



BR7701217

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS, ANIÔNICAS  
E COLOIDAIS DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO FRENTE ÀS  
RESINAS TROCADORAS DE ÍONS**

**Guanahyro de Souza Filho e Alcídio Abrão**

**PUBLICAÇÃO IEA 447  
CEQ 65**

**NOVEMBRO/1976**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS, ANIÔNICAS  
E COLOIDAIS DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO FRENTE ÀS  
RESINAS TROCADORAS DE ÍONS**

**Guanahyro de Souza Filho e Alcídio Abrão**

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
(CEQ)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO -- BRASIL**

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MAIO/1976**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

Eng<sup>o</sup> Hécio Modesto de Costa  
Eng<sup>o</sup> Ivano Humbert Marchesi  
Prof. Admar Cervellini  
Prof. Sérgio Mascarenhas de Oliveira  
Dr. Klaus Reinach  
Dr. Roberto D'Utra Vaz

**SUPERINTENDENTE**

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
**SÃO PAULO - BRASIL**

---

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS, ANIÔNICAS E COLOIDAIS DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO FRENTE ÀS RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

Guanahyro de Souza Filho e Alcídio Abrão <sup>(1)</sup>

## RESUMO

Estudou-se a variação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório em resina catiônica forte na forma R-NH<sub>4</sub>. Partiu-se de soluções dos respectivos elementos nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. Cada série de experimentos consistiu em variar um dos cinco parâmetros: tipo de ânion presente, pH da solução, temperatura de percolação das soluções na resina, idade das soluções e concentração do elemento, mantendo-se os outros quatro constantes.

Os resultados levaram à conclusão que, dependendo dos parâmetros acima, os elementos estudados podem se encontrar em soluções ácidas como espécies catiônicas, aniônicas ou coloidais. Chama-se a atenção para o fato de que as espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório não são fixadas pelos trocadores de íons e apresentam-se os fundamentos de um método de separação e purificação desses elementos com base nesta propriedade.

## I – INTRODUÇÃO

Os elementos titânio, zircônio e tório são de grande importância para a tecnologia nuclear. Os dois primeiros aparecem em ligas usadas como materiais de construção de reatores nucleares<sup>(1,1,30,54,69)</sup> e o zircônio ocorre também como produto de fissão<sup>(32)</sup>. O tório, por ser um elemento fértil<sup>(3,61)</sup>, tem seu emprego mais importante nos reatores nucleares tipo reprodutor<sup>(33,62)</sup> onde funciona como gerador de importante nuclídeo físsil, o urânio-233<sup>(46)</sup>. O tório está também sempre associado ao urânio em várias fases do processamento químico deste elemento, por ter geralmente como origem comum os mesmos minerais<sup>(24,25)</sup> e por ser um dos produtos do seu decaimento radioativo<sup>(31,40)</sup>.

Embora existam vários trabalhos sobre o comportamento físico-químico dos compostos do titânio, do zircônio e do tório em solução, alguns aspectos relativos ao comportamento de seus óxidos hidrosos em solução permanecem obscuros ou contraditórios. Por exemplo, enquanto Morley & Wood<sup>(56)</sup>, Connick & Reas<sup>(23)</sup> e Lefebvre<sup>(60)</sup> acreditam que esses óxidos hidrosos apresentam-se em soluções ácidas como partículas resultantes de condensação e polimerização, Weiser & Milligan<sup>(73)</sup> são de opinião que as respectivas soluções consistem de aglomerados de pequenos cristais de óxidos ou hidróxidos. Quer sejam polímeros, quer sejam cristais, esses agregados em certas condições são grandes bastante para cair na faixa de tamanho de partícula coloidal, o que acrescenta uma série de propriedades peculiares às soluções dos sais hidrolizados desses elementos.

Levando-se em conta a importância do titânio, do zircônio e do tório para a tecnologia nuclear, as contradições encontradas na literatura e as propriedades peculiares de suas soluções, decidiu-se fazer um estudo sistemático do comportamento das respectivas espécies hidratadas em solução, em diversos meios ácidos, frente às resinas trocadoras de íons. Ênfase especial foi dada à propriedade de formação de espécies coloidais e o uso da técnica de troca iônica para possíveis separações químicas.

---

(1) Coordenador – Coordenadoria de Engenharia Química, Instituto de Energia Atômica, São Paulo SP, Brasil

## O Uso das Resinas Iônicas

Os processos mais utilizados para a obtenção de óxidos hidrosos em solução são a hidrólise controlada de íons metálicos ou a peptização dos precipitados gelatinosos dos respectivos óxidos hidrosos por agentes adequados.

O método clássico para investigação de hidrólise de íons metálicos, a titulação potenciométrica, tem uso limitado para titânio e zircônio por causa da floculação e precipitação que ocorrem quando se adicionam bases fortes às soluções de seus sais, mesmo em valores relativamente baixos de pH<sup>(54)</sup>. Entre os vários outros métodos existentes para os elementos estudados, os mais importantes são: a) extração por solventes, usando um agente complexante para o íon metálico<sup>(22,23,47,74)</sup>, b) ultracentrifugação<sup>(39,44)</sup> e c) troca iônica<sup>(28,48,51)</sup>

Neste trabalho optou-se pelo método de troca iônica por dois motivos principais: 1) por ser um método simples, versátil e direto, apesar de ser lento, e, 2) principalmente porque pode oferecer meios simples e econômicos de separação e purificação dos elementos estudados.

Dada a importância do titânio, do zircônio e do tório para a tecnologia nuclear e à freqüente necessidade de purificação desses elementos na Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ), em certos casos por troca iônica, julgou-se útil fazer um estudo sistemático de como eles se comportam frente aos trocadores iônicos, em uma série de condições diferentes. Este trabalho poderá servir ainda de base a uma técnica adicional de purificação para os três elementos, aproveitando-se da propriedade de não-retenção de suas espécies coloidais pelas resinas trocadoras de íons.

## Objetivos

A parte experimental deste trabalho consistiu em estudar como varia o grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório em resina catiônica forte na forma R-NH<sub>2</sub>, quando são percoladas as soluções de seus sais hidrolizados em meio ácido, ao serem variados os parâmetros: pH da solução, temperatura de percolação, envelhecimento da solução e concentração do elemento. Fizeram-se experimentos para cada elemento em quatro meios ácidos: perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. O objetivo foi duplo:

1) Conhecer o comportamento geral dos três elementos frente às resinas iônicas, nos quatro meios ácidos, numa série de condições experimentais diferentes. O interesse foi dirigido no sentido de se saber se o elemento é retido e em que porcentagem, na resina iônica, em cada condição experimental particular.

2) Realçar o fato de que as espécies coloidais dos três elementos estudados não se fixam, ou o fazem em porcentagem muito baixa, nos trocadores iônicos. Esta propriedade poderá ser explorada como técnica de separação desses elementos de outros, cujas espécies sejam suscetíveis de troca iônica nas mesmas condições.

## Trabalhos Anteriores

A revisão bibliográfica objetivou evidenciar mais os aspectos relacionados à parte experimental deste trabalho, ou seja, as propriedades das espécies hidratadas do Ti(IV), do Zr(IV) e do Th(IV) em soluções ácidas e o comportamento dessas espécies frente aos trocadores iônicos. Tentou-se sempre que possível estabelecer uma ordem cronológica e um encadeamento lógico entre os dados da literatura. Isto nem sempre foi fácil devido à escassez de referências bibliográficas específicas sobre o tema e devido às contradições muitas vezes encontradas nessas referências.

## Titânio

Há pouca informação na literatura quanto à natureza do Ti(IV) em solução. Morley & Wood<sup>(56)</sup> estudaram a peptização de óxidos hidrosos de titânio precipitados em temperaturas diferentes, com ácido clorídrico como agente peptizante, objetivando determinar quantidades de titânio passando à solução coloidal e à solução verdadeira. O trabalho se apoiou na hipótese de Collins & Wood<sup>(21)</sup> de que a conversão entre as variedades alfa e beta de certos óxidos hidrosos deve-se ao caráter anfotérico do óxido. Já no século passado era reconhecido que o ácido titânico ou hidróxido de titânio (IV) existe sob duas formas<sup>(5)</sup>, a alfa ou orto, correspondente à fórmula  $Ti(OH)_4$ , quando preparado a frio e a beta ou meta, tendo a composição  $TiO(OH)_2$ , quando precipitado a quente. O que se tem de fato é o óxido hidroso  $TiO_2 \cdot xH_2O$ <sup>(8)</sup>. A forma alfa ou orto é mais hidratada, contendo dois ou mais moles de água por mol de  $TiO_2$ . A variedade beta ou meta é menos hidratada, contendo aproximadamente 1 mol de água por mol de  $TiO_2$ .

Majumdar<sup>(53)</sup> estudou a coagulação de soluções coloidais de óxido hidroso de titânio e concluiu ser este um sol tipicamente positivo. Bhatia & Ghosh<sup>(7)</sup> prepararam sóis de  $TiO_2 \cdot xH_2O$  pela adição de tetracloreto de titânio em água destilada, seguida de diálise. Estudaram a adsorção de ânions pelos sóis, o poder coagulante dos ânions e o efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento na estabilidade das soluções coloidais. Nahta & Joseph<sup>(52)</sup> estudaram a cinética de coagulação de sóis de  $TiO_2$  por cloretos de sódio e de magnésio.

Parravano & Caglioto<sup>(58)</sup> mediram a viscosidade em função do pH para determinar a zona de estabilidade de soluções coloidais de  $TiO_2$  preparadas por meio de hidrólise e de diálise, a partir de soluções sulfúricas e clorídricas. Concluíram que as micelas de  $TiO_2$  em meio ácido possuem carga positiva devido à adsorção de íons  $H^+$ . Mais tarde, Cagliot & Sartori<sup>(18)</sup> estudando os complexos de titânio com tartarato, em soluções clorídricas e sulfúricas, observaram um comportamento diferente do titânio nas duas soluções. Thomas & Stewart<sup>(71)</sup> trataram soluções coloidais de  $TiO_2$  com vários agentes complexantes aniônicos e observaram que havia uma elevação no pH, o que foi atribuído à liberação de íons  $OH^-$  devido à complexação do titânio. Notaram também que o envelhecimento das soluções ocasionava um decréscimo no pH e que o aquecimento acentuava este efeito, o que foi atribuído à formação de oxocomplexos.

Weiser & Milligan<sup>(73)</sup> estudando a constituição dos sistemas coloidais de óxidos hidrosos afirmaram que "o envelhecimento de sóis de  $TiO_2 \cdot xH_2O$  não envolve condensação ou polimerização mas o crescimento, coalescência e aglomeração de partículas primárias em agregados maiores". Apresentaram curvas de desidratação isobárica e diagramas de difração de raios X de amostras de  $TiO_2 \cdot xH_2O$  para comprovar sua afirmação.

Hixons & Fredrickson<sup>(38)</sup> indicam a existência de complexos com uma razão molar de  $Ti/SO_4$  igual a 2:1 em soluções de sulfato de titânio e mostram que cerca da metade do total do titânio dissolvido reage rapidamente com peróxido, ao passo que o restante o faz lentamente. Reeves & Blouin<sup>(60)</sup> fizeram reagir soluções de Ti(IV) com tartarato em meios clorídrico e sulfúrico. Interpretaram a diferença de comportamento nos dois meios ácidos em termos da formação de espécies poliméricas do titânio em meio sulfúrico. Os polímeros seriam de baixa massa molecular, contendo pontes oxo bidentadas, formando cadeias lineares solúveis em meio aquoso mas quimicamente inativas quanto à complexação.

Delafosse<sup>(27)</sup> defende a coexistência de espécies do tipo  $Ti(OH)^{3+}$  e  $TiO_2^{2+}$ , a primeira existindo em pH 0,3 e a segunda em pH 0,4. Beukenkamp & Herrington<sup>(8)</sup> empregaram as técnicas de troca iônica para elucidar a natureza dos íons de Ti(IV) em soluções de ácidos perclórico e sulfúrico. Concluíram que em  $HClO_4$  até 1,5M o Ti(IV) existe em duas formas iônicas:  $Ti(OH)_3^+$  e  $Ti(OH)_2^{2+}$ . Em

meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até 2,0M existiriam as mesmas formas mas haveria também a formação dos complexos  $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4^-$  e  $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^{2-}$ . Os autores admitem a possibilidade de complexação do  $\text{Ti}(\text{IV})$  pelo ânion perclorato em concentrações elevadas de  $\text{HClO}_4$ . O trabalho explora faixas mais altas de acidez, acima de 0,5M, não podendo assim fornecer informações quanto a hidrólise de espécies do titânio em valores mais elevados de pH.

### Zircônio

Quando tetracloreto de zircônio é dissolvido em água, há pronta hidrólise e a solução torna-se muito ácida. A partir desta solução, em condições de supersaturação, cristaliza um material de fórmula empírica  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (cloreto de zirconilo). A rapidez desta preparação havia levado muitos investigadores a concluir que se tratava de um composto verdadeiro que se ionizaria de acordo com a equação:



e que o íon  $\text{ZrO}^{2+}$  seria a espécie predominante em soluções aquosas em amplos intervalos de concentração. Na tentativa de verificar sua existência, Chauvenet<sup>(18)</sup> desenvolveu uma titulação condutométrica de soluções aquosas de tetracloreto de zircônio com hidróxido de sódio e anunciou uma inflexão na curva de titulação no ponto de equivalência da formação do íon zirconilo. Britton<sup>(14)</sup> investigando potenciométricamente tais soluções, concluiu que em soluções diluídas há considerável hidrólise, não podendo o íon zirconilo ser considerado a única espécie presente.

Outros investigadores atacaram o problema por métodos diferentes mas visando o mesmo objetivo. Ruer<sup>(63)</sup> descobriu que a condutividade do cloreto de zirconilo varia com o tempo mostrando que a hidrólise é uma reação muito complicada. Venable & Jackson<sup>(72)</sup> repetiram o trabalho de Ruer e observaram que a taxa de variação da condutividade era dependente também da temperatura e da concentração de zircônio. Adolf & Pauli<sup>(2)</sup> executaram um exaustivo estudo das propriedades de soluções envelhecidas de cloreto de zirconilo na faixa de concentração de  $2,2 \times 10^{-3}$  a 0,25M. Concluíram, por medidas de condutividade, pH, ponto de congelamento e migração iônica sob campo elétrico, que a ionização simples do cloreto de zirconilo em soluções aquosas é irrelevante e que suas propriedades são governadas pela hidrólise e formação de íons complexos. Postularam a existência de vários íons poliméricos. Laubengayer & Eaton<sup>(49)</sup> tentaram determinar o grau de hidrólise de cloreto de zirconilo medindo sua acidez em várias diluições usando eletrodo de vidro. Concluíram existir, em média, três íons hidroxila associados a cada átomo de zircônio, na faixa de concentração de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$ M. Esta conclusão baseou-se na suposição de que todo o zircônio em solução estaria presente como espécies iônicas. Não obstante, em um estudo de troca iônica, Ayres<sup>(4)</sup> mostrou que na concentração de  $3,8 \cdot 10^{-2}$ M o nitrato de zirconilo dissolvido em água quase não sofre troca em resina catiônica. Atribuiu este comportamento ao fato de o zircônio estar em forma coloidal mas o mesmo efeito ocorreria se o zircônio estivesse sob forma de complexos aniônicos. Connick & McVey<sup>(22)</sup> mostraram ser desprezível a complexação do zircônio pelos ânions nitrato e cloreto em valores baixos de acidez, o que veio reforçar os argumentos de Ayres.

