

CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# COMPORTAMENTO DE COBRE (II) E URÂNIO (VI) EM CROMATOGRÁFIA DE PRECIPITAÇÃO NO SISTEMA RESINA ANIÔNICA FORTE-HEXACIONOFERRATO (II)

JOSÉ ANTÔNIO SENEDA

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:  
Dr. Alcídio Abrão

São Paulo  
1997

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**COMPORTAMENTO DE COBRE ( II ) E URÂNIO ( VI ) EM CROMATOGRÁFIA  
DE PRECIPITAÇÃO NO SISTEMA RESINA ANIÔNICA  
FORTE -HEXACIANOFERRATO ( II )**

**JOSÉ ANTÔNIO SENEDA**

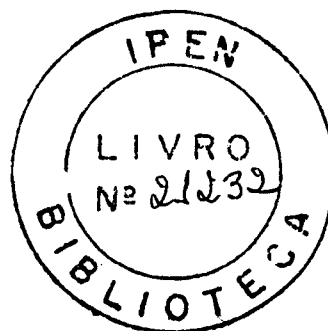
**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Mestre  
em Ciências na Área de Reatores Nucleares  
de Potência e Tecnologia do Combustível  
Nuclear.**

**Orientador:**

**Dr. Alcídio Abrão**

**SÃO PAULO**

**1997**



A  
**Priscilla**

## **AGRADECIMENTOS**

**Agradecer nominalmente um(a) ou outro(a) Pessoa, Grupo ou Instituição, implica em esquecimentos reprováveis. Para não ocorrer nisto, demonstro meu agradecimento a todos que de forma direta ou indireta fizeram com que esta dissertação pudesse ser realizada .**

**COMPORTAMENTO DE COBRE ( II ) E URÂNIO ( VI ) EM CROMATOLOGRAFIA  
DE PRECIPITAÇÃO NO SISTEMA RESINA ANIÔNICA  
FORTE - HEXACIANOFERRATO ( II )**

**José Antônio Seneda**

**RESUMO**

Neste trabalho demonstra-se a eficiência da cromatografia de precipitação para a separação e concentração de elementos metálicos usando-se uma resina aniônica forte saturada com hexacianoferrato ( II ). Cátions metálicos como Cu ( II ) e U ( VI ) são retidos a partir de soluções extremamente diluídas e enriquecidos na resina, na forma dos correspondentes hexacianoferratos ( II ), precipitados na própria resina, a qual permite a observação visual da mancha cromatográfica no topo da coluna.

Apresentam-se as condições de fixação e de eluição dos cátions retidos pela resina. Além de possibilitar a concentração dos elementos, o sistema oferece a vantagem de interessantes separações.

**BEHAVIOR OF COPPER ( II ) AND URANIUM ( VI ) IN PRECIPITATION  
CHROMATOGRAPHY IN THE SYSTEM ANION EXCHANGE  
RESIN - HEXACYANOFERRATE ( II )**

**José Antônio Seneda**

**ABSTRACT**

In this work it is shown the efficiency of precipitation chromatography for separation and concentration of metallic elements by using a strong anionic- exchange resin saturated with hexacyanoferrate ( II ). Metallic cations, like Cu ( II ) and U ( VI ), are retained from highly diluted solutions and enriched into the resin, in the form of the correspondent insoluble hexacyanoferrate ( II ), precipitated inside the resin, which permitted the visual observation of a chromatographic zone on the top of the column.

It will be discussed the conditions of sorption and elution of the cations uptake by the resin. This system permits the enrichment of the above mentioned cations onto the resin and offers the possibility of interesting separations as well .

# SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Considerações Gerais</i>	1
1.1.1 Hexacianoferratos ( II )	1
1.1.2 Hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI )	2
1.1.3 Hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II )	3
1.1.4 Reações de toque ( spot test ) empregando hexacianoferrato ( II )	4
1.1.5 Hexacianoferrato ( II ) em energia nuclear	5
1.1.6 O sistema resina aniônica na forma hexacianoferrato ( II ) para a coleta de cátions	5
1.1.7 A pesquisa e o desenvolvimento	6
1.1.8 Cromatografia de precipitação	7
1.2 <i>Objetivos</i>	8
<b>2 TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS</b>	<b>9</b>
2.1 <i>Sais de hexacianoferrato ( II ) cátions dos metais de transição</i>	9
2.2 <i>Propriedades Gerais dos hexacianoferratos</i>	10
<b>3 MECANISMO DE TROCA IÔNICA</b>	<b>12</b>
3.1 - <i>Estudo cinético da troca iônica</i>	12

	Página
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>15</b>
4.1 <i>Equipamentos</i>	15
4.2 <i>Materiais</i>	15
4.3 <i>Reagentes</i>	17
4.4 <i>Métodos</i>	18
4.4.1 Síntese do trocador resina-hexacianoferrato ( II )	18
4.4.2 Sorção dos íons metálicos	19
4.4.3 Eluição dos metais	23
4.5 <i>Métodos analíticos</i>	25
4.5.1 Hexacianoferrato ( II )	25
4.5.2 Urânio	26
4.5.3 Cobre	28
<b>5 RESULTADOS</b>	<b>30</b>
5.1 <i>Preparo do trocador resina-hexacianoferrato ( II )</i>	30
5.2 <i>Estudo do sistema trocador resina-hexacianoferrato ( II )-UO<sub>2</sub></i>	32
5.3 <i>Estudo do sistema trocador resina-hexacianoferrato ( II )-Cu</i>	35
5.4 <i>Lavagem</i>	38
5.5 <i>Eluição de urânio e cobre no trocador resina-hexacianoferrato ( II )</i>	38
5.6 <i>Estabilidade do trocador resina-hexacianoferrato ( II )</i>	42
<b>6 APLICAÇÕES</b>	<b>43</b>
6.1 <i>Retenção, concentração e separação dos íons urânio(VI) e cobre(II) por cromatografia de precipitação no sistema resina-hexacianoferrato ( II )</i>	43



	Página
6.1.1 Materiais e métodos	43
6.1.1.1 <i>Materiais</i>	43
6.1.1.2 <i>Preparação do trocador resina-hexacianoferrato ( II )</i>	43
6.1.1.3 <i>Sorção dos íons Urânio ( VI ) e Cobre ( II )</i>	43
6.1.1.4 <i>Lavagem</i>	44
6.1.1.5 <i>Eluição do urânio e cobre</i>	44
6.1.2 Resultados e Discussão	44
6.1.2.1 <i>Estudo do sistema trocador resina-hexacianoferrato ( II )-UO<sub>2</sub> - Cu( II )</i>	44
6.1.2.2 <i>Lavagem</i>	46
6.1.2.3 <i>Eluição do Urânio e Cobre</i>	46
6.2 <i>Separação e identificação de urânio em filtrados de diuranatos por cromatografia de precipitação no sistema resina-hexacianoferrato ( II )</i>	49
6.2.1 Materiais e métodos	49
6.2.1.1 <i>Materiais</i>	49
6.2.1.2 <i>Preparação do trocador resina-hexacianoferrato ( II )</i>	49
6.2.1.3 <i>Sorção do urânio</i>	50
6.2.1.4 <i>Lavagem</i>	50
6.2.1.5 <i>Eluição do urânio</i>	50
6.2.2 Resultados e Discussão	50
6.2.2.1 <i>Retenção e concentração do urânio ( VI ) pela formação do precipitado de resina-hexacianoferrato ( II ) - UO<sub>2</sub></i>	50
6.2.2.2 <i>Lavagem</i>	54
6.2.2.3 <i>Eluição</i>	54
6.2.2.4 <i>Fator de descontaminação</i>	54
6.2.2.5 <i>Estabilidade do trocador resina-hexacianoferrato ( II )</i>	55
<b>7 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 *Considerações gerais*

Nos últimos anos tem ocorrido um enorme interesse pelos diversos trocadores iônicos, principalmente os inorgânicos naturais e sintéticos, para a retenção de íons. Dentre os trocadores inorgânicos sintéticos ou naturais pode-se citar os sais dos metais de transição insolúveis de hexacianoferrato ( II ) e hexacianoferrato ( III ), sais de heteropoliácidos, zeólitas, hidróxidos insolúveis e as micas [ 1 ] .

#### 1.1.1 Hexacianoferratos ( II )

Os sais hexacianoferratos ( II ), conhecidos como ferrocianetos, são derivados do ácido ferrocianídrico,  $H_4[Fe(CN)_6]$  . Este é um sólido branco, que se dissolve com facilidade em água . Ao ar, com o envelhecimento, adquire coloração esverdeada inicialmente e a seguir azulada, devido a uma oxidação parcial e leve decomposição, formando o chamado “Azul da Prússia”, o hexacianoferrato ( II ) de ferro ( III ) . Este complexo, de uma coloração azul intenso, se forma pela reação dos sais de ferro ( III ) com os hexacianoferratos ( II ) alcalinos em soluções neutras ou levemente ácidas . Já os sais de ferro ( II ) produzem um precipitado azul claro, que em contato com o oxigênio do ar vai se transformando em azul escuro . Em soluções neutras ou levemente ácidas o cátion ferro (II) produz, na ausência de oxigênio, um precipitado branco de hexacianoferrato ( II ) de ferro (II), no qual também faz parte o cátion  $K^+$ :  $K_2Fe[Fe(CN)_6]$  .

O “azul da Prússia “ é insolúvel em água, mas solúvel em ácido clorídrico concentrado, voltando a precipitar quando se dilui a solução em água . O precipitado é solúvel em ácido oxálico, dando uma cor azul intenso, usado como tinta .

Os sais alcalinos do ácido ferrocianídrico têm reação neutra em água . O sal de potássio,  $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ , conhecido como “prussiato amarelo”, é o sal comercial mais importante e de fácil disponibilidade no comércio .

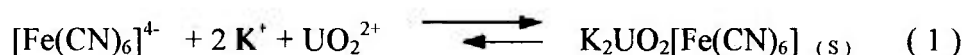
Os hexacianoferratos ( II ) dos metais alcalinos e alcalino-terrosos são solúveis em água; os sais dos metais pesados não são solúveis em água nem em ácidos diluídos, à temperatura ambiente .

Para se reconhecer o íon hexacianoferrato ( II ) em seus sais insolúveis, se ferve o precipitado com hidróxido de sódio ou potássio . Forma-se assim o precipitado de hidróxido do metal, ficando em solução o ânion hexacianoferrato ( II ), o qual pode ser reconhecido no filtrado com adição de cloreto de ferro ( III ) após acidificação, pela formação, novamente, do azul da Prússia .

Nem todos os ferrocianetos insolúveis precipitam o metal com o tratamento de hidróxido de potássio ou de sódio . Assim , p.ex., hexacianoferrato ( II ) de urânio (VI) ( ferrocianeto de uranilo ), quando tratado com hidróxido de potássio, a quente, precipita o diuranato de potássio, de cor amarelo-laranja, ficando o ânion hexacianoferrato ( II ) em solução . O hexacianoferrato ( II ) de molibdênio é completamente dissolvido com hidróxido de amônio ou com hidróxidos alcalinos, formando-se os íons hexacianoferrato(II) e o molibdato . O hexacianoferrato ( II ) de zinco também se dissolve completamente em soluções de hidróxidos alcalinos, formando o complexo  $Zn(OH)_4^{2-}$  e hexacianoferrato ( II ) , ambos solúveis .

### 1.1.2 Hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI )

O hexacianoferrato ( II ) de potássio produz um precipitado castanho escuro com o íon urânio ( VI ), uranilo,  $UO_2^{2+}$ , representada pela reação ( 1 ) .



Quando há excesso do íon uranilo, o precipitado tem uma composição aproximada de  $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ , sendo que a literatura indica que este precipitado não chega a ser completamente livre de potássio .

Quando a solução de urânio é muito diluída, aparece apenas a cor castanho do hexacianoferrato ( II ) de urânio e potássio . Esta reação pode ser feita numa placa de toque de porcelana para a identificação do urânio ou pode também ser feita como reação de toque em papel de filtro .

O hexacianoferrato ( II ) de urânio é solúvel em carbonato de amônio, transferindo o cátion urânio para a solução na forma de seu ânion complexo tricarbonato de urânio,  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  .

