

# TROCADORES INORGÂNICOS NO TRATAMENTO DE REJEITOS INDUSTRIAIS E NUCLEARES

Helena C. Manosso e Christina A. L. G. O. Forbicini

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN-SP  
Caixa Postal 11049  
05508-900, São Paulo, Brasil

## RESUMO

Os fosfatos de zircônio e de titânio têm sido usados como trocadores inorgânicos por muitos anos. Suas características como alta capacidade de troca e resistência à radiação ionizante e agentes oxidantes, entre muitas outras, os tornam adequados para o tratamento de rejeitos, principalmente radioativos. Devido à sua granulometria, os fosfatos de Zr (ZrP) e Ti (TiP) podem ser preparados sobre um suporte inerte, como a sílica-gel e a resina Amberlite IRA-400, ou então serem preparados com reagentes que permitam o aumento das cavidades, como o hexametileno diamino, para que possa abrigar íons maiores, como os metais pesados. Os trocadores assim obtidos neste trabalho foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os estudos iniciaram com a retenção do cézio-134 (contido em rejeitos nucleares) e do crômio (encontrado em rejeitos de galvanoplastia e curtume), sendo este último traçado com crômio-51. Ambos foram analisados por espectrometria gama. Os resultados indicaram uma retenção de cerca de 98% de cézio-134 e os estudos se estenderão futuramente a outros elementos, a saber: Zn, Cu, Hg e Pb.

## I. INTRODUÇÃO

Apesar de o planeta ser formado por  $\frac{3}{4}$  de partes de água, temos uma porcentagem muito ínfima desta água para o consumo humano. Portanto é de grande importância a solução ou amenização dos problemas que encontramos na qualidade das águas de rios e reservatórios, que têm sido degradadas pelos poluentes nelas lançados. Entre estes poluentes encontram-se os resíduos de metais pesados, tendo como exemplos cádmio, chumbo, cobre, crômio, níquel, mercúrio e zinco, resultantes de despejos de origem industrial e uso de fertilizantes e praguicidas [13].

Não diferente são os problemas decorrentes das atividades nucleares, que geram rejeitos radioativos nas instalações e laboratórios de pesquisa. Para atenuar estes problemas, existe o tratamento de rejeitos. Este tratamento tem como principal objetivo a descontaminação dos rejeitos, transformando a maior parte possível em efluente, para que possam ser descartados no meio ambiente, minimizando assim o impacto com a natureza e reduzindo volume de material contaminado para armazenamento.

Para poder tratar estes dois tipos de rejeitos, gerados pelas indústrias (metais pesados) e pelas instalações nucleares (radioativos), um dos métodos é a troca iônica.

Este método tem um papel importante no tratamento de rejeitos onde os contaminantes aparecem em nível de traços. Dentro da troca iônica, os trocadores

inorgânicos, em certos casos, são os mais indicados, visto que apresentam boa estabilidade química em meio oxidante, em temperaturas elevadas e perante radiação ionizante [2,16].

Pelas características citadas acima, optou-se neste trabalho pelo uso dos trocadores fosfato de zircônio e fosfato de titânio.

## II. OS TROCADORES INORGÂNICOS SINTÉTICOS

Durante os últimos anos, os trocadores inorgânicos têm ocupado firmemente sua própria posição entre os materiais de troca iônica.

O rápido desenvolvimento da energia nuclear, hidrometalurgia de elementos raros, preparação de materiais de alta pureza e purificação de água têm contribuído para que se pesquise novos materiais de troca iônica resistentes a produtos químicos, mudanças de temperatura e radiação e que, portanto, apresentem vantagens em relação aos trocadores orgânicos comerciais e inorgânicos naturais (minerais presentes no solo, como por exemplo, alumino-sílico) [3,16].

**O fosfato de zircônio.** No início, os estudos sobre o fosfato de zircônio (ZrP) foram direcionados à sua forma amorfa. Mais recentemente, entretanto, aumentou o interesse em sua forma semicristalina e cristalina. O estudo

de sua estrutura definida proporcionou uma interpretação mais apurada do fenômeno de sorção [16].

Existem muitas maneiras de preparação deste trocador em seu estado amorfo, mas de forma genérica esta preparação consiste na mistura de um sal contendo zircônio com ácido fosfórico, a temperatura ambiente. Dependendo das condições de preparação, são formados compostos cuja razão P/Zr fica entre 0,5 e 2,1. O efeito de tratamento térmico do material amorfo com ácido fosfórico resulta na formação de material semicristalino, ao passo que o uso de refluxo com  $\text{H}_2\text{PO}_3$  acima de 2,5 M resulta em material cristalino. Neste caso, temos a formação da fase cristalina, resultando no trocador chamado  $\alpha$ -ZrP, cuja fórmula é  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [2,12,16].