Connick & McVey<sup>(22)</sup> empregando a técnica de extração por solventes para determinar as espécies iônicas do zircônio concluíram que em meio  $\text{HClO}_4$  2M há predominância da espécie  $\text{ZrOH}^{2+}$ , sendo desprezível a polimerização. Ampliando esta linha de trabalho, Connick & Reas<sup>(23)</sup> investigaram a polimerização do zircônio em  $\text{HClO}_4$  1,0 e 2,0M. Estabeleceram que em concentrações muito baixas de zircônio predomina o íon  $\text{Zr}^{4+}$  mas que começam a aparecer espécies poliméricas em  $\text{HClO}_4$  1,0M, para concentração  $2 \times 10^{-4}$ M Zr e em  $\text{HClO}_4$  2,0M para solução  $2 \cdot 10^{-3}$ M Zr.

Dewell & Voight<sup>(28)</sup> estudaram as propriedades de troca iônica de soluções  $1,4 \cdot 10^{-3}$  M de cloreto de zirconilo. O teor de espécies catiônicas nas soluções variou entre 99 e 55% na faixa de concentração ácida de  $1,62 \cdot 10^{-2}$  a  $3,55 \cdot 10^{-3}$  M. Verificaram ser a troca iônica do zircônio afetada pelo envelhecimento das soluções e pela temperatura. Concluíram que o cloreto de zirconilo é altamente iônico em solução, mas sofre grandes mudanças na vizinhança do pH 2,0. À medida que se eleva o pH do meio forma-se um sistema muito complicado envolvendo provavelmente íons complexos e espécies coloidais.

Lister & McDonald<sup>(51)</sup> empregaram também técnicas de troca iônica para determinar a carga iônica de espécies do zircônio, o grau de interação cation-ânion na formação de cations complexos e mostrar a presença de complexos aniônicos, em meios sulfúrico, nítrico, perclórico e clorídrico. Empregaram resinas com diferentes graus de cruzamento e fizeram também medidas de autodifusão, eletromigração e de pH. Concluíram que em baixos valores de acidez existem produtos de hidrólise polinucleares e que para valores de acidez mais altos existem complexos mononucleares catiônicos, aniônicos e sem carga elétrica. Brown<sup>(15)</sup> purificou soluções de zircônio por troca iônica, tirando partido do fato de as espécies coloidais do zircônio não serem fixadas pelos trocadores de íons.

## Tório

Em todos os trabalhos consultados os investigadores concordam que o íon  $\text{Th}^{4+}$  apresenta alto grau de hidrólise em soluções aquosas. Há, contudo, divergência de opinião quanto aos produtos de hidrólise. Os primeiros estudos mostraram a produção de íons  $\text{H}^+$  quando sais de tório são dissolvidos em água; o aumento da acidez deve-se à oxigenação do tório, com liberação de prótons<sup>(26,37,13)</sup>.

Chauvenet & Tonnet<sup>(20)</sup>, por meio de medidas condutométricas e termicas de misturas de  $\text{Th}^{4+}$  e  $\text{OH}^-$  em várias proporções, concluíram que se forma a espécie  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ . Chauvenet & Souteyrand-Franck<sup>(19)</sup> chegaram à mesma conclusão. Contudo, Schaal & Faucherre<sup>(65)</sup>, também a partir de dados potenciométricos, concluíram que se forma o tetrâmero  $\text{Th}_4\text{O}_8^{8+}$  na hidrólise e Souchay<sup>(70)</sup> mostrou que suas medidas de ponto de congelamento confirmavam a presença desse tetrâmero. Assim, tanto complexos mono como polinucleares foram postulados como produtos de hidrólise do tório.

Kraus & Holmberg<sup>(43)</sup> investigaram a hidrólise de  $\text{Th}^{4+}$  por meio de medidas de f.e.m. em soluções clorídricas e perclóricas, usando um eletrodo de vidro. Em soluções ácidas foi constatada a presença de íons  $\text{Th}^{4+}$  hidratados, não hidrolizados, sendo esta espécie predominante em meio perclórico. Esses autores constataram também que na faixa de concentração de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  a  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M Th a hidrólise é desprezível abaixo de pH 3,0 e que a mesma é fortemente dependente da concentração de tório em valores de pH mais altos. Concluíram que à medida que a hidrólise prossegue vão sendo formados produtos cada vez mais polimerizados.

Sillen e colab.<sup>(66,67)</sup> defenderam o ponto de vista de que na hidrólise do tório formam-se complexos polinucleares contendo dois ou mais átomos metálicos ligados por meio de átomos de oxigênio. Em outro trabalho<sup>(68)</sup>, que resume os principais resultados obtidos por Sillén, descreve-se a natureza das espécies iônicas formadas na hidrólise de vários íons metálicos, inclusive do  $\text{Th}^{4+}$ .

Hietanen<sup>(35)</sup> desenvolveu um estudo pormenorizado sobre a hidrólise de  $\text{Th}^{4+}$  seguindo as hipóteses de Sillen da formação de complexos polinucleares. De acordo com este trabalho formam-se complexos do tipo  $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(4+n)+}$  com  $n = 1,2,3$ ..etc. Em trabalho posterior, Hietanen & Sillen<sup>(36)</sup> indicam que no sistema cloreto os complexos mais prováveis seriam  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$  e  $\text{Th}_2\text{OH}^{7+}$ . Lefebvre<sup>(60)</sup> recalculando dados obtidos por Hietanen indicou a existência também de  $\text{Th}_7(\text{OH})_x$  com  $x = 18$  a 21. Katz & Seaborg<sup>(41)</sup> observaram que é plausível supor que os complexos citados por Hietanen formem cadeias lineares, embora os dados de hidrólise não permitam qualquer conclusão quanto à forma dos complexos.

Os resultados obtidos por Dobry-Ducloux e outros<sup>129</sup> sobre hidróxido de tório coloidal preparado por diálise de cloreto de tório diluído, evidenciam que os produtos da hidrólise do  $\text{Th}^{4+}$  de fato existem como complexos polinucleares em forma de cadeias lineares. Neste trabalho, estudos de viscosidade, espalhamento de luz, refração e microscopia eletrônica levaram a conclusão que as partículas de hidróxido de tório coloidal são filiformes, com diâmetro aproximado de 18 Å e comprimento médio de 700 Å.

Kraus e colab.<sup>(45)</sup> desenvolveram estudos de equilíbrio de ultracentrifugação de Th(IV) em soluções perclóricas. Constataram a existência de espécies poliméricas de graus de complexidade diferentes, aparentemente em equilíbrio, sem que houvesse uma de baixa massa molecular especialmente estável. Kraus concluiu que nos estádios incipientes da hidrólise as espécies mononucleares podem ser importantes, mas nos estádios posteriores predominam as espécies polinucleares. Foi também destacado por Kraus<sup>(45)</sup> e por Kilpatrick<sup>(42)</sup> que se devem levar em conta os ânions presentes em solução. Os ânions iriam competir com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$  pelas posições disponíveis nas esferas de coordenação dos íons metálicos e assim distribuiriam as pontes, reduzindo o grau de polimerização.

## II – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### Propriedades das Soluções de Titânio, de Zircônio e de Tório.

O titânio, o zircônio e o tório podem se encontrar em soluções aquosas sob diversas formas, dependendo das condições de preparação. Os parâmetros pH, temperatura, idade da solução, concentração do elemento e o tipo de ânion presente determinam em grande parte o comportamento desses elementos em solução<sup>(5,7,23,28,42,43,45,58,72)</sup>. O pH da solução e o tipo de ânion presente são os parâmetros mais importantes, porque determinam o comportamento geral do elemento. Os outros parâmetros apresentam importância secundária pois apenas introduzem variações maiores ou menores no comportamento já estabelecido pelos dois primeiros. Por este motivo, neste trabalho, deu-se maior ênfase ao tipo de ácido e sua concentração, no estudo do comportamento das espécies hidrolizadas do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas trocadoras de íons. Não obstante, para se obterem informações adicionais, estudou-se também a influência da temperatura, do tempo de envelhecimento e da concentração do elemento no grau de hidrólise do titânio, do zircônio e do tório. A sistemática adotada consistiu em variar um dos parâmetros, mantendo os outros quatro constantes.

Dependendo do tipo de ânion presente, do pH, da temperatura, da idade da solução e da concentração do elemento, o titânio, o zircônio ou o tório podem se apresentar em meio aquoso como íons pequenos de uma solução verdadeira, como espécies condensadas ou poliméricas de dimensões de partícula coloidal ou como partículas maiores formando suspensões grosseiras ou precipitados. O principal fator determinante dessas três formas em que se podem encontrar as espécies hidratadas daqueles elementos é o tamanho da espécie.

### Hidrólise dos Íons Ti(IV), Zr(IV) e Th(IV) em Soluções Ácidas.

Dependendo do meio ácido e do pH, o titânio, o zircônio e o tório podem se encontrar em solução como espécies aniônicas, complexos catiônicos, íons simples ou espécies hidrolizadas<sup>(58,51,43)</sup>. Em meio perclórico esses elementos não formam espécies aniônicas em condições usuais, mas formam espécies hidrolizadas quando se eleva o pH. Isto ocorre qualquer que seja o meio ácido.

Vários autores<sup>(17,59,60,71)</sup> propuseram um mecanismo de hidrólise para os íons de Ti(IV), Zr(IV) e Th(IV) a partir da suposição de que eles se encontram em solução aquosa ácida como aquo-complexos hexacoordenados, onde as seis moléculas de água de coordenação ocupam os vértices de um octaedro regular. A hidrólise seria continuada até a formação de cadeias poliméricas, solúveis em água, que cresceriam, haveria coalescência, formando-se flocos e finalmente ocorreria a precipitação do hidróxido ou óxido hidroso. Muitos autores<sup>(5,8,10,64)</sup> preferem o termo óxido hidroso a hidróxido, pois o que se tem na verdade são unidades  $\text{MO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na cadeia polimérica.

Não é objetivo deste trabalho investigar se o mecanismo de hidrólise acima proposto é válido. Foi apresentado apenas como ilustração mas explica bem a condensação e floculação de espécies de titânio, zircônio e tório, passando-se intermediariamente por espécies coloidais. A temperatura e a idade da solução (envelhecimento) influem também na hidrólise dos íons desses elementos. De um modo geral, quanto maior a temperatura e o tempo de envelhecimento da solução maior o grau de hidrólise.

#### **Métodos Usuais de Separação de Espécies Coloidais dos Íons de Solução Verdadeira em Sistemas Mistos.**

Em uma solução aquosa límpida de Ti, Zr ou Th podem coexistir as espécies catiônicas, aniônicas e coloidais desses elementos com os íons de outros eletrólitos presentes. Para eliminar da dispersão coloidal os íons do eletrólito, indicam-se os seguintes métodos convencionais: diálise, ultrafiltração e ultracentrifugação. Não se usou o processo de diálise neste trabalho porque o objetivo não foi exatamente preparar soluções coloidais do Ti, Zr ou Th, mas sim estudar como as soluções desses elementos se comportam nas condições de troca iônica. Morley & Wood<sup>(56)</sup> empregaram a ultrafiltração para acompanhar o grau de formação de óxido hidroso coloidal de titânio pela peptização com ácido clorídrico. Johnson & Kaus<sup>(39)</sup> usaram a ultracentrifugação para estudar o grau de polimerização de espécies do zircônio em meio clorídrico. Esta não é contudo uma técnica simples, exigindo aparelhagem especial.

No presente trabalho optou-se pela aplicação de resinas iônicas para o estudo da separação de espécies coloidais do Ti, Zr e Th.

#### **Comportamento das Soluções de Titânio, Zircônio e Tório Frente às Resinas Trocadoras de Íons.**

Um dos parâmetros importantes na separação de íons por troca iônica é a carga dos íons. Como princípio geral tem-se que quanto maior a carga do íon, mais firmemente ele se fixa ao trocador iônico<sup>(1,4)</sup>. Uma das maneiras de dificultar ou impedir que um íon se fixe a resina é reduzir-lhe a carga ou anulá-la. À medida que a carga iônica diminui, menos firmemente uma espécie se prende a resina, até que no caso de carga nula ela não se retém mais, passando através da coluna de trocador sem sofrer troca iônica.

Outros fatores muito importantes nas separações por resinas iônicas são o tamanho do íon e o tamanho dos poros dos grãos de resina. Quanto menor o íon solvatado, mais rapidamente ele se difunde na solução e no interior do grão de resina. Como consequência ele se fixa preferencialmente em relação aos íons maiores. Se o tamanho da espécie iônica atinge dimensões iguais ou maiores que os poros da resina, ela não se fixa mais, por impossibilidade de penetrar no interior do grão, mas passa através da coluna, indo para o efluente. Neste caso a superfície do grão da resina funciona como uma peneira molecular. Os poros das resinas comerciais microreticulares têm dimensões da ordem de 15 Å (resina com 8% de divinilbenzeno), e uma espécie cujo tamanho é desta ordem ou maior é uma espécie coloidal.

As espécies coloidais apresentam os dois últimos aspectos desfavoráveis a sua fixação na resina: carga efetiva pequena ou nula e tamanho grande, entre 10 e 10000 Å.

Conforme já mencionado, numa solução límpida de Ti, Zr ou Th podem coexistir espécies catiônicas e aniônicas, cujas dimensões se estendem desde as de íons pequenos até as de moléculas grandes, na faixa de partícula coloidal. À medida que se aumenta a massa molecular de uma espécie polimérica a carga efetiva, ou seja, carga por átomo, decresce. Desse modo, podem-se considerar as espécies coloidais provenientes da hidrólise dos íons Ti(IV), Zr(IV) ou Th(IV) como tendo carga efetiva praticamente nula. A carga efetiva não deve ser confundida com a carga superficial proveniente da adsorção de íons H<sup>+</sup>. Essa carga superficial não conduz à troca iônica, pois uma espécie com área específica capaz de adsorver íons já é uma espécie grande bastante para não penetrar nos poros dos grãos das resinas comerciais.