### 1.1.3 Hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II )

Soluções neutras ou levemente ácidas de sais de cobre ( II ) produzem com o ânion hexacianoferrato ( II ) um precipitado amorfo, castanho ou castanho-avermelhado, representado pela reação ( 2 ) . Como no caso do urânio, na presença de sais de potássio ou de sódio, o precipitado pode conter o cátion alcalino na sua estequiometria, como p. ex.  $K_2Cu[Fe(CN)_6]$  . Esta reação é muito sensível e convenientemente usada para identificação de cobre ( II ), com o limite de sensibilidade de  $0,02 \mu g Cu^{2+}$  e diluição limite de 1:2.500.000 [ 2 ] . Tratamento do hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II ) com hidróxido de potássio produz, à temperatura ambiente, um precipitado de cobre ( II ) , de cor azul claro e o ânion hexacianoferrato ( II ) em solução . A quente, depois de algum tempo, forma-se o óxido preto de cobre ( II ) . Reside aqui uma diferença com o urânio , que , como descrito anteriormente, nas mesmas condições, vai ao diuranato de potássio, amarelo-laranja .



O precipitado de hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II ) se forma com a estequiometria  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , de cor variando de castanho forte a castanho-avermelhado, em soluções mais concentradas do cátion  $Cu^{2+}$  . Em soluções muito diluídas forma-se apenas uma coloração castanho amarelada, que persiste por longo tempo .

#### 1.1.4 Reações de toque ( spot test ) empregando hexacianoferrato ( II )

A formação dos hexacianoferratos ( II ) de urânio ( VI ) e cobre ( II ) podem ser utilizados para a identificação dos cátions correspondentes,  $\text{UO}_2^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , obtendo-se, por exemplo, numa tira de papel de filtro, uma mancha castanho . A cor dos dois juntos requer uma separação prévia ou uma diferenciação após a execução do ensaio de toque .

Para o procedimento adiciona-se uma gota de analito sobre o papel de filtro e em seguida uma gota de hexacianoferrato ( II ) de potássio . A sensibilidade deste teste, em papel, para o urânio, é de  $0,9 \mu\text{g U}$  , numa concentração limite de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  .

No caso de cobre e urânio juntos, adiciona-se uma gota do analito sobre o papel de filtro e em seguida uma gota de iodeto de potássio; com este tratamento o cobre é reduzido a cobre ( I ) que não reage com o hexacianoferrato ( II ) . O iodo liberado pode ser descorado com a adição de uma gota de tiosulfato de sódio .

Depois de algum treino o analista consegue fazer boa identificação .

Uma alternativa de procedimento é adicionar uma gota de iodeto de potássio no papel , em seguida uma gota do analito levemente acidificado . Adicionar depois mais uma gota de iodeto de potássio e em seguida uma gota de tiosulfato . Depois adiciona uma gota de hexacianoferrato ( II ) de potássio na mancha descorada, aparecendo um anel castanho no caso da presença de urânio .

Quando necessário, pode-se explorar a formação do hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI ) para a detecção do íon hexacianoferrato ( II ) . Neste caso usa-se um papel de filtro impregnado com solução de acetato de urânio . Adiciona-se uma gota do analito, neutro ou levemente ácido . No caso de existência do ânion hexacianoferrato ( II ) forma-se a mancha castanho em baixas concentrações e precipitado para concentrações mais elevadas do hexacianoferrato ( II ) . Com este teste pode-se identificar  $0,6 \mu\text{g}$  de hexacianoferrato (II) num limite de diluição de 1:100.000 [ 15 ] .

### **1.1.5 Hexacianoferrato ( II ) em energia nuclear .**

Existe na literatura a descrição de um número significativo de trabalhos indicando a aplicação de hexacianoferratos ( II ) insolúveis para a separação e fixação de certos radioisótopos, fixando-os de modo a permitir a sua deposição segura. O maior número de trabalhos diz respeito à separação do Césio-137, um importante produto de fissão. Outros trabalhos descrevem a separação e retenção de radioestrôncio e terras raras de fissão, especialmente európio [ 3 ] . Os hexacianoferratos ( II ) mais usados são os precipitados de níquel, cobalto, cobre, molibdênio e vanádio . Embora solúvel em meio ácido, o hexacianoferrato ( II ) de zinco ( II ) também é citado como um trocador inorgânico em várias situações, especialmente para a retenção de certas terras raras . A retenção do césio se faz por troca iônica e o hexacianoferrato ( II ) insolúvel atua como trocador inorgânico . Geralmente o trocador é preparado pela precipitação do hexacianoferrato ( II ) insolúvel, o qual é usado de preferência recentemente obtido .

### **1.1.6 O sistema resina aniônica na forma hexacianoferrato ( II ) para a coleta de cátions .**

Como já descrito, muitos trabalhos são citados na literatura fazendo uso dos hexacianoferratos ( II ) insolúveis como retentores de cátions pelo mecanismo de troca iônica, isto é, usados como trocadores inorgânicos [ 4-8 ] . Os procedimentos incluem a precipitação do hexacianoferrato ( II ) insolúvel na solução contendo o íon que se quer separar , como p. ex., no caso do Césio-137, removido pela precipitação do hexacianoferrato ( II ) de níquel, de cobre, de molibdênio ou de zinco . Em outros procedimentos o hexacianoferrato ( II ) insolúvel primeiro é obtido por precipitação e depois agitado na solução cujo cátion se quer remover, passando depois por uma filtração ou centrifugação . Em outros casos, para facilitar a separação física do sistema, o hexacianoferrato ( II ) insolúvel é misturado a um suporte do tipo carvão ativado, polpa de celulose, celite e outros sólidos .

Um heteropoliácido do tipo hexacianoferrato ( II ) pode mesmo ser precipitado dentro do grão de uma resina aniônica, como é o caso do fosfomolibdato de

amônio, preparado dentro de uma resina aniônica para separação de Césio-137, usando a resina-fosfomolibdato como coluna cromatográfica com excelente resultado [ 9,10 ] .

No presente trabalho teve-se como objetivo a retenção dos cátions que formam precipitados insolúveis com o ânion hexacianoferrato ( II ), mas este simplesmente colocado na resina aniônica como o ânion trocável . Por percolação da solução contendo os analitos de interesse, no caso urânio e cobre, estes ficariam retidos na resina, isto é, o precipitado obtido ficaria aprisionado pela própria resina . Com este artifício seria evitada a adição de auxiliares de filtração ( carvão, celite, polpa de papel ), o suporte ( resina iônica ) já atuaria como a própria coluna cromatográfica, permitindo a percolação de volumes muito pequenos ou muito grandes de solução . Ainda mais, a coluna permitiria o trabalho de concentração do cátion de interesse, por formação de seu composto insolúvel com o hexacianoferrato ( II ) dentro da própria resina . Dependendo da concentração do analito, urânio ( VI ) ou cobre ( II ), o sistema mostraria, por formação de zonas coloridas, a retenção dos cátions e a sua identificação por observação visual com certa facilidade .

Deste modo, nesta dissertação, procurou-se conhecer o comportamento dos cátions urânio ( VI ) e cobre ( II ) num sistema formado por uma resina aniônica gel tipo forte na forma de hexacianoferrato ( II ) . Essencialmente no caso do urânio o interesse é muito grande, pois ter-se-ia mais um meio para a sua retenção, concentração e separação de soluções muito diluídas, garantindo-se assim a sua fixação segura para depois, num segundo tratamento, fazer-se o seu aproveitamento . O interesse pelo cobre neste sistema justifica-se também por resolução de soluções diluídas em cobre ( II ), de interesse ambiental .

### **1.1.7 A pesquisa e o desenvolvimento**

Esta pesquisa se enquadra no programa de P&D da Divisão de Pesquisa Tecnológica / Coordenadoria de Tecnologia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Comissão Nacional de Energia Nuclear / SP, com forte conotação para estudos de métodos e procedimentos para o controle do meio ambiente . Assim, a separação de urânio nas soluções de rejeitos é de extrema importância, problema este sempre em estudo, à procura de procedimentos mais eficientes e convenientes . Este é o principal objetivo da presente pesquisa .

### 1.1.8 Cromatografia de precipitação

O fator determinante para esta pesquisa foi o desenvolvimento de um método que pudesse recuperar baixos teores de urânio e, se possível, outros elementos. Para esta finalidade pensou-se na técnica de cromatografia de precipitação. Esta técnica, além de possibilitar a retenção e concentração de elementos a níveis de traços num suporte sólido, em certos casos pode permitir a observação visual do processo por meio da formação de zonas coloridas na coluna, causada pela precipitação de um composto insolúvel com o grupamento ativo do suporte cromatográfico.

A técnica de cromatografia de precipitação começou a ser citada na literatura nos anos 50 [ 11 ], com interessantes publicações nos anos 70 [ 4-10 ]. Nestes trabalhos citavam-se trocadores inorgânicos sintéticos com hexacianoferrato ( II ) e heteropoliácidos associados à resina iônica para recuperação de metais alcalinos, especificamente Césio-137, onde a troca iônica acontece no interior da estrutura cristalina do sal. Neste trabalho, será estudada a formação dos hexacianoferratos ( II ) dos cátions cobre ( II ) e urânio (VI), precipitados no interior dos grãos de uma resina tipo gel, saturada com o agente precipitante.



## 1.2 - *Objetivos*

Os objetivos do presente trabalho são:

1 - Explorar a propriedade de formação de sais insolúveis dos íons urânio ( VI ) e cobre ( II ) com hexacianoferrato ( II ), este adsorvido em resina aniônica tipo forte, permitindo a operação em coluna .

2 - Otimizar as condições para a separação dos citados cátions de suas soluções extremamente diluídas, com especial ênfase para a separação do urânio . Para isso foram estudados os parâmetros : concentração dos elementos e pH nas soluções de carga; velocidade de carga, soluções de lavagem e eluição .

3 - Separação cromatográfica de urânio e cobre com o sistema proposto .

4 - Aplicação da técnica para a separação, concentração e reaproveitamento de pequenas quantidades de urânio em soluções muito diluídas, como em filtrados de diuranatos, contribuindo assim para a melhoria do meio ambiente .

## 2 TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS

O uso de trocadores iônicos inorgânicos tem recebido um enorme interesse nos últimos anos devido a sua alta seletividade para metais alcalinos, sua superior resistência à radiação e alta estabilidade térmica ao ser comparado com os trocadores iônicos orgânicos. Alguns apresentam elevada seletividade para metais alcalinos, especialmente o Césio-137, radioisótopo cuja presença no meio ambiente é preocupante. Daí o grande número de publicações [ 4-10 ], indicando sua separação e fixação por meio de trocadores inorgânicos.

Os sais hexacianoferratos ( II ) insolúveis constituem uma classe interessante destes trocadores inorgânicos.

### 2.1 - Sais de hexacianoferrato ( II ) com cátions dos metais de transição

Um íon metálico raramente se apresenta na forma livre. Em solução, encontra-se totalmente cercado pelas moléculas do solvente; no estado sólido, constitui parte de um retículo onde interage com moléculas e íons vizinhos. Atuando predominantemente como ácidos de Lewis, os íons metálicos podem associar-se com espécies doadoras de elétrons, dando origem aos compostos de coordenação.

Os compostos de coordenação, também chamados de complexos, são estruturalmente caracterizados por um elemento metálico central, envolvido pelos átomos dos ligantes, os quais se distribuem segundo direções bem definidas no espaço. O número de ligantes coordenados define o chamado número de coordenação; a distribuição dos mesmos determina a configuração do íon complexo.

Os íons ferro ( II ) e ferro ( III ) têm uma grande tendência de formarem complexos com vários ligantes, entre eles, íons cianeto, formando os hexacianoferrato ( II ) e hexacianoferrato ( III ), conhecidos como ferrocianetos e os ferricianetos. Estes íons são muito estáveis à dissociação e podem ser pensados como se fossem uma simples unidade, como o íon sulfato, por exemplo. São octaédricos, com seis grupos cianetos ligados pelo carbono ao íon ferro. Na figura 1 apresenta-se o esquema do ânion hexacianoferrato ( II ).

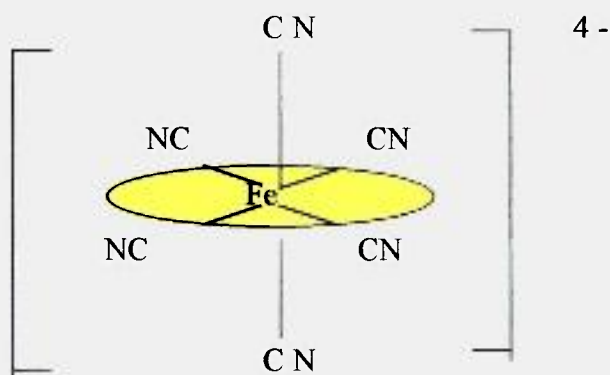


Figura 1 - Ânion Hexacianoferrato ( II )

## 2.2 - Propriedades Gerais dos hexacianoferratos

Os hexacianoferratos ( II ) dos metais alcalinos e alcalino-terrosos são solúveis em água . Os de outros metais são insolúveis em água e em ácidos diluídos a frio , solúveis em ácidos mais concentrados e também são decompostos pelos álcalis [ 12 ] .