As fases  $\beta$ - e  $\delta$ - correspondentes a  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  e  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, são preparadas por refluxo de solução de  $\text{ZrOCl}_2$  com  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  em ácido clorídrico 3,0 M. A secagem sobre  $\text{CaSO}_4$  leva à formação de  $\beta$ -ZrP, sendo que o produto seco ao ar corresponde ao  $\gamma$ -ZrP [8,16].

A composição do material amorfo ou pouco cristalino é geralmente interpretado em termos de componentes em que a proporção P/Zr é livremente variável, onde sua fórmula depende desta razão. Algumas fórmulas hipotéticas são  $\text{Zr}(\text{OH})(\text{PO}_4)$ ,  $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)$ ,  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ , etc. [16].

Existe um esforço para solucionar a estrutura de  $\alpha$ -ZrP. O estudo tridimensional em cristais simples de  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , presente em Clearfield e Smith[4,5], resolveu a estrutura completamente: os cristais são monoclinicos, com  $a=0,9076$  nm,  $b=0,596$  nm,  $c=1,622$  nm e  $\beta=111,5^\circ$ .

Na forma cristalina de fase  $\alpha$ - a distância entre as camadas é de 0,76 nm e a intensidade das forças de ligação nas pontes de hidrogênio entre elas é fraca. As características estruturais da fase  $\beta$ - são essencialmente as mesmas das presentes em  $\alpha$ -ZrP, porém com a diferença que a distância entre as camadas é de 0,928 nm. A estrutura de  $\gamma$ -ZrP é aproximadamente a mesma de  $\beta$ -ZrP.[2,3,16]

**O fosfato de titânio.** Existem vários métodos de preparação do trocador inorgânico fosfato de titânio, em sua forma amorfa, amorfa granular e cristalina. A composição da fórmula do material amorfo varia com a proporção P/Ti de 0,6 a 2,0, chegando-se a diferentes fórmulas empíricas para este material, como  $[(\text{TiO})_{0,535}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,369}(\text{OH})_{1,77}] \cdot 1,11 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$  [16].

Este trocador apresenta alta capacidade de troca (~7,5 meq/g) e seu desempenho não é afetado pela calcinação. Ele pode ser facilmente regenerado e exibe uma alta seletividade para o  $\text{Cs}^+$ [10,16].

A fórmula  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  representa o fosfato de titânio cristalino, utilizado largamente na separação de metais e materiais radioativos, devido principalmente a sua alta estabilidade química e térmica, resistência à oxidação, seletividade para certos íons, dentre outras razões. Seus parâmetros de célula são:  $a=8,6403\text{Å}$ ,  $b=5,0093\text{Å}$ ,  $c=15,5097\text{Å}$  e  $\beta=101,324^\circ$  [6,15,16].

Atualmente, dois principais tipos de camadas de titânio são conhecidas, fases  $\alpha$ - e  $\beta$ -, ambas contendo dois

átomos de fósforo para 1 átomo de titânio. A distância intercadas na fase semicristalina é de 10,1 Å, porém com a proporção molar P/Ti de 1:1 [15,16].

### III. PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais e reagentes.** Para o desenvolvimento da parte experimental foram utilizados os seguintes equipamentos, materiais e reagentes:

- Coluna cromatográfica em vidro borossilicato,  $\varnothing$  15 x 320mm com torneira de teflon
- Coluna cromatográfica em vidro borossilicato,  $\varnothing$  4 x 260mm com torneira de teflon
- Oxidoreto de Zircônio ( $\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), p.a., Merck
- Cloreto de titânio III p.s., Merck
- Hexametilenoctetramina ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) p.a., Merck
- 1,6-diamino-hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) p.a., Fluka
- Sílica-gel (70-230 mesh), Merck
- Cloreto de cromo III ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Vetec
- Solução radioativa de cromo 51, procedência TP-IPEN
- Solução radioativa de cézio 134, Amersham
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%) p.a., Synth
- Ácido clorídrico (HCl 37%) p.a., Synth
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a., Synth
- Cloreto de sódio p.a., Carlos Erba
- Resina aniônica Amberlite IRA-400, BDH Reagents.

**Métodos Analíticos.** Fez-se as análises dos trocadores ZrP com e sem suporte, ZrP com modificador Hexametilenoctetramina, ZrP em resina aniônica IRA-400, TiP sem e com suporte em Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV), modelo XR-30, marca Philips, no departamento de Metalurgia do IPEN-CNEN/SP.

