7, utilizando-se os valores de “ q_{eq} ”, “ q_t ” e “ t ” obtidos conforme apresentado nos itens 5.4.2 e 5.4.3.

Figura 27 – Representação gráfica do modelo de pseudo-segunda ordem.

Fonte: Autor da dissertação.

No modelo de difusão intrapartícula, da curva plotada de q_t em função do tempo $t^{1/2}$ (Figura 28), obteve-se o valor dos parâmetros R^2 e “ K_{dif} ”. O cálculo do parâmetro “C” foi determinado utilizando-se a equação 8 descrita no item 3.7.

Figura 28 – Representação gráfica do modelo de difusão intrapartícula.

Fonte: Autor da dissertação.

Na Tabela 12 estão relacionados os parâmetros calculados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula.

Tabela 12 - Parâmetros calculados para modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Parâmetros calculados				
Pseudo-primeira ordem	K_1	q_e (Exp)	q_e (Teórico)	R^2
	$(1.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	(mg.g^{-1})	
	-0,05	2,35	0,54	0,5179
Pseudo-segunda ordem	K_2	q_e (Exp)	q_e (Teórico)	R^2
	$(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	(mg.g^{-1})	
	0,42	2,35	2,53	0,9995
Difusão intrapartícula	K_{dif}	C		R^2
	$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2})^{-1})$			
	0,18	1,33		0,5129

Fonte: Autor da dissertação.

Comparando-se os coeficientes de correlação (R^2), obtidos para os modelos cinéticos, o de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou o valor mais próximo de 1, além do q_e (Teórico) prever o q_e (Exp). A determinação do melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem indicou a ocorrência de adsorção dos íons de cério pelo OG é de natureza química.

5.4.6 Energia livre de Gibbs (ΔG°).

A adsorção dos íons de cério pelo OG à temperatura do experimento igual a 26 °C (299,15K), $K_L = 20146,94 \text{ L.mol}^{-1}$, apresentou $\Delta G^\circ = -24,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$. O resultado negativo indica que o processo de adsorção dos íons cério pelo OG é espontâneo e confirma a viabilidade do processo.

5.4.7 Caracterização do OG após experimento de adsorção.

Na Figura 29 é apresentada a comparação dos espectros de FTIR do OG antes e depois do experimento de adsorção de íons cério, e observou-se as bandas características de epóxi (C-O-C) em 1135 cm^{-1} ; carbonila de cetona (C=O) em 1600 cm^{-1} ; carbonila de ácido carboxílico (C=O) em 1750 cm^{-1} e da ligação carbono/oxigênio (C-O) em 1200 cm^{-1} e (C-O-H) em 1400 cm^{-1} presentes no grupo carboxila (SOLOMONS, 2009).

Figura 29 - Comparação dos espectros FT-IR do OG e do OG[Ce]

Fonte: Autor da dissertação.

Analisando-se os espectros, observou-se que não houve alterações nas bandas atribuídas aos grupos epóxi e às ligações C=O, entretanto, a diminuição significativa da banda de C-O-H e o aumento da banda de C-O indicaram a presença dos íons de cézio e sua interação com o oxigênio do grupo carboxila, deslocando o hidrogênio, aumentando assim a quantidade de espécies C-O.

Assim, pôde-se afirmar que a adsorção dos íons cézio, pelo OG, se dá preferencialmente pelos carboxilatos presentes.

A análise de microscopia FEG com EDS também confirmou a presença de cézio no OG após o experimento de adsorção. Na Figura 30, observa-se que os pontos selecionados da amostra apresentaram na composição, C, O e Cs.

Figura 30 – Micrografia FEG-EDS do OG após a adsorção de cézio.

Fonte: Autor da dissertação.

5.5 Adsorção de Césio pelo PDVB.

5.5.1 Influência do tempo de contato.

A concentração final de íons de cézio (C_f), a capacidade de adsorção do óxido de grafeno (q) e a taxa de remoção dos íons de cézio em função do tempo de contato são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de “q”, “C_f” e taxa de remoção em função do tempo.

Tempo de contato (min)	C _f (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	Taxa de remoção de Césio (%)
1	11,23	0,13	6,38
5	11,07	0,17	7,76
10	10,97	0,19	8,58
15	10,94	0,20	8,86
30	10,90	0,21	9,13
40	10,90	0,21	9,13
60	10,94	0,20	8,86
90	10,90	0,21	9,13

Fonte: Autor da dissertação

O equilíbrio foi atingido em 30 minutos, quando a capacidade de adsorção do OG foi de 0,21 mg/g⁻¹, valor equivalente a remoção de 9,13% da massa inicial de íons césio. A curva apresentada na Figura 31 representa a variação da capacidade de adsorção de íons de césio pelo PDVB em função do tempo.

Figura 31 – Curva da capacidade de adsorção (q) em função do tempo de contato

Fonte: Autor da dissertação

Neste experimento, teve-se a intenção de verificar o desempenho do PDVB em adsorver os íons de césio em solução aquosa, já que sua função é a de ser apenas um suporte para o OG. Como a taxa de adsorção de césio foi muito baixa, não foram feitos outros experimentos de adsorção para o PDVB.

5.6 Adsorção dos íons de cézio pelo nanocompósito de PDVB-OG

5.6.1 Influência do tempo de contato.

A concentração final de íons de cézio (C_f), a capacidade de adsorção do nanocompósito PDVB-OG (q) e a taxa de remoção dos íons de cézio em função do tempo de contato encontram-se na Tabela 14. Observa-se que o equilíbrio foi atingido em 30 minutos, quando a capacidade de adsorção do PDVB-OG atingiu $1,82 \text{ mg g}^{-1}$, valor equivalente à remoção de 62,70% da massa inicial de íons de cézio.

Tabela 14 – Resultados de “ q ”, “ C_f ” e taxa de remoção em função do tempo.

Tempo de contato (min)	C_f (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	Taxa de remoção de Césio (%)
1	6,81	1,23	43,20
5	5,82	1,48	51,50
10	4,86	1,72	59,50
15	4,53	1,80	62,20
30	4,47	1,82	62,70
40	4,50	1,81	62,50
60	4,57	1,79	61,90
90	4,47	1,82	62,80

Fonte: Autor da dissertação

O PDVB-OG apresentou uma redução na taxa de remoção de aproximadamente 17% quando comparado com o OG. Este resultado é favorável e justificável quando se considera que das 20 mg utilizadas do nanocompósito, apenas 1,3 mg correspondem ao OG, que é o responsável pela adsorção dos íons de cézio.

Com esses dados, foi plotado a curva da variação da capacidade de adsorção de íons de cézio pelo nanocompósito PDVB-OG em função do tempo (Figura 32).

Figura 32 – Curva da capacidade de adsorção (q) em função do tempo de contato.

Fonte: Autor da dissertação

5.6.2 Influência da concentração.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados da capacidade de adsorção de íons de cério (q_e) pelo PDVB-OG a concentração de íons de cério remanescentes na solução no tempo de equilíbrio (C_e) e a taxa de remoção.

Tabela 15 - Variação de " q_e " e taxa de remoção em função da concentração de cério.

