

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**UTILIZAÇÃO DOS TROCADORES INORGÂNICOS ZrP E TiP
NO TRATAMENTO DE REJEITOS INDUSTRIAIS
E RADIOATIVOS**

HELENA CRISTINA MANOSSO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materias

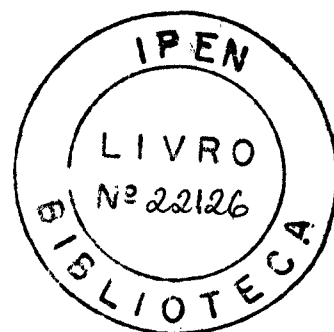
Orientadora:
Dra. Christina Aparecida L. Guedes de
Oliveira Forbicini

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**UTILIZAÇÃO DOS TROCADORES INORGÂNICOS
ZrP E TiP NO TRATAMENTO DE REJEITOS
INDUSTRIAIS E RADIOATIVOS**

Helena Cristina Manosso



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora: Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini

São Paulo

2001

Ao meu querido esposo Lucio

AGRADECIMENTOS

à Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, pela dedicação e apoio na orientação deste trabalho

à Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho, pelas opiniões valiosas

à Vera Chepcanoff, pelo apoio e incentivo

à todos o colegas do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, que direta ou indiretamente colaboraram

ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto

à minha família, pelo apoio e incentivo

UTILIZAÇÃO DOS TROCADORES INORGÂNICOS ZrP AND TiP NO TRATAMENTO DE REJEITOS INDUSTRIAIS E RADIOATIVOS

Helena Cristina Manosso

RESUMO

Atualmente são muito discutidos temas que abordam a preservação do meio ambiente, para o desenvolvimento de tecnologias de produção que não a agridam, gerando resíduos, menos tóxicos e em menor quantidade. Resíduos poluentes contendo metais como o crômio, têm sido lançados nos rios, degradando a água utilizada para o consumo humano. Não diferentes são os problemas decorrentes de atividades nucleares, as quais geram rejeitos nas instalações e laboratórios de pesquisa. Embora estes rejeitos não sejam lançados no meio ambiente, muitas vezes encontram-se armazenados inadequadamente, o que pode resultar em graves acidentes. Para atenuar estes problemas, tais rejeitos devem ser tratados com técnicas eficientes, como a troca iônica. Este método ocupa um lugar de destaque devido à sua facilidade de efetuar a separação e identificação das espécies químicas. Dentre os diversos materiais trocadores de íons existentes, os trocadores inorgânicos, em muitos casos, são os mais indicados, visto que apresentam boa estabilidade química em meio oxidante, em temperaturas elevadas e perante a radiação ionizante. Optou-se neste trabalho pelos trocadores fosfato de zircônio (ZrP) e fosfato de titânio (TiP) para a separação do crômio (Cr^{3+}) e do céσιο (Cs^+) de rejeitos industriais e radioativos, analisados por meio dos radioisótopos ^{51}Cr e ^{134}Cs , respectivamente. Os trocadores inorgânicos foram preparados para obtenção da forma cristalina α -, sobre suporte de sílica-gel, para evitar o empacotamento da coluna, o que pode ocorrer devido à granulometria dos trocadores. Utilizaram-se, também, agentes modificadores para melhorar a distribuição dos trocadores sobre o

suporte de sílica-gel, aumentando a superfície de contato e os espaços intercamadas. Estudaram-se os trocadores nas formas H^+ e Na^+ . Verificou-se que o comportamento dos trocadores α -ZrP e α -TiP são similares, obtendo-se resultados equivalentes tanto na retenção quanto na eluição. As modificações efetuadas nos trocadores proporcionaram um aumento de aproximadamente 25% na retenção do Cr^{3+} em relação aos trocadores sem modificações. A porcentagem de retenção foi de 58,23% para o trocador ZrP-Si e de 83,31% quando se utilizou o trocador ZrP-Si-HTMA-Na. No caso do césio, para todos os trocadores estudados, verificou-se uma retenção de mais de 99% e uma eluição superior a 96% do césio retido.

