



EFEITO DO pH E CONCENTRAÇÃO NA ADSORÇÃO DE Mo NAS ALUMINAS

M. Yamaura¹; M. Damasceno²; A. A. Freitas³; N. S. Egute⁴; H. Holland⁵

1- Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil

Telefone: (55-11) 3133-9341 – Fax: (55-11)3133-0000 – Email: myamaura@ipen.br

2- idem ao 1 - Email: marcos956@bol.com.br

3- idem ao 1 - Email: afreitas@ipen.br

4- idem ao 1 - Email: nayara.egute@usp.br

5- idem ao 1 – Email: helberholland@hotmail.com

RESUMO – O processo de adsorção de íons de Mo foi estudado nas aluminas ácidas e neutras, fornecidas pelo CR e pela Merck, quanto à variação do pH da solução e concentração de Mo. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e o radioisótopo ⁹⁹Mo foi usado para determinação da concentração de Mo por espectrometria gama. A adsorção foi maior que 99% no intervalo de pH de 0,5 a 9,0 nas aluminas-Merck e alumina ácida-CR. A alumina neutra-CR apresentou um máximo de adsorção em pH 0,5 a 1,1. A adsorção de Mo diminuiu embora a quantidade adsorvida aumentasse com o aumento de concentração de Mo. Dentre as aluminas estudadas, as aluminas-Merck apresentaram maior eficiência e maior capacidade de adsorção de íons de Mo.

PALAVRAS-CHAVE: aluminas; adsorção; isotermas; molibdênio

ABSTRACT – Effect of pH of the aqueous solution and effect of initial concentration of Mo ions in adsorption process onto acidic and neutral aluminas from the CR and Merck were studied. Batch experiments were carried out and the ⁹⁹Mo radioisotope was used to determine the Mo concentrations by gamma spectrometry. The adsorption was greater than 99% in the range of pH from 0.5 to 9.0 onto aluminas-Merck and acidic alumina-CR. The neutral alumina-CR showed an absorption maximum in the range of pH from 0.5 to 1.1. The Mo adsorption decreased while the adsorbed quantity increased with increasing of concentration of molybdenum. Among the studied aluminas, the aluminas-Merck showed higher efficiency and greater capacity for Mo adsorption.



1. INTRODUÇÃO

Devido à crise internacional no fornecimento de geradores de tecnécio-99m iniciada em 2009, o Brasil investe na construção de um reator multipropósito e no desenvolvimento da tecnologia de produção de ^{99}Mo de fissão nas próximas décadas [IPEN, 2011]. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é um produto de decaimento do ^{99}Mo e é empregado em 80% dos exames de diagnóstico em medicina nuclear. Atualmente a importação e o fornecimento dos geradores de tecnécio estão normalizados e o IPEN vem trabalhando no desenvolvimento da tecnologia de produção de ^{99}Mo a partir de alvos de U.

Colunas cromatográficas são utilizadas no processamento químico de separação e purificação de ^{99}Mo de fissão da solução de dissolução dos alvos de U irradiado contendo os produtos de fissão. As colunas permitem uma descontaminação gradativa do ^{99}Mo até a obtenção da pureza radioquímica requerida para a produção dos geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Resinas aniônicas fortes, resinas quelantes e alumina são utilizados nas colunas cromatográficas de separação e purificação de ^{99}Mo .

Este trabalho é parte da pesquisa de desenvolvimento da tecnologia de produção de ^{99}Mo de fissão que está sendo investigado no IPEN [Yamaura et al., 2011]. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de adsorção das aluminas ácida e neutra de duas procedências com relação ao efeito do pH e a concentração de íons Mo(VI).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas aluminas ácida (pH 4) e neutra (pH 7-8) fornecidas pelo Centro de Radiofarmácia (CR) do IPEN e aluminas ácida (pH 3-4) e neutra (pH 5) adquiridas da Merck. As aluminas foram utilizadas sem qualquer pré-tratamento ou condicionamento. As soluções de Mo(VI) foram preparadas por dissolução de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. O pH das

soluções foi ajustado com ácido nítrico, p.a., e hidróxido de amônio, p.a.. O radionuclídeo ^{99}Mo foi utilizado como traçador para a determinação da concentração de Mo por espectrometria gama e as contagens gama foram realizadas no detector de HPGe, Canberra. Os ensaios foram realizados em batelada utilizando 50 mg de alumina em contato com 1 mL de solução de Mo contendo o ^{99}Mo e agitado por 40 min. Após a agitação, a fase aquosa foi transferida para um outro frasco e centrifugada por 5 min. Um volume de 500 μL foi alíquotado e submetido à contagem gama em 740 keV correspondente à energia do ^{99}Mo .

