

PREPARAÇÃO DE CARREGADOR MAGNÉTICO QUELANTE PARA USO NA REMOÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS

Mitiko Yamaura¹, Fabíola Atanazio de Oliveira² e Amanda P.G. Yamamura³

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
¹ myamaura@ipen.br
³ ayamamur@ipen.br

² Faculdades Oswaldo Cruz (FOC - SP)
R. Galvão Bueno 540, Barra Funda – São Paulo, SP
fadalizz@yahoo.com.br

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias de separação de metais tóxicos e radioativos tem-se direcionado principalmente na obtenção de novos materiais com maior capacidade de remoção, tais como os carregadores magnéticos de agentes extratores. Esses carregadores promovem uma combinação de separação química e magnética em espécies químicas ou biológicas, não magnéticas, proporcionando uma maior eficiência de separação do que as tradicionais técnicas de extração por solventes, por exemplo. Neste trabalho, apresenta-se a preparação de um carregador magnético quelante de nanopartículas magnéticas combinadas com íons citrato. Caracterizou-se por espectroscopia de infravermelho e avaliou-se o desempenho com relação à adsorção de U de soluções nítricas. Os resultados obtidos demonstraram que o carregador magnético quelante apresentou boas características de adsorção e portanto, com perspectiva de utilização como um adsorvente alternativo dos trocadores iônicos comercializados para remoção de íons de U de meio nítrico.

1. INTRODUÇÃO

Os radionuclídeos encontrados no meio ambiente estão associados à origem de suas fontes naturais e decorrentes das descargas de materiais radioativos no meio ambiente ocasionadas pelas atividades humanas [1, 2]. Várias técnicas de separação, tais como a troca iônica, extração por solvente, precipitação, membrana e cromatografia de extração, tem sido propostas para remoção de radionuclídeos, seja do solo ou do meio aquoso. A aplicação da técnica de separação magnética torna-se possível na remoção desses íons radiotóxicos, não magnéticos, somente quando utilizam-se adsorventes magnéticos [3]. É uma tecnologia recente, de baixo custo e de fácil aplicabilidade, sem geração de efluentes secundários, quando comparada com extração por solvente e troca iônica, as duas principais tecnologias usadas na remoção de radionuclídeos no tratamento de rejeito radioativo. Os adsorventes magnéticos são constituídos de material magnético contendo grupos funcionais que se ligam a outras espécies químicas por ligação covalente. Devido a essas características, os adsorventes magnéticos combinam separação química com separação magnética quando utilizados em processos de tratamento de efluentes contaminados. O processo de separação

utilizando os adsorventes magnéticos mostrou ser muito mais eficiente do que a técnica tradicional de extração por solventes utilizando os mesmos agentes extratores [4].

Neste trabalho, desenvolveu-se o adsorvente magnético constituído de um suporte de nanopartículas de magnetita carregado com íons de citrato formando um sistema magnético e quelante. Esse material chamado de carregador magnético quelante foi preparado variando a relação molar magnetita:citrato e caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Avaliou-se o desempenho dos carregadores sintetizados com relação à adsorção de U em soluções nítricas de diferentes pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do Carregador Magnético Quelante

Uma solução de nanopartículas de magnetita de concentração 13,3 mg/mL foi preparada segundo o procedimento descrito na referência [5]. Uma porção de 100 mL dessa solução foi lentamente adicionada, sob agitação, a 50 mL de uma solução de ácido cítrico 0,1 mol/L em íons citrato (Fig. 1). Após a adição de toda solução de magnetita, deixou-se a solução final contendo magnetita e íons citrato em repouso por 18 h, entretanto, agitando-se esporadicamente.

Jogou-se o sobrenadante e a magnetita revestida com íons citrato foi lavada várias vezes com água destilada, até a água de lavagem atingir pH 5. O produto final foi secado por 4 dias à temperatura ambiente, moído, identificado como Ci1 e guardado. Esse mesmo procedimento foi utilizado para preparar os materiais Ci2 e Ci3 utilizando soluções de 0,2 e 0,4 mol/L em íons citrato obtidas a partir do ácido cítrico, respectivamente. Prepararam-se, também, os materiais CA1, CA2 e CA3 utilizando soluções de 0,1, 0,2 e 0,4 mol/L em íons citrato a partir de citrato de sódio, respectivamente.

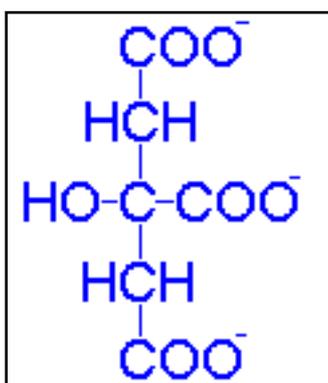


Figura 1. Fórmula estrutural do íon citrato.

2.2. Caracterização

Os espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas foram obtidas no espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier Nesus 670, Nicolet.