Concentração de Cério (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	Taxa de remoção de Cério (%)
31,46	13,98	4,37	55,56
39,35	16,50	5,71	58,06
52,66	21,22	7,86	59,70
61,46	26,15	8,83	57,45
70,08	30,35	9,93	56,69
82,09	44,20	9,47	46,15
92,57	49,97	10,65	46,02
111,57	68,54	10,76	38,57
131,63	85,77	11,46	34,84

Fonte: Autor da dissertação

Verificou-se que a capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio (q_e) é diretamente proporcional ao aumento da concentração inicial. Diferente do OG que a partir da concentração inicial de $82,1 \text{ mg.L}^{-1}$, " q_e " tende a se manter constante, no PDVB-OG " q_e " continua a aumentar sem estabilizar. Por outro lado, a taxa de remoção dos íons de césio, da mesma forma como que no OG, é inversamente proporcional ao aumento de concentração inicial, atingindo seu valor máximo de 59,7% com a concentração inicial de $52,7 \text{ mg.L}^{-1}$. O gráfico referente à variação de " q_e " e à taxa de remoção em função da concentração inicial são apresentados na Figura 33.

Figura 33 – Representação gráfica das curvas de " q_e " e da "Taxa de remoção" em função da concentração de íons césio.

Fonte: Autor da dissertação

Os valores do coeficiente de distribuição calculados (K_d), para as diferentes concentrações iniciais no tempo de equilíbrio de 30 minutos estão descritos na Tabela 16. Observou-se que o valor máximo de K_d foi de 370,37, e corresponde a concentração de $52,7 \text{ mg L}^{-1}$. A partir desta concentração os valores de K_d se comportaram de forma inversamente proporcional. Comparando-se com o OG, que obteve um valor de K_d igual a 737,30 para a mesma concentração inicial, pôde-se afirmar que o PDVB-OG adsorveu a metade íons de césio na solução. Considerando que neste experimento, a massa OG presente no PDVB-GO, foi cerca de 1,3 mg, enquanto que no experimento de adsorção do OG utilizou-se 20 mg, assim, os resultados para o PDVB-OG são satisfatórios.

Tabela 16 – Valores de K_d para várias concentrações iniciais de césio.

Concentração inicial de Césio (mg.L^{-1})	K_d (L.Kg^{-1})
31,46	312,50
39,35	346,06
52,66	370,37
61,46	337,56
70,08	327,23
82,09	214,29
92,57	213,12
111,57	156,98
131,63	133,65

Fonte: Autor da dissertação

5.6.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção para o PDVB-GO, foram obtidas a partir dos dados experimentais de “ q_e ” e “ C_e ” obtidos anteriormente (item 5.6.1 e 5.6.2) e da curva plotada (Figura 34).

Figura 34 – Representação gráfica da Isoterma de adsorção de íons césio pelo PDVB-OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Da mesma forma que para o OG, a isoterma do PDVB-OG apresentou uma forma convexa, sendo classificada como do tipo extremamente favorável, apresentando uma alta adsorção para baixa quantidade de adsorvente.

Aplicando as equações 2 e 4 dos modelos de Langmuir e Freundlich (descritas no item 3.6.1 e 3.6.2,), obteve-se as respectivas isotermas (Figuras 35 e 36). Os resultados dos cálculos das variáveis e constantes de ambos modelos são apresentados na Tabela 17.

Figura 35 - Representação gráfica da isoterma de Langmuir para o PDVB-OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 36 - Representação gráfica da isoterma de Freundlich para o OG.

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 17. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção do céσιο pelo PDVB-OG.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2
0,04	14,80	0,9487	1,71	2,20	0,7500

Fonte: Autor da dissertação.

Dentre as isotermas, a de Langmuir apresentou o valor de R^2 mais próximo de 1, indicando da mesma forma que para o OG, que o processo é descrito por esse modelo e que a adsorção ocorre de forma homogênea e em monocamada. O valor da variável “n” (fator de heterogeneidade da superfície) foi igual a 2,20, que apesar de pouco menor que o obtido para o OG, ainda satisfaz a classificação de MCKAY et al. (1982) indicando que o processo de adsorção é favorável. O valor calculado para a capacidade máxima de adsorção (q_{max}), foi de 14,80 mg.g⁻¹, similar ao calculado para o OG.

5.6.4 Cinética e Adsorção.

Para o modelo de pseudo-primeira ordem, foram obtidos os parâmetros K_1 , R^2 , $q_{e(teórico)}$ e $q_{e(experimental)}$, por meio da análise da curva que relaciona $\ln(q_e - q_t)$ com o tempo (Figura 37) e da aplicação da equação 6 do item 3.7, utilizando os valores de “ q_e ”, “ q_t ” e “ t ” obtidos nos itens 5.6.1 e 5.6.2.

Figura 37 – Representação gráfica do modelo de pseudo-primeira ordem

Fonte: Autor da dissertação.

No modelo de pseudo-segunda ordem, foram obtidos os parâmetros K_2 , R^2 , $q_{e(\text{teórico})}$ e $q_{e(\text{experimental})}$, por meio da análise do gráfico que relaciona t/q_t com o passar do tempo (Figura 38) e da aplicação da equação 7 do item 3.7, utilizando os valores de “ q_{eq} ”, “ q_t ” e “ t ” obtidos nos itens 5.6.1 e 5.6.2.

Figura 38 – Representação gráfica do modelo de pseudo-segunda ordem.

Fonte: Autor da dissertação.

No modelo de difusão intrapartícula, da curva plotada de q_t em função do tempo $t^{1/2}$ (Figura 39), obteve-se o valor dos parâmetros R^2 e “ K_{dif} ”. O cálculo do parâmetro “C” foi determinado utilizando a equação 8 descrita no item 3.7.

Figura 39 – Representação gráfica do modelo de difusão intra-partícula.

Fonte: Autor da dissertação.

Na Tabela 18 estão relacionados os parâmetros calculados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula.

Tabela 18 - Parâmetros calculados para modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Parâmetros calculados				
	K₁	q_e (Exp)	q_e (Teórico)	R²
Pseudo-primeira ordem	(1.min⁻¹)	(mg.g⁻¹)	(mg.g⁻¹)	
	-0,06	1,82	0,34	0,5166
	K₂	q_e (Exp)	q_e (Teórico)	R²
Pseudo-segunda ordem	(g mg⁻¹.min⁻¹)	(mg.g⁻¹)	(mg.g⁻¹)	
	0,32	1,82	2,00	0,9998
	K_{dif}	C		R²
Difusão intrapartícula	(mg.g⁻¹.(min^{1/2})⁻¹)			
	0,13	1,08		0,4326

Fonte: Autor da dissertação.

Comparando-se os coeficientes de correlação (R²), obtidos para os modelos cinéticos, o de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou o valor mais próximo de 1, além do q_e (Teórico) prever o q_e (Exp). Da mesma forma que para o OG, o modelo que mais se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção dos íons de cério pelo nanocompósito de PDVB-OG é de natureza química.

5.6.5 Energia livre de Gibbs (ΔG°)

A adsorção dos íons de cério pelo PDVB-OG, à temperatura do experimento igual a 26 °C (299,15 K) e K_L = 5891,02 L mol⁻¹, apresentou ΔG° = -21,59 kJ mol⁻¹. O resultado negativo, como ocorrido para o OG, também indicou que o processo de adsorção dos íons de cério pelo nanocompósito de PDVB-OG é espontâneo e confirma a viabilidade do processo.

5.6.6 Caracterização do PDVB-OG após experimento de adsorção.

Comparando-se os espectros de FTIR do nanocompósito de PDVB-OG antes e depois do experimento de adsorção de cério (Figura 40), observou-se

alteração na banda característica de C-O que aumentou após a adsorção de íons de cério, da mesma forma como foi observado no OG (item 4.4.7). Essa alteração indicou a interação iônica dos íons de cério e o oxigênio do grupo carboxila. Assim, pôde-se afirmar que a adsorção dos íons de cério, pelo nanocompósito PDVB-OG, se dá preferencialmente pelos carboxilatos presentes.

Figura 40 - Comparação dos espectros FTIR do PDVB-OG e do PDVB-OG[Cs]

Fonte: Autor da dissertação.