Analisou-se as amostras resultantes da contactação em batelada e em coluna por espectrometria gama, utilizando-se um detector de iodeto de sódio acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918, marca Ortec, com um amplificador modelo 572. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química Ambiental do IPEN-CNEN/SP.

### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Síntese dos trocadores.** Os trocadores inorgânicos, fosfato de zircônio e de titânio, foram preparados segundo o procedimento descrito por Gal & Gal [10]. A utilização do suporte deve-se ao fato do grão do fosfato de zircônio ser muito pequeno, o que pode causar empacotamento na coluna, impossibilitando o fluxo da solução. O suporte melhora a geometria do grão evitando este problema. Fez-se o mesmo para o fosfato de titânio para se testar a diferença. O modificador hexametilenoctetramina foi utilizado para se melhorar a distribuição do trocador sobre o suporte, o que aumenta a área superficial de troca, e também aumenta as cavidades do trocador, permitindo a introdução de íons maiores como o dos metais pesados.

**Fosfato de Zircônio.** A seguir apresenta-se a preparação do trocador e sua utilização.

**Fosfato de zircônio sem suporte.** Preparou-se o composto através da adição de 3g de oxiclreto de zircônio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) a 10 mL de  $H_3PO_4$  12% em meio de HCl 4 mol  $L^{-1}$ , sob constante agitação. Deixou-se a mistura em repouso por 48 horas. Filtrou-se e lavou-se o precipitado com água deionizada, até pH aproximadamente igual a 4. Secou-se em estufa, elevando-se a temperatura lentamente até atingir 80°C. Depois de seco, tornou-se a lavar o precipitado com uma solução de  $H_3PO_4$  12%/ HCl 4 mol  $L^{-1}$  diluída de 1:10, a uma temperatura de 50°C, para melhorar as propriedades iônicas do trocador fosfato de zircônio. Após a lavagem, deixou-se secar o trocador em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) [1, 9].

Na Fig. 1 observa-se que o fosfato de zircônio possui uma granulometria muito pequena, além de não apresentar uniformidade. Esta sua característica nos leva à utilização de um suporte, já que nesta forma ocorre o empacotamento de coluna.

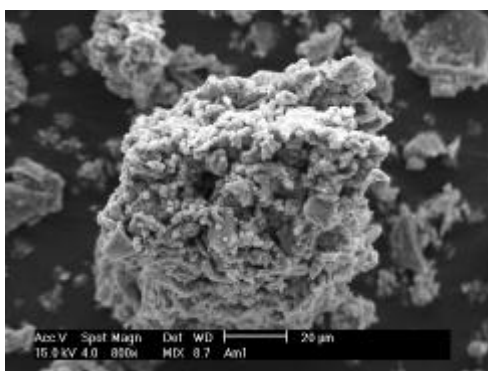


Figura 1. Fosfato de Zircônio sem Suporte, com Aumento de 800 vezes (Analisado por MEV).

**Retenção de crômio em batelada.** Por este método determinou-se as melhores condições para se proceder a retenção e a eluição com o objetivo de reduzir, futuramente, o número de experimentos em colunas cromatográficas.

Utilizou-se cerca de 0,10 g de trocador seco com 2 mL da solução de alimentação. Isto foi feito, agitando-se as misturas em pequenos frascos por tempo e temperatura variados. Analisou-se 1 mL da solução inicial e após a contatação, sendo a porcentagem de retenção (%R) expressa como:

$$\%R = [(cps_i - cps_f) / cps_i] \times 100 \quad (1)$$

onde  $cps_i$  e  $cps_f$  são as contagens inicial e final, respectivamente.

Pelos resultados apresentados na Fig. 2, vemos que a melhor retenção se dá na acidez 5 mol  $L^{-1}$  e a eluição entre 3 e 4 mol  $L^{-1}$ . Porém, apresenta uma baixa porcentagem de retenção com este tempo de contato e temperatura.

Aumentando-se a temperatura para 30°C, observa-se que a melhor faixa de acidez para retenção continua sendo

5 mol  $L^{-1}$ , com um aumento da porcentagem de retenção. A melhor acidez para eluição é 3 mol  $L^{-1}$ .

A temperatura de 45°C desfavoreceu a retenção do crômio.