UTILIZATION OF THE INORGANIC ION EXCHANGERS ZrP AND TiP IN THE TREATMENT OF INDUSTRIAL AND RADIOACTIVE WASTES

Helena Cristina Manosso

ABSTRACT

Nowadays, environmental preservation using technologies that do not attack it, generating non-toxic residues and reduced volumes, has been discussed. Hazardous effluents, containing metals, as chromium, have been poured in the rivers, degrading the water. Not different are the problems originated from some nuclear activities that generate wastes, as chemical research laboratories. Although those wastes are not poured in the environment, sometimes they are inadequately stored, what can cause serious accidents. To minimize this problem, those wastes must be treated by efficient techniques, as ion exchange. This method is easy of operating, separating and qualifying chemical species. Inorganic ion exchangers, in many cases, are the most indicated, since they present high chemical stability in oxidizing media, at high temperatures and at ionizing radiation. In this study, zirconium phosphate (ZrP) and titanium phosphate (TiP) have been chosen for the separation of chromium and cesium from wastes, analyzed by the radioisotopes ^{51}Cr and ^{134}Cs , respectively. The inorganic ion exchangers were prepared to obtain the crystalline α - type, using silica-gel as support, to avoid column packing, that may occur due to the granulometry of the exchangers. Modifiers agents were used to improve the exchanger distribution on the support, increasing the contact surface and the interlayer distances. The exchangers were used in the H^+ and Na^+ forms. It was verified that the behavior of α -ZrP and α -TiP were similar, in both sorption and elution. The modifications in the exchangers provided an increase of 27% for ^{51}Cr sorption, related to that one without changes. The sorption percentage of Cr^{3+} was 58,23% using ZrP-Si ion exchanger,

and 83,31%, with ZrP-Si-HTMA-Na. For cesium, all the exchangers studied showed a sorption above 99% and an elution greater than 96% of the cesium retained.

SUMÁRIO

	Páginas
1. Introdução	01
2. Objetivo	05
3. Trocadores Inorgânicos Sintéticos	06
3.1. Sais ácidos de metais polivalentes	07
3.1.1. Sais ácidos de metais quadrivalentes	08
3.1.1.1. Fosfato de zircônio	09
3.1.1.2. Fosfato de titânio	14
4. Metodologia	17
4.1. Materiais e equipamentos	17
4.2. Métodos analíticos	18
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	18
4.2.2. Determinação de radionuclídeos emissores gama.....	18
4.3. Procedimento de retenção em “batch”.....	19
4.4. Procedimento em coluna cromatográfica.....	19
4.5. Arranjo Experimental	19
5. Resultados e discussão	21
5.1. Síntese dos trocadores	21
5.1.1. Fosfato de zircônio.....	21

5.1.1.1. Síntese do fosfato de zircônio sem suporte (ZrP).....	21
5.1.1.2. Síntese do fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel (ZrP-Si).....	22
5.1.1.3. Síntese do fosfato de zircônio em resina aniônica Amberlite IRA-400 (ZrP-IRA)	23
5.1.1.4. Síntese do fosfato de zircônio em resina catiônica Amberlite C-50 (ZrP-C50).....	24
5.1.1.5. Síntese do fosfato de zircônio em resina catiônica Zerolit 226 (ZrP-Z226).....	24
5.1.1.6. Síntese do fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador 1,6-diamino-hexano (ZrP-Si-Diamino).....	25
5.1.1.7. Síntese do fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina (ZrP-Si-HMTA).....	26
5.1.2. Fosfato de titânio	26
5.1.2.1. Síntese do fosfato de titânio sem suporte (TiP).....	26
5.1.2.2. Síntese do fosfato de titânio em suporte de sílica-gel (TiP-Si).....	27
5.1.2.3. Síntese do fosfato de titânio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina (TiP-Si-HMTA).....	28
5.2. Preparação dos traçadores	29
5.2.1. Preparação do traçador ^{51}Cr	29
5.2.2. Preparação do traçador ^{134}Cs	29
5.3. Determinação da capacidade dos trocadores.....	29
5.3.1. Trocador fosfato de zircônio.....	29
5.3.2. Trocador fosfato de titânio.....	31
5.4. Determinação dos parâmetros de separação: experimentos em "batch"	31
5.4.1. Retenção do Cr^{3+}	31
5.4.1.1. Retenção do Cr^{3+} em função do tempo, temperatura e acidez.....	31
5.4.1.2. Retenção do Cr^{3+} em função do pH.....	34

5.4.2. Retenção do Cs ⁺	34
5.4.2.1. Retenção do Cs ⁺ em função do tempo, temperatura e acidez.....	34
5.4.2.2. Retenção do Cs ⁺ em função do pH.....	39
5.5. Experimentos em coluna cromatográfica	39
5.5.1. Condicionamento do trocador.....	41
5.5.2. Separação do elemento Cr ³⁺	41
5.5.2.1. Utilização do fosfato de zircônio.....	41
5.5.2.2. Utilização do fosfato de titânio.....	49
5.5.3. Separação do Cs ⁺	52
5.5.3.1. Utilização do fosfato de zircônio.....	52
5.5.3.2. Utilização do fosfato de titânio.....	57
6. Conclusão	70
7. Referências Bibliográficas	73