A formação de espécies aniônicas com o ânion do ácido presente cresce à medida que se eleva a concentração do ácido. É fato conhecido que o tório não tem tendência de formar espécies aniônicas, a não ser em concentrações elevadas de certos ácidos. Já o titânio e o zircônio formam complexos aniônicos em concentrações relativamente baixas dos ácidos usuais.

Percolando-se numa coluna de resina catiônica soluções dos três elementos, será retida na resina apenas a fração do elemento que se encontra em forma de espécies catiônicas de tamanho pequeno. Não serão retidas as espécies aniônicas complexas ou as espécies grandes que se encontrem na faixa de partícula coloidal, pelos motivos acima expostos.

A aplicação da técnica de troca iônica permitirá então avaliar quais as condições operacionais em que o titânio, o zircônio e o tório se encontram em soluções aquosas ácidas respectivamente como espécies catiônicas, aniônicas ou coloidais.

### III – PARTE EXPERIMENTAL

#### Equipamentos, Reagentes e Métodos de Medida

Usaram-se colunas de vidro, de 30 cm de altura por 1,20 cm de diâmetro interno, nas operações de troca iônica. Uma das colunas possui uma camisa de aquecimento externo para circulação de água.

Usou-se um potenciômetro Metrohm modelo E-396, para medidas de pH e um dispositivo aquecedor-circulador de água, modelo Thermomix II, 115 V, 750 W, para aquecimento da coluna encamisada.

#### Reagentes

Resina catiônica forte, Nalcite HCR

Resina aniônica forte, Nalcite SBR

Dióxido de titânio, PA; sulfato duplo de zircônio e sódio grau técnico, oxicarbonato de tório procedente da USAM, S. Paulo.

Demais reagentes usados eram de grau analítico.

#### Métodos Analíticos para Ti, Zr e Th

Os três elementos foram determinados nas soluções-estoques e nas soluções de carga, bem como nas soluções efluentes e eluídas, por gravimetria.

As soluções foram neutralizadas, a frio, com hidróxido de amônio, até reação alcalina (papel de tornassol). O precipitado volumoso e gelatinoso de óxido formado apresenta filtração instantânea. Verificou-se que se a precipitação é feita a frio e o precipitado transferido imediatamente ao papel de filtro, com auxílio de frasco lavador, não há aderência do material nas paredes do copo. O precipitado é secado e calcinado a 900°C, o elemento pesado na forma de seu dióxido.

#### Soluções-Estoques de Titânio

A princípio foi muito difícil obter soluções concentradas de titânio nos meios perclórico, clorídrico, nítrico e sulfúrico. Disponha-se de um método baseado na fusão de  $TiO_2$  com persulfato de potássio. Este método, além de conduzir a soluções impurificadas com potássio, só é factível para concentrações da ordem de um grama de  $TiO_2$  por litro, devido ao grande excesso de persulfato de potássio necessário (20 vezes a massa de  $TiO_2$ ). Desejavam-se soluções de 15g  $TiO_2$ /l. Após várias tentativas, desenvolveu-se o seguinte método:

Colocam-se em copo de 500 ml 8 g de  $TiO_2$  e adicionam-se, com agitação, cerca de 30 ml de  $H_2SO_4$  18M (correspondendo aproximadamente ao dobro da massa de  $TiO_2$ ). A pasta formada é aquecida a aproximadamente  $250^\circ C$  por 3 horas, tornando-se amarelada. Deixa-se esfriar e adicionam-se, lentamente, aproximadamente 400 ml de água desionizada, mantendo-se em repouso por 24 horas. Neste período toda a massa é dissolvida fornecendo uma solução límpida. Analisa-se o teor de titânio e, por diluição, obtém-se a solução de 15 g de  $TiO_2/l$ , com acidez livre em torno de 1M em  $H_2SO_4$ .

Para a obtenção de soluções de titânio em outros ácidos, ou em meio sulfúrico com acidez livre abaixo de 1M, a solução acima é neutralizada com a quantidade estequiométrica de hidróxido de amônio. Precipita-se assim o óxido hidroso de titânio. Esta operação deve ser feita a frio, em torno de  $15^\circ C$ , para se formar a variedade orto ou alfa do  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , que é muito hidratada e solúvel nos ácidos inorgânicos (em temperaturas mais elevadas forma-se a variedade meta ou beta, que é menos rica em água e dificilmente solúvel nos ácidos minerais a frio). O precipitado é decantado e lavado com água, por decantação, várias vezes, até que o sobrenadante não dê mais reação de sulfato. Filtra-se então o óxido hidroso, por decantação (não se deve filtrar a vacuo, pois a perda excessiva de água reduz a solubilidade do precipitado em ácidos).

Prepara-se uma solução 5-6M do ácido no qual se quer obter a solução do óxido hidroso de titânio, calculando-se a quantidade que forneça a acidez livre final desejada. O precipitado é transferido para um copo de 500 ml e o papel de filtro é lavado com a solução ácida, juntando-se a solução de lavagem ao precipitado no copo. O restante da solução ácida é adicionado ao copo, o qual deve permanecer em local frio até que o óxido hidroso seja totalmente peptizado pelo ácido, formando finalmente uma solução límpida. Isto leva de 24 a 48 horas. Não se deve agitar a polpa, pois a mistura rápida com a solução ácida pode conduzir a uma suspensão que não se dissolve mais. A solução é homogeneizada e analisada quanto ao teor de titânio. Faz-se a diluição para obter a concentração final de 15g  $TiO_2/l$ . Assim, foram obtidas soluções em meios  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  e  $H_2SO_4$ .

#### Soluções-Estoques de Zircônio

Partiu-se de um sulfato duplo de zircônio e sódio úmido que continha cerca de 60% de  $ZrO_2$ , não isento do háfnio que naturalmente o acompanha. O teor de háfnio não altera o comportamento químico do zircônio, conforme observa Blumenthal<sup>(9)</sup>. Pesou-se uma alíquota do  $ZrO_2$  e dissolveu-se com pequena quantidade do ácido no qual se queria a solução. Neutralizou-se então com excesso de hidróxido de amônio para precipitar o óxido hidroso de zircônio e separar o sódio. O precipitado volumoso e gelatinoso, foi decantado e lavado várias vezes até que o sobrenadante não apresentou mais reação alcalina (tornassol). A polpa de  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  foi filtrada e dissolvida no ácido desejado, obtendo-se soluções límpidas. Analisou-se o teor de zircônio e acertou-se a concentração para 15g  $ZrO_2/l$ .

#### Soluções-Estoques de Tório

Pesou-se uma alíquota do oxicarbonato de tório e dissolveu-se diretamente no ácido desejado, calculando-se o excesso de ácido para a acidez final desejada. Não houve dificuldade de dissolução direta do oxicarbonato de tório nos ácidos escolhidos. Analisou-se o teor de tório e acertou-se a concentração final para o valor desejado.

#### Montagem das Colunas de Resina

Preparou-se uma coluna contendo  $10\text{ cm}^3$  de resina catiônica. Tratou-se a resina com 60 ml de  $H_2SO_4$  2M. Lavou-se em seguida com água desionizada até eliminação total do ácido intersticial. Percolou-se depois uma solução de  $NH_4OH$  2M (30 ml), lavando-se em seguida com água até eliminação total do excesso de hidróxido. A coluna, agora na forma  $R-NH_4$ , está pronta para a percolação das soluções de carga do titânio, zircônio ou tório.

### **Determinação do Grau de Retenção do Ti, Zr e do Th pela Resina Catiônica em Função do pH nos Meios Perclórico, Nítrico, Clorídrico e Sulfúrico.**

Estas séries de experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e as soluções percoladas logo após a preparação, sendo considerado zero o tempo de envelhecimento nestas condições. A concentração do elemento foi também mantida constante em cada série. Nas quatro séries do zircônio a concentração foi de 6,0g  $ZrO_2/l$  ( $4,87 \cdot 10^{-2} M$ ). Nas séries do tório a concentração foi de 5,0g  $ThO_2/l$  ( $1,89 \cdot 10^{-2} M$ ). Nos meios clorídrico e sulfúrico, a concentração de titânio foi de 6,0g  $TiO_2/l$  ( $7,51 \cdot 10^{-2} M$ ) e nos meios nítrico e perclórico a concentração foi, respectivamente de 1,5 e 2,0g  $TiO_2/l$  ( $1,88 \cdot 10^{-2}$  e  $2,50 \cdot 10^{-2} M$ ). Esses valores baixos foram estabelecidos após vários experimentos onde se evidenciou ser difícil conseguir soluções mais concentradas de  $TiO_2$  nos meios  $HNO_3$  e  $HClO_4$  para valores de pH acima de 1,0 nas condições operacionais utilizadas.

#### **Preparo das Soluções de Carga**

Uma alíquota da solução-estoque é pipetada para um copo sobre um agitador magnético. Mergulha-se na solução a extremidade do eletrodo de vidro. Lentamente, gota por gota, adiciona-se  $NH_4OH$  0,1 a 2,0M (dependendo da acidez livre da solução), até o pH desejado. Há sempre uma precipitação local incipiente de óxido hidroso que se dissolve imediatamente devido ao excesso de ácido, quando se trabalha em valores baixos de pH. Para valores de pH mais elevados maior é o tempo necessário para que o precipitado inicial se dissolva. Atinge-se por fim um valor de pH acima do qual o precipitado não mais se dissolve no tempo de aproximadamente meia hora. Este valor foi considerado como limite superior de pH. O limite inferior foi estabelecido em torno de pH 0,2. A faixa compreendida entre estes dois limites foi dividida em intervalos de 0,2 unidades de pH. Para cada intervalo fez-se um experimento. No caso do tório, como sua retenção na resina é total e praticamente não varia até pH 2,8, a faixa de pH abaixo deste valor foi dividida em intervalos maiores, de 0,2 unidades, a partir de pH 2,8 até o limite superior.

Para cada experimento, quando o pH pré-fixado é atingido e mantido constante durante cinco minutos, interrompe-se a adição de hidróxido de amônio e a agitação. A solução é então transferida para um balão volumétrico de 50 ml. O eletrodo, o copo e a barra agitadora são completamente lavados com o mesmo ácido usado para o experimento e no mesmo pH de cada experimento particular. As lavagens são recolhidas no balão, completando-se o volume. Quando o valor do pH pré-fixado é inferior ao pH da solução-estoque, adiciona-se o ácido correspondente até que o pH baixe para o valor desejado.

#### **Percolação das Soluções de Carga na Resina Catiônica**

Uma alíquota de 20 ml da solução de carga é transferida para a coluna de resina catiônica (forma R- $NH_4$ ). Antes que a solução de carga seja admitida na coluna esta foi previamente lavada com 30 ml de solução do mesmo ácido e mesmo pH usada para o experimento, para que não haja modificação no pH da solução influente quando esta entrar em contato com a resina. A solução é percolada com velocidade de 0,6 a 0,7  $ml \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$ . Terminada a carga, lava-se a coluna com 30 ml de solução do mesmo ácido e pH usada no experimento. Recolhe-se a lavagem no mesmo copo que o efluente. Esta solução contém toda a fração do elemento não retida pela resina.

#### **Eluição**

Para determinar a fração do elemento fixado pela resina eluiu-se a coluna com um eluente apropriado. Para o titânio e o zircônio usou-se  $H_2SO_4$  2M e para o tório usou-se  $(NH_4)_2SO_4$  1M, pH 2,0. Percolou-se o eluente com velocidade de 0,7  $ml \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$ . Usou-se suficiente eluente para que a eluição fosse completa.

Os resultados obtidos foram apresentados na forma de gráficos, tendo a percentagem do elemento retido pela resina em função do pH do influente.

### Determinação do Grau de Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica, em Função da Temperatura de Percolação.

Nestes experimentos variou-se a temperatura da percolação, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Para isso usou-se um banho aquecedor e circulador de água com camisa de aquecimento em torno da coluna de resina. A sistemática de preparo das soluções de carga, de percolação e de eluição é a mesma empregada nas séries de variação do pH.

O objetivo foi avaliar como a temperatura influi na retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica ao serem percoladas as soluções dos respectivos óxidos hidrosos em meio ácido.

Usou-se resina na forma R-NH<sub>4</sub> e as soluções foram percoladas com velocidade em torno de 0,7 ml.cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. As soluções foram previamente aquecidas até a temperatura de operação pré-fixada, antes de serem admitidas na coluna de troca iônica. Não houve envelhecimento das soluções além desse tempo de pré-aquecimento, que foi de aproximadamente cinco minutos. Além desses parâmetros constantes e gerais para os três elementos as séries tiveram ainda as seguintes características:

#### Série do Titânio

- meio sulfúrico
- temperatura: 25 – 70°C
- solução estoque: 15,81g TiO<sub>2</sub>/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,45M
- concentração das soluções influentes: 6,0g TiO<sub>2</sub>/l, pH 1,0
- eluente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M

#### Série do Zircônio

- meio clorídrico
- temperatura: 30 – 80°C
- solução estoque: 14,86g ZrO<sub>2</sub>/l, HCl 0,36M
- concentração das soluções influentes: 6,0g ZrO<sub>2</sub>/l, pH 1,0
- eluente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M

#### Série do Tório

- meio nítrico
- temperatura: 30 – 80°C
- solução estoque: 12,50g ThO<sub>2</sub>/l, HNO<sub>3</sub> 0,68M
- concentração das soluções influentes: 6,0g ThO<sub>2</sub>/l, pH 3,8
- eluente: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, pH 2,0

As faixas de temperaturas indicadas foram divididas em intervalos de 10°C, o que corresponde a seis experimentos para cada elemento. Reuniram-se os resultados numa tabela onde se mostra a variação da porcentagem de retenção do elemento em função da temperatura de percolação.

### Determinação do Grau de Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica, em Função do Envelhecimento da Solução de Carga.

Para cada um dos três elementos preparou-se a solução do óxido hidroso em meio ácido, seguindo a sistemática anteriormente descrita. Estas soluções foram usadas como carga para a resina catiônica. Considerou-se o experimento de tempo zero ou instantâneo aquele feito logo após o preparo da solução de carga. A partir desse tempo zero, foram feitos experimentos em intervalos de tempo programados, usando-se sempre a mesma solução que, assim, ia envelhecendo. Para o titânio, o envelhecimento máximo foi de 52 horas, para o zircônio, de 72 horas e para o tório, de 128 horas.

O objetivo foi conhecer como varia a retenção do elemento pela resina à medida que as respectivas soluções são envelhecidas.