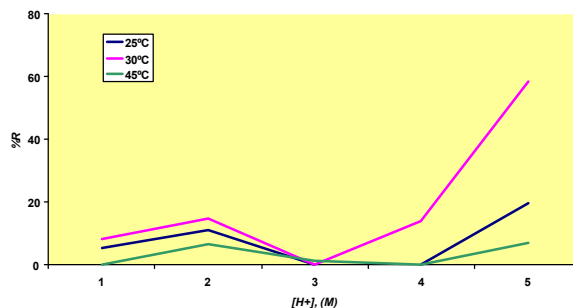


Figura 2. Porcentagem de Retenção do Crômio-III em Fosfato de Zircônio e Meio Nítrico.

$$[Cr^{3+}] = 0,1 \text{ g } L^{-1}$$

$$T \cong 25^\circ C, 30^\circ C \text{ e } 45^\circ C$$

Alterando-se o tempo de contatação para 10 minutos, verifica-se que há uma melhora sensível na retenção a temperatura ambiente e 5 mol  $L^{-1}$ . Porém a eluição desloca-se para 2 mol  $L^{-1}$  (Fig. 3).

Já a 15 minutos não se vê uma melhora na retenção do crômio em relação a 10 minutos.

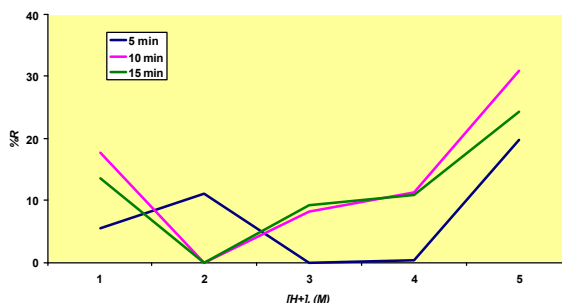


Figura 3. Porcentagem de retenção do Crômio(III) em fosfato de zircônio em função do tempo de contatação.

**Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel.** A preparação do trocador fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel foi relativamente idêntica à sua preparação sem o suporte. A diferença apresentou-se quando na adição em 3 g de oxiclreto de zircônio de 10 mL de  $H_3PO_4$  12% em meio de HCl 4 mol  $L^{-1}$  contendo o suporte, que neste caso foi 1 g de sílica-gel, também sob agitação constante [9]. O resto do procedimento foi o mesmo descrito na preparação anterior.

Na Fig. 4 vemos que o fosfato de zircônio se deposita na superfície da sílica-gel, garantindo a sua utilização em coluna sem provocar o empacotamento. Os finos observados na micrografia podem ser retirados por peneiramento.

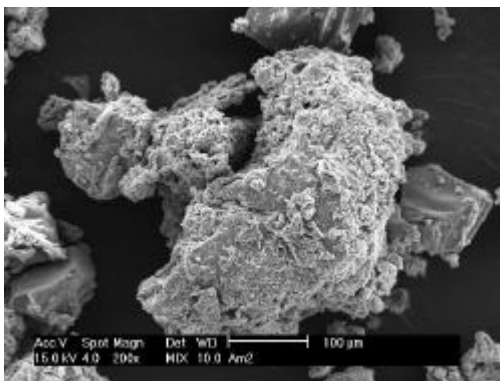


Figura 4. Fosfato de Zircônio em Suporte de Sílica-Gel, com Aumento de 200 vezes (Analisado por MEV).

Sorção do céσιο-134 em coluna cromatográfica contendo fosfato de zircônio em sílica-gel. Fez-se a retenção do céσιο-134 em coluna cromatográfica de vidro borossilicato,  $\varnothing$  4 x 260 mm com torneira de teflon, com um leito de cerca de 1 mL de trocador. Percolou-se 10 mL de solução nítrica de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , lavando-se em seguida com 5 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  com mesma acidez da solução de alimentação e eluiu-se com 15 mL de solução de  $\text{HNO}_3$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo-se uma vazão constante de aproximadamente  $0,7 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Coletou-se amostras a cada 1 mL em todas as etapas.

Verificou-se na retenção e na lavagem uma perda de 3,48%, e uma recuperação de 93,68% do Cs-134 retido. Os estudos serão refeitos com ajuste do pH e da temperatura da solução para se alcançar uma maior porcentagem de recuperação (Fig. 5).