A quantidade de Mo adsorvida na alumina (em % e mg g^{-1}) e a concentração em solução, em equilíbrio, foram determinadas pelas equações 1, 2 e 3.

$$\text{Adsorção (\%)} = A_L/A_0 \cdot 100 \quad (1)$$

$$C_{\text{eq}} (\text{mg L}^{-1}) = A_L/A_0 \cdot C_0 \quad (2)$$

$$q_{\text{eq}} (\text{mg g}^{-1}) = (1 - A_L/A_0) C_0 V/M \quad (3)$$

Sendo que C_{eq} é a concentração de Mo na fase líquida em equilíbrio com a quantidade adsorvida, q_{eq} , na alumina. C_0 é a concentração inicial de Mo antes do equilíbrio, A_0 é a contagem gama de ^{99}Mo na concentração inicial e A_L é a contagem gama da fase líquida após o equilíbrio. V é o volume de fase líquida (L) e M é a massa de alumina (g). O tempo de equilíbrio de 40 min foi determinado em ensaios preliminares [Yamaura et al., 2010].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do pH

Uma das mais importantes variáveis do processo de adsorção é o pH da solução aquosa. A presença de íons H^+ ou OH^- na solução provoca efeitos de protonação-desprotonação na superfície da alumina, e conseqüentemente a capacidade de adsorção é fortemente afetada por variações de pH do meio. Variações de pH provocam também os efeitos de polimerização-

protonação dos íons Mo(VI) formando várias espécies iônicas [Olazabal et al., 1992; Tangri et al., 1998] tornando o mecanismo do processo de adsorção complexo.

As alterações na adsorção de Mo com a variação no valor de pH de 0,1 a 11 foram avaliadas em duas aluminas ácidas e duas aluminas neutras de procedências diferentes e foram mostradas nas Figuras 1 e 2.

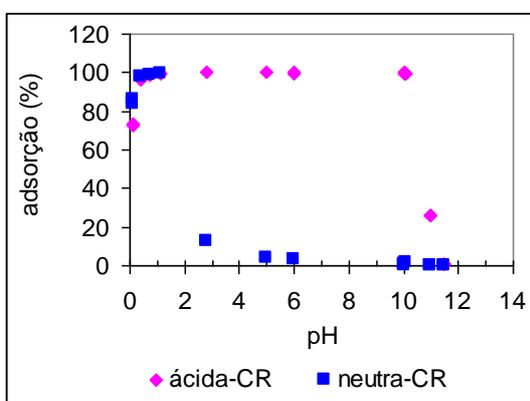


Figura 1 - Efeito do pH na adsorção de Mo(VI) pelas aluminas ácida e neutra fornecidas pelo CR. $C_0 = 70 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Na alumina ácida fornecida pelo CR, verificou-se a existência de um intervalo de pH de 0,5 a 10,0 no qual a adsorção foi muito próxima de 100%. Já, na alumina neutra observou-se um máximo de adsorção entre 99% e 100% no intervalo de pH de 0,5 a 1,1. Em pH maior ou menor desse intervalo a adsorção diminuiu rapidamente tornando muito próximo de zero em pH 5. Em pH muito ácido, a protonação da superfície das aluminas, seja ácida ou neutra, e a formação de espécies catiônicas e neutra de Mo(VI) são inevitáveis levando a um decréscimo no valor de adsorção. De acordo com Olazabal *et al.* (1992), as espécies existentes em equilíbrio são $\text{H}_6\text{Mo}_2\text{O}_8^{2+}$, H_3MoO_4^+ e H_2MoO_4 . O baixo valor de adsorção em $\text{pH} < 0,5$ indica que as espécies catiônicas e neutra de Mo(VI)

apresentam baixa afinidade pelas aluminas ácida e neutra protonadas.

Em solução aquosa de $\text{pH} > 1$, forma-se uma mistura de espécies aniônicas $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, com predominância de MoO_4^{2-} em $\text{pH} > 6$ de acordo com Olazabal *et al.*, (1992) e Tangri *et al.* (1998), e as aluminas gradualmente sofrem a desprotonação com a diminuição de íons H^+ e aumento de íons OH^- . A alumina neutra mostrou-se altamente sensível ao efeito de desprotonação com o aumento de pH diminuindo rapidamente a adsorção de espécies aniônicas de Mo. A alumina ácida mostrou-se menos sensível à desprotonação com aumento de pH, observando-se uma adsorção de espécies aniônicas de Mo muito próximo de 100% até o pH 10.