Para as três séries de experimentos foram constantes os parâmetros: volume da solução influente, volume da resina catiônica (R-NH<sub>4</sub>) e velocidade de percolação: 0,7 ml.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>. Cada série de experimentos teve ainda as seguintes características particulares:

#### Série do Titânio

- Solução de carga: 6,0 g TiO<sub>2</sub>/l, meio sulfúrico, pH 1,0
- temperatura durante a percolação: 23 – 29°C
- eluente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M

#### Série do Zircônio

- Solução de carga: 6,0g ZrO<sub>2</sub>/l, meio clorídrico, pH 2,0
- temperatura durante a percolação: 22°C
- eluente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M

#### Série do Tório

- Solução de carga: 5,0g ThO<sub>2</sub>/l, meio clorídrico, pH 4,0
- temperatura durante a percolação: 19 – 23°C
- eluente: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, pH 2,0

Com os resultados construiu-se, para cada elemento, o respectivo gráfico onde se locou a fração (%) do elemento retido pela resina em função do tempo de envelhecimento.

#### Determinação do Grau de Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica, em Função da Concentração do Elemento no Influyente.

Nestas séries, em cada experimento, variou-se a concentração do elemento estudado, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Partiu-se de soluções-estoques concentradas e, por diluição, foi-se progressivamente preparando as soluções influentes. Utilizou-se a mesma sistemática anteriormente adotada para o preparo das soluções de carga e para as operações de troca iônica. O objetivo foi conhecer a retenção do elemento pela resina catiônica em função da concentração, mantendo-se constantes os demais parâmetros.

Nas três séries de experimentos, mativeram-se constantes o volume da solução influente, o volume da resina (R-NH<sub>4</sub>) a velocidade de percolação: 0,7 ml.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> e o tempo de envelhecimento: instantâneo. Cada série apresentou as seguintes características particulares:

#### Série do Titânio

- Solução estoque: 25,04g TiO<sub>2</sub>/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,37M
- Soluções de carga: 0,5 a 20g TiO<sub>2</sub>/l (0,62 a 25,03 x 10<sup>-2</sup> M) pH 1,0.
- temperatura de percolação: 24 – 28°C
- eluente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M

**Série do Zircônio**

- Solução estoque: 25,0g  $ZrO_2/l$ , 0,95M
- Soluções de carga: 0,5 a 20g  $ZrO_2/l$  ( $0,40$  a  $16,23 \times 10^{-2} M$ ), pH 2,0
- Temperatura de percolação: 22 – 26°C
- eluente:  $H_2SO_4$  2M

**Série do Tório**

- Solução estoque: 50,0g  $ThO_2/l$ , HCl, 0,90M
- Soluções de carga: 0,5 a 25,0g  $ThO_2/l$  ( $0,19$  a  $9,46 \times 10^{-2} M$ )
- temperatura de percolação: 24 – 25°C
- eluente:  $(NH_4)_2SO_4$  1,0M, pH 2,0

Para cada elemento construiu-se o gráfico porcentagem de retenção x concentração do elemento no influente.

**Determinação do Grau de Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório por Resina Aniônica, em Função do pH das Soluções de Carga.**

Estas séries de experimentos tiveram por objetivo demonstrar que o decréscimo progressivo da retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica, à medida que se eleva o pH de suas soluções, não se deve à formação de espécies aniônicas. Se o decréscimo na acidez conduziu a um maior grau de formação de espécies aniônicas, a retenção do elemento na resina aniônica deveria aumentar à medida que se elevasse o pH da solução. Este comportamento seria contrário ao que já se estabeleceu teoricamente e para contestá-lo executaram-se estas séries de experimentos.

Percolaram-se as soluções numa coluna de resina aniônica forte, Nalcite SBR, com velocidade em torno de  $0,7 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{m}^{-1}$ . A percolação se deu imediatamente após o preparo das soluções, evitando-se o envelhecimento. Em uma mesma série todos os parâmetros permaneceram constantes, com exceção do pH que foi variável nas três séries. Cada série teve as seguintes características:

**Série do Titânio**

- Solução estoque: 14,89g  $TiO_2/l$ ,  $H_2SO_4$  0,42M
- Solução de carga: 6,0g  $TiO_2/l$
- Resina aniônica na forma  $R_2SO_4$
- Temperatura durante a percolação: 25 – 30°C
- Eluente:  $(NH_4)_2SO_4$  1M, pH 1,0

**Série do Zircônio**

- Solução estoque: 15,14g  $ZrO_2/l$ ,  $H_2SO_4$  1M
- Solução de carga: 6g  $ZrO_2/l$
- Resina aniônica na forma  $R_2SO_4$
- Temperatura durante a percolação: 23°C
- Eluente:  $NH_4NO_3$  1,5M +  $HNO_3$  0,5M

### Série do Tório

- Solução estoque: 12,50g ThO<sub>2</sub>/l, HNO<sub>3</sub> 0,68M
- Solução de Carga: 5,0 g ThO<sub>2</sub>/l
- Resina aniônica na forma R – NO<sub>3</sub>
- Temperatura durante a percolação: 22 – 27°C
- Eluente: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,5M + HNO<sub>3</sub> 0,5M

## IV – RESULTADOS

### Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica, em Função do pH.

Estudou-se a retenção de cada um dos três elementos nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. A figura 1 mostra como variou o grau de retenção dos três elementos na resina catiônica, em meio perclórico, quando varia o pH do influente. Observa-se que as três curvas apresentam um máximo de retenção para valores mais baixos de pH e que a retenção vai diminuindo à medida que se eleva o pH, tendendo a um valor constante de baixa retenção. Não há evidência de formação de espécies aniônicas desses elementos com o íon perclórico na faixa de acidez explorada. O titânio e o zircônio mostram um comportamento semelhante, com a retenção caindo bruscamente a partir do pH 0,5, ao passo que o tório é totalmente retido pela resina até pH 2,8, a partir desse valor, sua retenção cai também bruscamente.

A retenção dos três elementos em meio nítrico é mostrada na figura 2. O comportamento dos três elementos nesse meio é bem diverso. O titânio parece formar espécies aniônicas em valores de pH abaixo da faixa 0,6 – 0,8, o que foi sugerido pela queda de retenção do elemento. Para valores de pH superiores à faixa 0,6 – 0,8, a retenção também cai até um valor inferior a 10%. Na faixa de pH 0,6 a 0,8 tem-se as retenções máximas do titânio.

O zircônio é totalmente retido pela resina catiônica na faixa de pH 0,1 – 0,4. Para valores de pH abaixo desta faixa é difícil, a partir dos dados obtidos, prever com segurança o comportamento do zircônio nesse meio ácido. Para valores superiores a pH 0,4 a retenção do zircônio começa a baixar, tendendo a um valor constante em torno de 30%.

O tório é totalmente retido pela resina catiônica até pH 3,0. Acima deste valor, sua retenção começa a decrescer, chegando a 19% em pH 4,6.

Para verificar se o decréscimo de retenção do tório pela resina catiônica em meio nítrico, em valores de pH acima de 3,0, deve-se à formação de complexos aniônicos do tório com o íon NO<sub>3</sub>, fez-se uma série de experimentos com resina aniônica forte. Determinou-se o grau de retenção do tório pela resina aniônica em função do pH das soluções de carga, em meio nítrico, empregando-se as mesmas soluções usadas na série onde se estudou o grau de retenção deste elemento, em função do pH, pela resina catiônica.

Os resultados desta série estão na tabela I. Como se pode constatar, o tório quase não é retido em resina aniônica em nenhum valor de pH. Isto demonstra que na faixa de pH explorada este elemento não forma complexos aniônicos com o íon nitrato.

Observa-se ainda na tabela I que em nenhum caso a passagem do tório ao efluente chega a 100%, ficando próximo a este valor. A pequena parcela de retenção pela resina aniônica pode ser explicada em termos da adsorção superficial do elemento pela parte externa dos grãos de resina. O mesmo é válido para resinas catiônicas, conforme observou AYRES<sup>(4)</sup>.

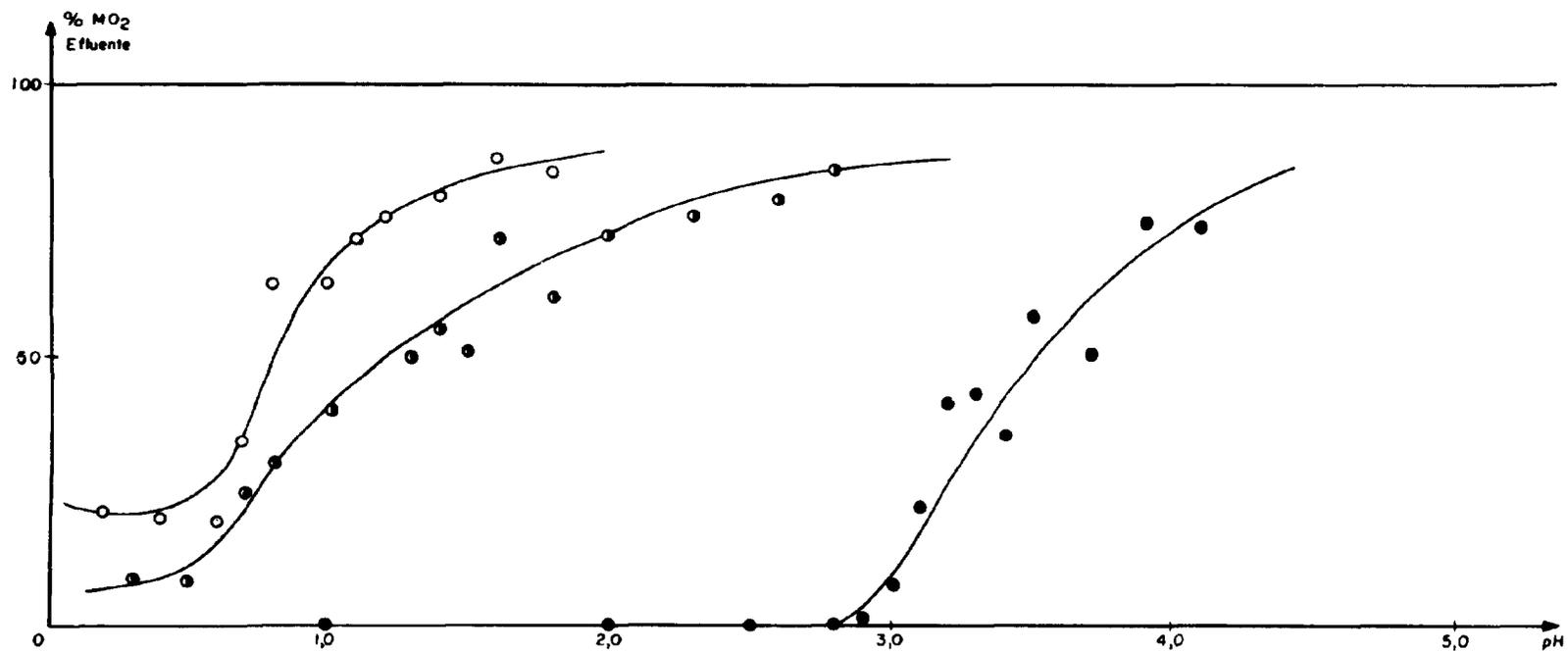


Figura 1 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio perclórico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 2,0 gTiO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 21 – 24°C

▶ Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22 – 26°C

● Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 21 – 25°C

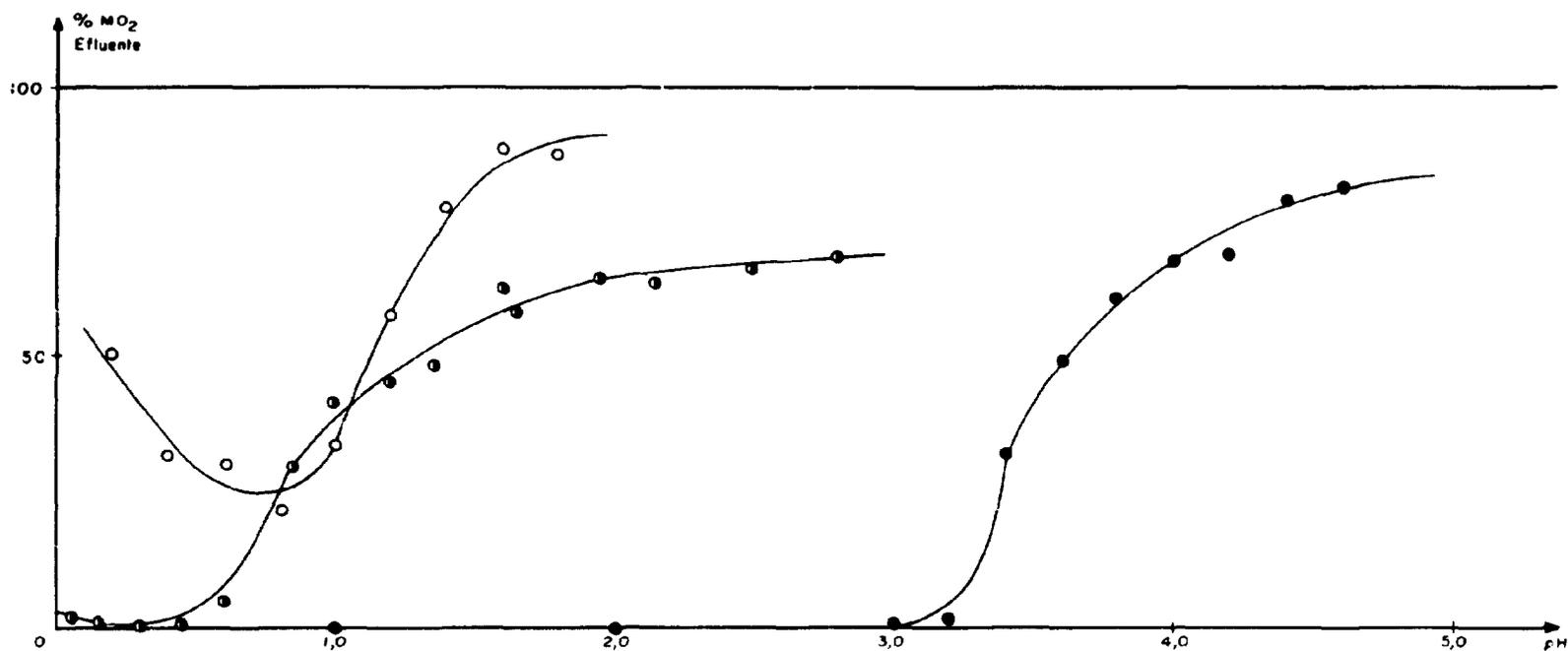


Figura 2 — Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio nítrico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 1,5 g $\text{TiO}_2$ /l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24 – 30°C

● Zircônio

Concentração: 6,0 g $\text{ZrO}_2$ /l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 23 – 25°C

● Tório

Concentração: 5,0 g $\text{ThO}_2$ /l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22 – 25°C

Tabela I

Retenção do Tório por Resina Aniônica em Meio Nítrico em Função do pH das Soluções de Carga

pH da solução de carga	% ThO <sub>2</sub> Efluente	pH da solução de carga	% ThO <sub>2</sub> Efluente
1,0	98,6	3,6	98,4
2,0	98,6	3,8	99,5
3,0	97,9	4,0	97,0
3,2	97,7	4,2	98,8
3,4	98,7	4,4	98,3

O comportamento do zircônio e do tório em meio clorídrico é muito semelhante ao que eles apresentam em meio nítrico; a forma geral das curvas é parecida, conforme se pode ver na figura 3. O comportamento do titânio, porém, difere muito, apresentando um máximo de retenção de 25% em pH 0,5 e decrescendo quase a zero em torno de pH 1,5. O decréscimo na retenção para valores abaixo de pH 0,5 indica a provável presença de espécies aniônicas do titânio com o ânion cloreto.