LISTAS DE FIGURAS

Página

Figura 1	Esquema da estrutura cristalina esquemática do fosfato de zircônio α , β e γ [54].....	10
Figura 2	Arranjo utilizado nos experimentos em coluna cromatográfica.....	20
Figura 3	Fosfato de zircônio sem suporte, em um aumento de 800 vezes, análise por MEV.....	22
Figura 4	Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel, em um aumento de 200 vezes, análise por MEV.....	23
Figura 5	Resina Amberlite IRA-400 com fosfato de zircônio em um aumento de 132 vezes, análise por MEV.....	24
Figura 6	Fosfato de zircônio com resina catiônica Amberlite C-50, com aumento de 138 vezes, análise por MEV.....	25
Figura 7	Fosfato de zircônio com resina catiônica Zerolit 226 em um aumento de 100 vezes, análise por MEV.....	25
Figura 8	Fosfato de zircônio com hexametilenotetramina em um aumento de 335 vezes, análise por MEV.....	26
Figura 9	Fosfato de titânio sem suporte, em um aumento de 167 vezes, análise por MEV.....	27
Figura 10	Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel, em um aumento de 85 vezes, análise por MEV.....	28
Figura 11	Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina, em um aumento de 85 vezes, análise por MEV.....	28
Figura 12	Determinação da capacidade da coluna de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com solução NaCl 1 mol L ⁻¹ a temperatura ambiente.....	30
Figura 13	Determinação da capacidade da coluna de fosfato de titânio com solução de NaCl 1 mol L ⁻¹ a temperatura ambiente.....	32

Figura 14	Porcentagem de retenção do Cr^{3+} em fosfato de zircônio (ZrP) em meio nítrico em função da temperatura em 5 minutos de contactação em "batch".....	33
Figura 15	Porcentagem de retenção do Cr^{3+} em fosfato de zircônio (ZrP) em meio nítrico em função do tempo de contactação a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).....	35
Figura 16	Porcentagem de retenção do Cr^{3+} em fosfato de titânio (TiP) em meio nítrico em função do tempo de contactação a 30°C.....	36
Figura 17	Retenção em "batch" do elemento Cr^{3+} em meio nítrico com variação de pH a 30°C com contactação de 10 minutos.....	37
Figura 18	Porcentagem de retenção do Cs^+ em meio nítrico com acidez variada a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e tempo de contactação de 5 minutos.....	38
Figura 19	Retenção em "batch" do elemento Cs^+ em meio nítrico com variação de pH a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e tempo de contactação de 10 minutos.....	40
Figura 20	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).....	43
Figura 21	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).....	44
Figura 22	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na).....	45
Figura 23	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina na forma H^+ (ZrP-Si-HMTA).....	46

Figura 24	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina na forma Na^+ (ZrP-Si-HMTA-Na).....	47
Figura 25	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em resina Aniônica Amberlite IRA-400 na forma H^+ (ZrP-IRA).....	48
Figura 26	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma H^+ (TiP).....	50
Figura 27	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (TiP-Si).....	51
Figura 28	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma Na^+ (TiP-Na).....	53
Figura 29	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (Tip-Si-Na).....	54
Figura 30	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio com hexametilenotetramina na forma H^+ (TiP-Si-HMTA).....	55
Figura 31	Retenção, lavagem e eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio com hexametilenotetramina na forma Na^+ (TiP-Si-HMTA-Na).....	56
Figura 32	Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).....	58
Figura 33	Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).....	59
Figura 34	Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na).....	60

-
- Figura 35 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina na forma H^+ (ZrP-Si-Na-HMTA).....61
- Figura 36 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em resina aniônica Amberlite IRA-400 na forma H^+ (ZrP-IRA).....62
- Figura 37 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma H^+ (TiP).....64
- Figura 38 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (TiP-Si).....65
- Figura 39 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma Na^+ (TiP-Na).....66
- Figura 40 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (TiP-Si-Na).....67
- Figura 41 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina na forma H^+ (TiP-Si-HMTA).....68
- Figura 42 Retenção, lavagem e eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina na forma Na^+ (TiP-Si-HMTA-Na).....69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sorção do zircônio em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes [25].....	13
Tabela 2. Eficiência das colunas na retenção do zircônio [25].....	13
Tabela 3. Eficiência dos trocadores na Retenção e eluição do Cr^{3+}	41
Tabela 4. Eficiência dos trocadores na Retenção e eluição do Cr^{3+}	49
Tabela 5. Eficiência dos trocadores na Retenção e eluição do Cs^+	57
Tabela 6. Eficiência dos trocadores na Retenção e eluição do Cs^+	63

