

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE URÂNIO EM FILTRADOS DE DIURANATOS POR CROMATOGRAFIA DE PRECIPITAÇÃO NO SISTEMA RESINA-ANIÔNICA / HEXACIANOFERRATO (II)

José Antonio Seneda e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-SP)/
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Divisão de Pesquisa Tecnológica/Coordenadoria de Tecnologia Química
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: jaseneda@nct.ipen.br

RESUMO

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. Neste trabalho fez-se a separação do urânio (VI) no filtrado, após ajustar o pH da solução de carga 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. Discutem-se os resultados da determinação do urânio no eluído bem como a estabilidade do sistema resina-hexacianoferrato(II) .

INTRODUÇÃO

Estudos em trocadores inorgânicos associados à resina orgânica, utilizados especialmente para remoção de íons metálicos em aplicações radioquímicas [1-4], vem tendo um enorme interesse nos dias de hoje, pois tais compostos são seletivos para íons alcalinos.

O presente trabalho buscou utilizar-se de estudos para obtenção de trocadores inorgânicos em resina aniônica, conjugando-os à técnica de cromatografia de precipitação, a qual vai possibilitar a recuperação de íons, especificamente o urânio (VI), em soluções efluentes, que na área nuclear e ambiental apresenta enorme interesse .

Apresentam-se estudos para síntese do trocador inorgânico, resina-aniônica/hexacianoferrato (II), o qual possibilita a remoção de urânio como hexacianoferrato (II)-urânio em filtrados da produção de diuranatos de sódio e amônio. Estes filtrados contém urânio em concentração inferior a 20 mg/L . Estudou-se a influência das variáveis como concentração de urânio na solução de carga (filtrados dos diuranatos), vazão e pH. Procurou-se ainda selecionar o melhor eluente para a separação e recuperação do urânio.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e Métodos.

Materiais. Todos os reagentes são de grau analítico, provenientes da Merck ou Carlo Erba . Soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,12 mol .L⁻¹, $UO_2(NO_3)_2$ 35,57 mg de U / L, $(NH_4)_2CO_3$ 0,5 mol .L⁻¹, HCl 1,0 mol .L⁻¹.
Filtrado de diuranato de amônio [U] < 20 mg/L .

Equipamento. 1- Coluna de troca iônica , de vidro tipo pyrex, com 7,7 mm de diâmetro interno, contendo 4,5 mL de resina aniônica forte IRA-458, acoplada a um alimentador de 150 mL, Fig 1. 2 - Coluna de troca iônica , de vidro tipo pyrex, com 11 mm de diâmetro interno e 500 mm de altura, contendo 40 mL de resina aniônica forte IRA-458.

Preparação do trocador inorgânico de hexacianoferrato (II) - resina aniônica [RFC]. Convertem-se 40 mL de resina aniônica forte microreticular IRA-458, características no apêndice A, para a forma hexacianoferrato (II) , Reação (1), na coluna cromatográfica n.2 , por meio da percolação de uma solução de hexacianoferrato (II) de potássio 0,12 mol .L⁻¹ com um fluxo de 1,5 mL.min⁻¹.cm⁻², até saturação. A seguir lava-se com 72 mL de água destilada para remoção do hexacianoferrato (II) intersticial.

Sorção do urânio como hexacianoferrato (II) de urânio. Transferem-se 4,5 mL do RFC para a coluna n.1 e percolam-se 27 mL de solução de urânio [U] 36 mg/L, pH 3,0, fluxo de 1,5 mL.min⁻¹.cm⁻². Observa-se o aparecimento no topo da coluna de uma coloração castanho pela reação entre o íon urânio e o hexacianoferrato (II), Reação (2). Após a formação do composto, segue-se uma lavagem para remoção dos íons interferentes, com 50 mL de água destilada, fluxo de 4,4 mL.min⁻¹.cm⁻².



Eluição do Urânio. Elui-se o urânio com 25 mL de solução 0,5 mol .L⁻¹ de carbonato de amônio, aproveitando-se da formação do complexo de [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻, Reação 3, pH 9,0, fluxo 1,5 mL.min⁻¹.cm⁻².