Conforme está mostrado na figura 4, somente o tório não forma espécies aniônicas com o íon sulfato na faixa de acidez estudada. Na série de experimentos executados com este elemento não foi possível ir além do pH 3,8, por causa da floculação e precipitação do sulfato de tório, que é pouco solúvel em meio fracamente ácido. O titânio e o zircônio apresentam comportamento geral semelhante em meio sulfúrico, apresentando um máximo de retenção. Esta retenção dos dois elementos decresce para valores de pH abaixo e acima desse valor máximo. A retenção máxima do titânio ocorre em pH 0,6 e a do zircônio em pH 1,2. A queda de retenção para valores de pH abaixo do ponto máximo sugere para estes dois elementos a formação de espécies aniônicas com o íon sulfato.

Para elucidar se o decréscimo de retenção do titânio e do zircônio em meio sulfúrico, abaixo e acima do ponto máximo, deve-se à formação de espécies aniônicas ou coloidais, fez-se para cada elemento uma série de experimentos em meio sulfúrico, utilizando-se resina aniônica e variando-se o pH das soluções de carga. Os experimentos foram realizados sem envelhecer as soluções de carga, à temperatura ambiente e usando a mesma concentração que nas séries com resina catiônica. Os resultados para o titânio e o zircônio estão nas tabelas II e III, respectivamente.

As tabelas II e III mostram que em valores mais baixos de pH há certa retenção do titânio e do zircônio pela resina aniônica, sendo esta retenção maior para o zircônio. Em valores mais elevados de pH os dois elementos exibem o mesmo comportamento; a retenção em resina aniônica é quase desprezível. Estes resultados permitem afirmar com segurança que a queda de retenção desses dois elementos pela resina catiônica, em valores de pH abaixo do máximo de retenção, deve-se em parte à formação de espécies aniônicas com o ânion sulfato. Permite afirmar também que a queda de retenção em resina catiônica, em valores de pH mais elevados, não se deve à formação de espécies aniônicas mas ao aparecimento crescente de espécies coloidais.

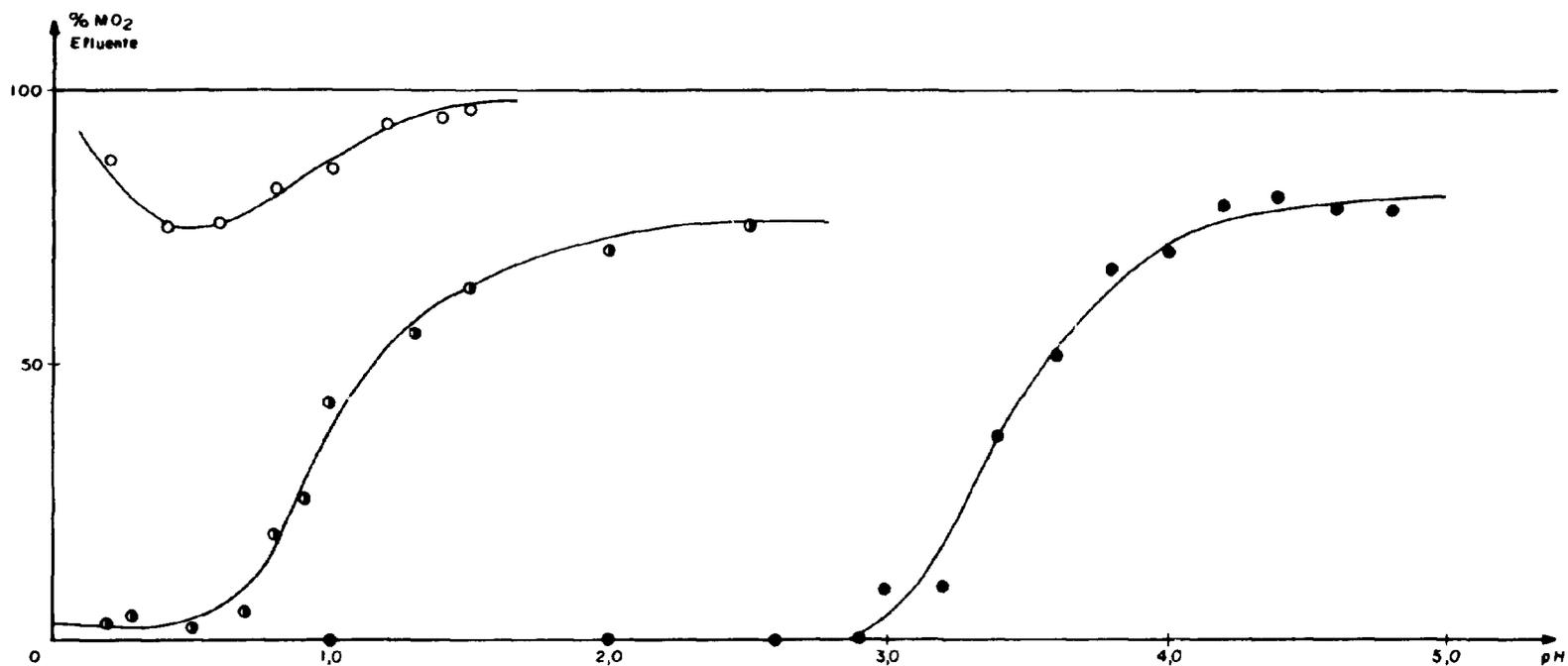


Figura 3 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio clorídrico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 6,0 g $\text{TiO}_2$ /l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24 – 27°C

○ Zircônio

Concentração: 6,0 g $\text{ZrO}_2$ /l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24 – 26°C

● Tório

Concentração: 5,0 g $\text{ThO}_2$ /l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22 – 25°C

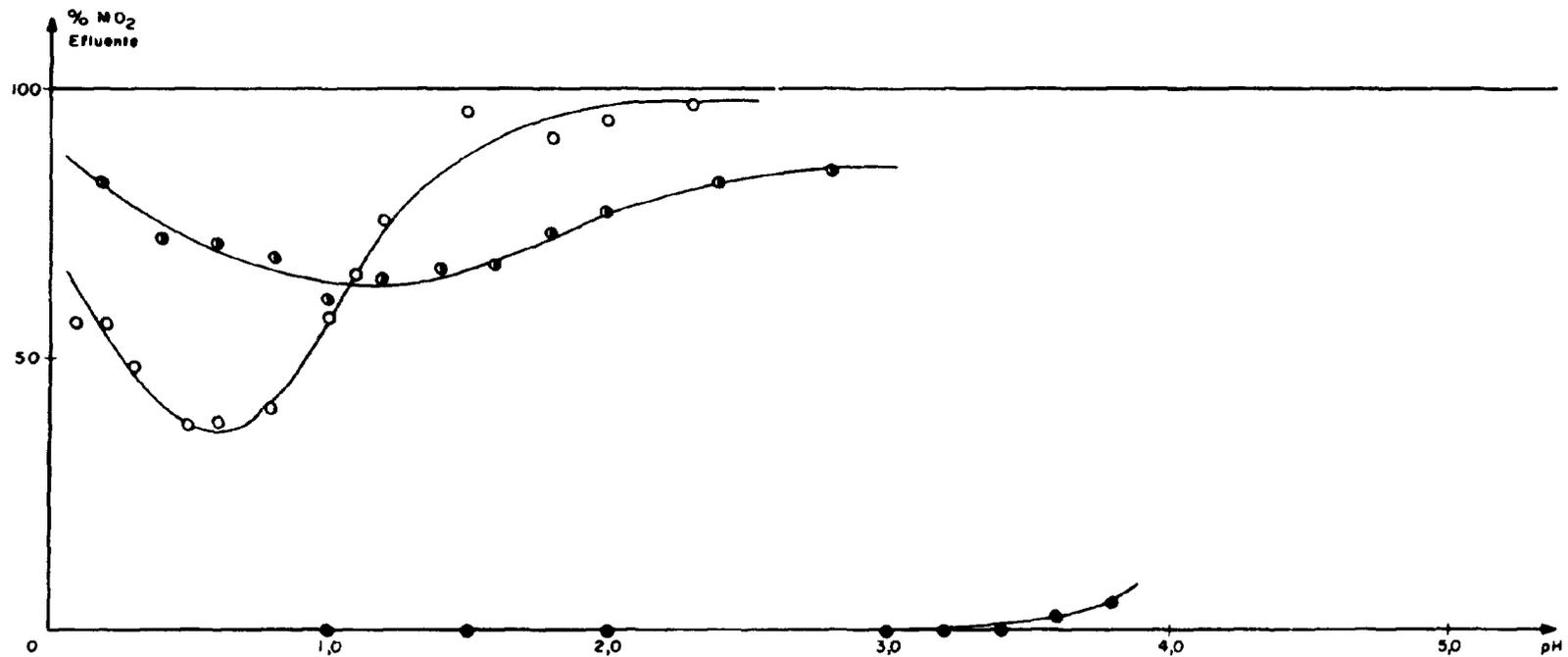


Figura 4 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio sulfúrico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 6,0 gTiO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 25 – 27°C

● Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24 – 26°C

● Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24 – 25°C

Tabela II

Retenção do Titânio por Resina Aniônica em Meio Sulfúrico em Função do pH das Soluções

pH da solução de carga	% TiO <sub>2</sub> Efluente	pH da solução de carga	% TiO <sub>2</sub> Efluente
0,1	87,4	1,2	97,2
0,4	95,2	1,4	95,6
0,6	95,9	1,6	97,5
0,8	92,6	1,8	98,3
1,0	95,2	2,0	98,6

Tabela III

Retenção do Zircônio por Resina Aniônica em Meio Sulfúrico em Função do pH das Soluções

pH da solução de carga	% ZrO <sub>2</sub> Efluente	pH da solução de carga	% ZrO <sub>2</sub> Efluente
0,30	52,2	0,90	67,3
0,45	54,7	1,05	85,5
0,50	52,1	1,50	93,3
0,60	47,8	2,00	90,7
0,70	53,5	2,40	94,7

**Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica em Função da Temperatura de Percolação dos Influentes.**

A tabela IV resume os resultados destas séries de experimentos. O titânio, em meio sulfúrico, em pH 1,0 e na concentração de 6,0g TiO<sub>2</sub>/l em soluções recentemente preparadas, apresenta um decréscimo na retenção pela resina catiônica, à medida que se eleva a temperatura de percolação das soluções de carga

O zircônio, em meio clorídrico pH 1,0 em concentração de 6,0g ZrO/l, em soluções sem envelhecimento, apresenta o mesmo comportamento, porém, o decréscimo na retenção pela resina catiônica é mais pronunciado que o apresentado pelo titânio

O tório, contudo, apresentou em suas soluções nítricas pH 3,8 na concentração de 5,0g ThO<sub>2</sub>/l, um comportamento inverso; sua retenção pela resina aumenta com o aumento da temperatura, mostrando um acréscimo de 38% no intervalo de temperatura de 30 – 80° C

Tabela IV

Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica em Função da Temperatura de Percolação

Elemento e condições experimentais	TITÂNIO	ZIRCÔNIO	TÓRIO
	Meio Sulfúrico pH 1,0 6,0 g TiO <sub>2</sub> /l Sem envelhecimento	Meio Clorídrico pH 1,0 6,0 g ZrO <sub>2</sub> /l Sem envelhecimento	Meio Nítrico pH 3,8 5,0 g ThO <sub>2</sub> /l Sem envelhecimento
Temperatura °C	% TiO <sub>2</sub> no efluente	% ZrO <sub>2</sub> no efluente	% ThO <sub>2</sub> no efluente
25	57,6	—	—
30	64,3	39,7	61,9
40	68,9	45,5	42,6
50	56,6	46,1	34,0
60	67,4	60,8	32,2
70	76,0	64,1	29,3
80	—	67,9	24,3

**Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica em Função do Envelhecimento do Influyente.**

A figura 5 apresenta os resultados obtidos para o titânio em meio sulfúrico e a figura 6 apresenta os resultados obtidos para o zircônio e o tório em meio clorídrico. Nota-se que para o titânio em meio sulfúrico e para o zircônio em meio clorídrico a retenção na resina catiônica diminui com o envelhecimento das soluções de carga. Este efeito é mais pronunciado para o zircônio. O tório, em meio clorídrico, apresenta um ligeiro acréscimo de retenção à medida que se envelhecem suas soluções de carga. A retenção dos três elementos tende a ficar constante depois de um certo tempo de envelhecimento.

**Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica, em Função da Concentração do Elemento nas Soluções de Carga.**

Os resultados obtidos para o titânio em meio sulfúrico estão na figura 7, para o zircônio e o tório em meio clorídrico estão na figura 8. Observa-se que a retenção dos três elementos decresce à medida que se trabalha com soluções mais concentradas, mantendo-se constantes o pH, a temperatura e a idade da solução. Esse efeito é bem pronunciado para o titânio e o tório. A retenção do zircônio não é tão dependente da concentração. Para concentrações acima de 5,0g ZrO<sub>2</sub>/l a retenção desse elemento quase não varia, havendo apenas um ligeiro acréscimo.

Em todos os casos estudados a massa total de elemento percolada por experimento foi inferior à capacidade global da coluna de resina. O decréscimo na retenção com o aumento da concentração pode ser interpretado como resultante da diminuição da concentração de íons hidrogênio em relação à concentração do elemento. Isto equivale a um aumento no pH da solução, estando assim os resultados de acordo com os obtidos nas séries onde se variou o pH. Esta diminuição da retenção pode ser também parcialmente atribuída ao efeito de concentração salina, aumentando a força iônica das soluções de carga.