Algumas das principais reações químicas dos hexacianoferratos são :

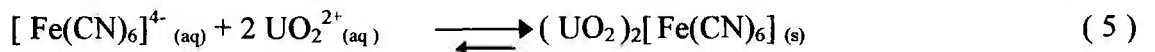
1 ) A reação do ácido sulfúrico concentrado com o hexacianoferrato ( II ) leva à decomposição completa deste, em ebulição prolongada, reação ( 3 ) . Um pouco de dióxido de enxofre pode ser produzido, devido à oxidação do ferro ( II ) pelo ácido concentrado .



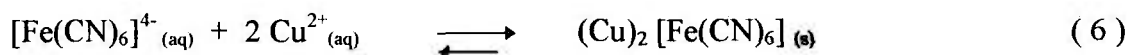
2 ) Com ácido sulfúrico diluído, à temperatura ambiente , a reação é limitada, mas à ebulição provoca a decomposição parcial do hexacianoferrato ( II ) , com liberação de cianeto de hidrogênio, reação ( 4 ) .



A reação entre o íon urânio ( VI ) e o hexacianoferrato ( II ) , em meio levemente acidulado, forma um precipitado castanho de hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI ) ( ferrocianeto de urânio), reação ( 5 ) .



A reação do íon Cobre ( II ) com o hexacianoferrato ( II ) , em meio levemente acidulado, forma um precipitado castanho, solúvel em hidróxido de amônio e decomposto em hidróxidos alcalinos, reação ( 6 ) .



### 3 MECANISMO DE TROCA IÔNICA

O mecanismo fundamental da troca iônica foi elaborado por meio dos estudos cinéticos [ 13,14 ] .

#### 3.1 - *Estudo cinético da troca iônica*

Considerando a reação ( 7 ) de troca iônica com a substituição de ânions :



onde:

$A^-$  e  $B^-$  são ânions trocadores monovalentes,

R representa a porção catiônica não difusível e insolúvel do trocador .

Têm-se o processo completo em cinco fases :

- o transporte dos íons através da solução para a superfície da resina, chamada de difusão de filme;
- a difusão dos íons  $A^-$  através da resina para os pontos de troca, os grupos funcionais , chamada de difusão de partícula;
- a reação química entre  $A^-$  e RB na posição dos pontos de troca dentro da resina;
- a difusão dos íons  $B^-$  dentro da resina até a superfície, reverso da fase b, chamada de difusão de partícula;
- o transporte dos íons  $B^-$  da superfície da resina até o interior da solução , reverso da fase a , chamada de difusão de filme.

Qualquer uma ou mais de uma das fases poderiam estar controlando a velocidade de reação .

As reações de troca iônica são realizadas em processo de batelada ou coluna. Em ambos os casos, é necessário alguma forma de agitação do líquido, com o objetivo de misturar e assegurar que as composições permaneçam uniformes na superfície da resina. Todavia, por razões hidrodinâmicas existe sempre uma região em volta da resina que forma um filme o qual não deixa que a agitação seja perfeita nesta região, de forma que os íons só podem ultrapassar através de difusão livre. Esta refere-se ao filme hidrodinâmico, ou de Nernst.

A velocidade de reação de troca é governada pela lei de difusão, onde a velocidade de troca global dependerá dos seguintes fatores:

- concentração da solução eletrolítica externa;
- tamanho dos grãos da resina;
- coeficientes de atividades individuais dos íons nas fases solução e resina, sendo função do tamanho da resina e temperatura .

Boyd e colaboradores [ 13 ] admitem dois tipos de controle para a difusão de íons nos processos de troca iônica:

- difusão de filme;
- difusão de partícula .

A equação ( 1 ) fornece dados para verificar se o processo é por meio de difusão de filme ou partícula .

$$A = \frac{\pi^2 \cdot D_r \cdot d \cdot K_d}{3 \cdot D_s \cdot r} \quad (1)$$

onde:

$D_s$  e  $D_r$  são os coeficientes de difusão na solução e resina, respectivamente,  
 $d$  é a espessura da camada de difusão,  
 $K_d$  é o coeficiente de distribuição ( concentração do íon para ser trocado na resina dividido pela concentração do íon na solução ) e  
 $r$  é o raio do grão da resina.

Para  $A > 1$  , o processo é controlado por difusão em filme,  
e  $A < 1$  , controlado por difusão em partícula .

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Equipamentos**

- Espectrofotômetro UV-VIS, CARY - 1 E - VARIAN .
- Balança analítica H 15, Mettler
- pHmetro modelo B 371 Micronal
- Placa agitador-aquecedor modelo 258- Fanen
- Estufa , Ética equipamentos
- Lâmpada ultravioleta, modelo HGV, 125 W, 220 V, PHILIPS .
- Analisador voltamétrico Metrohm 646 VA com eletrodo 647 VA no modo HMDE ( eletrodo pendente de mercúrio ) .

### **4.2 Materiais**

- Coluna de troca iônica , de vidro Pirex, com 7,7 mm de diâmetro interno e 30 cm de altura, com torneira de teflon, acoplado a um alimentador de 150 mL, figura 2, a qual chamaremos de coluna A.
- Coluna de troca iônica , de polipropileno, tipo seringa descartável, com regulador de vazão tipo torneira de teflon, com 3,0 mm de diâmetro interno e 10 cm de altura, a qual chamaremos de coluna B .
- Coluna de troca iônica , de vidro tipo Pirex, com torneira de teflon, com 11,0 mm de diâmetro interno e 50 cm de altura , acoplada a um alimentador de 150 mL, a qual chamaremos de coluna C .
- Resina aniônica forte IRA-458, características na tabela 1 .



Tabela 1 - Propriedades da resina Amberlite IRA 458

Resina troca iônica acrílica tipo forte	
Matriz	estrutura gel acrílica
Grupo funcional	$-N^+R_3$
Forma física	esfera branca transparente
Forma iônica original	cloreto
Capacidade total de troca ( úmida )	$\geq 1,25 \text{ eq.L}^{-1}$ ( forma cloreto )
Capacidade de retenção de umidade	57 a 62 % ( forma cloreto)
Gravidade específica	1,06 a 1,10 ( forma cloreto)
Densidade batida	$660 \text{ a } 730 \text{ g.L}^{-1}$ ( forma cloreto)
Tamanho da partícula	
tamanho efetivo	$\geq 380 \mu\text{m}$
diâmetro médio	600 - 900 $\mu\text{m}$
coeficiente de uniformidade	$\leq 1,8$
Inchamento reversível máximo	$\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^- : 20 \%$

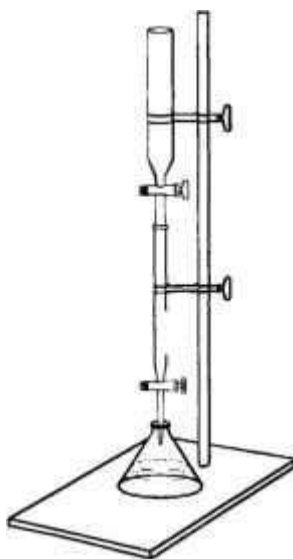


Figura 2 - Coluna cromatográfica / Condicionamento da resina IRA-458 na forma hexacianoferrato ( II ) .

### 4.3 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, Merck ou Carlo Erba, exceto os sais de urânio .

- Hexacianoferrato ( II ) de potássio
- Cloreto de cobre ( II )
- Nitrato de urânio ( VI ) " nuclear grade "(IPEN)
- Carbonato de amônio
- Bicarbonato de amônio
- Hidróxido de amônio
- Sal dissódico do ácido etileno diamino-tetracético
- Ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico
- Cloridrato de hidroxilamina
- Sulfato de cério ( IV )
- Alizarina azul
- Fluoreto de amônio
- Carbonato de potássio
- Carbonato de sódio
- Ferroína
- Tiosulfato de sódio
- Arsenazo
- Murexida
- Piridina

#### 4.4 Métodos :

##### 4.4.1 Síntese do trocador resina-hexacianoferrato ( II )

Os procedimentos utilizados para obtenção do trocador na forma hexacianoferrato ( II ) seguem o modelo do condicionamento de uma resina aniônica .

Por simplificação, daqui por diante, este trocador será abreviado como RFC .

O RFC será utilizado para a separação e concentração dos cátions cobre (II) e urânio ( VI ) por meio de suas reações características com a ânion hexacianoferrato ( II ), reações ( 5 e 6 ), mas agora com este fixado numa resina aniônica como suporte .

##### a ) Retenção

Ao iniciar o condicionamento da coluna cromatográfica C, contendo 40 mL de resina Amberlite IRA 458, fez-se inicialmente uma limpeza dos monômeros resultantes da síntese da resina aniônica, com soluções indicadas pelo fabricante .

Após a limpeza da resina iniciou-se o condicionamento com a percolação de uma solução de hexacianoferrato ( II ) de potássio  $0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  com fluxo de  $1,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , até saturação da resina, obtido com 170 mL de solução influente .

##### b) Lavagem

Terminada a carga, lavou-se com 72 mL de água desmineralizada para remover o hexacianoferrato ( II ) intersticial . A eliminação foi confirmada por meio de testes de toque com  $\text{Fe}^{3+}$  [ 12,15,16 ] .

Terminando o procedimento de lavagem tem-se o trocador na forma hexacianoferrato ( II ) e em condições de uso para a finalidade proposta .

#### 4.4.2 Sorção dos íons metálicos

O estudo da sorção dos íons metálicos pelo RFC foi efetuado em duas partes; a primeira com urânio ( VI ) e a segunda com cobre ( II ), com aplicações na mistura dos dois íons e na retenção de urânio em filtrados de diuranatos .

##### *Urânio*

Para a formação do composto de hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI ) ( ferrocianeto de urânio ) no trocador, fizeram-se os estudos das operações de retenção e lavagem do composto formado e retido no trocador da seguinte maneira:

- Testes preliminares

##### a ) Retenção

Realizaram-se os testes preliminares para a retenção de urânio e estabilidade do trocador, em diferentes pHs da solução de carga, variando de 1,0 até 5,0, na coluna cromatográfica B, contendo 0,5 mL de RFC, pela percolação de 5,0 mL de nitrato de urânio de 35,6 mg.L<sup>-1</sup> em urânio, como solução de carga, com fluxo de 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> .

Por simplicidade abreviar-se-á o composto formado como RFC-UO<sub>2</sub> .

Na figura 3 apresenta-se a formação do composto RFC-UO<sub>2</sub> nos diversos pHs .

Recolheu-se o efluente, em frações de 1,0 mL, para verificar a retenção de urânio . Para verificar a estabilidade do trocador, fuga de hexacianoferrato ( II ), foram realizados testes de toque com Fe<sup>3+</sup> [ 12,15,16 ] para hexacianoferrato ( II ) . Fez-se a detecção de urânio [ 15 ] no efluente por meio da fluorescência com ultravioleta em pérola carbonato-fluoreto .

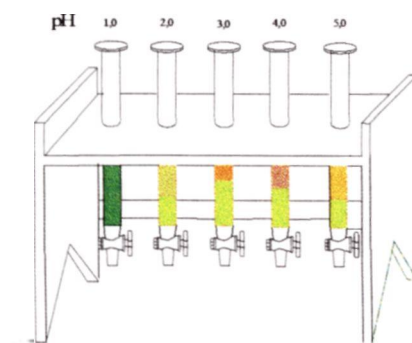


Figura 3 - Estudos preliminares para a retenção de urânio nos diversos pHs.

#### b ) Lavagem

Terminada a carga e verificada a retenção do íon urânio pelo trocador RFC, figura 3, tanto pela formação de um anel castanho no topo da coluna ( formação do hexacianoferrato ( II ) de urânio ) como pelos ensaios de urânio por meio da pérola sob luz ultravioleta, procedeu-se à lavagem da coluna com 10,0 mL de água desmineralizada e fluxo de  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

- Experimento modelo para retenção de urânio ( VI ) pelo trocador RFC .

#### a ) Retenção

Após os estudos preliminares, que identificaram as condições adequadas para o processo, percolaram-se 25 mL da solução de carga de nitrato de urânio, concentração  $35,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  em urânio, pH igual a 3,0 e fluxo de  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , na coluna cromatográfica A, para a formação do composto RFC- $\text{UO}_2$ .