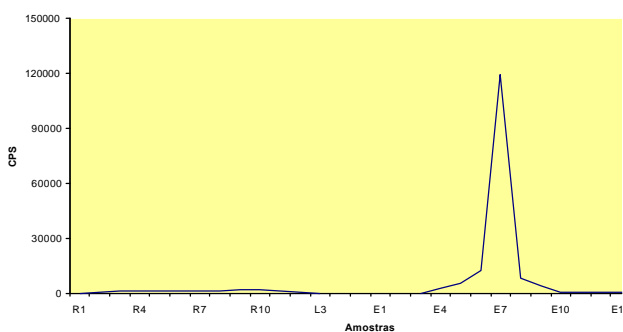


Figura 5. Retenção (R), Lavagem (L) e Eluição (E) do Céσιο em Coluna Cromatográfica de Fosfato de Zircônio com Sílica-Gel.

Fosfato de Zircônio em Resina Aniônica Amberlite IRA-400. Fez-se a contatância de 6 g de resina aniônica Amberlite IRA-400 que se apresenta na forma cloreto, com 25 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  12% sob agitação constante por aproximadamente 24 horas, para que o ânion fosfato trocasse com o ânion  $\text{Cl}^-$  da resina [17]. Filtrou-se e lavou-se a resina com água deionizada, para a total retirada do fosfato em excesso.

Em outro béquer, juntou-se 6 g de oxicleto de zircônio com 30 mL de  $\text{HCl}$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ , diluindo-se completamente o oxicleto. Juntou-se a resina contendo fosfato e a solução ácida contendo o oxicleto, agitando-se constantemente por cerca de 1 minuto. Deixou-se em repouso por 48 horas. Filtrou-se então a resina e lavou-se com água deionizada até pH igual a 4. Depois de filtrado levou-se à estufa para secar, aumentando a temperatura lenta e gradativamente até  $80^\circ\text{C}$ . Depois de seco, voltou-se a lavar com solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  12%/  $\text{HCl}$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  diluída de 1:10, a uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Filtrou-se novamente, lavando-se em seguida com água deionizada. Após a lavagem, deixou-se secar a resina com o fosfato de zircônio a temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ ).

A resina mostrada na Fig. 6, indica a formação do ZrP principalmente em seu interior, o que era desejado. O trocador desta forma apresenta-se em melhores condições para utilização em coluna, permitindo o controle da velocidade de percolação da solução.

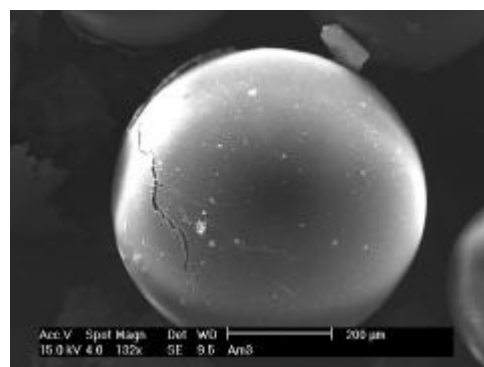


Figura 6. Resina Amberlite IRA-400 com Fosfato de Zircônio internamente. Aumento de 132 vezes (Analisado por MEV)

Sorção do céσιο-134 em fosfato de zircônio em resina aniônica Amberlite IRA-400. Fez-se retenção do céσιο-134 em coluna cromatográfica de vidro borossilicato,  $\varnothing$  15 x 320 mm com torneira de teflon, com um leito de cerca de 2 mL de trocador. Percolou-se 10 mL de solução nítrica  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , lavando-se em seguida com 5 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  com mesma acidez da solução de alimentação e por final eluiu-se com 15 mL de solução de  $\text{HNO}_3$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo-se uma vazão constante de  $1 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Coletou-se amostras a cada 1 mL em todas as etapas.

Verificou-se na retenção e na lavagem uma perda de 10,78%, o que nos leva a estudar este experimento aumentando a temperatura na retenção e mantendo a temperatura na eluição, visto que apresentou 95,97% de recuperação do Cs-134 retido (Fig. 7).

Fosfato de zircônio com modificador hexametilenotetramina. Juntou-se 3 g de oxicleto de zircônio, 3 g de hexametilenotetramina e 1 g de sílica-gel a 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  12% em meio  $\text{HCl}$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação constante. Deixou-se a mistura em repouso por 48 horas. Filtrou-se e lavou-se o precipitado com água deionizada, até pH aproximadamente igual a 4. Secou-se em estufa, elevando-

se a temperatura lentamente até atingir 80°C. Depois de seco, tornou-se a lavar o precipitado com uma solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 12%/ HCl 4 mol.L<sup>-1</sup> diluída de 1:10, a uma temperatura de 50°C, para melhorar as propriedades iônicas do trocador fosfato de zircônio. Após a lavagem, deixou-se secar o trocador a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