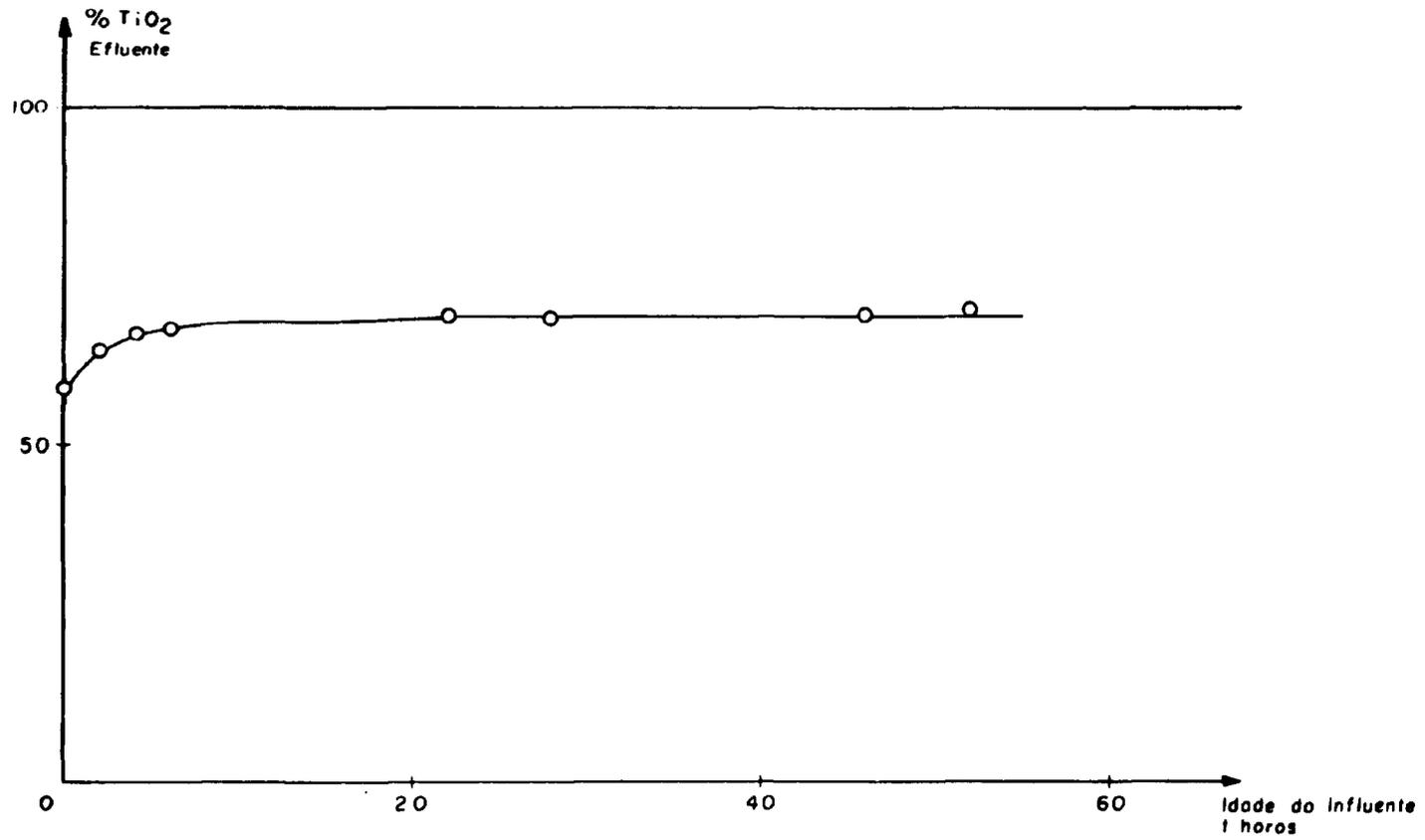


Figura 5 — Retenção do titânio em meio sulfúrico pela resina catiônica em função do envelhecimento das soluções de carga

Concentração: 6,0 g $\text{TiO}_2$ /l

pH 1,0

Temperatura: 23 – 29 °C

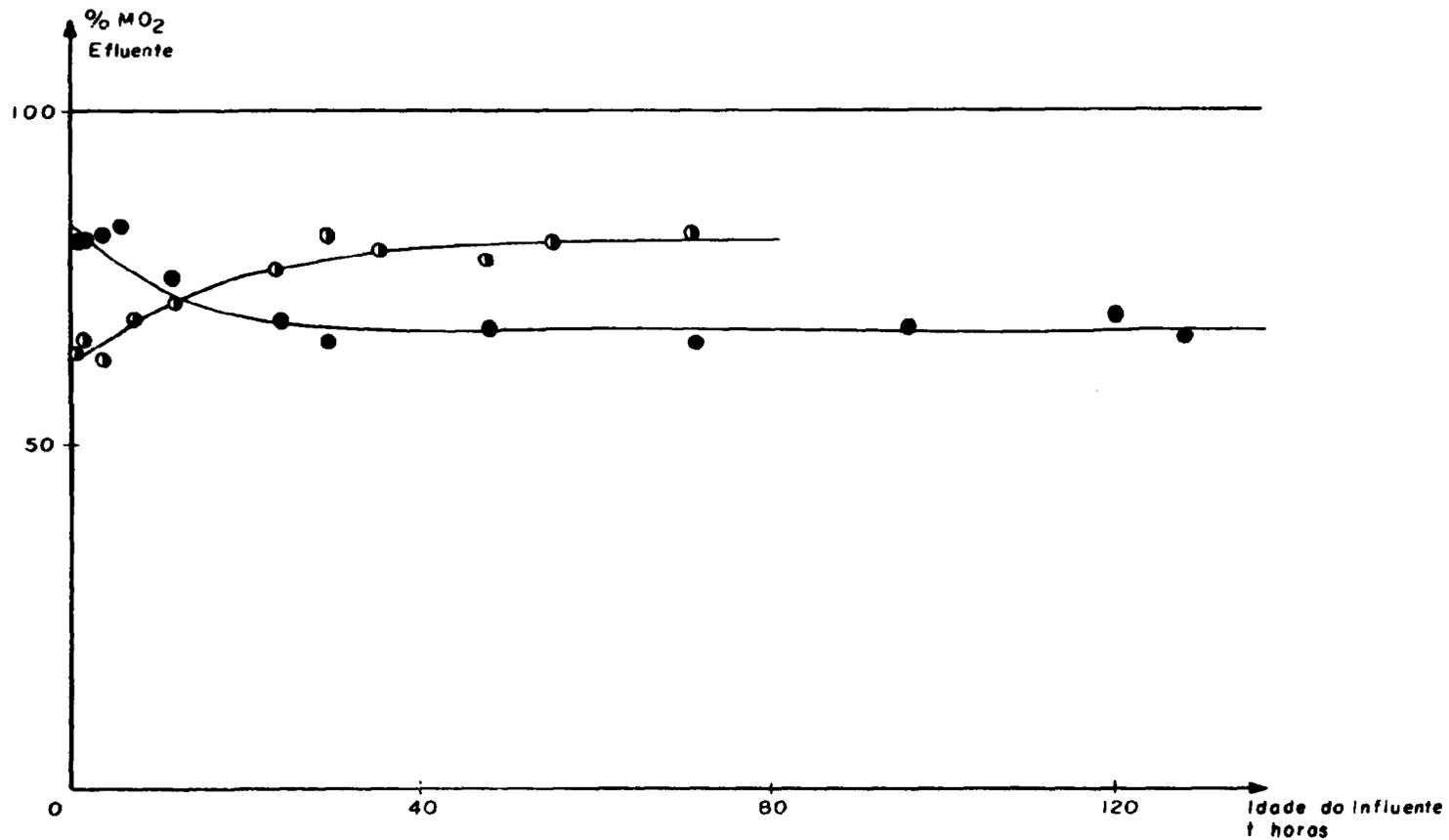


Figura 6 — Retenção do zircônio e do tório em meio clorídrico pela resina catiônica em função do envelhecimento das soluções de carga.

▴ Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
 pH 2,0  
 Temperatura: 22°C

● Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
 pH 4,0  
 Temperatura: 20°C

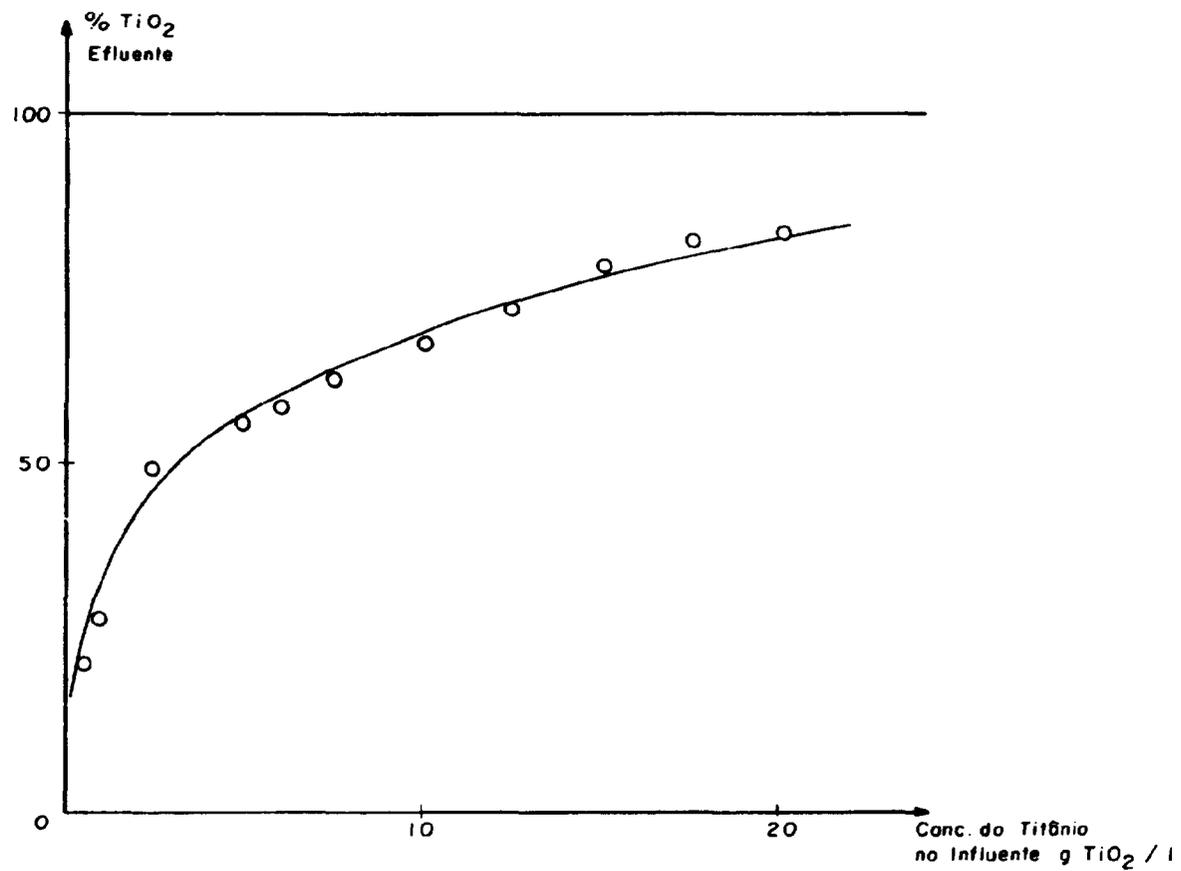


Figura 7 -- Retenção do titânio em meio sulfúrico pela resina catiônica em função da concentração do titânio.

pH 1,0

Sem envelhecimento

Temperatura: 24 - 28°C

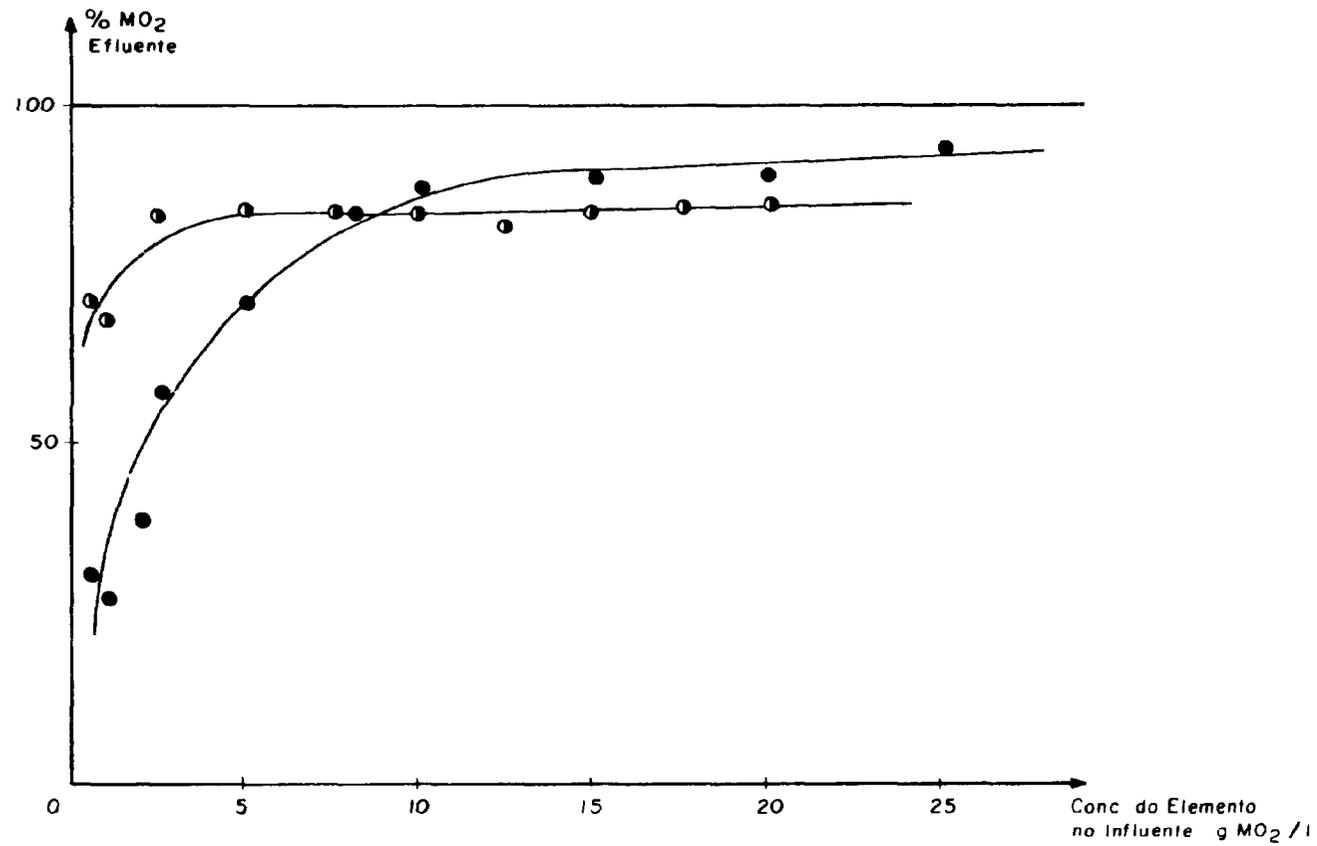


Figura 8 – Retenção do zircônio e do tório em meio clorídrico pela resina catiônica em função da concentração do elemento.