Aliquotas de 5,0 mL recolhidas do efluente serviram para análises de urânio, por meio do teste da pérola de fluorescência [ 15 ] e também para análise por método polarográfico [ 17 ] .

Efetuarão-se as análises da estabilidade do trocador por meio do teste de toque com ferro ( III ) [ 12,15,16 ], para hexacianoferrato ( II ) .

#### b ) Lavagem

Após a formação do composto, segue-se uma lavagem para remoção dos íons interferentes, com 50 mL de água destilada, fluxo de  $4,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , recolhendo-se o efluente para os testes da presença de hexacianoferrato ( II ) e urânio ( VI ) para averiguar, respectivamente, a estabilidade do trocador e a manutenção da estabilidade do composto formado .

### **Cobre**

Para a formação de hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II ) ( ferrocianeto de cobre ( II ) ) no trocador, fizeram-se os estudos das operações de retenção e lavagem do trocador da seguinte maneira :

- Testes preliminares

#### a ) Retenção

Realizaram-se os testes preliminares para a retenção do cobre (II) e estabilidade do trocador, em diferentes pHs da solução de carga, variando de 1,0 até 7,0 e também 11,0, com a coluna cromatográfica A, contendo 4,5 mL de RFC, pela percolação de 20,0 mL de solução de carga de cloreto de cobre ( II ) com concentração em cobre de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , como solução de carga, com fluxo de  $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  .

Por simplicidade abreviar-se-á o composto formado como RFC-Cu .

Na figura 4 apresenta-se a formação do composto RFC-Cu nos diversos pHs.

### b ) Lavagem

Terminada a carga e verificada a retenção do íon cobre ( II ) pelo trocador RFC, tanto pela formação de um anel verde no topo da coluna, figura 4, ( formação de hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II ) ), como pelo ensaio de cobre no efluente, por meio da alizarina azul [ 18 ], e  $\text{Fe}^{3+}$  para hexacianoferrato ( II ) [ 12,15,16 ], procede-se à lavagem da coluna com 50 mL de água destilada com fluxo de  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

- Experimento modelo para retenção de cobre ( II ) pelo trocador RFC .

### a ) Retenção

Após os estudos preliminares, que identificaram as condições adequadas para o processo, percolaram-se 20,0 mL da solução de carga de cloreto de cobre ( II ), concentração  $50,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  em cobre, pH igual a 4,5 e fluxo de  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , na coluna cromatográfica A, volume de RFC igual 4,5 mL, para a formação do composto RFC-Cu .

Aliquotas de 5,0 mL recolhidas do efluente serviram para análises de cobre, por meio do teste da alizarina azul [ 18 ], e também para análise por método polarográfico [ 17 ] .

Efetuaram-se as análises da estabilidade do trocador por meio do teste de toque com ferro ( III ) [ 12,15,16 ], para hexacianoferrato ( II ) .

### b ) Lavagem

Após a formação do composto, segue-se uma lavagem para remoção dos íons interferentes, com 50,0 mL de água destilada, fluxo de  $4,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , recolhendo-se o efluente para os testes da presença de hexacianoferrato ( II ) e cobre ( II ) para averiguar, respectivamente, a estabilidade do trocador e a manutenção da estabilidade do composto formado .

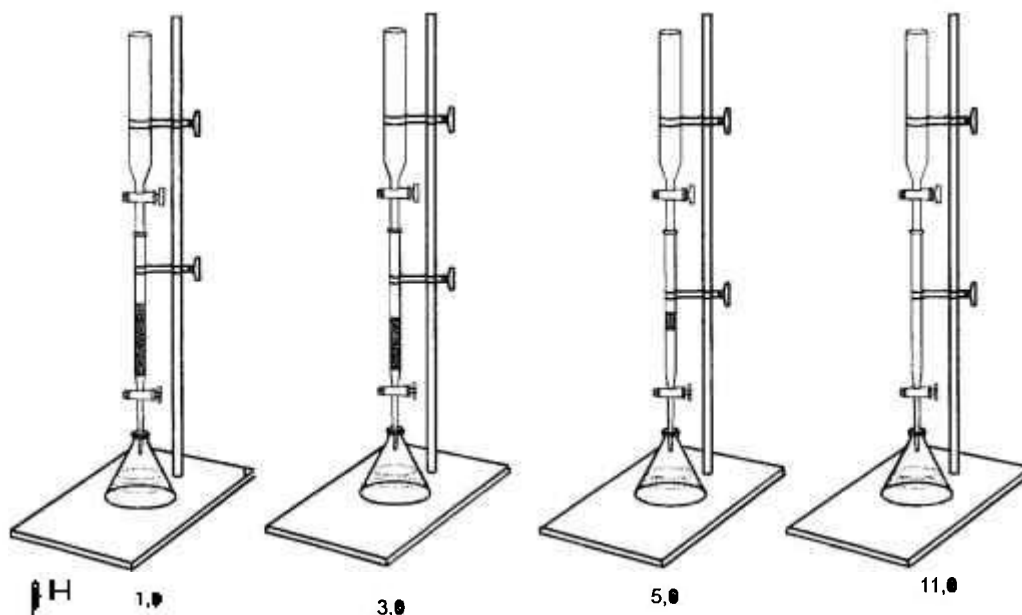


Figura 4 - Retenção de cobre no sistema resina aniônica-hexacianoferrato ( II ) .

#### 4.4.3 Eluição dos Metais

##### *Urânio*

Elui-se o urânio com 25,0 mL de uma solução de carbonato de amônio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  a pH 9,0 com fluxo de  $2,3 \text{ mL.min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  .

Realizaram-se testes qualitativos para verificar, respectivamente, a presença de urânio no eluído e a estabilidade do trocador. Verificaram-se a presença de urânio, por meio do teste da pérola de fluorescência [ 15 ] e o hexacianoferrato ( II ) com ferro ( III ) [ 12,15,16 ] .



### **Cobre**

Eluiu-se o cobre com 50,0 mL de hidróxido de amônio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e fluxo de  $3,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .

Efetuaram-se no efluente testes para verificar, respectivamente, a presença de cobre e a estabilidade do trocador, com alizarina azul [ 18 ] para cobre ( II ) e ferro ( III ) [ 12,15,16 ] para hexacianoferrato ( II ) .

#### 4.5 *Métodos analíticos :*

Para o controle e acompanhamento do processo utilizaram-se os métodos analíticos descritos a seguir .

##### 4.5.1 Hexacianoferrato ( II )

###### a) *Determinação de hexacianoferrato ( II ) com Cério ( IV ) .*

O método, para elaboração da curva de quebra para o hexacianoferrato (II), baseia-se na determinação quantitativa de hexacianoferrato ( II ) por cério (IV) segundo Ohweiler [ 19 ] .

Procedimento :

Transferem-se 5,0 mL de hexacianoferrato ( II ) para um frasco cônico de 250,0 mL, adicionam-se 10,0 mL de ácido sulfúrico 3,0 mol.L<sup>-1</sup> e 35,0 mL de água destilada , e uma gota de ferroina 0,025 mol.L<sup>-1</sup> . Titula-se com sulfato de cério ( IV ) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> , padronizado com tiosulfato de sódio, até que a coloração passe bruscamente do alaranjado para o amarelo puro .

###### b) *Testes de detecção para hexacianoferrato ( II ) com ferro ( III ) .*

O método utilizado para acompanhamento da fuga do trocador, baseia-se na reação, por meio de um teste de toque, entre o ferro ( III ) e o hexacianoferrato ( II ) segundo Vogel [ 12 ], Feigl [ 15 ] e Treadwell [ 16 ] .

Procedimento :

Em um papel cromatográfico ou de filtro faixa azul, adiciona-se uma gota de analito acidulado a pH=3,0, a seguir acrescenta-se uma gota de ferro(III), formando na interface dos reagentes um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III), de cor azul, conhecido como azul da Prússia. A sensibilidade do teste é de 1,0 µg de hexacianoferrato(II).

#### 4.5.2 Urânio

##### a ) *Determinação espectrofotométrica de urânio com arsenazo - III .*

O método, para elaboração da curva de quebra do urânio, baseia-se na análise quantitativa de urânio com arsenazo III, segundo Palei [ 20 ] e Nakashima [ 21 ] .

##### Procedimento :

Transfere-se uma alíquota de 5,0 mL da solução a ser analisada, com concentração de urânio por volta de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  , para um balão volumétrico de 25,0 mL . Completa-se o volume com solução de arsenazo III 0,006 % tamponado com acetato de sódio- ácido acético pH = 3,0 . Lê-se a transmitância das amostras em 650 nm contra a prova branco .

##### b ) *Detecção de urânio por meio da fluorescência em pérola de carbonato-fluoreto .*

Este teste de urânio, para detecção simples e rápida foi utilizado no acompanhamento das diversas fases do processo, percolação, lavagem e eluição, baseia-se na observação da fluorescência do urânio ao incidir a radiação ultravioleta, segundo Feigl [ 15 ] . É um método rápido, muito sensível e de fácil execução .

##### Procedimento :

Prepara-se o fluxo sólido em um frasco, previamente limpo e seco, utilizando-se dos seguintes fundentes :

Carbonato de sódio 4,55 g

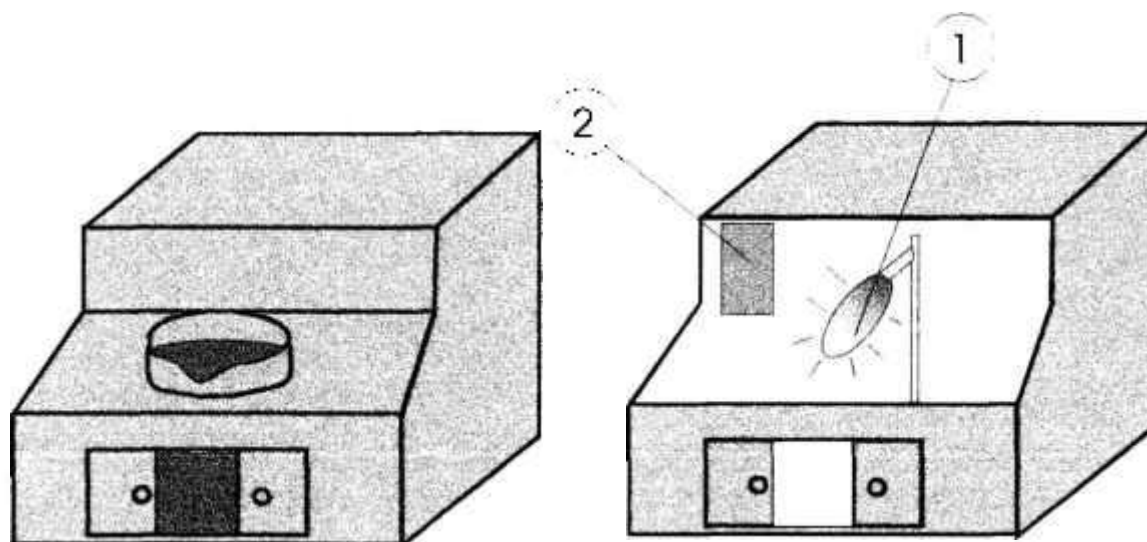
Carbonato de potássio 4,55 g

Fluoreto de amônio 0,90 g

O fluxo deve ser bem homogeneizado para utilização .

Prepara-se a pérola em um fio de platina, previamente limpo em ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , pela adição do fluxo levemente umedecido na ponta deste, fundindo-o em um bico de Bunsen, em sua chama oxidante . Após esfriar, adicionam-se 2 gotas do analito à pérola e novamente procede-se à fusão .

Após o resfriamento observa-se a pérola sob a luz ultravioleta identificando-se o urânio pela sua fluorescência amarelo-esverdeada . Na figura 5 apresenta-se o equipamento .



1- Lâmpada Ultra-Violeta HGV -125 W

2 - Reator elétrico para lâmpada Ultra-Violeta

Figura 5 - Aparelho de fluorescência para detecção de urânio sob luz ultravioleta

### 4.5.3 Cobre

#### a) *Determinação de cobre por análise complexométrica EDTA/murexida.*

O método, para elaboração da curva de quebra do cobre, baseia-se na análise de cobre pela complexação com EDTA, segundo Welcher [ 22 ] .

Procedimento :

Acrescenta-se hidróxido de amônio ( 1:1 ) à solução a ser determinada até que o precipitado formado se redissolva, evitando o excesso de hidróxido de amônio .