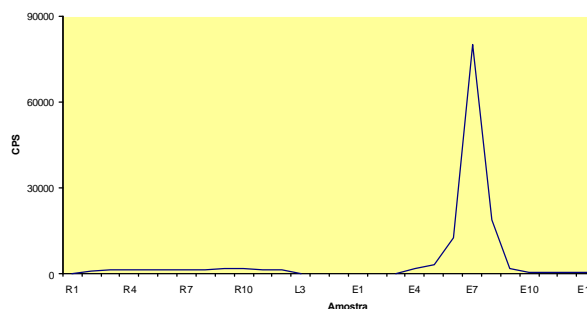


Figura 7. Retenção (R), Lavagem (L) e Eluição (E) do Césio em coluna cromatográfica de Fosfato de Zircônio em Resina Aniônica IRA-400.

Na Fig. 8 observamos que o fosfato encontra-se perfeitamente distribuído sobre a superfície da sílica-gel, o que melhora tanto a percolação da solução, como o fluxo da solução em coluna.

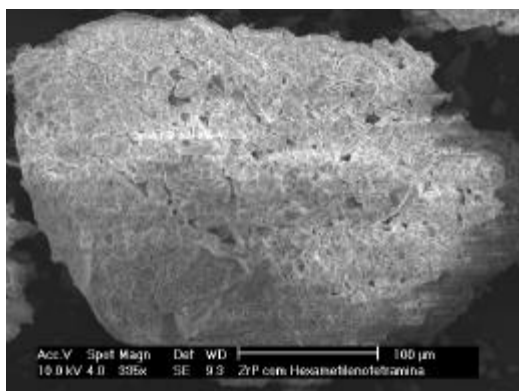


Figura 8. Fosfato de Zircônio em Sílica-Gel preparado com Hexametilenotetramina. Aumento de 335 Vezes (Analisado por MEV).

**Fosfato de titânio.** O preparo e a utilização do fosfato de titânio são apresentados a seguir.

**Fosfato de titânio sem suporte.** Misturou-se 300 mL de TiCl<sub>4</sub> 15% lentamente e agitando-se constantemente em 500 mL de solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 32% e HCl 12%, na proporção 1:1. Deixou-se a solução por aproximadamente 48 horas em repouso. O precipitado branco formado foi filtrado e lavado com HCl 4 mol L<sup>-1</sup>, seguido por água deionizada. O precipitado foi deixado para secar a temperatura ambiente.

O TiP diferentemente do ZrP apresenta uma granulometria maior (Fig. 9). Isto facilita a sua utilização em coluna, evitando o empacotamento.

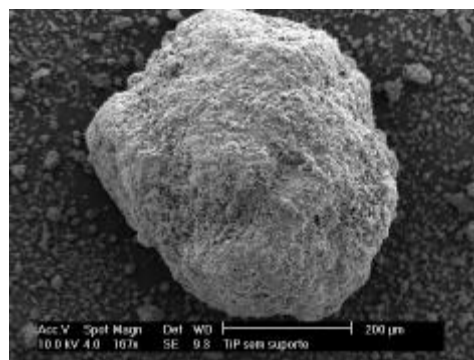


Figura 9. Fosfato de Titânio sem suporte com aumento de 167 Vezes (Analisado por MEV).

**Retenção do cromo em batelada.** Para o fosfato de titânio, a retenção também se apresenta mais eficiente em 5 mol L<sup>-1</sup> de acidez, mas ainda com resultados muito baixos (Fig. 10). Aumentando o tempo de contatação para 10 minutos obtém-se uma melhor retenção e a melhor definição de acidez de eluição que se apresenta na faixa de 1 mol L<sup>-1</sup>. Aumentando-se o tempo de contatação para 15 minutos, verifica-se que não há muita diferença em relação à contatação por 10 minutos. A acidez para retenção é 5 mol L<sup>-1</sup> e para eluição é 1 mol L<sup>-1</sup>.

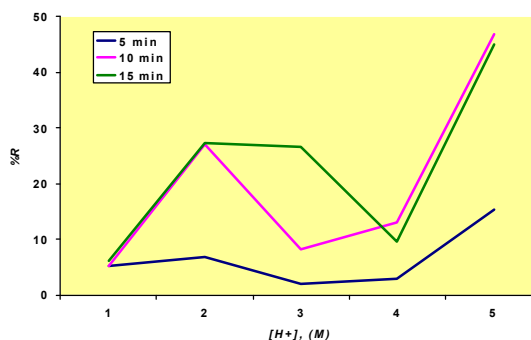


Figura 10. Porcentagem de retenção do cromo (III) em fosfato de titânio

**Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel.** Sintetizou-se o fosfato de titânio pelo mesmo método anterior (item 5.5.1), adicionando-se no início do preparo 1 g de suporte de sílica-gel. Apesar de poder ser usado sem suporte, verificou-se que, com sílica, há possibilidade de um melhor controle da vazão da solução na percolação em coluna. Da mesma forma que o ZrP, o TiP se deposita na superfície da sílica por um adsorção de adsorção (Fig. 11).

