

REMOÇÃO DE EURÓPIO POR PRECIPITAÇÃO DA FERRITA

Mitiko Yamaura, Tiago Rebello Perin

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400
05508-900 Butantã, São Paulo - SP - Brasil

RESUMO

As ferritas são compostos formados por óxidos de ferro de valências diferentes que apresentam a estrutura cristalina do tipo espinélio e são muito estudadas para remoção de íons metálicos no tratamento do rejeito nuclear bem como para separação de compostos orgânicos, particulados e materiais biológicos. O trabalho apresenta o método de coprecipitação in-situ da ferrita para remoção de európio. Verificaram-se a influência do pH no intervalo de 7 a 12, o efeito da reação de hidrólise do európio e determinou-se a capacidade de adsorção da ferrita.

Keywords: ferrite, europium (III) removal, adsorption capacity, in situ ferrite.

I. INTRODUÇÃO

As ferritas são compostos formados por óxidos de ferro de valências diferentes que apresentam a estrutura cristalina do tipo espinélio [1]. A ferrita é representada pela fórmula química $MO.Fe_2O_3$, onde M é geralmente um cátion metálico tais como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Quando M é o íon ferroso, o material $FeO.Fe_2O_3$ ou Fe_3O_4 é chamado de magnetita ou ferrita de ferro. As ferritas são sólidos cristalinos insolúveis em meio alcalino e são facilmente removidos de solução por filtração ou por separação magnética.

A magnetita tem sido estudada para a remoção de metais pesados, compostos orgânicos, material particulado e material biológico do meio aquoso [2, 3]. Tais espécies são removidas de solução por fenômenos de adsorção ou pela incorporação química pela molécula de magnetita.

Entre as aplicações de magnetita [4, 5], especial atenção é dada a remoção de metais pesados no tratamento de rejeitos radioativos [6]. Nas instalações da Rock Flats [7] desenvolveu-se o processo de remoção de ^{239}Pu e ^{241}Am do rejeito contendo actínídeos utilizando a magnetita. No Laboratório Nacional de Argonne [8] onde grandes volumes de rejeito transurânico são armazenados em soluções altamente ácidas, estuda-se a magnetita para a remoção do material radioativo gerando um rejeito radioativo sólido de volume menor e consequentemente reduzindo o espaço de armazenamento.

O presente trabalho estuda a remoção de íons európio (III) por coprecipitação direta da ferrita no meio aquoso a ser tratado, modo "in-situ".

II. PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e Reagentes. Detector de NaI(Tl) acoplado ao multicanal, Ortec, EUA; Dosimat, Mehtrom; solução aquosa de Eu^{3+} marcada com $^{152/154}Eu$, fornecida pelo Departamento de Radioquímica/IPEN; solução aquosa de nitrato de Fe(III) e sulfato de Fe(II), Merck.

Procedimento. Em um béquer contendo 30 mL de uma solução de íons Eu^{3+} natural e $^{152/154}Eu^{3+}$ radioativo adicionaram-se íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (relação molar de 1:2). Em seguida, adicionou-se lentamente solução de NaOH, com agitação, até atingir o pH desejado. Após 10 min adicionais de agitação, deixou-se o béquer em repouso por 30 min. Então, o precipitado de magnetita foi filtrado e realizou-se a contagem gama do Eu radioativo remanescente no filtrado.

Análise do $^{152/154}Eu$. O controle analítico do $^{152/154}Eu$ foi realizado em 12 mL do filtrado contendo o radionuclídeo em frasco apropriado. As contagens foram realizadas no detector de NaI(Tl) e acumuladas durante um intervalo de tempo de 2000 s. Utilizou-se a energia de 344,3 keV.

Fator de Descontaminação e Percentagem de Remoção. Estes foram calculados segundo as equação abaixo:

$$\text{fator de descontaminação, FD} = \frac{\text{contagem inicial}}{\text{contagem final}}$$

$$\% \text{ remoção} = \frac{(\text{contagem inicial} - \text{contagem final})}{\text{contagem inicial}} \times 100$$

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo do pH de Precipitação. Nas soluções contendo os íons Eu^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} realizaram-se várias precipitações da magnetita variando-se o pH final. Os valores de fator de descontaminação, FD, para o Eu^{3+} ilustrados na Fig. 1 mostram que a remoção de Eu^{3+} por precipitação da magnetita é altamente eficiente a partir do pH 8,0. O fator de descontaminação atingido foi maior do que $2,0 \times 10^4$, equivalente a uma remoção de Eu^{3+} do meio aquoso maior do que 99,995%.

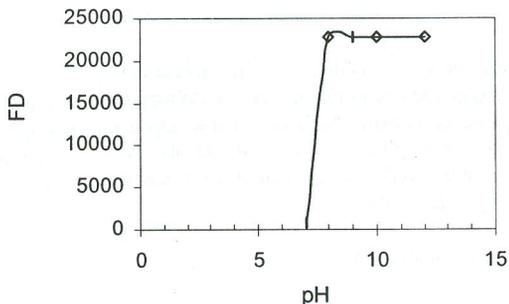


Figura 1. Variação do pH de Precipitação. $\text{Eu}^{3+} = 6,7 \times 10^{-3}$ mmol. Relação m/m: $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,1$.