Dilue-se a mistura até que a concentração de cobre não seja maior que 1,0 a 2,0 mmols. L<sup>-1</sup> e a concentração de hidróxido de amônio na solução diluída não exceda 0,05-0,1 mol.L<sup>-1</sup> .

Visto que esta solução torna-se turbida, deve-se titular imediatamente após a diluição, com EDTA 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, padronizado [ 23,24 ] . O indicador é murexida saturada em etanol, utilizando-se de 3 a 6 gotas para cada 100 mL de solução titulada .

O ponto final é caracterizado pela mudança de cor amarelo para púrpuro .

Cada 1,0 mL de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de EDTA  $\equiv$  6,357 mg de cobre .

#### b) *Detecção de cobre utilizando-se de alizarina azul.*

O método, para acompanhamento do processo nas fases de percolação, lavagem e eluição, baseia-se na precipitação do cobre ( II ) com alizarina azul, em meio ácido segundo Feigl [ 18,25 ] .

Procedimento :

Para a reação do cobre com alizarina azul, toma-se uma alíquota da solução e acidula-se levemente até pH 3,0 . Adiciona-se, em tubo de ensaio, 5 gotas de alizarina azul, saturada em piridina, ao analito, agitando-se a seguir . Observa-se a formação de um precipitado azul, característico da reação alizarina azul-cobre .

c) Detecção de cobre( II ) no composto hexacianoferrato ( II ) de Cobre (II) com amônia .

O método baseia-se na formação do complexo de tetraminocuprato ( II ), em meio hidróxido de amônio, segundo Vogel [ 12 ] .

Procedimento :

A uma alíquota do precipitado de hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II ), castanho, adiciona-se hidróxido de amônio  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  até alcalino,  $\text{pH} > 9,0$  . O precipitado dissolve-se com formação do complexo azul intenso de tetraminocuprato ( II ) .

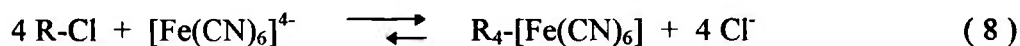
## 5 RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados dos experimentos de condicionamento do trocador, para a retenção, lavagem e eluição dos íons cobre ( II ) e urânio ( VI ) , discutindo-se os principais efeitos da mudança das variáveis estudadas .

### 5.1 *Preparo do trocador resina-hexacianoferrato ( II ) .*

A obtenção do trocador na forma hexacianoferrato ( II ) seguiu o procedimento de condicionamento de uma resina aniônica convencional até saturação, segundo o procedimento descrito no item 4.4 . O condicionamento da resina não apresentou qualquer dificuldade . Na figura 6 apresentam-se a resina aniônica IRA-458, original, com coloração “branca”, com aspecto de transparente ao translúcido , e após condicionamento na forma hexacianoferrato ( II ) , com coloração amarelo, característico do ânion hexacianoferrato ( II ) .

A obtenção da resina na forma hexacianoferrato ( II ) é representada pela reação ( 8 ) . Garantiu-se a saturação da resina na forma hexacianoferrato ( II ) percolando-se excesso de solução de hexacianoferrato ( II ) de potássio e determinando-se a curva de quebra ( breakthrough ) .



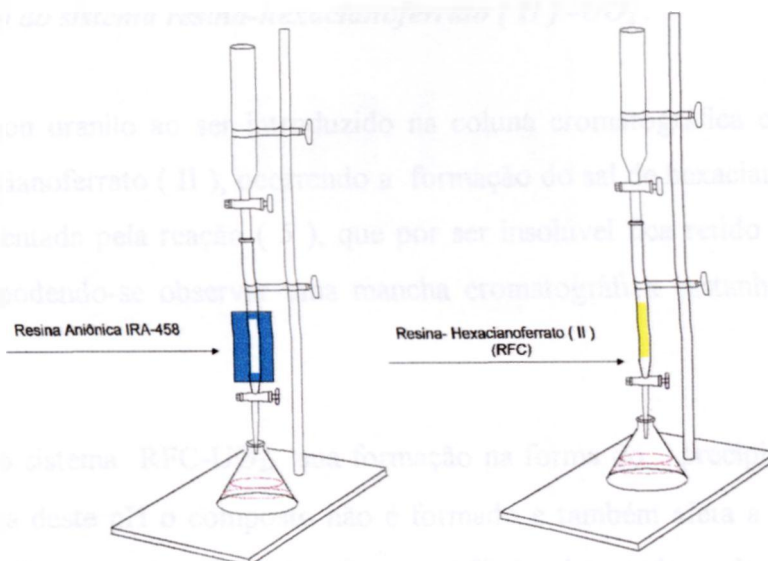


Figura 6 - Resina aniônica IRA-458 na sua forma original ( cloreto ) e saturada com o ânion hexacianoferrato ( II ) - ( RFC ) .

Na figura 7 apresenta-se a curva de quebra . Pela figura 7, verificou-se que com 190 mL de solução de carga a resina apresenta-se totalmente saturada. No decorrer dos experimentos utilizou-se da curva de quebra para o controle da formação do composto, resina-hexacianoferrato ( II ) .

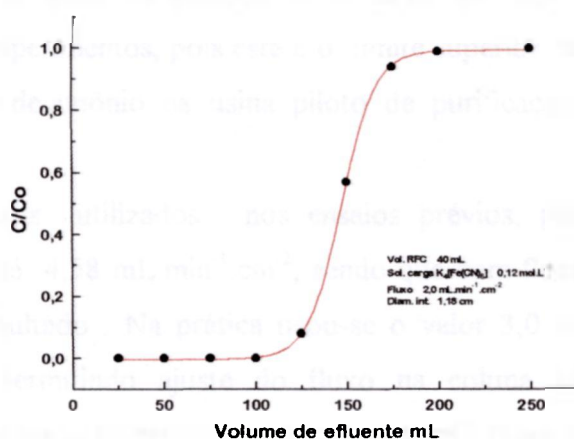


Figura 7 - Curva de quebra para hexacianoferrato ( II ) em resina aniônica IRA-458



## 5.2 Estudo do sistema resina-hexacianoferrato ( II ) - $UO_2$ .

O íon urânio ao ser introduzido na coluna cromatográfica contendo RFC reage com o hexacianoferrato ( II ), ocorrendo a formação do sal de hexacianoferrato ( II ) de urânio, representada pela reação ( 5 ), que por ser insolúvel fica retido no interior da resina orgânica, podendo-se observar uma mancha cromatográfica castanho, no topo da coluna .

No sistema RFC- $UO_2$ , sua formação na forma do precipitado se dá em  $pH < 5,0$  . Acima deste  $pH$  o composto não é formado e também afeta a estabilidade do trocador, com a fuga do íon hexacianoferrato ( II ), detectado pelo teste de toque com ferro ( III ) [ 12,15,16 ] . Os experimentos, apresentados na tabela 2, demonstraram que  $pH 3,0$  foi o que manteve condições de melhor retenção do cátion urânio, com o menor espalhamento do íon pela resina, verificado por meio das medidas de altura do precipitado com coloração castanho, indicativo da formação do composto RFC- $UO_2$  .

Para concentrações de urânio  $< 100 \text{ mg.L}^{-1}$  na carga demonstrou-se total retenção a  $pH 3,0$  . Soluções da ordem de  $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , tiveram seu urânio totalmente retido na coluna de RFC , podendo ser observado a partir de 50 mL da solução de carga a formação da mancha cromatográfica característica, no topo da coluna .

Utilizou-se para os estudos, uma carga de  $35,6 \text{ mg.L}^{-1}$  em urânio, para reprodutibilidade dos experimentos, pois este é o limite superior nas soluções provenientes do filtrado de diuranato de amônio na usina piloto de purificação de urânio no IPEN .

Os fluxos utilizados, nos ensaios prévios, para os experimentos variaram de  $1,28$  até  $4,58 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ , sendo que com fluxo de  $1,28 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  obteve-se o melhor resultado . Na prática usou-se o valor  $3,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ , um valor próximo de  $1,28$  e permitindo ajuste do fluxo na coluna cromatográfica rápido e reprodutivo . Apresentam-se os estudos da variação de  $pH$ , fluxo e sorção do urânio ( VI ) no RFC na tabela 2 . Na tabela 3 estão apresentados os resultados da concentração da solução de carga .

Tabela 2 - Estudo da variação de pH e fluxo da solução de carga para sorção de urânio ( VI ) .

Experimento	pH	Fluxo mL.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup>	Altura de retenção cm	Efluente	
				Urânio ( VI )	Hexacianoferrato ( II )
1	1,0	2,3	5,5	ausente	ausente
2	3,0	2,3	3,5	ausente	ausente
3	5,0	2,3	6,8	ausente	presente
4	3,0	2,3	5,5	ausente	ausente
5	3,0	3,0	3,2	ausente	ausente
6	3,0	3,3	5,5	ausente	ausente

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int} = 7,7$  mm , 4,5 mL de RFC e Altura do leito = 10,0 cm

[ U ]<sub>sol. carga</sub> = 35,6 mg .L<sup>-1</sup> , Vol. sol. carga = 25,0 mL, Massa de Urânio = 0,89 mg

Tabela 3 - Estudo da concentração da solução de carga para sorção de urânio (VI).

Experimento	Concentração de			Altura retenção cromatográfica cm
	Urânio mg.L <sup>-1</sup>	Volume mL	Massa mg	
1	35,6	100	3,6	3,2
2	0,1	5000	0,5	10,0
3	35,6	28	1,0	1,0

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int}$  7,7 mm , 4,5 mL RFC e altura do leito = 10,0 cm ;  
Fluxo = 2,3 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>

Verifica-se na tabela 3 a retenção de urânio, mesmo em baixas concentrações.

A determinação da capacidade de fixação do íon uranilo (  $UO_2^{2+}$  ) foi obtida utilizando-se de uma alíquota de 4,5 mL da resina ( RFC ) .

As condições e os resultados deste experimento estão na figura 8 . O valor da saturação com urânio deu-se com a percolação de 1750 mL da solução de carga .

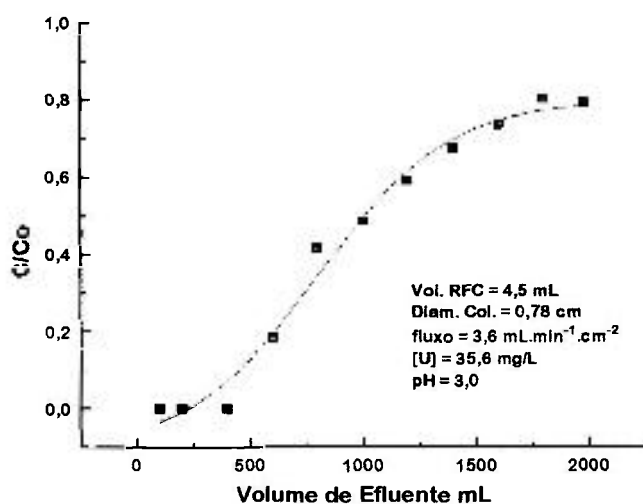


Figura 8 - Curva de quebra para urânio ( VI )

Pelos valores na tabela 2 verifica-se em que pH da solução de carga igual a 3,0, obtém-se a melhor retenção do urânio, observado pela cromatografia, mancha castanho, no topo da coluna.

### 5.3 Estudo do sistema resina -hexacianoferrato (II) -Cu (II).

De maneira semelhante ao cátion urânio, o íon cobre (II) ao ser introduzido na coluna do RFC, reage com o hexacianoferrato (II) proveniente da resina orgânica, ocorrendo a formação do sal de hexacianoferrato (II) de cobre, reação 6, que por ser insolúvel fica retido no interior da resina, identificado por uma mancha cromatográfica verde, no topo da coluna, diferentemente da resina original de coloração amarela.

Estudou-se a retenção do cátion cobre (II) pelo trocador RFC usando-se soluções de carga contendo  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre e pH variando de 1,0 até 11,0.

Soluções de cobre (II) em pH acima de 7,0 são instáveis, precipitando os sais hidrolizados de cobre ou o hidróxido, na caso de álcalis. Para hidróxido de amônio formam-se os complexos amim-cobre, solúveis a  $\text{pH} > 10,5$ .

Os resultados experimentais das variáveis pH, fluxo e sorção do cobre (II) no RFC, estão na tabela 4; os resultados da concentração da solução de carga encontram-se na tabela 5.

Pelos valores na tabela 4 conclui-se que o melhor pH da solução de carga é 4,5, pois obtém-se a melhor retenção do cobre, com um fluxo de  $3,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ , observado pela mancha cromatográfica no topo da coluna.