GLOSSÁRIO

MEV	: Microscopia eletrônica de varredura
α -ZrP	: Fosfato de zircônio na forma cristalina α -
α -TiP	: Fosfato de titânio na forma cristalina α -
β -ZrP	: Fosfato de zircônio na forma cristalina β -
γ -ZrP	: Fosfato de zircônio na forma cristalina γ -
γ -TiP	: Fosfato de titânio na forma cristalina γ -
HMTA	: Hexametilenotetramina
ZrP	: Fosfato de zircônio
ZrP-Si	: Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel
ZrP-Si-Na	: Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na ⁺
ZrP-Si-HMTA	: Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina
ZrP-Si-HMTA-Na	: Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina na forma Na ⁺
ZrP-IRA	: Fosfato de zircônio em resina aniônica Amberlite IRA-400
TiP	: Fosfato de titânio
TiP-Si	: Fosfato de titânio na forma Na ⁺
TiP-Si	: Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel
TiP-Si-Na	: Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma Na ⁺
TiP-Si-HMTA	: Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina
TiP-Si-HMTA-Na	: Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel com modificador hexametilenotetramina na forma Na ⁺
TBP	: Tri-butilfosfato

1. **Introdução**

Dentre os principais temas muito discutidos neste novo milênio, existe um grande número em torno da preservação da natureza com o desenvolvimento de tecnologias de produção que não agrida a natureza, gerando resíduos menos tóxicos e em menor quantidade.

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, cromo(III), níquel, mercúrio e zinco, resultantes de despejos de origem industrial e uso de fertilizantes e praguicidas [41].

Não diferentes 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 o volume de material contaminado para armazenamento.

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

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à sua facilidade de efetuar a separação, identificação e qualificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como por exemplo, a espectrofotometria ou a espectrometria de massa [23].

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes [23].

Os termos “cromatografia”, “cromatograma” e “métodos cromatográficos” são atribuídos ao botânico russo MIKHAEL SEMENOVICH TSWETT [53], que, em 1906, utilizou estes termos em dois trabalhos descrevendo suas experiências na separação dos componentes de extratos de folhas e gema de ovo, onde usou colunas de vidro, recheadas com vários sólidos finamente divididos, e arrastou os componentes com éter de petróleo. O nome deriva-se das palavras gregas “chrom” (cor) e “graphe” (escrever), embora o processo não dependa da cor, exceto para facilitar a identificação dos componentes separados [23].

Todavia, nesta época, os processos, aplicando a migração diferencial, já eram bem conhecidos. Paralelo aos desenvolvimentos de TSWETT, REED [40], na Inglaterra, e DAY [24], nos Estados Unidos, aplicaram colunas contendo sólidos para a separação de sais orgânicos e amostras de petróleo, respectivamente. Bem antes destes, RUNGE [43,44] descreveu os “desenhos” feitos por misturas de sais e por tintas que foram colocadas no centro de um papel de filtro e depois espalhadas pela passagem de um solvente, enquanto SCHOENBEIN [46] fez similares com tiras de papel mergulhadas em solventes. O uso de sólidos em camada delgada sobre vidro, no lugar de papel foi experimentada por BEYERINK [11] em 1889 [23].

Apesar destas experiências, considerou-se que a época moderna da cromatografia começou na década de 30, quando KUHN & LEDERER [33] “redescobriram” e aperfeiçoaram a cromatografia em coluna, repetindo experiências de TSWETT, separando e identificando as xantofilas da gema de

ovo, usando uma coluna recheada com carbonato de cálcio pulverizado e éter de petróleo como fase móvel [23].

As primeiras observações registradas na literatura, referentes à troca iônica, foram feitas por WAY e por THOMPSON em 1850. Estes químicos, especializados em solos, descobriram, nas primeiras décadas do século XX, a capacidade destes em remover íons NH_4^+ de soluções que atravessam, substituindo-os por uma quantidade equivalente de íons de Ca^{2+} . A partir destas observações, várias tentativas foram realizadas no sentido de produzir trocadores inorgânicos mais apropriados. As principais dificuldades encontradas eram principalmente quanto ao acesso da substância a ser trocada no material utilizado como suporte, refletindo em uma baixa capacidade de troca e dificuldades de regeneração deste, para ser novamente utilizado. Os trabalhos de GANS [23] evidenciaram estas tentativas. Utilizando proporções moleculares de $1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2$ ele obteve um produto que não se dissolvia na água e era resistente à desintegração.