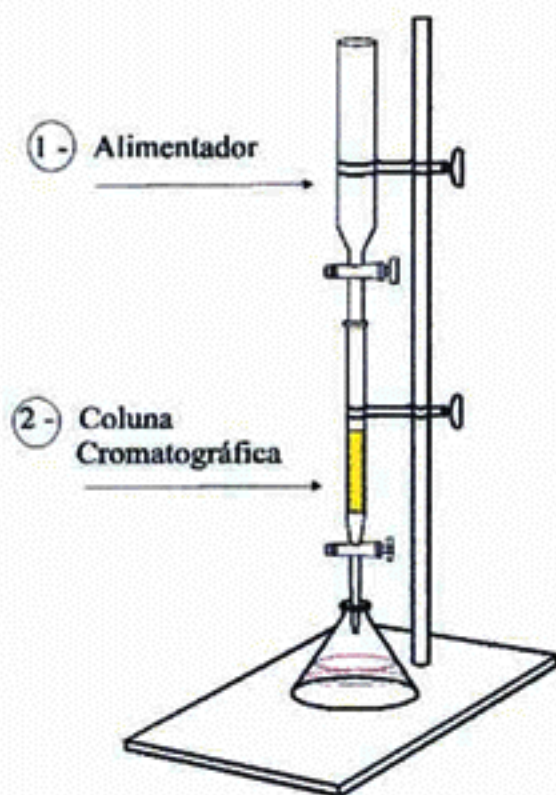


Figura 1 . Coluna cromatográfica : hexacianoferrato (II) - resina aniônica

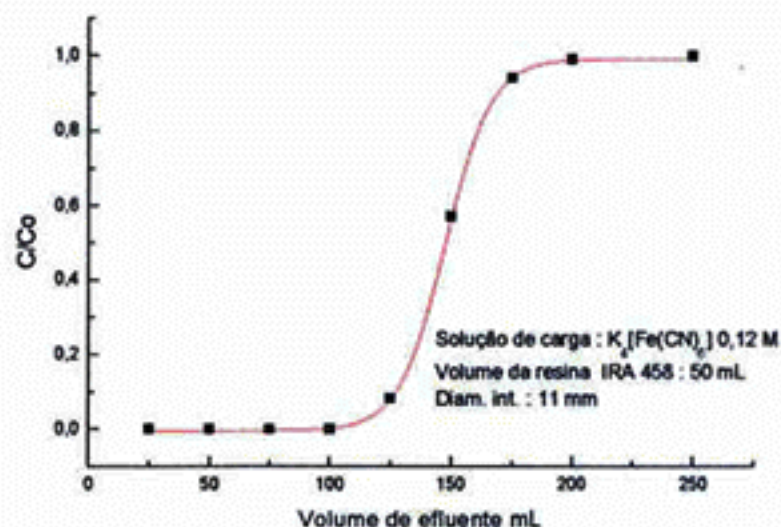


Figura 2 . Curva de quebra para hexacianoferrato (II)

Resultados e discussões

Preparação do composto RFC. A obtenção do trocador é efetuada pela troca iônica do íon cloreto com o hexacianoferrato (II) em uma resina aniônica IRA-458, até sua saturação . Na Fig. 2 apresenta-se a curva de quebra para o hexacianoferrato (II), obtidas por meio das análises por cerimetria [5]. A mudança de branco para amarelo é observada devido a cor característica do hexacianoferrato (II).

Estabilidade do composto RFC. A estabilidade do composto foi monitorada por meio do teste de toque para hexacianoferrato (II) [6], sensibilidade para 0,07 µg, em todas as fases do processo. Constatou-se que a estabilidade é quebrada nas fases de percolação e eluição . A lavagem não apresenta perda alguma do trocador .

Retenção e concentração do U (VI) pela formação do precipitado de hexacianoferrato (II) de urânio - resina aniônica [RFC-UO₂]. O íon urânio ao ser introduzido na coluna reage com o hexacianoferrato (II), com a formação do sal insolúvel que fica retido no interior da resina , identificado por uma mancha cromatográfica castanho, Fig. 3. Estudos experimentais das variáveis pH, fluxo e concentração da solução de carga estão descritos nas tab. 1, 2 e 3 . Verifica-se na tab. 1 que em pH 3,0 tem-se o menor espalhamento do íon urânio no RFC, indicando a sua melhor retenção. Na tab. 2 apresenta-se o fluxo de 2,3 mL.min⁻¹.cm⁻² com o menor espalhamento. Na tab. 3 mostra-se a sorção do íon urânio em soluções extremamente diluídas. A curva de quebra para o urânio, obtida com solução de carga [U] 160 mg/L, pH 3,0 , volume RFC 4,5 mL , diâmetro interno da coluna 0,78 cm, fluxo de 3,0 mL.min⁻¹.cm⁻², mostrou que 200 mL de solução influente, foram suficientes para saturar a coluna .