O composto RFC-Cu, na fase resina, pode ser obtido na faixa de pH 1,0 até 6,0. Não se observou eluição do ânion hexacianoferrato (II) no efluente, por meio de teste com ferro (III) [12,15,16] mantendo-se a estabilidade do trocador durante esta fase.

Tabela 4 - Estudo da variação de pH e fluxo da solução de carga para sorção de Cobre (II) .

Experimento	pH	Fluxo mL.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup>	Altura de retenção cm	Efluente	
				Cobre (II)	Hexacianoferrato (II)
1	1,0	1,2	4,5	ausente	ausente
2	2,0	1,2	3,0	ausente	ausente
3	3,0	1,2	9,8	ausente	ausente
4	4,5	1,2	3,5	ausente	ausente
5	4,5	1,0	4,5	ausente	ausente
6	4,5	2,0	9,8	ausente	ausente
7	4,5	3,0	3,5	ausente	ausente
8	4,5	4,5	1,0	ausente	ausente
9	5,0	3,0	4,5	ausente	ausente
10	11,0	3,3	não reteve	presente	ausente

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int} = 7,7$  mm , 4,5 mL de RFC e Altura do leito = 10,0 cm

[ Cu ]<sub>sol. carga</sub> = 50,0 mg .L<sup>-1</sup> , Vol. sol. carga = 20,0 mL, Massa de Cobre = 1,0 mg

Os estudos realizados com a concentração da solução de cobre, permitiram verificar que soluções contendo cobre em baixas concentrações são retidas pelo sistema resina-hexacianoferrato ( II ) .

Tabela 5 - Estudo da concentração da solução de carga para sorção de cobre ( II ) .

Experimento	Concentração de Cobre mg / L	Massa mg	Altura retenção cromatográfica cm
1	0,25	1,0	3,5
2	0,8	3,0	2,5
3	5,0	1,0	1,0
4	50,0	1,0	3,0
5	500,0	3,0	9,8

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int}$  7,7 mm; vol. RFC = 4,5 mL RFC; altura do leito 10,0 cm; Cu = 1,0 mg ; fluxo = 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> ; volume da carga = 20 mL, pH 4,5

Na figura 9 apresenta-se a curva de quebra para o sistema RFC-Cu .

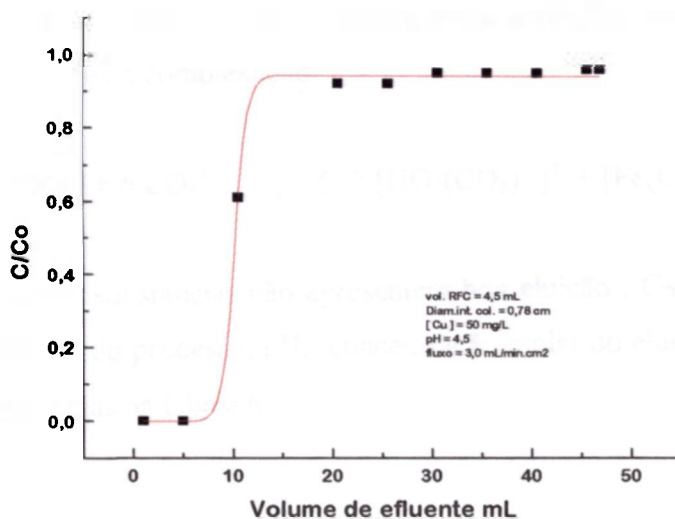


Figura 9 - Curva de quebra para o Cobre ( II )

#### 5.4 Lavagem

Após cada carga, tanto para urânio como para cobre, a coluna era lavada com água desmineralizada, até remover toda a solução intersticial .

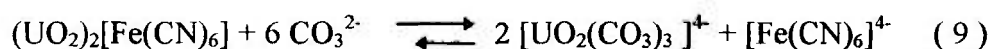
#### 5.5 Eluição de urânio e cobre no trocador resina-hexacianoferrato ( II ) .

##### Urânio

Após operação de carga e separação do urânio pela formação do complexo de hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI ), passou-se a procurar um eluente adequado para o urânio.

Sabe-se que em soluções de carbonato contendo urânio ( VI ), formam-se complexos de tricarbonatos de urânio,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ , muito estáveis, com constante de dissociação igual a  $5,0 \cdot 10^{-17}$  [ 26 ]. Aproveitando esta propriedade do sistema  $UO_2^{2+} / CO_3^{2-}$ , procurou-se estudar o uso de soluções de carbonato de amônio, bicarbonato de amônio e carbonato de sódio como eluentes . Procurou-se também usar soluções ácidas para a eluição do urânio, entre elas ácido clorídrico . Ainda tentou-se a eluição com hidroxilamina que também é um complexante do urânio em meio alcalino .

Usando-se tanto solução de carbonato de amônio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como hidrogenocarbonato de amônio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  conseguiu-se a eluição completa do urânio . Na reação ( 9 ) apresenta-se esta complexação .



As outras substâncias não apresentam boa eluição . Os dados experimentais obtidos com as variáveis do processo, pH, concentração molar do eluente, e a recuperação do urânio são apresentadas na tabela 6 .

Tabela 6 - Estudo das soluções eluentes para Urânio ( VI ) .

Experimento	Eluente	[ mol. L <sup>-1</sup> ]	pH	Efluente	
				Urânio ( VI )	Hexacianoferrato ( II )
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	9,0	presente	presente
2	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,5	8,0	presente	presente
3	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,1	9,0	presente	presente
4	NH <sub>2</sub> OH.HCl	0,1	14,0	ausente	presente
5	NH <sub>2</sub> OH.HCl	0,1	9,0	ausente	presente
6	HCl	0,1	-	ausente	ausente

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int} = 7,7$  mm , 4,5 mL de RFC e Altura do leito = 10,0 cm

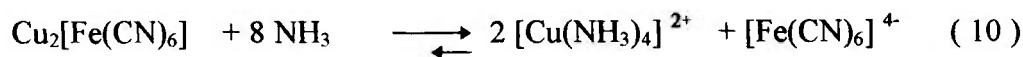
Massa de Urânio = 0,89 mg; Fluxo do eluente = 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> ; vol. do eluente = 50 mL



## Cobre

Os estudos para eluição do cobre seguiram os mesmos procedimentos que o do urânio, utilizando-se hidróxido de amônio, etileno diaminotetracético dissódico e ácido clorídrico formando complexos estáveis com o cobre ( II ) .

O EDTA 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a pH 4,8 e HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, não foram eficientes para a eluição do cobre. No caso do ácido clorídrico, sua concentração deveria ser acima de 4,0 mol.L<sup>-1</sup> para complexar o urânio como UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Porém, nesta elevada concentração o ânion hexacianoferrato ( II ) seria totalmente eluido da resina e substituído pelo ânion cloreto. A seguir realizaram-se experimentos com hidróxido de amônio 0,5 , 2,0 e 6,5 mol.L<sup>-1</sup> que pela formação do complexo tetraminocuprato ( II ), solúvel, reação ( 10 ), possibilitou a eluição . A concentração de hidróxido de amônio 0,5 mol.L<sup>-1</sup> não apresentou fuga de hexacianoferrato ( II ), sendo a indicada para a eluição do cobre .



Os dados experimentais obtidos com as variáveis, concentração dos eluentes, pH e recuperação do cobre, são apresentados na tabela 7 .

Tabela 7 - Estudo das soluções eluentes para Cobre (II) .

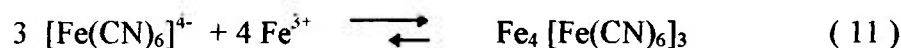
Experimento	Eluente	[ mol. L <sup>-1</sup> ]	pH	Efluente	
				Cobre (II)	Hexacianoferrato (II)
1	NH <sub>4</sub> OH	0,5	11,5	presente	ausente
2	NH <sub>4</sub> OH	2,0	-	presente	presente
3	NH <sub>4</sub> OH	6,5	-	presente	presente
4	HCl	1,0	-	presente	presente
5	EDTA	0,1	4,8	presente	presente
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	8,0	ausente	presente

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int} = 7,7$  mm , 4,5 mL de RFC e Altura do leito = 10,0 cm

Massa de Cobre = 1,0 mg; Fluxo do eluente = 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> ; vol. do eluente = 50 mL

### 5.6 Estabilidade do trocador resina - hexacianoferrato ( II )

Procurou-se conhecer a estabilidade do sistema RFC-UO<sub>2</sub> e RFC- Cu, nas operações de carga, lavagem e eluição . Isto é, desejava-se saber se havia perda de hexacianoferrato ( II ), eluído da resina, contaminando os diversos efluentes . Usou-se o teste de toque para hexacianoferrato ( II ), reação ( 11 ), sensibilidade > 0,07 µg [2,15,16], para monitorar a estabilidade do trocador RFC .



Conclui-se que durante a carga e a lavagem não houve perda do ânion hexacianoferrato ( II ) .

Com a eluição do cobre no sistema RFC-Cu ( II ), feita com hidróxido de amônio 0,5 mol.L<sup>-1</sup> , manteve-se a estabilidade do trocador RFC . Não se detectou hexacianoferrato (II) no eluído de cobre . Porém , com maior concentração de hidróxido de amônio ocorreu a fuga de hexacianoferrato ( II ) , conforme apresentado na tabela 7 .

Observou-se que a eluição do urânio no sistema RFC-UO<sub>2</sub>, feita com carbonato e hidrogenocarbonato de amônio, embora eficiente para eluir o urânio, eluia também, parcialmente, o ânion hexacianoferrato ( II ) .

Nas tabelas 2,4,6 e 7 apresentam-se os resultados dos experimentos .

## 6 APLICAÇÕES

### 6.1 - *Retenção, concentração e separação dos íons urânio ( VI ) e cobre ( II ) por cromatografia de precipitação no sistema resina-hexacianoferrato ( II ) .*

Em soluções efluentes provenientes de tratamento químico ou radioquímico, que possuem os íons urânio ( VI ) e cobre ( II ), consegue-se por meio da técnica de cromatografia de precipitação no sistema resina-hexacianoferrato ( II ), retê-los, concentrá-los e separá-los .

Desenvolveram-se estudos dos principais fatores operacionais, as condições de carga para a melhor retenção e eluição dos componentes e os reagentes para sua eluição

#### 6.1.1 - **Materiais e Métodos**

##### 6.1.1.1 *Materiais*

Coluna de troca iônica, de vidro Pirex, com 7,7 mm de diâmetro interno e 30 cm de altura, com torneira de teflon, acoplado a um alimentador de 150 mL, figura 2, a qual chamaremos de coluna B .

Solução sintética contendo urânio , [ U ] 17,8 mg.L<sup>-1</sup>, e cobre, [ Cu ] 25,0 mg.L<sup>-1</sup> .

##### 6.1.1.2 *Preparação do trocador resina-hexacianoferrato ( II )*

Os procedimentos para a preparação do RFC são os descritos no item 4.4 .

##### 6.1.1.3 *Sorção dos íons urânio ( VI ) e cobre ( II )*

Transferem-se 4,5 mL do RFC para a coluna B e percolam-se 40 mL de solução sintética de urânio e cobre ( [ U ] = 17,8 mg.L<sup>-1</sup> e [ Cu ] = 25 mg.L<sup>-1</sup> ), com pH = 3,0 e fluxo = 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.

São recolhidas alíquotas de 5,0 mL do efluente, para análises de urânio e cobre, segundo os procedimentos descritos no item 4.5 .

Efetuar-se análises da estabilidade do trocador por meio do teste de toque com  $\text{Fe}^{3+}$ , para hexacianoferrato ( II ) , descritos no item 4.5 .

#### **6.1.1.4 Lavagem**

Após a formação dos compostos, segue-se uma lavagem da coluna, com 50 mL de água destilada, fluxo de  $4,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

#### **6.1.1.5 Eluição do Urânio / Cobre**

Elui-se inicialmente o urânio com 25,0 mL de solução de carbonato de amônio  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 9,0, fluxo  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , devido a formação do complexo de tricarbonato de uranilo, um complexo aniônico que não é retido pelo trocador nas condições da eluição .

Terminada a eluição do urânio, fez-se a do cobre com 30,0 mL de hidróxido de amônio  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 11,0, fluxo de  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  . O cobre é eluído pela formação de seu complexo tetraminocuprato ( II ), de cor azul, solúvel .