Apesar das dificuldades encontradas, a recompensa destes esforços foi obtida com a utilização do processo de troca iônica para suavizar a dureza da água, denominação dada à água que é rica em cátions como Ca^{2+} , Pb^{2+} e Mg^{2+} [23].

Em 1917, a literatura registra uma das primeiras tentativas do emprego da troca iônica para resolver problemas analíticos de investigação bioquímica, descrevendo a utilização deste método para a determinação do teor de amônio na urina, em trabalho desenvolvido por FOLIN e BELL [23].

Os trabalhos desenvolvidos pelos pesquisadores do Projeto Plutônio da Comissão de Energia Atômica nos Estados Unidos promoveram grandes avanços na separação de ânions e cátions por troca iônica, que despertaram a atenção de pesquisadores de outras áreas para este processo cromatográfico [23].

Os trabalhos pioneiros de MOORE e STEIN [36] na separação de aminoácidos, de FRUTON na separação de peptídeos e de COLIN e

colaboradores na separação de ácidos nucléicos e derivados mostraram o valor do método no campo bioquímico, tendo iniciado uma era nesta área [23].

A cromatografia por troca iônica, conhecida também somente por troca iônica, tem um papel importante no tratamento de rejeitos onde os contaminantes aparecem em nível de traço. 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 [12,47,54].

Pelas características citadas acima, principalmente a possibilidade da recuperação de traços a massas maiores e de tratamento de volumes relativamente grandes e reduzidos, optou-se neste trabalho pelo o uso dos trocadores inorgânicos fosfato de zircônio e fosfato de titânio para o tratamento de rejeitos industriais que contenham crômio e rejeitos radioativos, na separação do cézio.

2. **Objetivo**

O objetivo deste trabalho é a utilização da troca iônica com trocadores inorgânicos como meio de separação de contaminantes e de valores de rejeitos industriais e radioativos.

A grande importância no emprego desta técnica é a alta eficiência e capacidade na separação de diferentes materiais e a redução do volume dos rejeitos gerados, além dos trocadores inorgânicos apresentarem uma elevada resistência aos agentes oxidantes e à radiação ionizante.

Os trocadores inorgânicos, fosfato de zircônio e fosfato de titânio, serão preparados segundo o método de CLEARFIELD [12] para obtenção da forma cristalina α -.

Será estudada a adição de suporte para que facilite os experimentos em coluna cromatográfica, evitando-se assim problemas de empacotamento devido à pequena granulometria do trocador fosfato de zircônio [26]. Apesar da granulometria do trocador fosfato de titânio não ser tão pequena, será estudada a adição de suporte.

A adição de modificadores da estrutura cristalina destes compostos também será estudada a fim de torná-los mais eficientes na retenção de íons maiores.

Os trocadores inorgânicos fosfato de zircônio e fosfato de titânio, com ou sem suporte, e com modificadores serão utilizados na separação do metal crômio, e do radioisótopo césio.

3. Trocadores Inorgânicos Sintéticos

Uma grande variedade de usos foi encontrada para as resinas de troca iônica orgânicas sintéticas e para trocadores inorgânicos zeolíticos, e novos usos são constantemente sugeridos; uma quantidade considerável destes materiais é usada industrialmente. Porém, seu uso é limitado em virtude de sua pouca estabilidade sob várias condições; por exemplo, os zeólitos são instáveis em meio ácido, enquanto as resinas orgânicas degeneram a altas temperaturas. Apesar de a estabilidade frente à radiação de algumas resinas orgânicas ser normalmente suficiente para o uso nos processos químicos de soluções radioativas, a exposição a atividades altas causa uma mudança significativa em sua capacidade e seletividade. Há, portanto, necessidade do processamento de materiais de troca iônica que apresentem um alto grau de estabilidade em altas temperaturas e dose de radiação ionizante e que possuam apreciável capacidade de troca em ampla variação de acidez [9].

Entre os possíveis usos para tais materiais, alguns serão citados a seguir [9]:

- (a) O tratamento de água a alta temperatura para remoção de produtos corrosivos e de impurezas iônicas: a aplicação é análoga ao tratamento de caldeira praticado atualmente, mas sem a necessidade de temperaturas baixas no ciclo para prevenir a destruição da resina.
- (b) A purificação e condicionamento da água de resfriamento e moderação em reatores de água pressurizada.
- (c) A purificação e separação química em meio à radiação intensa.