A análise de microscopia FEG com EDS confirmou a presença de cério no nanocompósito de PDVB-OG após o experimento de adsorção (Figura 41) .

Figura 41 – Micrografia FEG-EDS do OG após a adsorção de cério.

Fonte: Autor da dissertação.

Na literatura não foram encontrados trabalhos com nanocompósitos formados a partir de poli(divinilbenzeno) e óxido de grafeno, porém podemos comparar os resultados obtidos com outros nanocompósitos a base de OG para a adsorção de alguns cátions metálicos e radionuclídeos (Tabela 19).

Tabela 19 – Comparação dos resultados obtidos com o PDVB-OG com outros nanocompósitos da literatura.

Nanocompósito	Íon	q _{max} (mg.g ⁻¹)	Tempo de contato (h)	Modelo de isoterma	Modelo cinético	Trabalho
OG / Magnetita	As (III) As (V)	85,0 38,0	24	Freundlich	PSO	(Yoon et al., 2016)
OG / Ciclodextrina Quitosana Magnética	Cr (VI)	67,7	-	Langmuir	PSO	(Li et al., 2013)
OG / EDTA	Pb (II)	479,0	24	Langmuir	PSO	(Madadrang et al., 2012)
OG / Hidrogel Amidoxima	U (VI)	398,4	6	Langmuir	PSO	(Wang et al., 2016a)
OG / Amina	U (IV)	215,2	4	Langmuir	PSO	(Liu et al., 2015)
OG / Amina Magnetita	U(VI)	141,2	12	Langmuir	PSO	(Chen et al., 2016)
Hifas fúngicas / Magnetita / OG	U (VI)	117 a 219	5	Langmuir	PSO	(ZHU et al., 2019)
OG / EDTA / Magnetita	U (VI)	277,4	24	Langmuir	PSO	(Zhao et al., 2017)
Titanato / OG	Co (II)	109,8	48	Langmuir	-	(Chen et al., 2015)
OG / Polipirrol / Magnetita	Th (IV)	270,0	1	Freundlich	PSO	(Gado et al., 2018)
OG - Polianilina	Cs (I)	185,0	48	Langmuir	-	(Sun et al., 2013)

Tabela 19 (continuação)

Nanocompósito	Íon	q _{max} (mg.g ⁻¹)	Tempo de contato (h)	Modelo de isoterma	Modelo cinético	Trabalho
OG / Fe ₃ O ₄ / Azul da Prússia	Cs (I)	362,0	48	Langmuir	PSO	(Lujanien et al, 2017)
OG / Fe ₃ O ₄	Cs (I)	15,8	24	Langmuir	-	(Wang et al, 2014)
	Sr (II)	38,4				
PDVB / OG	Cs (I)	14,8	0,5	Langmuir	PSO	Este trabalho

Fonte: Autor da dissertação

Pode-se observar que a capacidade de adsorção está diretamente relacionada aos componentes do nanocompósito, podendo potencializar ou não a adsorção dos íons presentes. Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, o OG é utilizado como suporte para outras moléculas que tem maior potencial ou especificidade que o próprio OG na adsorção de um certo íon. As características do OG exploradas como suporte são a grande área superficial e a presença dos grupos funcionais oxigenados que formam ligações estáveis com diversas moléculas. Isso pode ser notado nos trabalhos que utilizaram nanocompósitos como magnetita, ciclodextrina-quitosana, EDTA, amidoxima, amina, polipirrol, polianilina e azul da Prússia, para adsorver Arsênio, Cromo, Chumbo e os radionuclídeos Urânio, Cobalto, Tório, Césio e Estrôncio. Os trabalhos de CHEN et al. (2016) e ZHAO et al. (2017), que também utilizaram o OG como suporte para amina e EDTA, apresentam uma variação que é a incorporação da magnetita com a função de facilitar a retirada do nanocompósito após o processo de adsorção. Já nos trabalhos de ZHU et al. (2019) e CHEN et al. (2015) temos nanocompósitos que exploraram a estrutura das hifas fúngicas e do titanato como suporte para o OG que adsorveu os radionuclídeos Urânio e Cobalto. O nanocompósito de PDVB-OG sintetizado neste trabalho, que utilizou o polímero como suporte para facilitar a remoção do nanocompósito após o processo de adsorção, teve um bom desempenho se considerarmos que dispendo apenas dos grupos funcionais do OG, em apenas 30 minutos adsorveu 63% dos íons de césio, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 14,8 mg.g⁻¹.

Os valores das variáveis e constantes dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich e dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, também foram calculados considerando-se somente a massa 1,3 mg de OG que está presente nas 20,0 mg utilizadas do nanocompósito PDVB-OG (obtido no item 5.3.1). Os resultados são apresentados na Tabela 20 e 21.

Tabela 20. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção do cério pelo OG presente no PDVB-OG.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2
0,04	227,3	0,9504	26,36	2,20	0,7813

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 21 - Parâmetros calculados para modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para o processo de adsorção do cério pelo OG presente no PDVB-OG.

Parâmetros calculados				
	K_1 (1.min ⁻¹)	q_e (Exp) (mg.g ⁻¹)	q_e (Teórico) (mg.g ⁻¹)	R^2
Pseudo-primeira ordem	-0,06	27,95	3,62	0,7513
	K_2 (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (Exp) (mg.g ⁻¹)	q_e (Teórico) (mg.g ⁻¹)	R^2
Pseudo-segunda ordem	0,02	27,95	28,89	0,9998
	K_{dif} (mg.g ⁻¹ .(min ^{1/2}) ⁻¹)	C		R^2
Difusão intrapartícula	2,07	16,63		0,5036

Fonte: Autor da dissertação.

Dentre estes resultados, podemos destacar os obtidos para q_{max} (227,3 mg.g⁻¹) e $q_{e(Exp)}$ (27,9 mg.g⁻¹), que se aproximam dos trabalhos da literatura (q_{max} entre 200 e 300 mg.g⁻¹) listados na tabela 19, e são muito superiores aos obtidos quando considerado para cálculo a massa do nanocompósito como um todo, q_{max} (14,8 mg.g⁻¹) e $q_{e(Exp)}$ (1,8 mg.g⁻¹). Essa diferença pode ser atribuída a

possível aglomeração das camadas do OG mesmo após a dispersão, o que refletiu em uma baixa taxa de incorporação (6,5% em massa) na superfície do polímero, sendo que as camadas do OG incorporadas foram as mais dispersas e que possuíam uma maior capacidade de adsorção. Isso sugere uma revisão na metodologia de síntese do nanocompósito, no que se refere a dispersão do OG a ser incorporado, visando uma melhora no rendimento e na capacidade de adsorção, visto que no nanocompósito o OG é quem realmente tem a capacidade de adsorver os íons de cério.

6 CONCLUSÃO

A caracterização dos materiais sintetizados, indicou que o óxido de grafeno obtido tem o cristalito formado por apenas três camadas em média e que no nanocompósito PDVB-OG foram imobilizados 65 mg de OG para cada grama da matriz polimérica (PDVB).

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção, indicaram que tanto o OG como o nanocompósito PDVB-OG foram capazes de remover os íons de cério em solução aquosa. O PDVB, utilizado para imobilizar o OG, não apresentou resultados relevantes, evidenciando que a remoção de íons de cério pelo nanocompósito de PDVB-OG foi devido a presença do OG imobilizado.

A análise por FEG-EDS do OG e do nanocompósito PDVB-OG, após os experimentos de adsorção, comprovou a presença de cério, e segundo determinado pela análise por FTIR, em ambos os adsorventes, o processo de adsorção dos íons de cério se deu preferencialmente pelos carboxilatos presentes na superfície do OG.