Sorção do urânio no filtrado de diuranato de urânio. O filtrado de diuranato de urânio (DUA) apresenta elevada concentração do íon nitrato, tab. 4. A sorção do urânio pela percolação direta do filtrado não é possível, pois o íon nitrato quebra a estabilidade do trocador, devido à troca iônica com o hexacianoferrato (II), sendo necessárias diluições, que vão eliminar o efeito da alta concentração salina, tab. 5.

Fator de descontaminação. Após a diluição de 1: 100 do filtrado de DUA, pode-se efetuar a percolação sem que a estabilidade do trocador seja quebrada. Resultados indicaram um fator de descontaminação para o urânio de ~ 10, confirmadas pelas análises por voltametria.

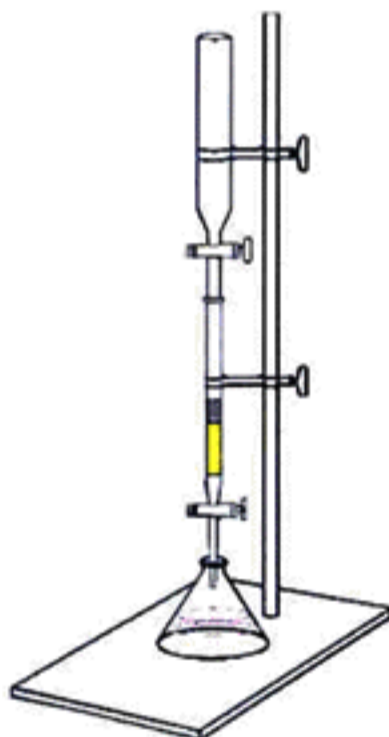


Figura 3 . Coluna cromatográfica : hexacianoferrato (II) de urânio -resina aniônica

Eluição do urânio. 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⁻¹, são as indicadas pela formação do complexo de tricarbonato de urânio, pK 14,6 [7]. 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 tab. 6 estão os vários eluentes para o urânio.

TABELA 1 . Influência do pH da Solução de Carga na Obtenção do Composto RFC-UO₂

Experimento	pH	Altura da Retenção Cromatográfica (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

[U] 36 mg/L ; ϕ sol.carga 2,3 mL.min⁻¹.cm⁻²; Vol. RFC 4,5 mL.

TABELA 2 . Influência do Fluxo da Solução de Carga na Obtenção do Composto RFC-UO₂

Experimento	Fluxo da Solução de Carga mL.min ⁻¹ .cm ⁻²	Altura da Retenção Cromatográfica (cm)
1	1,3	5,5
2	2,3	3,5
3	3,0	6,1
4	3,3	8,0

[U] 36 mg/L ; pH 3,0 ; Vol. RFC 4,5 mL

TABELA 3 . Influência da Concentração da Solução de Carga na Obtenção do Composto RFC-UO₂

Experimento	Concentração de Urânio mg/L	Altura da Retenção Cromatográfica (cm)
1	36	6,1
2	0,2	0,5

pH 3,0 ; Vol. RFC 4,5 mL; ϕ sol.carga 3,0 mL.min⁻¹.cm⁻²

TABELA 4 . Composição do Filtrado de DUA

Componente	g/L
U (VI)	0,020
NH ₄ ⁺	25,0
NO ₃ ⁻	86,2
H ⁺	1,0 x 10 ⁻⁸ (pH 8,0)

TABELA 5 . Influência da concentração de nitrato do filtrado de DUA na estabilidade do trocador RFC

Experimento	[NO ₃ ⁻] g/L	Estabilidade do RFC
1	86,2	perda
2	8,6	perda
3	1,7	perda
4	0,9	mantida