O rápido desenvolvimento da energia nuclear, hidrometalurgia de elementos raros, preparação de materiais de alta pureza e purificação de água tem contribuído para que se pesquisem 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-silicato) [13,54].

Os trocadores inorgânicos sintéticos têm ocupado firmemente sua própria posição entre os materiais de troca iônica [14].

Um grande número de substâncias inorgânicas sintéticas tem sido descrito de acordo com suas propriedades de troca iônica. Estes materiais podem ser divididos em [14]:

1. hidróxidos;
2. sais ácidos de metais polivalentes;
3. sais de heteropoliácidos;
4. ferrocianetos insolúveis;
5. alumino-silicatos sintéticos;
6. outras substâncias como apatitas sintéticas, sulfetos, sulfatos, etc.

Já foram publicados vários estudos sobre as propriedades de troca iônica destas substâncias, porém, durante os últimos 15 anos, houve um grande progresso no desenvolvimento e estudo das propriedades básicas destes materiais [9]. Os estudos sobre hidróxidos e sais ácidos de metais polivalentes foram realizados mais intensamente no grupo de trocadores iônicos sintéticos [13].

3.1. Sais ácidos de metais polivalentes

Vários são os componentes deste grupo de materiais que têm sido descritos como trocadores iônicos. Entre os metais estudados tem-se o zircônio, tório, titânio, cério (IV), alumínio, ferro (III), crômio (III), urânio (VI), etc. Entre os ânions empregados na troca iônica encontram-se os fosfatos, arsenatos, antimonatos, molibdatos, silicatos, oxalatos, etc. [54].

Estes sais, agindo principalmente como trocadores catiônicos, se apresentam geralmente na forma de gel ou sólidos microcristalinos, sendo que

sua composição e propriedades dependem do método de preparação. Os trocadores catiônicos apresentam, principalmente, alta estabilidade química quando submetidos a altas temperaturas e taxas de radiação, devida basicamente à presença de íons de hidrogênio, que trocam facilmente, associados a grupos aniônicos presentes no sal [54].

O desenvolvimento dos estudos destes materiais levou a uma preparação bem sucedida de compostos cristalinos do tipo $M^{IV}(HX^VO_4)_2 \cdot yH_2O$ (onde M é o átomo de metal, X é o átomo que compõe o ânion e y é o índice de quantidade de moléculas de água presente no composto). Resultou também, no reconhecimento de suas estruturas cristalinas. Sua estrutura é em camadas e os componentes cristalinos exibem a propriedade de reter íons. O conhecimento da estrutura cristalina levou a um profundo entendimento dos processos de troca iônica e sua reversibilidade [54].

Além das aplicações possíveis destes trocadores em processamentos químicos de materiais radioativos e no tratamento de água de moderação e água de resfriamento em reatores nucleares que trabalham em altas temperaturas e altas taxas de pressão, foram encontradas novas aplicações, tais como no processo de dessalinização de água do mar e nas células a combustível, onde se empregam membranas de troca iônica para transporte de íons de hidrogênio [54].

3.1.1. Sais Ácidos de Metais Quadrivalentes

Estes pertencem ao grupo dos trocadores inorgânicos sintéticos. Pode-se encontrar neste grupo os seguintes trocadores: fosfato de titânio, fosfato de cério, arsenato de zircônio, arsenato de titânio, arsenato de cério, fosfato de urânio, fosfato de tório, etc. Dentre eles o mais estudado é o fosfato de zircônio [54].

3.1.1.1. 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 [54].

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 entre P e Zr (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 H_2PO_3 acima de 2,5 M resulta em material cristalino. Neste caso, temos a formação da fase cristalina, resultando no trocador chamado α -ZrP, cuja fórmula é $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3,7,12,22,29,54,56].

As fases β - e γ -, correspondentes ao $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ e $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, são preparadas por refluxo de solução de ZrOCl_2 com NaH_2PO_4 em ácido clorídrico 3,0 M. A secagem sobre CaSO_4 leva à formação de β -ZrP, sendo que o produto seco ao ar corresponde ao γ -ZrP [19,54].

A composição do material amorfo ou pouco cristalino é geralmente interpretada em termos de componentes em que a proporção de P/Zr varia livremente, sendo que 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 [54].

Existia um grande esforço para definir a estrutura de α -ZrP. O estudo tridimensional em cristais simples de $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentado por CLEARFIELD & SMITH [4,5], resultou na seguinte estrutura: os cristais são monoclinicos, com $a=0,9076$ nm, $b=0,596$ nm, $c=1,622$ nm e $\beta=111,5^\circ$ [21,51,52,54].