### **6.1.2 - Resultados e Discussão**

#### **6.1.2.1 Estudo do sistema resina- hexacianoferrato ( II ) - $\text{UO}_2$ -Cu ( II ) .**

Os estudos realizados com a mistura dos íons cobre ( II ) e urânio ( VI ), iniciaram-se pela variação do pH, levando -se em consideração os estudos realizados anteriormente para cada íon separadamente . Portanto somente foram estudados os pHs relevantes, ou seja, 3,0 e 4,5 .

Nos vários experimentos realizados em soluções sintéticas, contendo a mistura dos cátions  $\text{UO}_2^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , demonstrou-se que o pH 3,0 é o adequado para a retenção de ambos, pois com pH 4,5 havia a fuga de hexacianoferrato ( II ) verificado pelo teste com ferro ( III ) [ 12,15,16 ], reação 11, o que implica na perda do trocador .

Na figura 10 observa-se o aparecimento no topo da coluna de uma coloração verde de 2,5 cm, devido a reação entre o íon cobre( II ) e o hexacianoferrato (II), reação ( 6 ), e abaixo desta uma coloração castanho de 4,0 cm, devido a reação do urânio com o hexacianoferrato ( II ) , reação ( 5 ) .

O fluxo foi mantido em  $3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  adequado para ambos .

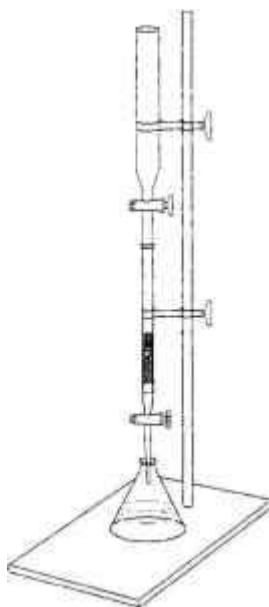


Figura 10 - Retenção de Cobre ( II ) / Urânio ( VI )

Na tabela 8 apresentam-se os estudos sobre variação do pH e fluxo da solução de carga e da sorção do cobre e do urânio .

Tabela 8 - Estudo da variação de pH e fluxo da solução de carga para sorção de Urânio ( VI ) e Cobre ( II ) .

Experi- mento	pH	Fluxo  mL.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup>	Altura de retenção  Cobre/ Urânio cm	Efluente		
				U ( VI )	Cu ( II )	Hexacianoferrato ( II )
1	3,0	3,0	2,5 / 4,0	ausente	ausente	ausente
2	4,5	3,0	2,2 / 2,5	ausente	ausente	presente

Coluna cromatográfica de  $\phi_{int} = 7,7$  mm , 4,5 mL de RFC e Altura do leito = 10,0 cm

[ U ]<sub>sol. carga</sub> = 21,0 mg .L<sup>-1</sup> , Massa de Urânio = 1,0 mg

[ Cu ]<sub>sol. carga</sub> = 21,0 mg .L<sup>-1</sup> , Massa de Cobre = 1,0 mg

Os estudos com pH demonstrou que a pH 3,0 não ocorre a fuga de hexacianoferrato ( II), sendo o melhor para este sistema .

### 6.1.2.2 Lavagem

Após cada carga, a coluna era lavada com água desmineralizada, até remover toda a solução intersticial .

### 6.1.2.3 Eluição do urânio / cobre

Os estudos para eluição dos íons foram realizados com base nos estudos anteriores, descritos no item 5.6 .

Iniciou-se com a eluição do urânio, pois o cobre por possuir maior afinidade pelo trocador , ficou retido no topo da coluna . A solução utilizada foi o carbonato de amônio 0,5 mol.L<sup>-1</sup> , fluxo = 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> , apesar do pequeno arraste de hexacianoferrato ( II ) no eluído. A seguir elui-se o cobre ( II ) com hidróxido de amônio 0,5 mol.L<sup>-1</sup> , fluxo de 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> .

Também realizou-se a percolação inicialmente com hidróxido de amônio e a seguir com o carbonato de amônio , porém, ficou retido um pouco de cobre no final, observado pela coloração azul do complexo de cobre, eluído com hidróxido de amônio, após a total eluição do urânio . Isto não ocorreu quando se eluia inicialmente o urânio (VI) .

Após a lavagem, verifica-se na coluna duas zonas coloridas distintas, a verde que identifica a retenção do cobre, com 2,5 cm do topo da coluna, e uma castanho abaixo desta com 4,0 cm indicando a retenção do urânio, figura 10 .

Na tabela 9 apresentam-se os estudos sobre as soluções eluentes para o Cobre ( II ) e o urânio ( VI )



Tabela 9 - Estudo das soluções eluentes para Urânio (VI) e Cobre (II) .

Experimento	Eluente	[ mol. L <sup>-1</sup> ]	pH	volume mL	Efluente		
					U (VI)	Cu (II)	Hexacianoferrato (II)
1	1 <sup>o</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	9,0	20,0	presente	ausente	presente
	2 <sup>o</sup> NH <sub>4</sub> OH	0,5	11,0	30,0	ausente	presente	ausente
2	1 <sup>o</sup> NH <sub>4</sub> OH	0,5	11,0	30,0	ausente	presente	ausente
	2 <sup>o</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	9,0	20,0	presente	ausente	presente
	3 <sup>o</sup> NH <sub>4</sub> OH	0,5	11,0	30,0	ausente	presente	ausente

Coluna cromatográfica de  $\phi_{\text{mt}} = 7,7$  mm , 4,5 mL de RFC e Altura do leito = 10,0 cm

[ U ]<sub>sol. carga</sub> = 21,0 mg .L<sup>-1</sup> , Massa de Urânio = 1,0 mg

[ Cu ]<sub>sol. carga</sub> = 21,0 mg .L<sup>-1</sup> , Massa de Cobre = 1,0 mg

Vol. sol. carga = 48,0 mL

## **6.2 - Separação e identificação de urânio em filtrados de diuranatos por cromatografia de precipitação no sistema resina-hexacianoferrato ( II )**

Nos filtrados provenientes da preparação dos diuranatos de sódio e de amônio é comum a presença de urânio, em níveis de 5 a 20 mg.L<sup>-1</sup> . Fez-se a separação do urânio ( VI ) no filtrado, após ajustar o pH em 3,0, percolando-a num suporte constituído por uma resina aniônica tipo forte carregada com hexacianoferrato (II) .

Neste sistema precipita-se o hexacianoferrato ( II ) de urânio, identificado por uma zona colorida a partir do topo da coluna, o que facilita a identificação visual do composto de urânio. Estudaram-se os principais fatores operacionais deste procedimento , as condições de carga e precipitação do hexacianoferrato ( II ) de urânio internamente na resina e os reagentes para sua eluição .

### **6.2.1 - Materiais e Métodos**

#### **6.2.1.1 *Materiais***

Coluna de troca iônica, de vidro Pirex, com 7,7 mm de diâmetro interno e 30 cm de altura, com torneira de teflon, acoplado a um alimentador de 150 mL, figura 2, a qual chamaremos de coluna B .

Filtrado de Diuranato de amônio [U] = 20 mg.L<sup>-1</sup>, composição na tabela 18 .

#### **6.2.1.2 *Preparação do trocador resina-hexacianoferrato ( II )***

Os procedimentos para a preparação do RFC estão descritos no ítem 4.4 .

### 6.2.1.3 *Sorção do urânio*

Transferem-se 4,5 mL do RFC para a coluna B e percola-se o filtrado de diuranato de [ U ] igual a  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , volume de 5,0 L, obtido pela diluição da solução mãe 1: 100 ( filtrado DUA, [ U ] igual a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ), pH corrigido para 3,0, fluxo de  $3,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . Observa-se o aparecimento no topo da coluna de uma coloração castanho pela reação entre o íon uranilo e o hexacianoferrato (II), reação ( 5 ).

### 6.2.1.4 *Lavagem*

Após a formação do composto, segue-se uma lavagem da coluna 50,0 mL de água destilada, fluxo de  $4,4 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .

### 6.2.1.5 *Eluição do Urânio*

Elui-se o urânio com 25,0 mL de solução de carbonato de amônio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 9,0, fluxo  $1,5 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . Na reação ( 9 ) observa-se que o eluente desloca o urânio do seu hexacianoferrato (II) pela formação do complexo solúvel  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

## 6.2.2 - Resultados e Discussões

### 6.2.2.1 *Retenção e concentração do U ( VI ) pela formação do precipitado de RFC-UO<sub>2</sub>*

O filtrado de diuranato de amônio (DUA) apresenta elevada concentração do íon nitrato, tabela 10 . A sorção do urânio pela percolação direta do filtrado não é possível, pois o íon nitrato quebra a estabilidade do trocador, verificado pela fuga do hexacianoferrato (II), por meio do teste com ferro ( III ) [ 12,15,16 ] sendo necessárias diluições, que vão eliminar o efeito da alta concentração salina, tabela 11 . A diluição adequada é a de 1:100 , baixando a concentração do íon nitrato para  $0,9 \text{ g.L}^{-1}$

O íon urânio ao ser introduzido na coluna reage com o hexacianoferrato (II), com a formação do sal insolúvel, hexacianoferrato( II ) de Urânio ( VI ), reação 5, que fica retido no interior da resina, identificado por uma mancha cromatográfica castanho, figura 11, de forma que haja a sua retenção e também a concentração , pois inicialmente era de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e após sua eluição da coluna passa para  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  .

Tabela 10 . Composição do Filtrado de DUA

Componente	$\text{g.L}^{-1}$
U ( VI )	0,020
$\text{NH}_4^+$	25,0
$\text{NO}_3^-$	86,2

Tabela 11. Influência da concentração de nitrato do filtrado de DUA na estabilidade do trocador RFC

Experimento	$[\text{NO}_3^-]$ $\text{g.L}^{-1}$	Estabilidade do RFC
1	86,2	perda
2	8,6	perda
3	1,7	perda
4	0,9	mantida

Col. crom.  $\phi_{\text{int}}$  7,7, mm , Vol. de RFC = 4,5 mL; altura do leito = 10,0 cm;  
pH 3,0 ;fluxo sol.carga  $3,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ;

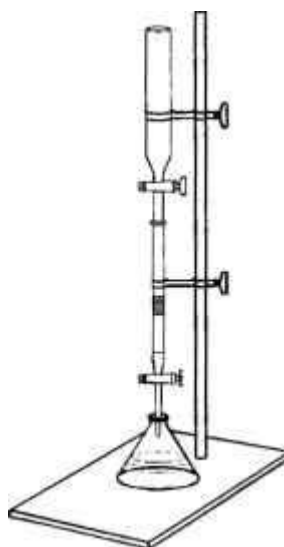


Figura 11 . Coluna cromatográfica : hexacianoferrato ( II ) de uranilo -resina aniônica

Nas tabelas 12,13 e 14 apresentam-se os estudos desenvolvidos sobre pH, fluxo e concentração da solução de carga .

Tabela 12 . Influência do pH da Solução de Carga na Obtenção do Composto RFC-UO<sub>2</sub>

Experimento	Altura da Retenção Cromatográfica	
	pH	cm
1	1,0	5,5
2	2,0	4,9
3	3,0	3,5
4	4,0	4,5
5	5,0	6,8

Col. crom.  $\phi_{int}$  7,7, mm , Vol. de RFC = 4,5 mL; alt. do leito = 10,0 cm  
 [sol. de carga em U] = 20 mg.L<sup>-1</sup> ; fluxo sol.carga 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>;

Tabela 13 . Influência do Fluxo da Solução de Carga na Obtenção do Composto RFC-UO<sub>2</sub>

Experimento	Fluxo da Solução de	Altura da Retenção
	Carga mL.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup>	Cromatográfica cm
1	1,3	5,5
2	2,3	3,5
3	3,0	6,1
4	3,3	8,0

Col. crom.  $\phi_{int}$  7,7, mm , Vol. de RFC = 4,5 ml; alt. do leito = 10,0 cm  
[sol. de carga em U] = 20 mg.L<sup>-1</sup> ; pH 3,0

Tabela 14 . Influência da Concentração da Solução de Carga na Obtenção do Composto RFC-UO<sub>2</sub>

Experimento	Concentração de	Altura da Retenção
	Urânio mg.L <sup>-1</sup>	Cromatográfica cm
1	36	6,1
2	0,2	0,5

Col. crom.  $\phi_{int}$  7,7, mm , Vol. de RFC = 4,5 mL; alt. do leito = 10,0 cm  
[sol.carga/U] = 20 mg.L<sup>-1</sup> ; pH 3,0 ;fluxo sol.carga 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>;

### 6.2.2.2 Lavagem

Após a formação do composto segue-se uma lavagem da coluna com 50,0 mL de água desmineralizada, fluxo de  $4,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 6.2.2.3 Eluição

Após a formação do hexacianoferrato (II) de urânio, passou-se a estudar os eluentes adequados à recuperação de urânio. As soluções de carbonato ou bicarbonato de amônio, na faixa de 0,01 a 0,5 mol . L<sup>-1</sup>, são as indicadas pela formação do complexo de tricarbonato de urânio, pK 14,6 [ 26 ]. Porém ocorre a quebra na estabilidade do trocador, verificado pela monitoração da presença do hexacianoferrato ( II ) no eluído. A seguir elaborou-se um estudo de eluição com hidroxilamina em meio básico. Também houve quebra da estabilidade do trocador. Na tabela 15 estão os estudos para os vários eluentes do urânio.

