

# Comparação entre a casca de arroz nas formas brutas e ativada na remoção de $\text{Am}^{241}$ e $\text{Cs}^{137}$ de rejeitos radioativos líquidos

Rafael V. P. Ferreira, Josenilson B. de Lima, Maria Helena Bellini  
Solange Kazumi Sakata e Júlio Takehiro Marumo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN – CNEN/SP  
rpadua@ipen.br, sksakata@ipen.br, jblima@ipen.br, mbmarumo@ipen.br, jtmarumo@ipen.br

**Abstract.** Novas técnicas envolvendo o tratamento de rejeitos radioativos que associem simplicidade e baixo custo têm direcionado a atenção para a biossorção, que é um processo no qual se utiliza sólidos de origem vegetal ou micro-organismos na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido. O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de um biossorvente em remover Am-241 e Cs-137 de rejeitos radioativos líquidos. O material escolhido foi a casca de arroz, empregada na forma bruta e ativada. Os resultados obtidos sugerem que a biossorção, com a casca de arroz ativada, pode ser uma técnica viável para o tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo Am-241 e Cs-137 presente em rejeitos radiativos líquidos

## 1 Introdução

Os rejeitos líquidos radioativos provêm, na sua maioria, dos centros de pesquisa e da área médica e necessitam de tratamento apropriado para garantir a segurança do homem e do meio ambiente. Em geral, esses rejeitos contêm íons metálicos e são soluções e/ou suspensões com características químicas variadas. Há diversas técnicas que podem ser empregadas para tratamento desses rejeitos como precipitação, troca iônica e processos eletroquímicos. Entretanto, em certas condições essas técnicas não são muito eficientes, quando a concentração dos íons é baixa. A incineração é outra técnica que poderia ser utilizada, mas seu uso nem sempre é justificado devido ao seu alto investimento [1,2]

Novas técnicas envolvendo o tratamento de rejeitos radioativos que associem simplicidade e baixo custo tem direcionado a atenção para a biossorção. Esta técnica pode ser definida como a propriedade de biomoléculas ou biomassas de se ligarem a íons metálicos assim, diminuindo a sua concentração nas soluções aquosas. É um processo no qual se utiliza sólidos de origem vegetal ou micro-organismos na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido [3].

A maioria das pesquisas de biossorção têm sido realizadas com metais e elementos relacionados, incluindo os actínídeos, lantanídeos e metalóides. Dentre os biossorventes destacam-se os resíduos agrícolas, cuja vantagem é o baixo custo do

material, além do seu uso sustentável. Na literatura é descrita a eficiência de utilização de muitos resíduos agrícolas [4,5,6,7] entre eles, a casca do arroz [8, 9]. Esse resíduo é insolúvel em água, tem boa estabilidade química, alta resistência mecânica e possui os seguintes grupos funcionais em sua estrutura COOH, -OH, Si-OH, C-H, C=O, C=C, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO, Si-O-Si, C-C, Si-H, -O-CH<sub>3</sub>, que lhe conferem a qualidade de um bom material adsorvente para o tratamento de metais pesados em efluentes [10,11].

A capacidade de biossorção da casca de arroz pode ser melhorada a partir de modificações realizadas por tratamentos químicos. Diversos autores relataram aumento considerável na capacidade de biossorção de metais por biomassas modificadas quimicamente atribuindo esse aumento a um maior número de sítios ativos de ligação após a modificação, melhora das propriedades de troca iônica e formação de novos grupos funcionais, que favorecem a absorção de metais. [12, 13, 14, 15].

A biossorção pode, desta forma, ser um método viável, barato, eficaz e de fácil aplicação para o tratamento de rejeitos radioativos líquidos armazenados na gestão de rejeitos radioativos do IPEN-CNEN/SP. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade da casca de arroz em remover o Am-241 e Cs-137 de rejeitos radioativos líquidos.