Eficiência de Remoção de Íons Eu^{3+} por Coprecipitação da Magnetita. Fixando o pH de precipitação igual a 11, variaram-se as quantidades de íons de Eu de $1,3 \times 10^{-2}$ a $2,6 \times 10^{-1}$ mmol e a relação $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (m/m) de 0,2 a 21,4. A Fig. 2 mostra que o fator de descontaminação diminuiu de 10^4 a 10^3 para uma relação $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ superior a 5, ou seja, a eficiência de remoção de Eu^{3+} da solução depende da quantidade de íons de Fe presente.

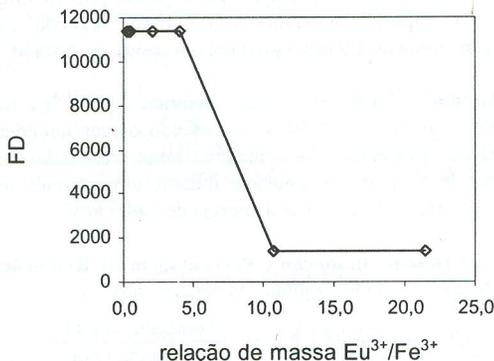


Figura 2. Variação do Fator de Descontaminação com a Relação de Massa $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. pH de Precipitação = 11.

Eficiência de Remoção de Íons Eu^{3+} por Precipitação com NaOH, na Ausência de Íons de Fe. Inicialmente, verificou-se a eficiência de precipitação dos íons Eu^{3+} com

NaOH sem a magnetita. A precipitação foi realizada sem a adição de íons de Fe até atingir o pH 11. A Fig. 3 mostra que em uma solução contendo menos que $3,0 \times 10^{-5}$ mmol de Eu^{3+} não ocorre precipitação dos íons, sendo o fator de descontaminação obtido igual a 1. Entretanto, para quantidades maiores começa o processo de precipitação dos íons por hidrólise. O fator de descontaminação aumenta com o número de mols atingindo um valor máximo de 10^4 em $8,3 \times 10^{-4}$ mmol de íons Eu^{3+} . Já, para uma quantidade maior de íons observou-se um decréscimo no fator de descontaminação para 10^3 .

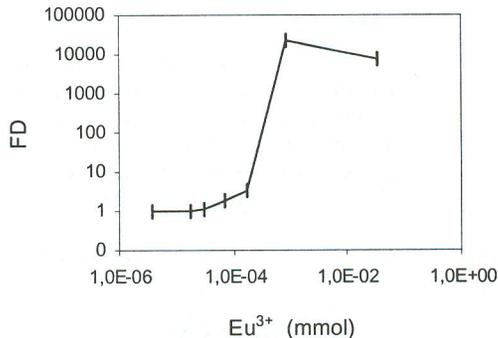


Figura 3. Fator de Descontaminação para os Íons Eu^{3+} na ausência de Íons de Fe. pH = 11.

Eficiência de Remoção de Íons Eu^{3+} por Coprecipitação da Magnetita, na Ausência de Reação Hidrolítica dos Íons de Eu. Com $1,7 \times 10^{-5}$ mmol de íons de Eu, condição em que não ocorre reação hidrolítica, foram realizados experimentos variando-se o pH final de coprecipitação da magnetita. Pela Tabela 1 verifica-se um fator de descontaminação da ordem de 10^4 para o pH 10.

Tabela 1. Fatores de Descontaminação, FD, para $1,7 \times 10^{-5}$ mmol de Íons Eu^{3+} em diferentes pH de Coprecipitação da Magnetita

$\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	pH	FD	% remoção
0,0009	7	1135	99,912
0,0009	9	7564	99,987
0,0009	10	11346	99,991

Saturação da Magnetita com os Íons Eu^{3+} . Fixando-se o pH em 10 e a quantidade de Eu em $2,7 \times 10^{-5}$ mmol, realizaram-se as precipitações dos íons de Fe variando a relação de massa $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Na Fig. 4 observa-se um fator de descontaminação da ordem de 10^4 até a relação de massa de 0,05 onde a massa de Eu é 20 vezes menor que a massa de Fe^{2+} . Com uma relação de massa 0,1, ou seja, uma massa de Eu 10 vezes menor que a massa de Fe, observa-se o início de saturação da magnetita com fator de descontaminação igual a 6, equivalente a 84% de remoção.

Considerando a capacidade máxima de retenção do precipitado de magnetita para os íons Eu^{3+} na relação 0,1 e supondo que toda massa de Fe^{2+} reage com Fe^{3+} precipitando na forma de magnetita, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, o valor aproximado obtido para capacidade máxima de retenção foi 0,154 mmol Eu^{3+} / g magnetita. Neste experimento, os precipitados obtidos não foram caracterizados para confirmar a presença de magnetita. Pressupõe-se que os precipitados formados sejam a magnetita dada a relação molar de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 1:2 utilizada e o pH de precipitação igual a 11 [5, 9].