Quanto às aluminas adquiridas da Merck, ambas apresentaram valores de adsorção de Mo maiores que 99% no intervalo de pH de 0,5 a 9,0 como mostra a Figura 2. As aluminas apresentaram comportamento de adsorção de Mo com variação de pH da solução similar à alumina ácida-CR.

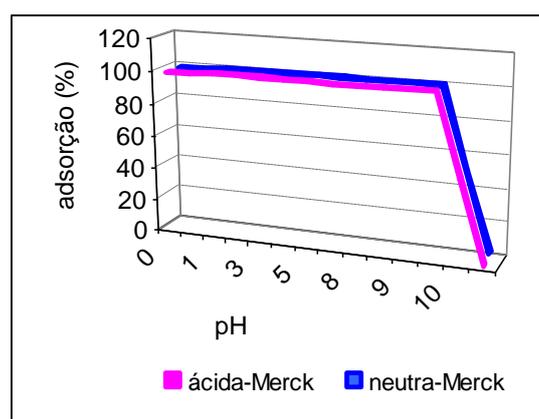


Figura 2 - Efeito do pH na adsorção de Mo(VI) pelas aluminas ácida e neutra adquiridas da Merck. $C_0 = 0,48 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 27 \pm 2^\circ\text{C}$.

Como estudo complementar do efeito de pH na faixa ácida, a Figura 3 mostra a variação de

adsorção de Mo com a concentração de um ácido forte, HNO_3 , e de um ácido fraco, CH_3COOH , no processo de adsorção.

O aumento da acidez de HNO_3 provoca diminuição na adsorção de Mo nas aluminas. Este fato sugere que estas são gradativamente protonadas restringindo cada vez mais a adsorção das espécies catiônicas e neutras de Mo e sugere uma competição entre estas espécies e a alta quantidade de íons H^+ disponíveis na solução. Tanto alumina ácida como neutra descreveram o mesmo comportamento de adsorção com o aumento de íons H^+ , porém as aluminas da Merck mostraram maior resistência ao efeito de protonação apresentando um valor de adsorção maior que as aluminas do CR.

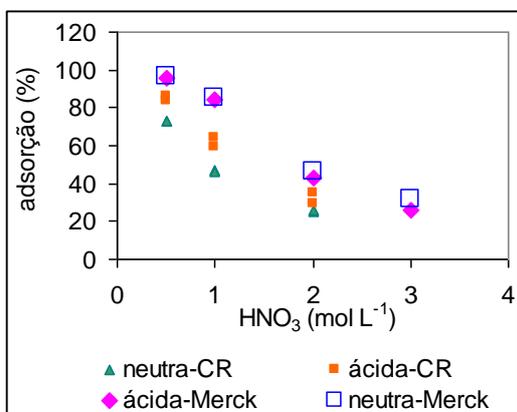


Figura 3 - Efeito da acidez do HNO_3 no processo de adsorção de Mo nas aluminas ácidas e neutras.

O efeito de protonação gradativa das aluminas não foi observado quando o ácido nítrico foi trocado pelo ácido acético, um ácido fraco, como mostram os resultados da Figura 4. A adsorção de Mo foi maior que 99%. O baixo valor da constante de ionização do ácido acético ($K_i=1,8 \cdot 10^{-5}$) produz baixa concentração de H^+ na solução e portanto o efeito de protonação nas aluminas é menor. O intervalo de concentração estudado de 0,5 a 3,0 mol L⁻¹

equivale à variação de pH de 2,13 a 2,52 para o ácido acético. Os valores de adsorção encontrados estão de acordo com o estudo do pH com HNO_3 (Figura 2).

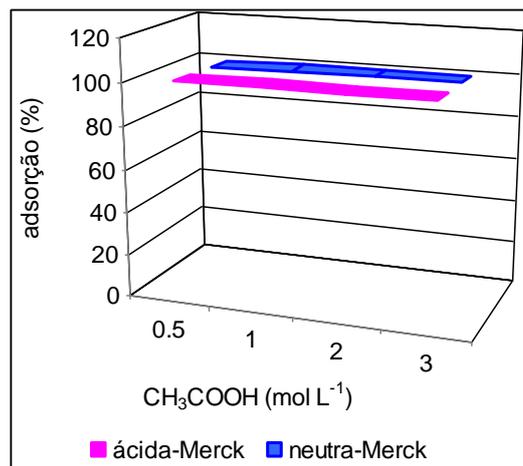


Figura 4 - Efeito da acidez do CH_3COOH no processo de adsorção de Mo nas aluminas ácida e neutra da Merck.