## 2 Metodologia

A avaliação da capacidade da casca de arroz em remover Am-241 e Cs-137 de rejeitos foi realizada de duas maneiras, empregando-se a casca na forma bruta e ativada. O rejeito radioativo líquido avaliado neste trabalho é composto por água e acetato de etila.

A casca de arroz utilizada foi fornecida pela empresa Arroz Vale do Sul. A casca de arroz foi lavada com água destilada, filtrada e seca em estufa a 80° C por 24 horas. Em seguida, foi esterilizada por radiação Ultra-Violeta, triturada e peneirada. A fração granulométrica empregada nos experimentos ficou entre 0,297 mm e 0,500 mm. Parte da casca obtida na granulometria desejada foi separada para realização de procedimento de ativação.

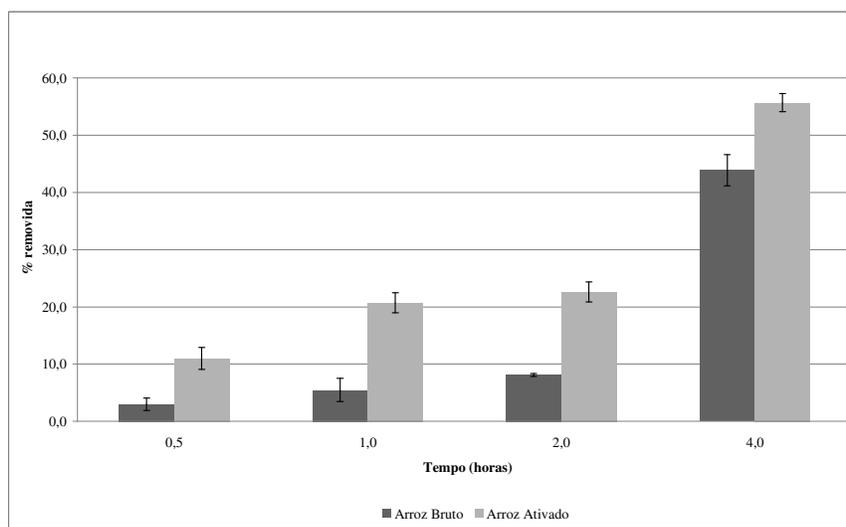
Nesse estudo a casca de arroz foi ativada (modificada quimicamente) de acordo com o procedimento descrito por KUMAR & BANDYOPADHYAY [13]. Para esse tratamento, as biomassas foram suspensas por 3 h, em uma solução 0,5 M de HNO<sub>3</sub> em uma relação sólido-líquido de 0,25 g / mL a 25 ° C, e agitada por agitação mecânica a 240 rpm. Transcorrido o tempo de contato com a solução de HNO<sub>3</sub>, a biomassa foi separada por filtração, lavada com água deionizada por 3 vezes e colocada em suspensão em uma solução 0,5 M de NaOH por 3 horas e agitada por agitação mecânica a 240 rpm. Após o tratamento com a solução de NaOH, as biomassas foram separadas por filtração, lavadas com água deionizada até que o pH das lavagens alcançasse a neutralidade e secas em estufa a 40 ° C.

Nos ensaios de bioacumulação foram empregados frascos plásticos, nos quais foram adicionados 10 mL do rejeito radioativo (pH=4) e 2 g da casca de arroz. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente, sob agitação constante. No final do experimento, a mistura foi filtrada e as concentrações do Am-241 e do Cs-137 foram determinadas na fração aquosa livre de biomassa, utilizando-se um espectrômetro de radiação gama, marca Canberra, modelo GX2518. O parâmetro avaliado foi o tempo de contato entre a biomassa e o rejeito (30 min, 1 h, 2 h e 4 h). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