Na forma cristalina de fase α – a distância entre as camadas é de 0,76 nm e a intensidade das forças de ligação nas pontes de hidrogênio é fraca. As características estruturais da fase β – são essencialmente as mesmas das presentes em α -ZrP, porém, com a diferença que a distância entre as camadas é de 0,928 nm. A estrutura de γ -ZrP é aproximadamente a mesma de β -ZrP [12,13,21,54].

A figura a seguir mostra, de forma esquemática, as estruturas de α -, β - e γ -ZrP [54].

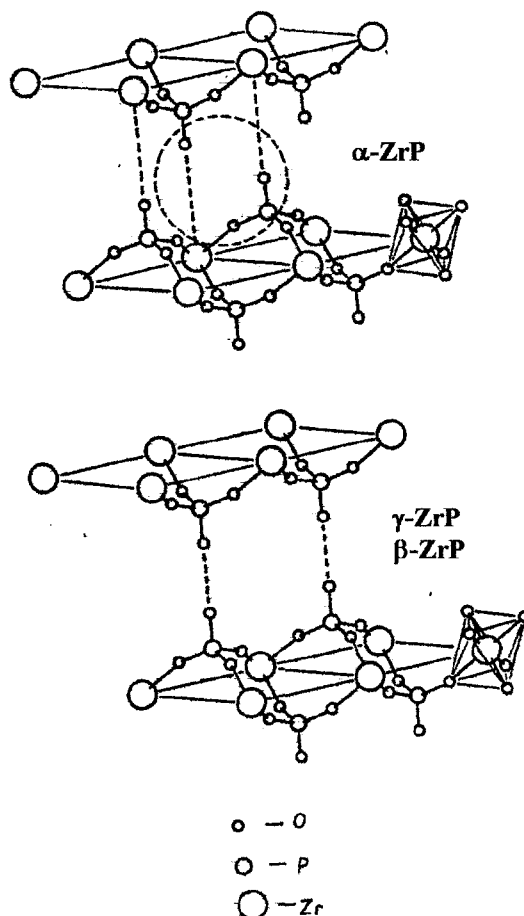


Figura 1 – Esquema da estrutura cristalina do fosfato de zircônio α , β e γ [54]

Quando se fala do comportamento do trocador fosfato de zircônio, ele mostra uma seqüência de afinidade e seletividade diferente, dependendo em que

estado se encontra. A seguir serão mostrados, de forma resumida, alguns exemplos de materiais retidos pelo ZrP em suas diferentes formas:

- ZrP na forma amorfa: Cs > Rb > K > Na
- ZrP semicristalino: Li > K > H > Cs
- ZrP cristalino: Sr > Na > Cs

Porém, quando se fala de cátions trivalentes e quadrivalentes, sabemos que podem ser retidos à temperatura ambiente pelo trocador fosfato de zircônio na forma amorfa, mas não conseguem ser retidos completamente pelo trocador na forma cristalina. Essa falha é atribuída ao impedimento estérico. Na verdade, o tamanho máximo da janela conectada às cavidades adjacentes neste trocador é de 2,64 Å. Além disso, se o diâmetro do cátion polivalente for maior que este valor, a desidratação total ou parcial tem que ocorrer para que seja possível a difusão do cátion dentro da estrutura da camada. Uma parte da energia necessária para a desidratação pode ser recuperada, quando o cátion, já dentro do trocador, for parcialmente re-hidratado. Todavia, à temperatura ambiente, a alta energia gasta para a desidratação inicial não pode ser sustentada pelo aumento do pH da solução externa, devido à forte tendência dos cátions polivalentes se tornarem óxidos hidratados insolúveis. O impedimento estérico poderia ser evitado aumentando a temperatura ou usando outras formas do trocador fosfato de zircônio cristalino, o que aumentaria a distância entre camadas [1,18].

Segundo vários estudos, os cátions trivalentes (e muitos quadrivalentes) são trocados à temperatura ambiente em fosfato de zircônio amorfo, mas não na forma cristalina α -ZrP, pois alegam que a energia é insuficiente para desidratar os cátions para que ocorra a difusão dentro dos cristais. Entretanto, o Cr^{3+} pode ser trocado rapidamente a 30°C com o trocador na forma Na^+ . Um pouco mais de 60% do Cr^{3+} é trocado em poucos minutos (não ultrapassando 70% de troca total). O processo de troca é mais rápido a 75°C, porém não ultrapassa 60% de troca, ou seja, além de não aumentar, a temperatura maior desfavorece um pouco a troca [1,8,12,30].