Neste estudo, as condições ideais estabelecidas para processo de adsorção foram de 20 mg de adsorvente adicionados à solução contendo íons de cério, com pH ajustado para 6,5 a 26 °C e sob agitação de 250 rpm por 30 minutos. Nestas condições, o OG apresentou capacidade remoção dos íons de cério de 17 mg.g⁻¹ com taxa de remoção de 80%, enquanto o nanocompósito de PDVB-OG apresentou capacidade remoção de 15 mg.g⁻¹ com taxa de remoção de 63%.

As isotermas obtidas indicaram que o processo de adsorção dos íons de cério pelo OG e pelo PDVB-OG foi extremamente favorável e o modelo de isoterma que melhor descreveu o processo de adsorção, para ambos os adsorventes foi o de Langmuir, indicando que a adsorção foi homogênea e em monocamada.

Nos estudos cinéticos, o modelo que melhor se ajustou tanto para o OG quanto para o PDVB-OG foi o de pseudo-segunda ordem, caracterizando que a adsorção do cério foi de natureza química. O cálculo da energia livre de Gibbs apresentou valores próximos para ambos adsorventes, e indicou que o processo de adsorção do cério foi espontâneo.

Cálculos considerando somente a massa de OG presente no PDVB-OG apresentaram resultados de $q_{\max}$ de 227,3 mg.g⁻¹ e sugeriram que a possível aglomeração das camadas do OG mesmo após a dispersão dificultou a

incorporação do OG na matriz polimérica e que as camadas de OG que foram incorporadas estavam totalmente dispersas, resultando em uma melhor performance de adsorção.

Este estudo indicou que o OG e o nanocompósito PDVB-OG são adsorventes eficientes, e a facilidade de separação após ensaio de adsorção, introduzida pela imobilização do OG ao PDVB, possibilita sua utilização no tratamento de rejeitos líquidos radioativos com baixas concentrações de ^{137}Cs .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-KARIM, A. A. M.; ZAKI, A. A.; ELWAN, W.; EL-NAGGAR, M. R.; GOUDA, M. M. Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. ***Applied Clay Science***, v. 132–133, p. 391-401, 2016.
- ABDOLHOSSEIN-ZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. ***Scientific Reports***, v. 5, p. 1-7, 2015.
- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI, ***Cartilha sobre nanotecnologia***, Brasília-DF, 2010.
- AHADIAN, S.; RAMALINGAM, M.; KHADEMHOSEINI, A. Emerging applications of graphene oxide and grafene in tissue engineering. In: RAMALINGAM, M.; WANG, X.; CHEN, G; MA, P.; CUI, F. (Ed) ***Biomimetics - Advancing nanobiomaterials and tissue engineering***. 1th ed. Wiley, 2013, p. 279-299.
- AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). ***Journal of Hazardous Materials***, v. 171, p. 767–773, 2009.
- ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M.N.M.; KHRAISHEH, M. Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. ***J. Environmental Management***, v. 114, p. 190-201, 2013.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. ***Process Biochemistry***, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- ALI, A.; SAEED, K.; MABOOD, F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. ***Alexandria Engineering Journal***, v. 55, p. 2933-2942, 2016.
- AL-HARAHSEHA, M. S.; AL-ZBOONB, K.; AL-MAKHADMEHC, L.; HARARAH, M.; MAHASNEHB, M. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal. ***J. of Environmental Chemical Engineering***, v. 3, p. 1669-1673, 2015.

ANASTOPOULOS, I.; KARAMESOUTI, M.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. A review for coffee adsorbents. **J. of Molecular Liquids**, v. 229, p. 555-565, 2017.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1752-1755, 2010.

APAK, R.; ATUN, G.; GÜÇLÜ, K.; TÜTEM, E. Sorptive Removal of Cesium-137 and Strontium-90 from Water by Unconventional Sorbents. **J. of Nuclear Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 396-402, 1996.

ARIFI, A.; HANAFI, H. A. Adsorption of cesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides using activated carbon. **Asian Journal of Chemistry**, v. 23, p. 11-115, 2011.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química – **Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Ed. Bookman, 3^o edição, 2006.

AVERY, S. V. Caesium accumulation by microorganisms: uptake mechanisms, cation competition, compartmentalization and toxicity. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, n. 2, p. 76-84, 1995.

BAI, Z. Q.; LI, Z. J.; WANG, C. Z.; YUAN, L. Y.; LIU, Z. R.; ZHANG, J.; ZHENG, L. R.; ZHAO, Y. L.; CHAI, Z. F.; SHI, W. Q. Interactions between Th(IV) and graphene oxide: Experimental and density functional theoretical investigations. **RSC Advances**, v. 4, p. 3340-3347, 2014.

BANERJEE, P.; MUKHOPADHYAY, A.; DAS, P. Graphene oxide-nanobentonite composite sieves for enhanced desalination and dye removal. **Desalination**, v. 451, p. 231-240, 2017.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, p. 203-217, 2006.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification. **A review Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 244-271, 2015.

BHATTACHARYYA, A.; MONDAL, D.; ROY, I.; SARKAR, G.; RANJAN, N. S.; RANA, D.; GHOSH, T. K.; MANDAL, D.; CHAKRABORTY, M.; CHATTOPADHYAY, D. Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide. **J. of Molecular Liquids**, v. 230, p. 696-704, 2017.

BRADDER, P.; LING, S. K.; WANG, S.; LIU, S. Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. **J. Chem. Eng.**, v. 56, p. 138-141, 2011.

BUTTERMAN, W. C.; BROOKS, W. E.; REESE, R. G. **Mineral commodity profiles Cesium**. U.S. Geological Survey, Virginia, 2005. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/of/2004/1432/2004-1432.pdf>> Acesso em: 14 de março 2017.

CEROVIC, L. S.; MILONJIC, S.K.; TODOROVIC, M.B.; TRTANJ, M.I.; POGOZHEV, Y.S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E.A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 297, p. 1-6, 2007.

CHAIYASAT, P.; CHAIYASAT, A.; WARAPORN, B.; PROMDSORN, S.; THIPSIT, S. Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane. **Materials Sciences and Application**, v. 2, n. 8, p. 1007-1013, 2011.

CHEN, L. ; ZHAO, D.; CHEN, S.; WANG, X.; CHEN, C. One-step fabrication of amino functionalized magnetic graphene oxide composite for uranium(VI) removal, **J. of Colloid and Interface Science**, v. 472, p. 99-107, 2016.

CHEN, Y.; TAN, Y.; LI, J.; HAO, Y.; SHI, Y.; WANG M. Graphene oxide-assisted dispersion of multi-walled carbon nanotubes in biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) for mechanical and electrically conductive enhancement. **Polymer Testing**, v. 65, p. 387-397, 2018.

CHEN, L.; LU, S.; WU, S.; ZHOU, J.; WANG, X. Removal of radiocobalt from aqueous solutions using titanate/graphene oxide composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 397-403, 2015.

COLLINS, K.E.; JARDIM, I.C.S.F.; COLLINS, C.H. O que é cesio? **Química Nova**, v. 11, n. 2, p. 169-178, 1988.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN, **Glossário de Segurança Nuclear**. Diretoria de Radioproteção e Segurança Nuclear Divisão de Normas – DINOR, Rio de Janeiro – Brasil, 2015. Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/glossario.pdf>> Acesso em: 10 de julho 2017.

CONFERÊNCIA DA ONU SOBRE O MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO – **ECO 92**, 3-14 Junho, 1992, Rio de Janeiro, Brasil. Agenda 21. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br/bd/handle/bdcamara/7706>>. Acesso em: 10 de julho de 2017.