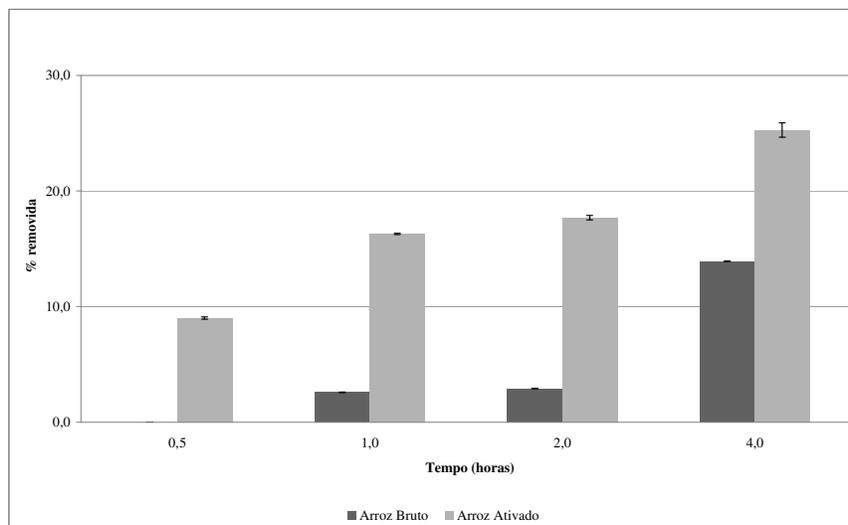
### 3 Resultados.

As figuras 1 e 2 mostram os resultados obtidos nos experimentos de bioissorção com casca de arroz de Am-241 e Cs-137, respectivamente.

A casca de arroz na forma bruta e ativada possui capacidade de bioissorver Am-241 e Cs-137. É possível observar o aumento da bioissorção Am-241 e Cs-137 em função do tempo sendo removido em 4 horas de contato  $55,7 \pm 1,6\%$  do Am-241 e  $25,3 \pm 0,1\%$  do Cs-137 e na forma ativada  $43,9 \pm 2,7\%$  do Am-241 e  $13,9 \pm 0,1\%$  do Cs-137 na forma bruta.



**Fig 1.** Bioissorção de Am-241 por casca de arroz em rejeito radioativo líquido



**Fig 2.** Bioissorção de Cs-137 por casca de arroz em rejeito radioativo líquido

Os resultados obtidos mostraram que a casca de arroz ativada possui maior capacidade remoção de Am-241 e Cs-137 quando comparada a forma bruta, sendo observada em 4 horas de contato uma diferença na capacidade de sorção entre as duas formas de aproximadamente 32 % para o Am-241 e 45 % para o Cs-137.

Além da maior capacidade de remoção, a bioissorção foi mais rápida com a casca de arroz ativada. Com 0,5 hora de contato, essa biomassa, retirou  $11,0 \pm 1,9\%$  do Am-241 e  $9,0 \pm 0,1\%$  do Cs-137 enquanto a casca de arroz na forma bruta removeu  $3,0 \pm 1,1\%$  do Am-241 e não removeu Cs-137 nesse período.

Na literatura é relatada a bioissorção por casca de arroz de diversos metais como Cu, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Co e Mn, tendo sido observado resultados de remoção comparáveis ou consideravelmente superiores aos relatados para outros bioissorventes lignocelulósicos [14, 15]. Não há relatos na literatura que descrevam a bioissorção de amerício pela casca de arroz. Quando comparada a outros bioissorventes, a casca de arroz apresentou uma capacidade de remoção inferior, por exemplo, bioissorventes como *Rhizopus arrhizus* [16], *Candida sp* [17] e *Saccharomyces cerevisiae* [18] removem 100% do Am-241. Entretanto, variações nas condições experimentais como tempo, temperatura e relação bioissorvente/rejeito devem ser testadas para realizar uma melhor comparação entre bioissorventes e determinar os mecanismos de remoção do Am-241. Nessa comparação, deve ser considerada também a maior facilidade da técnica, tanto na utilização como na separação da biomassa do meio.

A bioissorção do Cs-137 por casca de arroz observada no presente estudo é semelhante à obtida por Mishra *et al* [19] que observou uma de remoção 17 % de Cs-134 por

casca de arroz. Essa baixa capacidade de sorção do césio poderia ser explicada por uma alta concentração de íons hidrogênios do meio (pH=4), que competiriam com o Cs pelos sítios de ligação presentes na casca de arroz [19].