3.2 Efeito da concentração de Mo

A concentração de íons de um metal é outro fator importante no processo de adsorção. É sabido que o processo de adsorção é altamente eficiente para baixas concentrações de íons do metal e a formação das espécies iônicas é afetada pela variação da concentração de íons na solução.

O intervalo de concentração de Mo de 10 mg L⁻¹ a 600 mg L⁻¹ foi estudado e as Figuras 5 e 6 representam as isotermas de equilíbrio de adsorção, ou seja a distribuição de Mo na alumina e na solução em equilíbrio dinâmico.

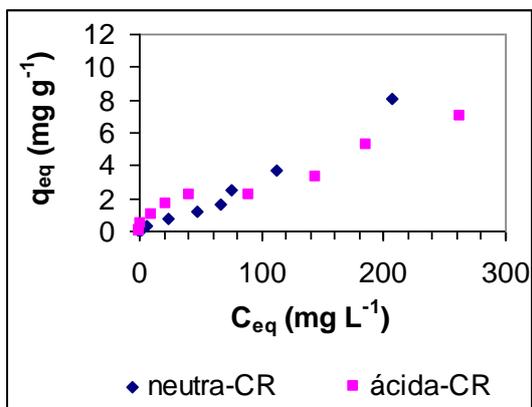


Figura 5 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de Mo(VI) de soluções nítricas (pH 0,6-1,0) na alumina ácida e na alumina neutra-CR, a $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

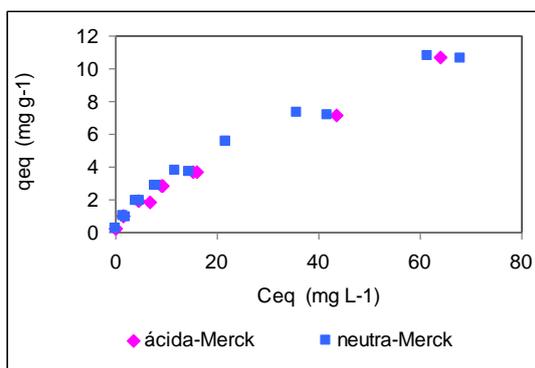


Figura 6 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de Mo(VI) de soluções nítricas (pH 0,5) na alumina ácida-Merck e na alumina neutra-Merck, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

A isoterma na alumina ácida-CR mostra um rápido aumento da quantidade adsorvida e indica uma falsa saturação próxima a capacidade de adsorção de 2 mg g^{-1} , a qual se desfaz com o aumento da concentração de Mo iniciando-se um novo aumento da quantidade adsorvida. Nesta isoterma, supõe-se um primeiro estágio de adsorção onde as espécies iônicas de Mo após recobrirem toda a superfície da alumina, iniciou-se o segundo estágio de adsorção com a formação de uma segunda camada de Mo adsorvido. A hipótese está de

acordo com as premissas de Freundlich e o processo de adsorção é de caráter físico [Faust and Aly, 1987]. A isoterma na alumina neutra-CR mostra um lento aumento da quantidade de Mo adsorvido em relação à isoterma na alumina ácida, porém a formação da segunda camada de Mo adsorvido ocorre mais rapidamente.

As isotermas observadas nas aluminas-Merck são muito semelhantes e são representadas na Figura 6. As curvas indicam que há uma tendência à saturação próxima ao valor 11 mg g^{-1} em equilíbrio com aproximadamente 64 mg L^{-1} na solução. A diferença fundamental encontrada entre as quatro isotermas é o valor de concentração de Mo em equilíbrio na solução, aproximadamente quatro vezes menor para as aluminas-Merck. Isto indica que as aluminas-Merck são mais eficientes como adsorventes de Mo, fato confirmado pelas curvas das Figuras 7 e 8.

A Figura 7 mostra a variação de adsorção com a concentração inicial de Mo, na qual verifica-se maior eficiência das aluminas em concentrações menores de Mo. Com o aumento da concentração, a eficiência diminuiu estabilizando-se em aproximadamente 90% de adsorção nas aluminas-Merck e aproximadamente 60% nas aluminas-CR.