**Sorção do césio-134 em coluna cromatográfica com fosfato de titânio em sílica-gel.** Fez-se a retenção do césio-134 em coluna cromatográfica de vidro borossilicato, ø 4 x 260 mm, com um leito de cerca de 1 mL de fosfato de titânio em sílica-gel.

se 10 mL de solução nítrica 0,5 mol L<sup>-1</sup> com concentração radioativa de Cs-134 3,74 x 10<sup>-7</sup> Bq/mL, lavando-se em seguida com 5 mL de solução de HNO<sub>3</sub> com mesma acidez da solução de alimentação e eluiu-se com 15 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>, mantendo-se uma vazão constante de 1 mL cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. Coletou-se amostras a cada 1 mL em todas as etapas.

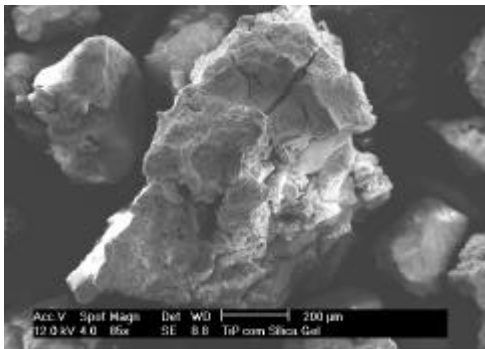


Figura 11. Fosfato de Titânio em Suporte de Sílica-Gel, com Aumento de 85 vezes (Analisado por MEV).

Tanto na retenção quanto na lavagem, verifica-se não haver praticamente perdas (0,80% de perda). Na eluição cerca de 96,27% do Cs-134 retido foi recuperado (Fig. 12).

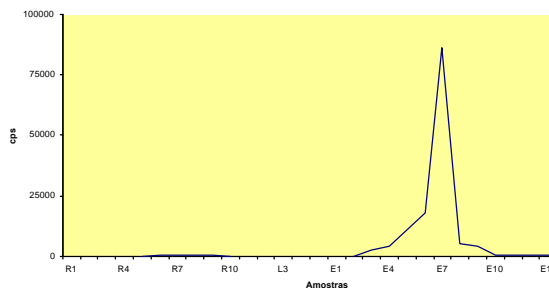


Figura 12. Retenção (R), Lavagem (L) e Eluição (E) do Césio em Coluna Cromatográfica de Fosfato de Titânio.

## VII. CONCLUSÃO

Na síntese dos trocadores de ZrP verificou-se a importância do uso dos suportes e dos agentes modificadores. Os suportes de sílica-gel e de resina aniônica IRA-400 mostraram-se necessários para evitar o empacotamento das colunas cromatográficas, devido à granulometria do ZrP. A utilização dos agentes modificadores tornou a distribuição do trocador na superfície dos suportes mais uniforme, indicando um trocador mais homogêneo e com boa área superficial.

Para os trocadores de TiP, verificou-se que estes apresentam uma boa granulometria, podendo ser usados sem os suportes. Ainda será feita uma avaliação da

importância dos agentes modificadores durante a retenção no caso do TiP.

As melhores condições de retenção e eluição dos elementos cromo e césio foram determinadas por extrações em batelada, onde estudou-se parâmetros como acidez do meio, tempo de contato e temperatura, devendo ainda ser estudada a influência da variação do pH.

Os experimentos em coluna alcançaram uma elevada porcentagem na retenção do Cs-134 (99,20%) em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> usando-se o trocador TiP em suporte de sílica-gel. Na eluição recuperou-se cerca de 96,27% do Cs-134 retido.

Quanto à utilização do trocador ZrP em sílica-gel obteve-se uma retenção de cerca de 96,52% e eluição de 93,68% do Cs-134 em meio HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Serão refeitos os experimentos com este trocador variando-se a temperatura e o pH para alcançar melhores resultados de retenção e eluição.

O trocador ZrP em resina aniônica IRA-400, nos experimentos com o césio em meio HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, foi o que apresentou menor porcentagem de retenção (89,22%), porém com uma eluição de 95,97% do Cs-134 retido. Serão feitos experimentos com temperaturas mais elevadas para melhorar os resultados de retenção.