### 6.2.2.4 Fator de descontaminação

Após a diluição de 1: 50 do filtrado de DUA, pode-se efetuar a percolação sem que houvesse fuga do RFC . Resultados indicaram um fator de descontaminação, equação 2, para o urânio, de 10, confirmadas pelas análises por voltametria .

$$F_d = C_o/C_f \quad ( 2 )$$

onde :  $C_o$  = concentração inicial =  $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$C_f$  = concentração final =  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

### 6.2.2.5 Estabilidade do trocador resina-hexacianoferrato ( II )

A estabilidade do composto foi monitorada por meio do teste de toque com ferro ( III ) para hexacianoferrato ( II ) [ 12,15,16 ] , sensibilidade para 0,07  $\mu\text{g}$ , em todas as fases do processo. Constatou-se que a estabilidade é quebrada nas fases de percolação caso não seja efetuada a diluição do filtrado e também pela eluição . A lavagem não apresenta perda alguma do trocador .

Tabela 15 . Estudo da solução eluente no composto RFC- $\text{UO}_2$

Experimento	Eluente	mol.L <sup>-1</sup>	pH	mL	Estabilidade
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	9,0	25	perda
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	9,0	50	perda
3	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,25	9,0	50	perda
4	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,01	9,0	100	mantida
U ã Eluído					
5	NH <sub>2</sub> OH.HCl	0,1	9,0	60	perda
6	NH <sub>2</sub> OH.HCl	0,1	12,0	100	perda

Col. crom.  $\phi_{\text{int}}$  7,7, mm , Vol. de 4,5 mL de RFC; alt. do leito = 10,0 cm;  
fluxo sol. eluente 3,0 mL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>; m U na coluna 1,0 mg .



## 7 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

1 - Estabeleceram-se as condições para a retenção de cobre ( II ) e urânio ( VI ) no sistema resina aniônica forte na forma hexacianoferrato ( II ) . Os dois cátions são bem retidos na coluna, por cromatografia de precipitação formando-se os correspondentes hexacianoferratos ( II ) . A retenção permite observar a formação de uma zona colorida no topo da resina .

A zona obtida com o urânio mantém a coloração castanho escuro indicada pela literatura e pelos ensaios convencionais do cátion uranilo com o hexacianoferrato ( II ) .

No caso do cobre a zona colorida, contrariando o que se conhecia da literatura, apresentou-se verde . Repetiram-se vários experimentos confirmando-se este resultado . Os testes feitos com a reação de toque de cobre ( II ) com hexacianoferrato ( II ) resulta na coloração ou precipitado castanho escuro . Porém, na coluna, o precipitado de hexacianoferrato ( II ) de cobre ( II ) apresenta-se com cor verde, mesmo em meio mais ácido do que aquele com o que se fez a retenção na coluna .

2 - No caso do urânio o sistema é muito interessante, pois permitiu a a retenção, concentração e separação do urânio a partir de soluções muito diluídas ( diluição tão alta que não atingiu o limite do teste de detecção com hexacianoferrato ( II ) ) . A retenção e separação do cobre também é de interesse, do ponto de vista ambiental, para o controle de soluções diluídas que deveriam ser descartadas .

3 - Embora não se tenha estudado especialmente o aspecto cinético, observou-se que a fixação dos dois cátions se dá com a velocidade usualmente encontrada nos processos de troca iônica com resinas . A retenção de cobre ( II ) e urânio ( VI ) por meio da formação dos correspondentes hexacianoferratos ( II ) é muito eficiente, com os precipitados retidos na superfície e no interior do grão da resina, dificultando mesmo a sua eluição .

O mecanismo de retenção dos cátions na resina RFC se dá pela troca do ânion na solução de carga com o hexacianoferrato ( II ); este uma vez libertado da resina, reage com o cátion o qual forma precipitado nas condições do experimento, como é o caso do cobre ( II ) e urânio ( VI ) -  $\text{UO}_2^{2+}$  aqui descrito . O precipitado fica retido na superfície da resina iônica e mais particularmente dentro da rede cruzada do polímero trocador . Com este artifício se pode trabalhar em coluna com a facilidade de percolação das soluções nos grãos do trocador . Por outro lado , são conhecidas as dificuldades da formação e separação dos precipitados de hexacianoferratos ( II ) dos cátions dos elementos de transição, p. ex., em soluções muito diluídas ( volumes grandes ) e sua separação por filtração ou centrifugação . A técnica em coluna de resina contorna estes problemas .

4 - A escolha dos eluentes recaiu numa solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  para o urânio, sendo a eluição facilitada pela formação do complexo tricarbonato de urânio, solúvel e que por ser aniônico, facilita o rompimento do hexacianoferrato ( II ) de urânio ( VI ) .

Para o cobre os resultados da pesquisa indicaram que o hidróxido de amônio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  é um bom eluente . Permite mesmo, no caso de insuficiente massa de cobre na resina, a observação visual por meio do complexo azul de  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)]^{2+}$  .

A eluição do cobre manteve à estabilidade do sistema RFC-Cu( II ), permanecendo íntegro, isto é, não houve perda de hexacianoferrato (II) por fuga durante a eluição . Já para o urânio quase todos os eluentes experimentados também eluíram parcialmente o ânion hexacianoferrato ( II ) junto com o íon urânio,  $\text{UO}_2^{2+}$  .

5 - A retenção do urânio pode ser feita na faixa de pH 1-3, tendo sido escolhido o pH 3,0 para o trabalho, especialmente quando o cobre e urânio se encontram na mesma solução de carga .

6 - Para a comprovação da eficiência do processo de cromatografia de precipitação aqui apresentado fez-se a detecção de urânio a partir de uma solução muito diluída do filtrado do diuranato de amônio ou sódio, tipo de solução freqüentemente

encontrada nas usinas de purificação de urânio e demonstraram que este elemento pode ser recuperado de maneira simples, em soluções extremamente diluídas .

Além disto o sistema permite concentrar o urânio na coluna até atingir o seu produto de solubilidade. Mesmo em soluções tão diluídas nas quais não é possível detectar o urânio pela reação do hexacianoferrato ( II ), quando percolado na RFC, exibem o anel característico do hexacianoferrato ( II ) de urânio .

7 - Para se demonstrar a eficiência do sistema na separação do urânio de outro íon escolheu-se a sua separação do elemento cobre, que usualmente acompanha o urânio nos seus minerais ou nas diversas soluções no ciclo do combustível . Demonstrou-se que esta separação é factível e conveniente por cromatografia de precipitação como aqui descrito . O urânio foi eluído primeiro com solução de carbonato de amônio e o cobre eluído depois, usando-se hidróxido de amônio .

Os experimentos com os íons cobre ( II ) e urânio ( VI ) demonstraram a total viabilidade na separação e concentração deste íons, aproveitando-se da técnica cromatográfica associada a eluição com eluentes diferentes .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AMPHLETT, C.B. *Inorganic ion exchangers*. Amsterdam : Elsevier Publishing , 1964.
- 2 - ALEXÉEV, V. *Analyze qualitative*. Moscou : Editions Mir , 1980 .
- 3 - STUDICENTRUM VOOR KERNENERGIE; *Processing spent nuclear fuel*. UK Pat.1,057,925. Aug. 16,1963 .
- 4 - NESKOVIC-LOOS , C. , FEDOROFF, M. , REVEL, G. Use of radioisotopes for retention study on Nickels Ferrocyanide. *J. Radioan. Chem.* , v. 30 , p. 533-545, 1976.
- 5 - WATARI, K. ; IMAI , K. & IZAWA, M. Isolation of Cs-137 with copper ferrocyanide-anion exchange resin . *J. Nucl. Scien. Technology*, v.4, n.4 , p.190-194, 1966.
- 6- WATARI, K. ; IMAI , K. & IZAWA, M. Radiochemical application of “ iron ferricyanide-anion exchange resin ” . *J. Nucl. Scien. Technology*, v.6, n.6 , p.309-312, 1968.
- 7 - WATARI, K. ; IMAI , K. & IZAWA, M. Study of multi-loaded metal salt-ion exchange resins , multi-loaded nickel ferrocyanide-anion exchange resin and nickel ferrocyanide . calcium phosphate-anion exchange resin. *J. Nucl. Scien. Technology*, v.6,n.9, p.522-525, 1969.
- 8 - BAETSLÉ, L. DEJONGUE, P. Treatment of highly active liquid wastes by mineral ion-exchanger separation, In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY,October 8-12,1962 , Vienna. *Proceedings of the symposium on treatment and storage of high-level radioactive wastes held in Vienna* Vienna:IAEA , p. 553-567, 1963 .

- 9 - MATSUDA, H and ABRÃO, A. *New technique for synthesizing AMP; Precipitation inside an ion exchange resin and its application to separation of cesium from fission-products and to a <sup>137m</sup>Ba generator* . Am. Chem. Soc.Symposium Series, ACS/CSJ. Chemical Congress, , Abril 1-6,1979, Honolulu, Hawai . São Paulo: 1980 ( Publicação IPEN -13 ) .
- 10 - MATSUDA, H. T. *Nova técnica para síntese de fosfomolibdato de amônio : precipitação em resina como suporte. aplicação em colunas cromatográficas para a recuperação de Césio-137*. São Paulo : 1977. Tese ( Doutorado ) - Instituto de Energia Atômica.
- 11 - CETINI, G. & RICCA, F. Separazione di cationi inorganici mediante cromatografia de precipitazione su colonna.. *Gazzetta Chimica Italiana*, v. 85, p. 433, 1955.
- 12- VOGEL, A. *Química analítica qualitativa*. São Paulo : Editora Mestre Jou ,1981.
- 13 -ABRÃO , A. *Operações de troca iônica*. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1972.
- 14- CALMON, C. B. and KRESSMAN, T.R.E. *Ion exchanger in inorganic and biochemistry*. New York , Interscience Publishers , 1957 .
- 15 - FEIGL,F. *Spot Tests in inorganic analysis*. London: Elsevier , 1958.
- 16 - TREADWELL,F.P. *Qualitative analysis* . N. York: John Wiley & Sons, 1956 .
- 17 - CARVALHO, F.M.S. *Uso da voltametria na determinação de urânio e elementos associados em compostos de interesse nuclear*. São Paulo: 1988. Dissertação ( Mestrado ) - Universidade de São Paulo .
- 18 - FEIGL, F. and CALDAS, A. Alizarina blue as a specific reagent for the gravimetric determination of copper *Analytica chimica acta* v. 8 , p.339-43 , 1953 .

- 19- OHLWEILER, O. A. *Química Analítica Quantitativa*. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos , 1978.
- 20- PALEI, P. N. Fast extraction photometric determination of uranium -arsenazo III reagent . *Radiokhimia*, v. 3, n.2, p. 181, 1961 .
- 21- NAKASHIMA, T. ; YOSHIMURA, K. and TAKETATSU, T. Determination of uranium ( VI ) in seawater by ion-exchanger phase absorptiometry with arsenazo III , *Talanta*, v. 39, n.5 , p. 523-27 , 1992 .
- 22 - WELCHER, F. J. *The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid*. Princenton : 1957 .
- 23 - BASSET, J. , DENNEY , R. C. , JEFFERY, G. H. and MENDHAM, J. *Análise inorgânica quantitativa* - VOGEL, Rio de Janeiro , Editora Guanabara, S/A, 1981.
- 24 - MORITA, T , ASSUMPCÃO, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1986 .
- 25 - CARVALHO, F.M.S e ABRÃO, A. Uma nova reação de precipitação de molibdênio com alizarina azul. *Associação Brasileira de Química* , São Paulo, v. 2, p. 1-3, 1995.
- 26 - HARRINGTON, C . D. & RUEHLE, A. E. *Uranium production technology*. Princenton: D.Van Nostrand ,1959.