○ Zircônio

pH 2,0  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22 – 26°C

● Tório

pH 4,0  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24 – 25°C

## V – DISCUSSÃO

Os resultados obtidos permitem orientar a escolha das condições operacionais adequadas à separação e purificação dos elementos estudados. Muitos esquemas podem ser teoricamente montados tanto para a separação do titânio, do zircônio e do tório entre si, como para a separação destes elementos de outros, cujos comportamentos seja conhecidos

Tão grande é o número de esquemas de separação possíveis que difícil seria enumerá-los todos aqui. O número relativamente grande de informações experimentais obtidas e a grande versatilidade das técnicas de separação por troca iônica tornam obrigatória a generalização das recomendações e aplicações. Somente as condições específicas de cada caso poderão definir os detalhes operacionais de um esquema particular

Uma generalização que se aplica a todos os esquemas possíveis de separação e de que é melhor fixar na resina o constituinte menor de uma mistura. Isto garante uma absorção quantitativa, pois não há o risco de saturação da coluna de resina pelo microconstituente. Outras vantagens são a economia de resina, de eluentes e de tempos de percolação e de eluição.

Se o objetivo for fixar o zircônio em resina catiônica, a partir dos dados obtidos neste trabalho, recomenda-se trabalhar na faixa de pH de 0,1 a 0,5 nos meios perclórico, nítrico ou clorídrico, onde se tem fixação total. Em meio sulfúrico, a retenção máxima de zircônio na resina catiônica não chegou a 40%, o que contraindica esse meio para a sua fixação. Em resina aniônica tem-se a retenção máxima de zircônio em meio sulfúrico, na ordem de 50%, em pH 0,6, o que também torna desfavorável a retenção preferencial desse elemento em resina aniônica

Se o teor de zircônio for baixo na mistura, o caminho indicado seria fixá-lo em resina catiônica, nos meios perclórico, nítrico ou clorídrico. Se esse elemento for o maior constituinte, o ideal é trabalhar em meio sulfúrico e fixar as impurezas em resina catiônica ou aniônica.

O titânio, conforme se pode inferir dos dados obtidos pode ser fixado em resina catiônica nos meios perclórico de pH até 0,6 ou nítrico na faixa de pH 0,4 a 1,0. A fixação deste elemento não é favorável nos meios clorídrico e sulfúrico, onde se formam os respectivos complexos aniônicos em concentrações relativamente baixas de ácido. Em resina aniônica o titânio poderia ser fixado a partir de suas soluções em meio clorídrico de concentração superior a 1,0M ou em meio sulfúrico de concentração maior que 0,5M. Esses valores de concentração ácida estão fora dos limites deste trabalho, já que se restringiu a faixas mais baixas de acidez

Os resultados obtidos asseguram que o tório pode ser totalmente fixado em resina catiônica na faixa de pH de 0,1 a 2,8 para os quatro ácidos estudados. Nesta mesma faixa de pH o tório não forma espécies aniônicas, não sendo, portanto, fixado em resina aniônica.

Do exposto antes, entre as múltiplas opções possíveis a título de exemplo, são consideradas as seguintes, por serem os casos mais favoráveis:

- 1 – É possível a separação titânio-zircônio nos meios clorídrico-nítrico, pH 0,1 – 0,5, usando uma coluna de resina catiônica. O zircônio será preferencialmente fixado, enquanto o titânio passará ao efluente. Com um eluente adequado poder-se-ia eliminar da coluna algum titânio fixado, deixando apenas o zircônio, que seria recuperado depois. Esta mesma separação não seria factível nos meios perclórico ou sulfúrico, dada a similaridade de comportamento do titânio e do zircônio nesses meios
- 2 – A separação titânio-tório seria possível nos meios nítrico, clorídrico e sulfúrico, para valores de pH inferiores a 0,5, em resinas catiônicas. Nessas condições, o titânio não se retém, ou o faz fracamente, enquanto que o tório é totalmente retido

### 3 – Separação zircônio-tório em resina catiônica, meio sulfúrico, na faixa de pH 0,1 a 1,0. O zircônio é pouco retido (Figura 4). Sendo o tório completamente absorvido

Nestas três separações fez-se uso da propriedade de os elementos envolvidos se encontrarem ora como espécies catiônicas, ora como espécies aniônicas. Poder-se-ia também usar resinas aniônicas para estas separações, de preferência quando o macroconstituente estiver em forma catiônica e o microconstituente na forma aniônica.

Uma característica comum a todas as séries de experimentos onde se variou o pH das soluções é o decréscimo progressivo no grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório, pela resina catiônica, à medida que se eleva o pH a partir de um certo ponto. O valor do pH neste ponto é característico de cada elemento e do ácido utilizado, conforme se pode verificar nas figuras 1 a 4.

Se uma espécie não é fixada por um trocador catiônico, ela é aniônica ou coloidal, conforme se discutiu anteriormente. É fato amplamente conhecido que os três elementos estudados não formam complexos aniônicos com os ácidos utilizados em valores mais altos de pH. Os experimentos com resina aniônica foram realizados apenas para eliminar qualquer dúvida de que nas condições experimentais deste trabalho, o decréscimo progressivo da retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica, à medida que se eleva o pH, não se deve à formação de complexos aniônicos. De fato, como se pode ver nas tabelas I, II e III, a retenção na resina aniônica também decresce com o aumento do pH. Desta forma, todos os resultados obtidos levam à conclusão que a partir do citado ponto de retenção máxima, o aumento do pH ocasiona o aparecimento crescente de espécies coloidais. As espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório são resultantes da hidrólise crescente dos seus íons. O termo "coloidal" tem um significado amplo e um tanto impreciso. Uma solução coloidal ou sol abrange qualquer sistema de dispersão estável de um sólido em um líquido, cujas partículas apresentam dimensões na faixa de 10 a 10000 Å. Conforme se pode apreender de vários trabalhos anteriores as espécies resultantes da hidrólise dos íons de Ti, Zr ou Th em soluções aquosas apresentam uma variação contínua de complexidade. Tem-se espécies simples em valores baixos de pH e espécies de grande complexidade nas fases mais avançadas da hidrólise. O grau de complexidade é também dependente da idade, temperatura e concentração da solução. As espécies formadas são polímeros catiônicos de massas moleculares crescentes cuja composição vai se aproximando daquela do óxido hidroso.

Em todos os experimentos, as soluções mantiveram-se estáveis e límpidas durante o tempo entre a preparação e o término da percolação na resina, satisfazendo assim as condições de estabilidade de sistemas coloidais. O termo "espécies coloidais" neste trabalho então se aplica a qualquer espécie com dimensões dentro da faixa de tamanho de 10 a 10000 Å, não importando se é um cátion polimérico ou um agregado de óxido hidroso. Como mencionado, não foi objetivo deste trabalho investigar a natureza dessas espécies coloidais. O que se levou em conta foi o fato dessas espécies não serem fixadas pela resina e o objetivo foi determinar a porcentagem de não-retenção em cada condição particular. Esse objetivo foi alcançado.

Uma vez iniciada a queda de retenção do titânio, zircônio ou tório pela resina, devido ao aparecimento crescente de espécies coloidais, esta queda aumenta progressivamente até um mínimo de retenção limitado pelo início de instabilidade da solução. A partir desse ponto de mínimo começa a haver floculação da solução, o que nas condições operacionais deste trabalho limitou o prosseguimento da hidrólise.

Uma aplicação imediata dos resultados obtidos quanto à não retenção do titânio, do zircônio ou do tório pela resina catiônica devido à formação de espécies coloidais, seria a separação destes elementos de outros que não formem espécies coloidais nas mesmas condições e que sejam passíveis de troca iônica. Tais elementos seriam retidos pela resina catiônica e o titânio, o zircônio ou o tório passariam ao efluente. Este tipo de separação é possível conforme foi demonstrado por AYRES<sup>(4)</sup> e por BROWN<sup>(15)</sup>, para purificar zircônio em meio nítrico. Esses autores conseguiram bons fatores de descontaminação para ferro, berílio, alumínio e terras raras.

Os resultados do presente trabalho mostraram que a mesma separação é também aplicável ao zircônio em meios perclórico, clorídrico e sulfúrico. Mostram também que a mesma sistemática de separação pode ser aplicada ao titânio e ao tório nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico.

Não é difícil divisar vários esquemas de separação a partir dos resultados obtidos. Logicamente deve-se escolher um valor de pH onde se tenha a mínima retenção do Ti, do Zr ou do Th, e a máxima retenção dos outros elementos a serem separados. Da conciliação desses dois compromissos resultarão as condições operacionais de cada esquema particular de separação. Embora o pH seja a variável mais importante, pode-se ainda jogar com os três outros parâmetros: a temperatura, a idade da solução (envelhecimento) e a concentração do elemento, para atingir uma purificação mais eficiente do titânio, do zircônio ou do tório.

Conforme se vê na Tabela IV, o aumento da temperatura desfavorece a retenção do titânio quando em meio sulfúrico pH 1,0, e do zircônio em meio clorídrico pH 1,0; favorece a retenção do tório em meio nítrico pH 3,8, em resina catiônica forte. Portanto, trabalhando-se em temperatura mais elevada conseguir-se-á diminuir a retenção de titânio ou de zircônio na resina. O inverso é válido para o tório.

Ao contrário do que se esperava, o envelhecimento da solução conduz apenas a uma pequena variação no grau de retenção desses três elementos, como mostram as figuras 5 e 6, não sendo portanto fator de peso na escolha de condições experimentais.

Já a concentração mostrou desempenhar papel importante na retenção das espécies hidrolizadas desses três elementos, principalmente do zircônio e do tório, conforme se vê nas figuras 7 e 8. O aumento da concentração favorece a formação de espécies coloidais, o que conduz ao decréscimo na retenção. Este resultado confirmou as expectativas, pois, como se julgava, aumentando-se a concentração do elemento e mantendo-se fixo o pH, a razão de íons hidrogênio por íon metálico decresce, o que equivale ao aumento de pH. Isto permite trabalhar em pH mais baixo e conseguir o mesmo efeito que se teria em um pH mais elevado. É claro que o mesmo é válido para a temperatura no caso do titânio e do zircônio, com a diferença que a variação no grau de retenção não é tão acentuada como quando varia a concentração.

## VI – CONCLUSÃO

O emprego do titânio, do zircônio e do tório na tecnologia nuclear e a conseqüente necessidade de métodos econômicos de purificação destes elementos motivaram a realização do presente trabalho. Pensou-se inicialmente em estudar o comportamento das espécies coloidais do Ti, do Zr e do Th frente às resinas trocadoras de íons, com aquele objetivo. O método escolhido fundamenta-se na propriedade de não-retenção das espécies coloidais dos três elementos pelos trocadores de íons.

Para atingir este objetivo estabeleceu-se a programação experimental, a qual foi executada com êxito em todas as suas fases:

- 1 – Determinação do grau de retenção dos três elementos na resina iônica, a partir das soluções ácidas nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. Variou-se o pH das soluções de carga para determinar sua influência no grau de formação de espécies coloidais desses elementos.
- 2 – Determinação da influência da temperatura de percolação no grau de formação das espécies coloidais.
- 3 – Determinação da influência do tempo de envelhecimento no grau de retenção dos três elementos na resina catiônica.

4 – Determinação da influência da concentração do próprio elemento no grau de formação das espécies coloidais em meios ácidos

5 – Determinação do grau de retenção dos três elementos em resina aniônica para determinar o grau de formação de espécies aniônicas.

Assim, com a programação experimental estabelecida, estudou-se não só o comportamento das espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas iônicas, mas também o comportamento de suas espécies catiônicas e aniônicas.

O uso da resina catiônica na forma amônio ( $R\cdot NH_4$ ) ao invés da forma hidrogeniônica ( $R-H$ ) empregada em trabalhos anteriores<sup>(4,15)</sup> permitiu melhor controle do pH durante a percolação, evitando variação da concentração dos íons  $H^+$  devido ao deslocamento desses íons por íons metálicos.

Dos eluentes experimentados, os seguintes mostraram ser os mais eficientes: para resina catiônica:  $H_2SO_4$  2M, para o titânio e o zircônio, e  $(NH_4)_2SO_4$  1M, pH 2,0 para o tório; para a resina aniônica:  $(NH_4)_2SO_4$  1M, pH 1,0 para o titânio,  $NH_4NO_3$  1,5M –  $HNO_3$  0,5M para o zircônio e o tório.

As retenções máximas e mínimas em resina catiônica podem ser resumidas assim:

elemento	meio	pH	retenção (%)
Ti	$HClO_4$	0,4 – 0,6	81
	$HNO_3$	0,8	78
	$H_2SO_4$	2,3	3
	HCl	1,5	3
Zr	$HNO_3$	0,1 – 0,4	100
	HCl	0,2 – 0,5	97
	$HClO_4$	2,8	16
	$H_2SO_4$	2,8	16
Th	HCl ou $HClO_4$	0,1 – 2,8	100
	$HNO_3$ ou $H_2SO_4$	0,1 – 3,0	100
	$HNO_3$	4,6	19
	HCl	4,8	20

Os valores mais baixos de retenção significam, portanto, a maior formação de espécies coloidais para os três elementos.

A variação da temperatura de percolação introduziu as seguintes variações no grau de retenção:

titânio: decresceu de 18% na faixa de 25 – 70°C em meio sulfúrico, pH 1,0.

zircônio: decresceu de 28% na faixa de 39 – 80°C em meio clorídrico pH 3,8.

O tempo de envelhecimento das soluções não afetou muito a retenção, introduzindo as seguintes variações:

titânio: decresceu de 10% em 52 horas, meio sulfúrico, pH 1,0.

zircônio: decresceu de 15% em 72 horas, meio clorídrico, pH 2,0.

tório: aumentou de 15% em 128 horas, meio clorídrico, pH 4,0

A concentração do elemento na solução de carga apresentou considerável influência no grau de

retenção, sempre diminuindo a fixação do elemento na resina catiônica. Essa diminuição de retenção deu-se gradativamente. Em temperatura ambiente (22 – 30°C) e sem envelhecimento, houve as seguintes variações:

**titânio:** decresceu de 60% quando passou de 0,5 para 20g TiO<sub>2</sub>/l, em meio sulfúrico, pH 1,0.

**zircônio:** decresceu de 15% quando sua concentração passou de 0,5 para 20g ZrO<sub>2</sub>/l, meio clorídrico, pH 2,0.