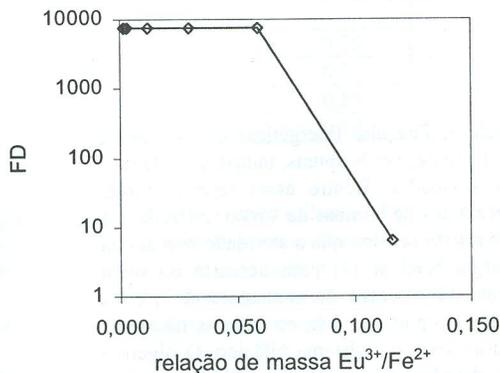


Figura 4. Remoção de Íons Eu^{3+} por Coprecipitação de Magnetita. $[\text{Eu}^{3+}] = 2,7 \times 10^{-5}$ mmol, pH = 10.

IV. CONCLUSÃO

A remoção de íons Eu^{3+} do meio aquoso por coprecipitação da magnetita com NaOH mostrou-se altamente eficiente. O método é sensível ao pH de precipitação e a quantidade de íons de Fe. Obteve-se um fator de descontaminação de 10^4 em pH de precipitação maior do que 8 e na presença de uma quantidade de íons Fe^{2+} onde a relação $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é menor do que 5. Para relação maior, o fator de descontaminação diminui.

A remoção por coprecipitação é eficiente para soluções contendo quantidades traços de Eu^{3+} ($< 3,0 \times 10^{-5}$ mmol), onde não ocorre a hidrólise dos íons e para soluções contendo quantidades maiores do que $8,3 \times 10^{-4}$ mmol, onde a reação de hidrólise não é mais eficiente.

A capacidade máxima encontrada para a magnetita no processo in situ para remoção de íons de Eu, em pH 11, é muito maior que a capacidade da magnetita no processo ex situ, em pH 4 [10]. O processo in situ é mais eficiente visto que os íons são removidos tanto por fenômeno de adsorção como por incorporação dos íons pela molécula de magnetita.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela concessão de bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

- [1] Harding, K., **Precipitated magnetite in alpha effluent treatment**, IAEA-TECDOC 337, p. 97-112, 1985.
- [2] Boyd, T. E., Cusik, M.J., Navratil, J.M., **Ferrite separation science and Technology**. In: N.N. Li and J.D. Navratil (eds). Recent Developments in Separation Science, 8, CRC Press, p. 207-232, 1986.
- [3] Iguchi, T., Kamura, T., Inoue, M., **Ferrite process for treatment of waste water containing heavy metals**, Poll. Prev. and Dev. Tech., 10, p. 49, 1979.
- [4] Gonçalves, M. A., Mindricz, A.C., Yamaura, M., Landgraf, F.J.G., **Influence of magnetic field properties on the metals adsorption capacity of synthetic magnetite in aqueous effluents treatment**. Proceedings of 216th ACS National Meeting, Boston, Massachusetts, USA, 23-27 aug., 1998.
- [5] Yamaura, M., Camilo, R.L., Cohen, V.H., Gonçalves, M.A., **Remoção de Cr(VI) para o tratamento de efluentes industriais utilizando a magnetita**, Proceedings of 5th ENAN, Rio de Janeiro, BR, 15-20 out., 2000.
- [6] Ebner, A.D., Ritter, J.A., Ploehn, H.J., Kochen, R.L., Navratil, J.D., **New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes**, Separ. Sci. Technol., vol. 34(6&7), p. 1277-1300, 1999.
- [7] Slater, S.A., Chamberlain, D.B., Aase, S.A., Babcock, B.D., Conner, C., Sedlet, J., Vandergrift, G.F., **Optimization of magnetite carrier precipitation process for plutonium waste reduction**, Separation Science and Technology, vol. 32(1-4), p. 127-147, 1997.
- [8] Boyd, T.E., Kochen, R.L., Navratil, J.M., Price, M.Y., **Actinide aqueous waste treatment using ferrites**. In: Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, Harwood academic Publishers GmbH: USA, vol. 4(2), p. 195-209, 1983.
- [9] Yamaura, M., Camilo, R. L., Felinto, M.C.F.C., **Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles**, J. Alloys and Compounds, a ser publicado, 2002.
- [10] Yamaura, M., Wada L.Y., Haui Junior, E., **Estudo da influência dos parâmetros de preparação da magnetita na eficiência de adsorção de metais no tratamento de efluentes**, a ser apresentado no 6th ENAN, Rio de Janeiro, 11-16 ago., 2002.

ABSTRACT

Ferrites are mixed valence iron oxides having a spinel crystalline structure. They have been studied for removal of metal ions from nuclear waste as well as to separate organic, particulate and biological materials from aqueous effluent. In this work, experimental investigations of in situ ferrite for europium removal are described. The pH influence over range of 7 to 12 and the effect of precipitation of europium hydroxides were studied. The capacity of adsorption of ferrite was determined.