CORRINA, R.; HAMPTON, H. C.; BOWEN, M. R.; BROADLEY, J. P.; HAMMOND, A. M.; PAYNE, K. A.; PRITCHARD, J.; WHITE P. J. Cesium Toxicity in Arabidopsis, **Plant Physiology**, v. 136 n. 3, 3824-3837, 2004.

DEB, A.; VIMALA, R. Camptothecin loaded graphene oxide nanoparticle functionalized with polyethylene glycol and folic acid for anticancer drug delivery. **J. of Drug Delivery Science and Technology**, v. 43, p. 333-342, 2018.

DEBARATI, R. C.; CHANDERPRATAP, S.; AMIT, P. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **RSC Advances**, v. 4, p. 15138-15145, 2014.

DELLAMANO, J. C. **Gestão de rejeitos Radioativos**. Disponível em: <<http://files.confime.webnode.com.br/200000027-8ed838fd20/Palestra%202.pdf>>, Acesso em 12 de out. 2016.

DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene Oxide - Fundamentals and Applications**. 1th ed. John Wiley & Sons, 2017.

DITTMAR, S.; ZIETZSCHMANN, F.; MAI, M.; WORCH, E.; JEKEL, M.; RUHL, A. S. Simulating Effluent Organic Matter Competition in Micropollutant Adsorption onto Activated Carbon Using a Surrogate Competitor. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n.14, p. 7859–7866, 2018.

DUBEY, S.; BANERJEE, S.; UPADHYAY, S. N.; SHARMA, Y. C. Application of common nano-materials for removal of selected metallic species from water and wastewaters: A critical review. **J. of Molecular Liquids**, v. 240, p. 656-677, 2017.

- EL-ZAKLA, T.; YAKOUT, S.M.; RIZK, M.A.; LASHEEN, Y.F.; GAD, H.M.H. Removal of Cobalt-60 and Caesium-134 Ions from Contaminated Solutions by Sorption Using Activated Carbon. **Adsorption Science & Technology**, v. 29, n. 3, p. 331-344, 2011.
- FAKHRI, A. Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, S51-S57, 2017.
- FAN, Q.; YU, S.; CHEN, Z.; AI, Y.; SUN, Y.; HOBINY, A.; ALSAEDI, A.; WANG, X. High sorption of U(VI) on graphene oxides studied by batch experimental and theoretical calculations. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 448-455, 2016.
- FAN, Z.; KAI, W.; YAN, J.; WEI, T.; ZHI, L.; FENG, J.; SONG, Y.; WEI, F. Facile Synthesis of Graphene Nanosheets via Fe Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. **American Chemical Society**, v. 5, n. 1, p. 191-198, 2011.
- FANG, X.; XU, Z.; LUO, Y.; REN, L.; HUA, W. Removal of Radionuclides from Laundry Wastewater Containing Organics and Suspended Solids Using Inorganic Ion Exchanger. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 375-381, 2016.
- FERREIRA, R. V.P.; SILVA, E. A.; CANEVESI, R. L.S.; FERREIRA, E. G.A.; TADDEI, M. H.T.; PALMIERI, M. C.; SILVA, F. R.O. MARUMO, J. T. Application of the coconut fiber in radioactive liquid waste treatment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.15, n.8, p. 1629-1640, 2018.
- FILIPKOWSKA, U. Desorption of reactive dyes from modified chitin. **Environmental Technology**, v. 29, p. 681-690, 2008.
- FLOUTY, R.; ESTEPHANE, G. Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v.111, p. 106-114, 2012.
- GAD, H. M. H.; LASHEEN, Y. F.; EL-ZAKLA, T. S. Efficiency of locally prepared activated carbon in the preconcentration of barium-133 and radium-226 radionuclides in single and binary systems. **Radiochemistry**, v. 55, n. 6, p. 589-595, 2013.

GADO, M. A. Sorption of thorium using magnetic graphene oxide polypyrrole composite synthesized from natural source. ***Separation Science and Technology***, v. 53, n. 13, p. 2016-2033, 2018.

GAO, Y.; LI, Y.; ZHANG, L.; HUANG, H.; HUA, J.; SHAH, S. M.; SU, X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. ***J. of Colloid and Interface Science***, v. 368, p. 540-546, 2012.

GUERRA, D. L.; VIANA, R. R.; AIROLDI, C. Adsorption of thorium(IV) on chemically modified Amazon clays. ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, v. 20, n. 6, p. 1164-1174, 2009.

HARO, N. K.; DEL VECCHIO, P.; MARCILIO, N. R.; FÉRIS, L. A. Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. ***Journal of Cleaner Production***, v. 154, p. 214-219, 2017.

HUA, J. Adsorption of low-concentration arsenic from water by co-modified bentonite with manganese oxides and poly(dimethyldiallylammonium chloride). ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, v. 6, p. 156-168, 2018.

HUANG, J.; WU, Z.; CHEN, L. SUN, Y. Surface complexation modeling of adsorption of Cd(II) on graphene oxides. ***J. of Molecular Liquids***, v.209, p. 753-758, 2015.

HUANG, X.; PAN, M. The highly efficient adsorption of Pb(II) on graphene oxides: A process combined by batch experiments and modeling techniques. ***Journal of Molecular Liquids***, v. 215, p. 410-416, 2016.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. ***J. Am. Chem. Soc.*** V. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

HU, R.; DAI, S.; SHAO, D.; ALSAEDI, A.; AHMAD, B.; WANG, X. Efficient removal of phenol and aniline from aqueous solutions using graphene oxide/polypyrrole composites. ***Journal of Molecular Liquids***, v. 203, p.80-89, 2015.

HUSEIN, D. Z. Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel. ***Desalination and Water Treatment***, v. 51, p. 6761-6769, 2013.

HYE-MI, J.; SEUNG, H. H.; SEONG-HO, C.; HONG-LIM, L. Structures of thermally and chemically reduced graphene. ***Materials Letters***, v. 64, n. 3, p. 357-360, 2010.

INAGAKI, M.; KANG, F.; TOYODA, M; KONNO, H. Carbon Nanotubes: Synthesis and Formation. In: INAGAKI, M.; KANG, F.; TOYODA, M; KONNO, H. (Ed.) ***Advanced Materials Science and Engineering of Carbon***, Butterworth-Heinemann, 2014, p. 15-40.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA, ***Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level***, Viena, Austria, 1994. (Technical Reports Series No. 370).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA, ***Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste***, Viena, Austria, 2006. (TECDOC-1527).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA, ***Chemical Precipitation Processes for the Treatment of Aqueous Radioactive Waste***, Viena, Austria, 1992. (Technical Reports Series No. 337).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA, ***Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications***, Viena, Austria, 2001. (Technical Reports Series No. 402).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA, ***Nuclear Technology Review***, Viena, Austria, 2017. (GC(61)/INF/4).

IONITA, M.; CRICA, L. E.; VOICUC, S. I.; DINESCU, S.; MICULESCU, F.; COSTACHE, M.; IOVUA, H. Synergistic effect of carbon nanotubes and graphene for high performance cellulose acetate membranes in biomedical applications. ***Carbohydrate Polymers***, v. 183, p. 50-61, 2018.

JAYANTHI, S.; ESWAR, N. K.; SINGH, S. A.; CHATTERJEE, K.; MADRAS, G.; SOOD, A. K. Macroporous three-dimensional graphene oxide foams for dye adsorption and antibacterial. ***RSC Adv***, v. 6, p. 1231-1242, 2016.

JENG, K. T.; HSU, N. Y.; CHIEN, C. C. Synthesis and evaluation of carbon nanotube-supported RuSe catalyst for direct methanol fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 3997-4006, 2011.