**tório:** decresceu de 63% quando sua concentração passou de 0,5 para 25g ThO<sub>2</sub>/l em meio clorídrico, pH 4,0.

Esta pesquisa apresentou os aspectos gerais do comportamento das espécies hidrolizadas do titânio, do zircônio e do tório frente aos trocadores iônicos. Determinou-se o grau de retenção dos três elementos pela resina catiônica nas condições experimentais pré-fixadas; mostrou-se que em certas condições, esses elementos não se fixam na resina por formarem espécies coloidais e apresentou-se a possibilidade de sua purificação explorando-se esta propriedade.

#### ABSTRACT

The distribution of titanium, zirconium and thorium in aqueous and resin phases has been studied using strong cationic resin in the R-NH<sub>4</sub> form. Solutions of the above elements in perchloric, nitric, hydrochloric and sulphuric media were used. Each set of experiments was made by separately varying one of the five parameters – type of anion present, acidity of solution, temperature of percolation, age of solution and concentration of the element.

It was found that, depending on the particular balance of these parameters, the elements investigated may be found in acidic solutions either as cationic, anionic or colloidal species. It is emphasized that the colloidal species of titanium, zirconium or thorium are not retained by the ion exchangers, and from this property a method for the separation and purification of the above elements has been outlined.

#### RÉSUMÉ

On a étudié la variation du degré de rétention du titanium, du zirconium et du thorium dans une résine cationique forte sous forme R-NH<sub>4</sub>.

Les solutions des éléments ont été utilisées en milieu perchlorique, nitrique et sulphurique.

Chaque série d'expériences a été faite par variation de chacun des cinq paramètres: type d'anion present, pH de la solution, température de percolation des solutions, âge des solutions et concentration de l'élément; en conservant constant les autres quatres.

Par les résultats des expériences on a constaté que les éléments étudiés en solution acide, peuvent se trouver sous forme cationique, anionique ou colloidal et que ces formes dépendent des paramètres ci-dessus.

On a montré que les formes colloïdales du titanium, du zirconium et du thorium ne sont pas fixées par les échangeurs d'ions et on a présenté aussi les bases d'une méthode de séparation et de purification de ces éléments.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Operações de troca-iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da Disciplina QFL-754 do Curso de Pós-Graduação, do Instituto de Química da USP).
2. ADOLF, M. & PAULI, W. Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxy chlorids und des Zirkonoxydsols. *Kolloidzeit-schrift*, Dresden, 29:173-84, 1921.
3. AMORIN, H. A. L. *Materiais para reatores nucleares*. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 1962.

4. AYRES, J. A. Purification of zirconium by ion exchange columns. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2879-81, 1947.
5. BARKSDALE, J. *Titanium: its occurrence, chemistry and technology*. New York, Ronald Press, 1949. p.78.
6. BEUKENKAMP, J. & HERRINGTON, K. D. Ion-exchange investigation of the nature of Ti(IV) in sulfuric acid and perchloric acid. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 82:3025-31, 1960.
7. BHATIA, L. S. & GHOSH, S. Adsorption by titanium hydroxide sol. *J. Indian chem. Soc.*, Calcutta, 7:687-97, 1930.
8. BLAIR, L. R. et alii. Titanium compounds. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Interscience, 1955. v.14, p.213-41.
9. BLUMENTHAL, W. B. *The chemical behavior of zirconium*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958.
10. \_\_\_\_\_. Some features of zirconium chemistry. *J. chem. Educ.*, Easton, Pa., 26(9):472-5, 1949.
11. BOWMAN, F. E. & CULICCIOTTI, D. D. The use of zirconium in liquid sodium systems. In: SELECTED papers from the 1st Nuclear engineering and science congress, New York, 1957. v.1, p.186-90.
12. BOYD, G. E. et alii. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. 1. Ion exchange equilibria. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2818-29, 1947.
13. BRITTON, H. T. S. Electrometric studies of the precipitation of hydroxides. Pt.1. Precipitation of magnesium, manganous, ferrous, cobalt, nickel, and thorium hydroxide by use of the hydrogen electrode. *J. chem. Soc.*, London, 127:2110-20, 1925.
14. \_\_\_\_\_. Pt.2. The precipitation of the hydroxides of zinc, chromium, beryllium, aluminium, bivalent tin and zirconium by use of the hydrogen electrode, and their alleged amphoteric nature. *J. chem. Soc.*, London, 127:2120-41, 1925.
15. BROWN, A. A. P. *Aproveitamento do zircônio e do urânio de um mineral complexo de  $ZrSiO_4$ , e  $ZrO_2$  (caldasito), da região de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil*. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado).
16. CAGLIOTI, V. & SARTORI, G. Studio polarografico dei complessi titano-tartarici. *Gazz. chim. ital.*, Roma, 66:741-4, 1936.
17. CASTOR JR., W. S. & BASOLO, F. Properties of hydrates. 2. Olation during heterogeneous dehydrations: structural formulas for some metal dichloride hydrates. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 75:4807-10, 1953.
18. CHAUVENET, E. Sur le radical zirconyle ( $ZrO$ ). *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 184:830-3, 1917.
19. \_\_\_\_\_ & SOUTEYRAND-FRANCK (Mme.). Sur le nitrate de thoryle. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 4, 47:1128-31, 1930.
20. \_\_\_\_\_ & TONNET, J. Hydrolyse du chlorure de thorium. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 4, 47:701-8, 1930.

21. COLLINS, G. E. & WOOD, J. K. The amphoteric character of stanic hydroxide and its bearing on the isomerism of the stanic acids. *J. chem. Soc.*, London, 121:441-9, 1922.
22. CONNICK, R. E. & McVEY, W. H. The aqueous chemistry of zirconium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 71:3182-91, 1949.
23. \_\_\_\_\_ & REAS, W. H. The hydrolysis and polymerization of zirconium in perchloric acid solution. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 73:1171-6, 1951.
24. CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958. p.50.
25. DANA, J. D. *Manual de mineralogia*. Trad. por R. R. Franco. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1969. v.1, p.322.
26. DENHAM, H. G. The electrometric determination of the hydrolysis of salts. *J. chem. Soc.*, London, 93:41-63, 1908.
27. DELAFOSSE, D. Extraction du complexe  $Ti(SCN)_4$  par la méthylisobutylcétone: nature des ions titaniques en solution acide. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 240:1991-2, 1955.
28. DEWELL, E. H. & VOIGT, A. F. *Zirconium ions in aqueous solution*. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service, June 1951. (ISC-146). (Microficha).
29. DOBRY-DUCLAUX, A. et alii. Colloidal thorium hydroxide. 1. The form and dimensions of colloidal particles. *J. Chim. phys.*, Paris, 50:501-6, 1953.
30. ELDER, G. E. et alii. Fabrication of a large zirconium tank. In: SELECTED papers from the 1st Nuclear engineering and science congress, New York, 1957. v.1, p.241-54.
31. ENGLANDER, M. Propriétés nucléaires. In: PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*, v.15: *Uranium et transuranium*. Paris, Masson, 1960. p.119-23.
32. GLASSTONE, S. & EDLUND, M. C. *The elements of nuclear reactor theory*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1952. p.66-9.
33. \_\_\_\_\_ & SESONSKE, A. *Nuclear reactor engineering*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1967. p.19-20.
34. HELFFERICH, F. *Ion-exchange*. New York, McGraw-Hill, 1962.
35. HIETANEN, S. Studies on the hydrolysis of metal ions. 9. The hydrolysis of the thorium ion,  $Th^{4+}$ . *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 8:1626-42, 1954.
36. \_\_\_\_\_ & SILLÉN, L. G. Studies on the hydrolysis of metal ions. Equilibrium studies in self-medium: application to the hydrolysis of  $Th^{4+}$ . *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 13:533-50, 1959.
37. HILDEBRAND, J. H. Some applications of the hydrogen electrode in analysis, research and teaching. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 35:847-71, 1913.
38. HIXON, A. W. & FRIEDRICKSON, R. E. C. Hydrolysis of titanyl sulfate solutions. *Ind. Engng Chem., ind. (int.) Edn.*, Easton, Pa., 37:678-84, 1945.
39. JOHNSON, J. S. & KRAUS, K. A. Hydrolytic behaviour of metal ions. 6. Ultracentrifugation of  $Zr(IV)$  and  $Hf(IV)$ : effect of acidity on the degree of polymerization. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 78:3937-43, 1956.

40. KAPLAN, I *Nuclear physics* 2 ed Reading, Mass., Addison-Wesley, 1964 p.248-52.
41. KATZ, J J & SEABORG, G T *The chemistry of the actinide elements*. New York, Wiley, 1957. Cap.3, p.55
42. KILPATRICK, M Polynuclear complexes formed in the hydrolysis of metal ions. In: PROCEEDINGS of the symposium on coordination chemistry, Copenhagen, August, 1953. Copenhagen, s.d. p.76.
43. KRAUS, K A & HOLMBERG, R W Hydrolytic behaviour of metal ions. 3. Hydrolysis of thorium(IV) *J phys. Chem., Ithaca, N Y.*, 58:325-30, 1954.
44. \_\_\_\_\_ & JOHNSON, J S Hydrolytic polymerization of zirconium(IV). *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 75:5769, 1953
45. \_\_\_\_\_ et alii Hydrolytic behaviour of the heavy elements. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August – 20 August 1955, v.7 Nuclear chemistry and effect of irradiation*. New York, 1956 p.245-57.
46. KREMERS, H E et alii Thorium and thorium compounds. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology* New York, Interscience, 1955. v.14, p.116-24.
47. LARSEN, E M & GAMMILL, A. M. Electrometric titrations of zirconium and hafnium solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 72:3615-19, 1950
48. \_\_\_\_\_ & WANG, P The ion exchange of Zr and Hf in perchloric acid with amberlite IR-120. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:6223-9, 1954
49. LAUBENGAYER, A W & EATON, R B The reducibility of quadrivalent zirconium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 62:2704-6, 1940.
50. LEFEBVRE, J Hydrolysis of the  $\text{Th}^{4+}$  ion *J Chim phys.*, Paris, 55:227-33, 1958.
51. LISTER, B. A. J. & MacDONALD, L. A. Some aspects of the solution chemistry of zirconium. *J. chem. Soc.*, London, 4:4315-30, 1952.
52. MAHTA, S. M. & JOSEPH, O The kinetics of coagulation of titanium dioxide sol. *J. Indian chem. Soc.*, Calcutta, 10:177-88, 1933.
53. MAJUNDAR, S. K Coagulation of colloidal titanous hydroxide. *J. Indian chem. Soc.*, Calcutta, 6:357-60, 1929.
54. MATIJEVIC E et alii Detection of metal ion hydrolysis by coagulation 5. Zirconium. *J. phys. Chem., Ithaca, N Y.*, 66:1799-803, 1962
55. MELLO, J. C et alii. *Introdução à geração núcleo-elétrica* Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968. p.175.
56. MORLEY, A. M. & WOOD, J. K The behaviour of titanous acid towards hydrochloric acid. *J. chem. Soc.*, London, 125:1626-34, 1924.
57. OSBORN, G. H. *Synthetic ion-exchangers*. London, Chapman & Hall, 1961.
58. PARRAVANO, N. & CAGLIOTI, V Peptizzazione dell'idrossido di titanio e proprietà delle soluzioni risultanti. *Gazz. chim. ital.*, Roma, 64:450-60, 1934.

59. RASTOGI, M C & SRIVASTAVA, O N Ionic solvation & growth of thorium dioxide sol particles. *Indian J Chem.*, Calcutta, 6(3):145-7, 1968
60. REEVES, R E & BLOUIN, F A Evidence of polymerization in titanium(IV) sulfate solutions. *J. Am. chem Soc.*, Easton, Pa., 76:5233-5, 1954.
61. RODRIGUEZ, F A, ed *Usos pacíficos da energia atômica* S.1 p., 1967. p 96 [ Tradução ].
62. ROSENTHAL, M W et alii. Advances in the development of molten salt breeder reactors. In: UNITED NATIONS, New York *Proceedings of the International conference on the Peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 6-16 September 1971, v.5 Breeder and advanced converter reactors.* New York, 1972. p 225-37
63. RUER, R Binding des chloros in Kolloidalen Lösungen der Metallhydroxyde. *Z. anorg. allg. Chem.*, Hamburg, 43:85-93, 1905.
64. SANTOS, P.S. *Contribuição a química do zircônio: estudo sobre os óxidos hidratados de zircônio.* São Paulo, 1961 (Tese de Livre Docência).
65. SCHAAL, R. & FAUCHERRE, J. Sur les variations de pH en fonction de la dilution: application à l'étude des sels basiques solubles. *Bull. Soc chim Fr.*, Paris, 5, 14:927-32, 1947.
66. SILLÉN, L G On equilibria in systems with polynuclear complex formation. 1 Methods for deducing the composition of the complexes from experimental data: core links complexes. *Acta chem scand.*, Kobenhavn, 8:299-317, 1954
67. \_\_\_\_\_ 2. Testing simple mechanisms which give "corelinks" complexes of composition  $B(A_1B)_n$ . *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 8:318-35, 1954
68. SILLÉN, L G. Polynuclear complexes formed in the hydrolysis of metal ions. In: PROCEEDINGS of the symposium on coordination chemistry, Copenhagen, August, 1953. Copenhagen, s.d. p.74.
69. SMITH, C O. *Nuclear reactor materials* Reading, Mass., Addison-Wesley, 1967 p 130.
70. SOUCHAY, P. Contribution à l'étude des phénomènes de condensation en chimie minérale. 2. Utilisation de la cryoscopie en milieu salin. *Bull Soc chim Fr.*, Paris, 5, 15:143-56, 1948.
71. THOMAS, A W & STEWART, W G. Über die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen. *Kolloidzeitschrift*, Dresden, 86:279-88, 1939
72. VENABLE, F P & JACKSON, D R Hydrolysis of zirconyl chloride and sulfate at zero and twenty degrees. *J Am chem Soc.*, Easton, Pa., 42:2531-4, 1920
73. WEISER, H B & MILLIGAN, W.O The constitution of colloidal systems of the hydrous oxides. *Chem Rev.*, Baltimore, 25:1-30, 1939
74. ZIELEN, A J. & CONNICK, R. E The hydrolytic polymerization of zirconium in perchloric acid solutions. *J Am. chem Soc.*, Easton, Pa., 78:5785-92, 1956.