2.3. Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se uma relação carregador magnético/solução de 10/1 (mg/mL). Utilizaram-se, separadamente, soluções de nitrato de urânio 0,1 g U/L de pH diferentes. Após uma agitação de 20 min, o sistema foi deixado em repouso por 5 min sobre um ímã, separou-se a fase aquosa e determinou-se a concentração dos íons de U^{6+} remanescentes na solução utilizando o arsenazo III [6] e o espectrofotômetro UV-vis, B582, Micronal.

As porcentagens de adsorção (% ads) de U, na forma de íons UO_2^{2+} , foram determinadas pela equação (1):

$$\% \text{ ads} = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \quad (1)$$

onde C_i e C_f é a concentração de íon metálico em mg/L na solução inicial e na solução final em equilíbrio, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando os espectros de infravermelho das Fig. 2 e 3, a diferença significativa observada entre as nanopartículas de magnetita e as nanopartículas incorporadas em íons de citrato é o aparecimento da banda de absorção em 1395 cm^{-1} . Essa banda corresponde às vibrações de deformação $-OH$ do grupo álcool secundário e pode ser atribuída, também, às vibrações de deformação $C-O-H$ no plano do grupo carbonila de ácidos carboxílicos, como pode ser verificado na fórmula estrutural do íon citrato da Fig. 1. Além dessa evidência de íons citrato presentes na magnetita, a banda ligeiramente mais larga em 1629 cm^{-1} , em comparação com o espectro da magnetita, correspondente à deformação $H-O-H$ das moléculas de água, presentes tanto na magnetita pura como na magnetita incorporada com íons citrato, é a contribuição do estiramento $C=O$ do grupo carboxila, o qual reforça essa afirmação. Entre as amostras C_i e CA não se observou nenhuma modificação nos espectros de infravermelho.

As Fig. 4 e 5 mostram o comportamento de adsorção dos íons UO_2^{2+} nos materiais obtidos com relação ao pH das soluções de nitrato de urânio. Os intervalos de pH de 6 a 9 e pH maior que 10 não foram considerados devido à precipitação dos íons urânio na solução. Em pH 10 não foi observado o processo de precipitação, entretanto, observou-se a formação de espécies diferentes de íons de urânio pela coloração amarelada-límpida da solução. As soluções em pH 2 a 5 apresentaram-se límpidas e incolores na concentração de 0,1 g U/L. A adsorção de íons urânio aumentou com o aumento de pH atingindo um máximo em pH 5. Em princípio, o meio com menos íons H^+ favoreceu a adsorção dos íons UO_2^{2+} sugerindo que a adsorção ocorreu pela substituição dos H^+ ácidos do grupo carboxílico. As partículas de

magnetita CA apresentaram maior porcentagem de adsorção em relação ao Ci. A Tabela1 mostra os valores de capacidade de adsorção em equilíbrio obtida para solução de 0,1 g/L de pH 5.

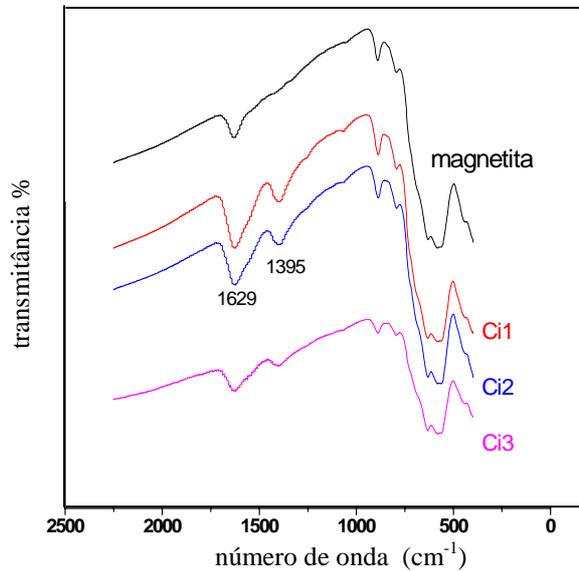


Figura 2. Espectro de absorção no infravermelho das amostras de magnetita e magnetita tratada com soluções de ácido cítrico de diferentes concentrações. Ci1 = 0,1 mol/L, Ci2 = 0,2 mol/L e Ci 3= 0,4 mol/L em íons citrato.

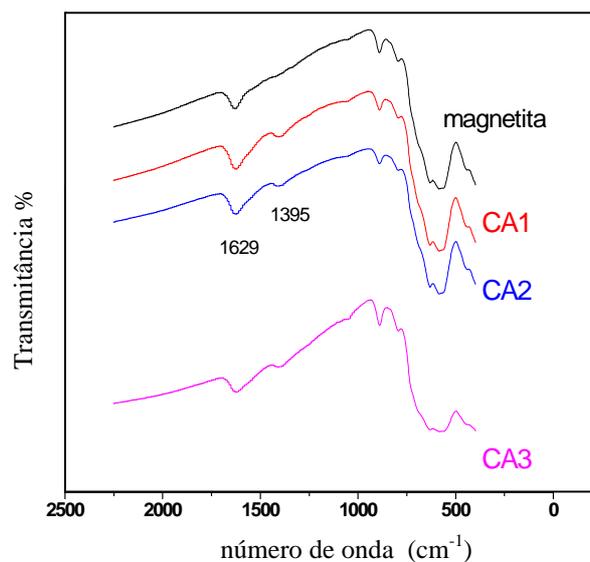


Figura 3. Espectro de absorção no infravermelho das amostras de magnetita e magnetita tratada com soluções de citrato de sódio de diferentes concentrações. CA1 = 0,1 mol/L, CA2 = 0,2 mol/L e CA 3= 0,4 mol/L em íons citrato.