ϕ sol.carga 3,0 mL.min⁻¹.cm⁻²; Vol. RFC 4,5 mL; pH 3,0

TABELA 6. Estudo Sol. Eluente no Composto RFC-UO₂

Exper.	Eluente	mol.L ⁻¹	pH	mL	Estabilidade
1	(NH ₄) ₂ CO ₃	0,5	9,0	25	perda
2	(NH ₄) ₂ CO ₃	0,1	9,0	50	perda
3	NH ₄ HCO ₃	0,25	9,0	50	perda
4	NH ₄ HCO ₃	0,01	9,0	100	mantida U ã Eluído
5	NH ₂ OH.HCl	0,1	9,0	60	perda
6	NH ₂ OH.HCl	0,1	12,0	100	perda

φ sol.carga 3,0 mL.min⁻¹.cm⁻²; Vol. RFC 4,5 mL
m U na coluna 1 mg

CONCLUSÃO

Os estudos realizados para a separação e concentração do elemento urânio utilizando-se o sistema resina-hexacianoferrato(II)-metal pela técnica de cromatografia de precipitação, demonstraram que este elemento pode ser recuperado de maneira simples e econômica, em soluções extremamente diluída. A eluição com as soluções de carbonato ou bicarbonato 0,5 mol . L⁻¹ são as mais indicadas, eluindo completamente o urânio . Porém, o eluído contém o complexo de tricarbonato de urânio e o hexacianoferrato (II), parcialmente removido da coluna. E 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.

Estudos com outros elementos, Cu (II), Ni (II), Fe (II) e Fe (III) estão sendo desenvolvidos.

Apêndice A

Propriedades da resina Amberlite IRA 458
Resina troca iônica acrílica base forte

PROPRIEDADES	
Matriz	estrutura gel acrílica
Grupo funcional	-N ⁺ R ₃
Forma física	esfera branca transparente
Forma iônica	cloreto
Capacidade total de troca	≥ 1,25 eq / L (forma cloreto)
Capacidade de retenção de umidade	57 a 62 % (forma cloreto)
Gravidade específica	1,06 a 1,10 (forma cloreto)
Densidade batida	660 a 730 g/L (forma cloreto)
Tamanho da partícula	
tamanho efetivo	≥ 380 μm
diâmetro médio	600 - 900 μm
coeficiente de uniformidade	≤ 1,8
Inchamento reversível máximo	Cl ⁻ → OH ⁻ : 20 %

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Neskovic-Loos,C., Fedoroff,M., Revel,G. Use of Radioisotopes for Retention Study on Nickel Ferrocyanide. J. Radioan. Chem., vol. 30, p 533-545, 1976.
- [2] Watari,K. , Imai, K. and Izawa, M. Isolation of Cs-137 with Copper Ferrocyanide Anion Exchange Resin. J. Nucl. Scien. Technology, vol. 4, p 190-194, 1966.
- [3] Watari,K. , Imai, K. Izawa, M. Radiochemical Application of " Iron Ferrocyanide-Anion Exchange Resin ". J. Nucl. Science, vol. 6, p 309-312, 1968.
- [4] 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 de Doutorado - Instituto de Energia Atômica.
- [5] Ohlweiler, O. A. Química Analítica Quantitativa vol. 2, p 607, 1980.
- [6] Feigl, F. Spot Tests in inorganic analysis. London: Elsevier, 1958.
- [7] Yatsimirskii, k. b. and Vasilev, V. P. Instability Constants of Complex Compounds. Oxford: Pergamon Press, 1960.

SEPARATION AND IDENTIFICATION OF URANIUM IN THE FILTRATES OF DIURANATES BY PRECIPITATION CHROMATOGRAPHY IN THE SYSTEM ANION EXCHANGE RESIN - HEXACYANOFERRATE (II) .

ABSTRACT

The filtrates of sodium and ammonium diuranates usually have uranium at 5 - 20 mg/L concentration. In this work the separation of uranium (VI) in these filtrates was carried out, after adjusting the pH to 3.0 and percolating the solution on a strong-base anionic resin saturated with hexacyanoferrate(II). In this system the colored uranyl hexacyanoferrate (II) is precipitated in the top of the column and enables the visual observation of the uranium compound. The main operational factors of this process are studied, including the influent solution, formation of uranyl hexacyanoferrate (II) into the resin and uranium elution reagents. Results of the identification of uranium in the eluate and hexacyanoferrate (II)-resin system stability are discussed.