Será estudada também a retenção do Cs-134 em acidez de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, que apresentou melhor %R nos experimentos em batelada.

Os estudos com o cromo em coluna já foram iniciados.

Serão apresentados, no próximo trabalho, os mesmos experimentos em batelada e em coluna para os outros trocadores (principalmente os preparados com modificadores), e metais propostos. Serão feitos também experimentos em meio clorídrico para os metais pesados.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

## REFERÊNCIAS

- [1] ALBERTI, G.; CONSTANTINO, U.; GUPTA, J. P. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals - XVIII - Ion exchange properties of crystalline  $ZrNaH(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$  towards alkali metal ions. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 36, p.2103-2107, 1974.
- [2] CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**. CRC PRESS, Boca Baton, Florida.
- [3] CLEARFIELD, A. Inorganic Ion Exchangers: A technology Ripe for Development. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2865-2872, 1995.
- [4] CLEARFIELD, A.; SMITH, G.D. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate. **J. Inorg. Chem.**, v. 8, p. 431-435, 1969.
- [5] CLEARFIELD, A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate - XIII - Exchange of some divalent transition metal ions on  $\alpha$ -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 327-333, 1976.
- [6] CLEARFIELD, A.; FRIANEZA, T.N. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate - XXII - Mixed zirconium titanium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 40, p. 1925-1932, 1978.
- [7] CLEARFIELD, A.; HUNTER, R. A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate - XIV - The effect of crystallinity on  $NH_4^+/H^+$  exchange of  $\alpha$ -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 1085-1089, 1976.
- [8] CLEARFIELD, A.; PACK, S. P. Factors determining ion exchange selectivity - I - High temperature phases formed by  $\alpha$ -zirconium phosphate and its sodium and potassium exchange forms. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 37, p. 1282-1290, 1975.
- [9] FORBICINI, C.A.L.G. DE O.; LOBÃO, A.S.T. **Separação de produtos de fissão em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes inorgânicos. Parte II: Retenção do Cs e Ru de soluções nítricas contendo urânio**. 6<sup>o</sup> Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27-31 Out., 1996.
- [10] GAL, I. J. and GAL, O. S. **The ion exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates**. In: UNITED NATIONS. 2<sup>nd</sup> International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Genève, Sep. 1-13, 1958, v. 28, p.24, 1958.
- [11] GARCÍA, J.R.; SUÁREZ, M. et al.. Polyhydrated phases in the exchange of  $H^+$  and  $K^+$  in a titanium phosphate. **J. Chem. Soc. Danton Trans.**, p. 2605-2609, 1976.
- [12] HASEGAWA, Y. Studies on the ammonium form of crystalline zirconium phosphate - I. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 319-322, 1976.
- [13] **Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo - 1994**. CETESB, Série RELATÓRIOS, São Paulo, 1995.
- [14] SALMON, J. E.; HALE, D. K.. **Ion Exchange - A laboratory manual**. Butterwoths Scientific Publications, London, England.
- [15] TROBAJO, C.; SUÁREZ, M.; RODRIGUEZ, J. Quantitative extraction of uranium (VI) in aqueous solutions with n-Alkylamine intercalations of  $\gamma$ -titanium phosphate. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 149, n. 1, p. 67-72, 1991.
- [16] VESELY, V.; PEHÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers. I. Hydrous oxid and acid salts of polyvalent metals. **Talanta**, v.19, p. 219-262, 1972
- [17] YAMAURA, M. **Partição de actínídeos e de produtos de fissão de rejeitos líquidos de alta atividade**. IPEN - Tese de Doutorado - São Paulo - 1999.

## ABSTRACT

Zirconium and titanium phosphates have been used as inorganic ion exchangers for many years. Their characteristics, as high exchange capacity and ionizing and oxidizing reagents resistance, among others, have made them suitable for the treatment of wastes, mostly the radioactive ones. Due to its granulometry, zirconium phosphate (ZrP) must be prepared on an inert support, or it can be synthesized, as well as titanium phosphate, with modifiers, to promote better distribution of the exchanger over the support surface and to enlarge the cavities of their crystal lattice. The prepared exchangers were analyzed by electronic sweep microscopy. The studies on cesium and chromium sorption were made by using radioactive tracer technique, with Cs-134 and Cr-51 radioisotopes. The sorption of cesium in ZrP and TiP was about 95%, but chromium showed very low sorption in the studied conditions, indicating the necessity of more experiments varying pH and temperature of the solutions.