#### 4 Conclusão

A casca de arroz na forma bruta e ativada possui capacidade de remover Am-241 e Cs-137 de rejeitos radioativos líquidos, tendo, a forma ativada, maior capacidade remoção. Os resultados deste trabalho sugerem que a biossorção com a casca de arroz ativada, pode ser uma técnica viável para o tratamento de rejeitos radioativos líquidos.

#### Referências

1. Hiromoto, G.; Dellamano, J.C.; Marumo, J.T.; Endo, L.S.; Vicente, R.; Hirayama, T. "Introdução à gerência de rejeitos radioativos", Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Departamento de Rejeitos Radioativos, 1999. São Paulo.
2. IAEA -International Atomic Energy Agency. Combined methods for liquid radioactive waste treatment. TECDOC-1336, 2003. Vienna.
3. Yang, J. and Volesky, B. Biosorption of Uranium on Sargassum biomass. *Water Research*, vol. 33, no. 15, 1999, p. 3357-3363.
4. Minamisawa, M.; Minamisawa H, Yoshida s., Takai n., Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials, *J. Agric. Food Chem.* 52, 2004, p. 5606-5611
5. Garg, U.; Kaur, M.P; Jawa, G.K.; Sud, D.; Garg ,V.K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater* 154, 2008, p.1149–1157.
6. Machado Gonçalves M. M, Mello O.L.A., Costa A. C. A, The use of seaweed and sugarcane bagasse for the biological treatment of metal-contaminated waters under Sulfate-reducing Conditions, *Appl Biochem Biotechnol* 147, 2008, p. 97–105.
7. Zhu, C.S.; Wang, L.P.; Chen, W.; Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *J. Hazard. Mater* 168, 2009, 739–746.
8. Bansal, M.; Garg, U; Singh, D.; Garg, V. K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk, *J. Hazard. Mater.* 162, 2009, p. 312–320.
9. Oliveira; W.E, Franca; A.S., Oliveira; L.S., Rocha; S.D., Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 152, 2008, p. 1073–1081.
10. Akhtar, M., Iqbal, S., Kausar, A., Bhangar, M. I., Shaheen, M. A. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 75, 2010, p. 149-155.
11. Daffalla, S.B., H. Mukhtar and M.S. Shaharun, Characterization of adsorbent developed from rice husk: Effect of surface functional group on phenol adsorption. *J. Applied Sci.*, 10, 2010, p. 1060-1067.
12. Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S., & Haron, M. J. Removal of cu and pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 50(1), 2003, p.23-28..
13. Kumar, U., & Bandyopadhyay, M.. Fixed bed column study for cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 2006, 253-259.
14. Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 2008, p. 3935-3948.
15. Krishnani, K. K., Meng, X., & Boddu, V. M. Fixation of heavy metals onto lignocellulosic sorbent prepared from paddy straw. *Water Environment Research*, 80(11), 2008, p. 2165-2174.

16. Liao, J., Yang, Y., Luo, S., Liu, N., Jin, J., Zhang, T.,. Biosorption of americium-241 by immobilized rhizopus arrhizus. *Applied Radiation and Isotopes*, 60(1), 2004, p. 1-5.
17. Luo S., Liu N., Yang Y., Zhang, T., Jin, J., Liao J. Biosorption of americium-241 by *Candida* sp.. *Radiochimica Acta*, 91(6), 2006, p. 315-318.
18. Liu, N., Luo, S., Yang, Y., Zhang, T., Jin, J., & Liao, J. Biosorption of americium-241 by *saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252(1), 2002, p.187-191
19. Mishra S P, Prasad S K, Dubey R S, Mishra M, Tiwari D, Lee S M., Biosorptive behaviour of rice hulls for Cs-134 from aqueous solutions: a radiotracer study. *Appl Radiat Isot.*, 65(3), 2007, p.280-6.