KHANDAKER, S.; TOYOHARA, Y.; KAMIDA, S.; KUBA, T. Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal. *Water Resources and Industry*, v. 19, p. 35-46, 2018.

KHAN, M.; TAHIR, M. N.; ADIL, S. F.; KHAN, H. U.; SIDDIQUI, M. R. H.; AL-WARTHAN, A. A.; TREMEL, W. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 18753-18808, 2015.

KIM, E.; BENEDETTI, M. F.; BOULÈGUE J. Removal of dissolved rhenium by sorption onto organic polymers: study of rhenium as an analogue of radioactive technetium. *Water Research*, v. 38, p. 448-454, 2004.

KIMURA, R.; Inagaki, Y.; Idemitsu, K.; Arima, T. Vitrification processes of simulated cesium sorbing zeolite waste. *Progress in Nuclear Energy*, v. 108, p. 497-502, 2018.

KIRK, R.E.; OTHMER, D.F.; Grayson M.; Eckroth D. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. vol 5, Wiley , 2004.

KONICKI, W.; ALEKSANDRZAK, M.; MIJOWSKA, E. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, v.123, p. 35-49, 2017.

KOTSUCHIBASHI, Y.; NARAIN, R. Nature-Inspired Polymers. In: Ebara, M. (Ed.) *Biomaterials Nanoarchitectonics*, William Andrew, 2016, p. 59-74.

KWON, Y. J.; KIM, Y.; JEON, H.; CHO, S.; LEE, W.; LEE, J. U. Graphene/carbon nanotube hybrid as a multi-functional interfacial reinforcement for carbon fiber-reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 122, p. 23-30, 2017.

LEE, D. W.; DE LOS SANTOS, V. L.; SEO, J. W.; FELIX, L. L.; BUSTAMANTE, A. D.; COLE, J. M.; BARNES, C. H. W. The Structure of Graphite Oxide Investigation of Its Surface Chemical Groups. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 5723-5728, 2010.

LEE, J.; MIN, K. A.; HONG, S.; KIM, G.; Ab initio study of adsorption properties of hazardous organic molecules on graphene: Phenol, phenyl azide, and phenylnitrene. **Chemical Physics Letters**, v. 618, p. 57-62, 2015.

LEE, Y. C.; YANG, J.W.; Self-assembled flower-like TiO₂ on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1178-1185, 2012.

LIU, S.; LI, S.; ZHANG, H.; WU, L.; SUN, L.; MA, J. Removal of uranium(VI) from aqueous solution using graphene oxide and its amine-functionalized composite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 309, p. 607-614, 2016.

LIU, Z.; YANG, J.; LI, C.; LI, J.; JIANG, Y.; DONG, Y.; LI, Y. Adsorption of Co (II), Ni (II), Pb (II) and U (VI) from aqueous solutions using polyaniline / graphene oxide composites. **Korean Chem. Eng. Res**, v. 52, n. 6, p. 781-788, 2014.

LI, H.; CHI, Z.; LI, J. Covalent bonding synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposites for Cr(III) removal. **Desalination and Water Treatment**, v 52, p. 1937-1946, 2013.

LI, X.; LIU, B.; JIAN, Y.; ZHONG, W.; MU, W.; HE, J.; MA, Z.; LIU G.; LUO, S. Ion exchange characteristics of a layered metal sulfide for removal of Sr²⁺ from aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 47, p. 896-902, 2012.

LI, X.; CHEN, S.; FAN, X.; QUAN, X.; TAN, F.; ZHANG, Y.; GAO, J. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 447, p.120-127, 2015.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; SUN, J.; JIAO, Y.; XIA, Y.; XIA, L.; WANG, Z.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 1898-1904, 2012.

LI, Y.; ZHANG, L.; HUANG, H.; HU, J.; SHAH, S. M.; SU, X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 540-546, 2012a.

LI, Z.; CHEN, F.; YUAN, L.; LIU, Y.; ZHAO, Y.; CHAI, Z.; SHI, W. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 539-546, 2012b.

LI, Z.; TUO, X.; LENG, Y.; LIU, M. Multi-parameter experimental adsorption effect of ^{239}Pu on phyllitic slate and clay. **Energy Procedia**, v. 39, p. 159-167, 2013.

LUJANIEN, G.; SEMCUK, S.; LECINSKYT, A.; KULAKAUSKAIT, I.; MAZEIKA, K.; VALIULIS, D.; PAKSTAS, V. Magnetic graphene oxide based nano-composites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions. **J. of Environmental Radioactivity**, v. 166, p. 166-174, 2017.

LUJANIEN, G.; LEVINSKAIT, L.; KACERGIUS, A.; GAVUTIS, M. Sorption of plutonium to bacteria and fungi isolated from groundwater and clay samples. **Radioanal Nucl Chem**, v. 311, n. 2, p. 1393-1399, 2016.

LUO, X.; WANG, C.; WANG, L.; DENG, F.; LUO, S.; TU, X.; AU, C. Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 98-106, 2013.

MADADRANG, C. J.; KIM, H. Y.; GAO, G.; WANG, N.; ZHU, J.; FENG, H.; GORRING, M.; KASNER, M. L.; HOU, S. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, p. 1186-1193, 2012.

MALHOTRA, B. D.; ALI, M. A. Functionalized Carbon Nanomaterials for Biosensors. In: **Nanomaterials for Biosensors, fundamentals and Applications**. 1th ed. Elsevier, 2018, p. 75-103.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 291-298, 2007.

MANAWI, Y.; KOCHKODAN, V.; HUSSEIN, M. A.; KHALEEL, M. A.; KHRAISHEH, M.; HILAL, N. Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination? **Desalination**, v. 391, p. 69-88, 2016.

MATEO-ALONSO, A.; BONIFAZI, D.; PRATO, M. Functionalization and applications of [60] fullerene. In: DAI, L. (Ed.). **Carbon Nanotechnology**, Elsevier, 2006, p. 155-189.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTTI, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill, 5th edition, 1993.

MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin - 1. equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3057, 1982.

MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L. RAJENDRA, K. R. T. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and p e p interactions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 243-252, 2017.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, Y. L. SENTHILKUMAR, L.; RAJENDRA, K. R. T. Utilization of Agro-Residues in the Metal Ions Removal from Aqueous Solutions. In: Allison A. Lewinsky (Ed.) **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. 1 ed. Nova Science Publishers, 2007, v. 1, p. 51-78.

MPHAHLELE, K.; ONYANGO, M. S.; MHLANGA, S. D. Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ β -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2619-2630, 2015.

MUKHERJEE, M.; GOSWAMI, S.; BANERJEE, P.; SENGUPTA, S; DAS, P.; BANERJEE, P. K.; DATTA, S. Ultrasonic assisted graphene oxide nanosheet for the removal of phenol containing solution. **Environmental Technology and Innovation**, v. 13, p. 398-407, 2017.

MUSICO, Y. L. F.; SANTOS, C. M.; DALIDAB, M. L. P.; RODRIGUES, D. F. Improved removal of lead(II) from water using a polymer-based graphene oxide nanocomposite. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, p. 3789-3796, 2013.

MUTHAMILSELVI, P.; KARTHIKEYAN, R.; KUMAR, B. S.M. Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 5, p. 2089-2103, 2016.

NAMASIVAYAM, C; MUNIASAMY, N; GAYATRI, K; RANI, M; RANGANATHAN, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel.

Bioresour Technol, v. 57, p. 37-43, 1996.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

OLATUNJI, M. A.; KHANDAKER, M. U.; MAHMUD, E. H. N. M.; AMIN, Y. M.; ADEMOLA, J. A.; OLORODE, D. O. Remediation of ^{137}Cs radionuclide in nuclear waste effluents by polymer composite: adsorption kinetics, isotherms and gamma irradiation studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 303, n. 3, p. 933-945, 2018.