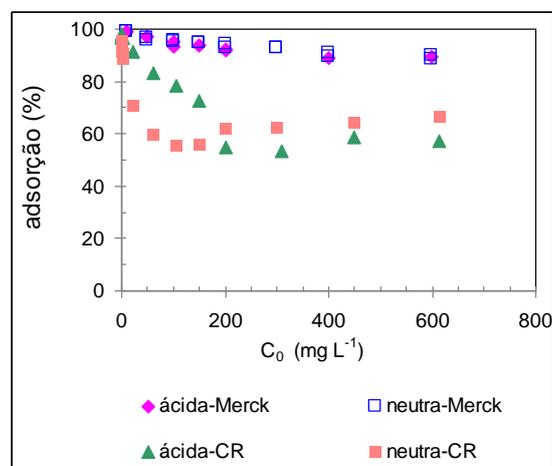


Figura 7 - Efeito da concentração inicial na adsorção de Mo(VI) nas aluminas.

A Figura 8 mostra o aumento da quantidade adsorvida com a concentração de Mo, na qual se observa uma quantidade máxima adsorvida de 11 mg g^{-1} nas aluminas-Merck contra 8 mg g^{-1} nas aluminas-CR. Das duas Figuras observa-se que a eficiência de adsorção diminui, porém a quantidade adsorvida, ou seja, a capacidade de adsorção das aluminas aumenta com o aumento da concentração de Mo.

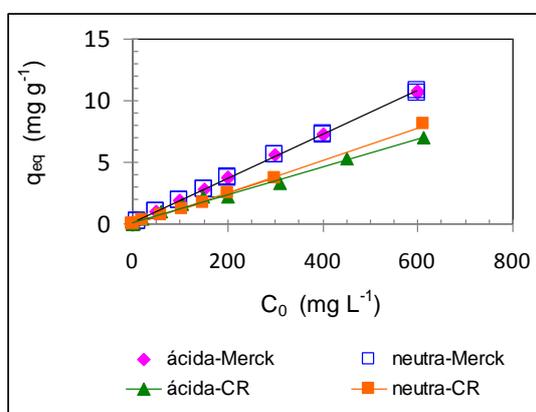


Figura 8 - Efeito da concentração inicial na quantidade de Mo(VI) adsorvida nas aluminas.

4. CONCLUSÕES

As aluminas ácida e neutra da Merck apresentaram as mesmas características de adsorção para os íons de Mo nos intervalos de pH e concentração estudados. A adsorção foi maior que 99% em pH 0,5 a 9,0 e apresentou uma capacidade de adsorção de 11 mg g^{-1} em equilíbrio com 64 mg L^{-1} para solução de concentração inicial de 600 mg L^{-1} . Ambas as aluminas apresentaram maior eficiência e maior capacidade de adsorção sendo potencialmente melhores adsorventes que as aluminas do CR.

5. REFERÊNCIA

FAUST, S. D.; ALY, O. M. *Adsorption processes for water treatment*. MA:Butterworth Publishers, 1987.

IPEN. MCT investe na construção de reator para produzir tecnécio. <https://www.ipen.br/sitio/?idc=5844>, 2009.

OLAZABAL, M.A.; ORIVE, M.M.; FERNANDEZ, L.A.; MADARIAGA, J.M. Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI) by ammonium salts dissolved in toluene. *Solv. Extr. Ion Exch.*, v. 10 (4), p. 623–635, 1992.

TANGRI, S. K.; SURI, A. K.; GUPTA, C. K. Development of solvent extraction processes for production of high purity oxides of molybdenum, tungsten and vanadium. *Trans. Indn Inst. Met.*, v. 51 (1), p. 27–39, 1998.

YAMAURA M.; DAMASCENO, M. O.; FREITAS, A. A.; CAMILO, R. L.; I. C. ARAUJO; FORBICINI, C. A. L. G. O. Molybdenum adsorption by alumina and Dowex 1x8 resin for the separation and purification process of fission ⁹⁹Mo. *2011 International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2011*, Belo Horizonte, 2011

YAMAURA, M.; FREITAS, A. A.; YAMAMURA, A. P. G.; TANAKA, R. M. N.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; CAMILO, R. L.; ARAUJO, I. C. Studies on the separation of ⁹⁹Mo from nitric acid medium by alumina. *RERTR 2010-32nd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*, Lisboa, 2010.