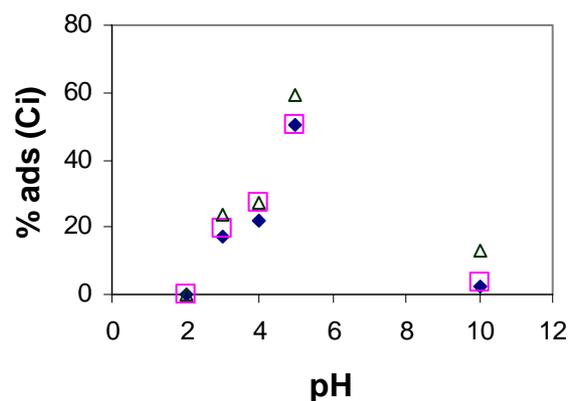


Figura 4. Comportamento de adsorção de íons UO_2^{2+} pelas amostras de magnetita tratada com soluções de ácido cítrico de diferentes concentrações.

□ Ci1 = 0,1mol/L, △ Ci2 = 0,2 mol/L e ◆ Ci3 = 0,4 mol/L em íons citrato.

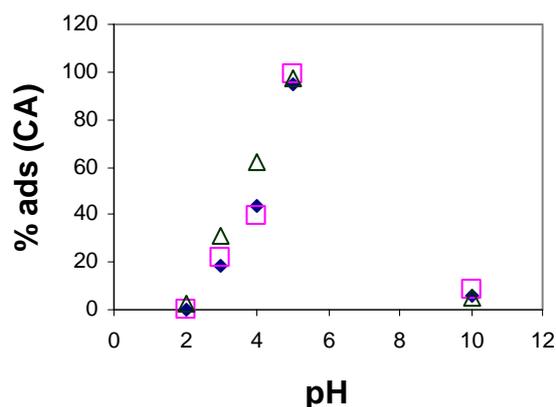


Figura 5. Comportamento de adsorção de íons UO_2^{2+} pelas amostras de magnetita tratada com soluções de citrato de sódio de diferentes concentrações.

□ CA1 = 0,1mol/L, △ CA2 = 0,2 mol/L e ◆ CA3 = 0,4 mol/L em íons citrato.

Tabela 1. Capacidade de adsorção de equilíbrio das amostras Ci e CA para solução de nitrato de uranilo 0,1 gU/L, pH 5.

amostra	pH	capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g)
Ci3	5	1,0
CA3	5	1,7

4. CONCLUSÕES

As partículas magnéticas de magnetita incorporadas com citrato a partir de soluções de citrato de sódio apresentaram porcentagem de adsorção maior do que 95% e capacidade de adsorção de equilíbrio de 1,7 mg de U por g de adsorvente em solução nítrica de 0,1 g/L de pH 5, na relação carregador magnético:solução de U igual a 10:1 (mg:mL). Esses valores mostram que o material sintetizado apresentou boas características de adsorção e perspectiva como um adsorvente alternativo das resinas iônicas, produtos industriais caros. As partículas magnéticas apresentam a vantagem de serem removidas do meio líquido por técnicas de separação magnética, de operação simples, rápida, com geração mínima ou nenhuma de efluente secundário além de ser um material de baixo custo e com possibilidade de reverter os íons adsorvidos por contato com solução ácida de pH 2. Os estudos continuam com a determinação das isotermas de adsorção e da capacidade máxima de adsorção do carregador magnético quelante para o U bem como para os outros íons metálicos como o Th, Cr, Zn e Cd.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq e ao laboratório de análise de infravermelho do CCTM/IPEN.

REFERÊNCIAS

1. A.C. Peres, “Monitoramento dos níveis de radioatividade alfa e beta global em águas de abastecimento público do estado de São Paulo”, *Rev. Bras. Pesq. Des.* **4(3)**, pp.1210-1213 (2002).
2. J. Oliveira, *Determinação dos níveis de radioatividade natural em águas utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo*, Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo & Brasil (1998).
3. M. Yamaura, R.L. Camilo, M.C.F.C. Felinto, “Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles”, *J. Alloys Compd.* **344**, pp. 152-156 (2002).
4. L. Nuñez, M.D. Kaminski, “Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carriers”, *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, pp.102-107 (1999).
5. M. Yamaura, R.L. Camilo, L.C. Sampaio, M.A. Macêdo, M. Nakamura, H.E. Toma, “Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.* **279 (2-3)**, pp. 210-217 (2004).
6. M. Yamaura, L.Y. Wada, F.C. Ribeiro, “Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III em meio nítrico”, *Rev. Bras. Pesq. Des.* **4(3)**, pp. 1024-1028 (2002).