OYEWO, O. A.; ONYANGO, M. S.; WOLKERSDORFER, C. Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 164, p. 369-376, 2016.

PALAMARCHUKA, M. S.; EGORINA, A. M.; TUTOVA, M. V.; AVRAMENKOA, V. A. Decontamination of spent ion-exchange resins contaminated with cesium radionuclides. **Doklady Chemistry**, v. 465, n. 2, p. 308-312, 2015.

PALIULIS, D. Adsorptive removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions by Peat. Polish. **Journal of Environmental Studies**, v. 24, n. 3, p. 1213-1218, 2015.

PAMUKOGLU, M. Y.; KIRKAN, B.; SENYURT, M. Removal of thorium (IV) from aqueous solution by biosorption onto modified powdered waste sludge: experimental design approach. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 314, n. 1, p. 343-352, 2017.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091-1113, 2017.

PANGENI, B.; PAUDYAL, H.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; GURUNG, M.; ALAM, S. Development of Low Cost Adsorbents from Agricultural Waste Biomass for the Removal of Sr(II) and Cs(I) from Water. **Waste and Biomass Valorization**, v. 5, n. 6, p. 1-10, 2014.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nat. Nanotechnol**, v. 4, p. 217-224, 2009.

PENG, W.; LI, H.; LIU, Y.; SONG, S. Adsorption of methylene blue on graphene oxide prepared from amorphous graphite: Effects of pH and foreign ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 82-87, 2016.

PEREZ-RAMIREZ, E. E.; ROSA-ALVAREZ, G.; SALAS, P.; VELASCO-SANTOS, C.; MARTINEZ-HERNANDEZ A. L. Comparison as effective photocatalyst or adsorbent of carbon materials of one, two, and three dimensions for the removal of reactive red 2 in water. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n.10, p. 872-880, 2015.

PERGHER, S. B. C.; CAO VILLA, M.; DETONI, C.; MACHADO, N. R. C. F. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX. efeito da granulometria. **Quim. Nova**, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2005.

PERKINS, J.; GADD, G. M. Interactions of Cs^+ and other monovalent cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+) with K^+ -dependent pyruvate kinase and malate dehydrogenase from the yeasts *Rhodotorula rubra* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Mycological Research**, v. 100, n. 4, p. 449-454, 1996.

PIVARCIOVA L.; ROSSKOPFOVA O.; GALAMBOS M.; RAJEC P. Sorption of technetium on glutaraldehyde crosslinked chitosan. **Radioanal Nucl Chem**, v. 309, n. 3, p. 251-125, 2016.

POOTS, V. J. P.; MCKAY, G.; HEALY, J. J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents-II Wood. **Water Research**, v. 10, p. 1067-1070, 1976.

POPOVA, N. N.; BYKOV, G. L.; PETUKHOVA, G. A.; TANANAEV, I. G.; ERSHOV, B. G. Sorption of Tc(VII) and Am(III) by carbon materials: Effect of oxidation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 298, n. 3, p. 1463-1468, 2013.

QI, Y.(a); WANG, J.; WANG, X.; CHENG, J. J; WEN, Z. Selective adsorption of Pb(II) from aqueous solution using porous biosilica extracted from marine diatom biomass: Properties and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 965-977, 2017.

QI, Y.; YANG, M.; XU, W.; HE, S.; MEN, Y. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 486, p. 84-96, 2017.

RAHMAN, A. R. O.; IBRAHIUM, H. A.; HUNGY, U. Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review, ***Water***, v. 3, p. 551-565, 2011.

RAKIC, V.; KRMAR, M.; OTMAN, O.; AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 282, p. 141-149, 2015.

RAKIC, V.; RAJIC, N.; DAKOVIC, A.; AUROUX, A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. ***Microporous and Mesoporous Materials***, v. 166, p. 185-194, 2013.

RAMESHA, G. K.; VIJAYA K. A.; MURALIDHARA, H. B.; SAMPATH, S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 361, n. 1, p. 270-277, 2011.

RAOUF, M. W. A.; FARAH, K., M.; NOFAL, A. A. Studies on sorption of antimony and europium from liquid organic and aqueous radioactive wastes on different sorbents. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 221, n. 1-2, p. 153-159, 1997.

RASHAD, G. M.; MAHMOUD, M. R.; ELEWA, A. M.; METWALLY, E. SAAD, E. A. Removal of radiocobalt from aqueous solutions by adsorption onto low-cost adsorbents. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 309, n. 3, p. 1065-1076, 2016.

ROMANCHUK A. Y.; SLESAREV A. S.; KALMYKOV S. N.; KOSYNKIN D. V, TOUR J. M. Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Physical chemistry chemical physics*, v. 15, p. 2321-2327, 2013.

RUTHVEN, D. M. ***Principles of adsorption and adsorption process***. United States of America: Wiley - Interscience Publication, 1984.

SALETNIK, B.; ZAGUŁA, G.; GRABEK-LEJKO, D.; KASPRZYK, I.; BAJCAR, M.; CZERNICKA, M.; PUCHALSKI, C. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and cobalt(II) from aqueous solution by biochar from cones of larch (*Larix decidua* Mill. subsp. *decidua*) and spruce (*Picea abies* L. H. Karst). ***Environmental Earth Sciences***, v. 16, p. 1-11, 2017.

SAJJAD, M.; KHAN, S.; BAIG, S. A.; MUNIR, S.; NAZ, A.; AHMAD, S. S.; KHAN, A. Removal of potentially toxic elements from aqueous solutions and industrial wastewater using activated carbon. ***Water Science and Technology***, v. 75, n. 11-12, p. 2571-2579, 2017.

SARKAR, B.; MANDAL, S.; TSANG, Y. F.; KUMAR, P.; KIM, K. H.; OK, Y. S. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. ***Science of the Total Environment***, v. 612, p. 561-581, 2018.

SIDHU, M.; PARMAR, J.; BHATT, S. M. Biosorption of Arsenic (III) from drinking water by using low cost biosorbents derived from peels of Oranges, Turnip and Peanut shells. ***International Journal of Pharmaceutical Research & Drug Development***, v. 1, n. 1, 66-69, 2014.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using adsorbents: A Review. ***Environmental technology and innovation***, v. 11, p. 187-24, 2018.

SIQUEIRA, J. R.; OLIVEIRA, O. N. Carbon-based nanomaterials. In: Osvaldo de Oliveira, O. (Ed) ***Nanostructures***, Elsevier, 1st ed. 2016, p. 233-240.

SHI, W.; GUO, F.; WANG, H.; LIU, C.; FU, Y.; YUAN, S.; HUANG, H.; LIU, Y.; KANG, Z. Carbon dots decorated magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles with enhanced adsorption capacity for the removal of dye from aqueous solution. ***Applied Surface Science***, v. 433, p. 790-797, 2018.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. ***Carbon***, v. 48, p. 2127-2150, 2010.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. ***Organic chemistry***. John Wiley & Sons, USA, 10th ed., 2009.

SUN, Y.; YANG, S.; CHEN, Y.; DING, C.; CHENG, W.; WANG X. Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: A combined experimental and theoretical study. **American Chemical Society**, v. 49, n. 7, p. 4255-4262, 2015.

SUN, H. CAO, L. LU, L. Nano magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye. **Pollutants Res**, v. 4, n. 6, p. 550-562, 2011.

SUN, Y.; SHAO, D.; CHEN, C.; YANG, S.; WANG, X. Highly Efficient Enrichment of Radionuclides on Graphene Oxide-Supported Polyaniline. **Environ. Sci. Technol.**, v. 47, n. 17, p. 9904–9910, 2013.

SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, v.18, p. 2740-2749, 2006.

TAN, K. B. (A); VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A; Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229-242, 2015.

TAN, L.; WANG, S.; DU, W.; HU, T. Effect of water chemistries on adsorption of Cs(I) onto graphene oxide investigated by batch and modeling techniques. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 92-97, 2016.

TIAN, Y. L.; REN, J. F.; YUE, W. W.; CHEN, M. N.; HU, G. C.; YUAN, X. B. Adsorption of chloroform on N-doped and Al-doped graphene: A first-principle study. **Chemical Physics Letters**, v. 685, p.334-348, 2017.

TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; AYDIN, M. E.; ERSOZ, M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 498-503, 2006.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

- VAKILI, M.; RAFATULLAHA, M.; SALAMATINIAB, B.; ABDULLAHC, A. Z., IBRAHIMA, M. H., TANB, K. B.; GHOLAMIC, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.
- WANG, F.; LI, H.; LIU, Q.; LI, Z.; LI, R.; ZHANG, H.; LIU, L.; EMELCHENKO, G. A.; WANG J. Graphene oxide/amidoxime hydrogel for enhanced uranium capture. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-8, 2016.
- WANG, X.; YU, J. Application of Fe₃O₄/graphene oxide composite for the separation of Cs(I) and Sr(II) from aqueous solution. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 303, n. 1, p. 807-813, 2015.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 427-451, 2006.
- WEBER, W. J. Adsorption processes. **University of Michigan-College of Engineering**, 1974, p. 375-392.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.
- WEI, Q. **Functional nanofibers and their applications**. The Textile Institute and Woodhead Publishing, Series in Textiles: Number 134, India, 2012.
- WINSLOW, F. H.; MATREYEK, W. Particle size in suspension polymerization. **J. Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, n. 5, p.1108-1112, 1951.
- XU, H.; LI, G.; LI, J.; CHEN, C.; REN, X. Interaction of Th(IV) with graphene oxides: Batch experiments, XPS investigation, and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p.58-68, 2016.
- XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8418–8425, 2012.
- YANG, S.; WANG, XI.; DAI, S.; WANG, X.; ALSHOMRANI, A. S.; HAYAT, T.; AHMAD, B. Investigation of ⁹⁰Sr(II) sorption onto graphene oxides studied by macroscopic experiments and theoretical calculations. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 308, n. 2, p. 721-732, 2016.

YANG, W.; ARAKI, H.; HU, Q.; SUZUKI, H.; NODA, T. Sic nanowires with in-situ carbon coating by cvg process. In: MIYAKE, S. (Ed.), **Novel Materials Processing (MAPEES'04)**, Elsevier, 2005, p. 361-364.

YANG, X.; LI, J.; WEN, T.; REN, X.; HUANG, Y.; WANG, XIANGKE. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 118-125, 2013.

YANTASEE, W.; WARNER, C. L.; SANGVANICH, T.; ADDLEMAN, R. S.; CARTER, T. G.; WIACEK, R. J.; FRYXELL, G. E.; TIMCHALK, C.; WARNER, M. G. Removal of heavy metals from aqueous system with Thiel functionalizes superparamagnetic nanoparticles. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 5114-5119, 2007.

YOON, Y.; PARK, W. K.; HWANG, T. M.; YOON, D. H.; YANG, W. S.; KANGA, J. W. Comparative evaluation of magnetite–graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p.196-204, 2016.

YUAN, Y.; ZHANG, G.; LI, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, F.; FAN, X. Poly(amidoamine) modified graphene oxide as an efficient adsorbent for heavy metal ions. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 2164-2167, 2013.

YU, L.; WU, X.; LIU, Q.; LIU, L.; JIANG, X.; YU, J.; FENG, C; ZHONG, M. Removal of phenols from aqueous solutions by graphene oxide nanosheet suspensions. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 12, p. 12426-12432, 2016.

ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, M.; ALIAS, N.; ZAKARIA, Z. Y.; JOHARI, A.; SETAPAR, S. H. M.; KAMARUDDIN, M. J.; YUNUS, M. A. C. Removal of heavy metals onto KOH-activated ash-rich sludge adsorbent. **Energy Procedia**, v. 61, p. 2572-2575, 2014.

ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, M.; MOHD.-SETAPAR, S. H.; CHE-YUNUS, M. A. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1091-1098, 2013.

ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, **Desalination**, v. 321, p. 119-130, 2013.

ZHANG, F.; WANG, B.; HE, S.; MAN, R. Preparation of Graphene Oxide/Polyamidoamine Dendrimers and Their Adsorption Properties toward Some Heavy Metal Ions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, p. 119-1726, 2014.

ZHANG, L.; YUEXIAN Z.; ZHENGJUN C. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 175-191, 2016.

ZHANG, Y.; OU, H.; LIU, H.; KE, Y.; ZHANG, W.; LIAO, G; WANG, D. Polyimide-based carbon nanofibers: A versatile adsorbent for highly efficient removals of chlorophenols, dyes and antibiotics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p.92-101, 2018.

ZHANG, Y.; WU, B.; XU, H.; LIU, H.; WANG, M.; HE, Y.; PAN, B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. **NanoImpact**, v. 3, n. 4, p. 22-29, 2016a.

ZHAO, D.; ZHANG, Q.; XUAN, H.; CHEN, Y.; ZHANG, K.; ALSAEDI, S. F. A.; HAYAT, T.; CHEN, C. EDTA functionalized Fe₃O₄/graphene oxide for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 506, p. 300-307, 2017.

ZHAO, D.; CHEN, L.; SUN, M.; LI, F. Preparation and application of magnetic graphene oxide composite for the highly efficient immobilization of U(VI) from aqueous solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 306, n. 1, p. 221-229, 2015.

ZHAO G.; WEN T.; YANG X.; YANG S.; LIAO J.; HU J.; WANG X. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. **Dalton transactions**, v. 41, p. 6182-6188, 2012.

ZHENGJIE L.; JIANWEI Y.; CHANGZHEN L.; JIAXING L.; YAJUAN J.; YUNHUI D.; YUEYUN L. Adsorption of Co(II), Ni(II), Pb(II) and U(VI) from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide composites. **Korean Chem.Eng.Res**, v. 52, n. 6, p. 781-788, 2014.

ZHEN, Z.; ZHU, H. Structure and Properties of Graphene. In: HONGWEI Z.; ZHIPING X.; DAN X.; YING F. (Ed.), **Graphene Fabrication, Characterizations, Properties and Applications**, Elsevier, 2018, Cap.1, p. 1-12.

ZHIRONG, L.; RONG, Y.; XINHUALI, S. Adsorption of Th (IV) by peat moss. **Desalination and Water Treatment**, v. 28, n. 1-3, p. 196-201, 2011.

ZHIRONG, L.; SHAOQI, Z. Effect of pH on the adsorption of uranyl ions by peat moss. **Adsorption Science & Technology**, v. 28, n. 3, p. 243-251, 2010.

ZHU, W.; LEIA, J.; LIA, Y.; DAIC, L.; CHENA, T.; BAIE, X.; ZHOUA, J.; WANG, L.; DUANA, T. Procedural growth of fungal hyphae/Fe₃O₄/graphene oxide as ordered structure composites for water purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 777-783, 2019.

ZHU, S.; LIU, Y.; LIU, S.; ZENG, G.; JIANG, L.; TAN, X.; ZHOU, L.; ZENG, W.; LI, T.; YANG, C. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. **Chemosphere**, v. 179, p. 20-28, 2017.

ZOU, W.; ZHAO, L.; ZHU, L. Adsorption of uranium(VI) by grapefruit peel in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 717-727, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**