NAGY e colaboradores [37] investigaram o comportamento do trocador fosfato de zircônio sobre suporte de carbono ativado para a separação dos íons Cs^+ , Sr^{2+} e I^- . O meio adotado para estudo foi o aquoso. A solução de alimentação de água destilada, continha os íons estudados em nível de traço, com uma concentração de solução de $50 - 300 \mu\text{g íon.cm}^{-3}$. A contactação foi feita com 2g de trocador e a vazão usada foi de $1 - 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Como resultado obtiveram uma retenção muito boa para o céσιο que foi sempre maior que 95%, porém o mesmo não ocorreu com os outros íons estudados. Somente 27% do íon I^- e 19% do íon Sr^{2+} foram retidos.

Estudos mostraram o comportamento do trocador fosfato de zircônio com íons divalentes de raios grandes, como por exemplo, os íons Mg^{2+} e Ba^{2+} . Eles acreditam que a falha que ocorre na troca é devida ao impedimento estérico. Estudou-se neste trabalho o fosfato de zircônio na forma sódica. A troca foi feita no meio clorídrico com acidez de 0,1 N. Verificou-se que no caso do íon Mg^{2+} , na troca $\text{H}^+ - \text{Mg}^{2+}$ houve uma retenção de 50% do íon Mg^{2+} . No caso da troca $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, esta porcentagem de retenção subiu para cerca de 80%, contudo, esta troca não é muito rápida tendo-se que passar várias vezes a solução pela coluna para se alcançar esta retenção (o número de vezes não foi citado no trabalho). Estudaram também o íon Sr^{2+} , e o seu comportamento foi semelhante ao do íon Mg^{2+} . Entretanto, o estudo do íon Ba^{2+} mostrou-se mais complicado, pois a troca somente alcançou uma porcentagem de retenção de 20 a 40%. Sua conclusão é que seria necessário aumentar a distância entre camadas para que a troca com íons de raios maiores pudesse ocorrer [2,17,19].

FORBICINI e colaboradores [25] estudaram a viabilização de um processo cromatográfico de remoção parcial do zircônio presente na solução de dissolução do combustível nuclear irradiado utilizando ZrP. O zircônio deve ser removido, pois forma complexos estáveis na fase orgânica com os produtos de degradação do TBP, provocando entupimento nos equipamentos de extração. Devido à sua pequena granulometria (100-150 mesh), o fosfato de zircônio pode provocar empacotamento da coluna, impedindo o fluxo da solução. Portanto, estudaram a utilização de suportes inertes como sílica-gel, asbesto, alumina, microesferas de alumina, XAD-7 e IRA-400. Determinaram também a capacidade do trocador que

foi de 43,09 meq de Na⁺/g de trocador.. O estudo alcançou resultados sempre superiores a 85%, porém o fator limitante do processo foi o empacotamento da coluna. Os resultados obtidos da retenção do zircônio em fosfato de zircônio sobre diferentes suportes encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Sorção do zircônio em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes

Solução carga: [U]=240g/L, [Zr]=0,28 g/L, HNO₃ 3M

Volume da solução carga: 15 mL

Volume do Leito Cromatográfico: 1 mL [25]

Exp.	Suporte	Retenção do Zr (%)
1	Sílica-gel	99,60
2	Asbesto	94,95
3	Alumina	97,23
4	Microesferas de alumina	98,75
5	IRA-400	85,96
6	XAD-7	89,22

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de retenção total do zircônio (%R).

Tabela 2 – Eficiência das Colunas na Retenção do Zircônio [25]

Exp.	Suporte	%R
1	Sílica-gel	99,12
2	Asbesto	93,99
3	Alumina	96,11
4	Microesferas de alumina	98,25
5	IRA-400	84,86
6	XAD-7	88,74

Outro estudo de FORBICINI & LOBÃO [26] descreve a separação de alguns radioisótopos em coluna cromatográfica com o trocador fosfato de zircônio. Essa separação é importante tanto para a recuperação destes elementos visando uma posterior reutilização, como para a disposição de rejeitos radioativos, quando se deseja diminuir a atividade e o volume destes. Os radioisótopos escolhidos

foram ^{134}Cs e ^{106}Ru . Os experimentos foram feitos em meio nítrico. No caso do radioisótopo ^{134}Cs , a retenção e a lavagem foram feitas em HNO_3 1,5 M e a eluição em HNO_3 5 M, sua retenção foi de cerca de 99% do césio influente e a eluição foi de cerca de 95% do césio retido. Para o radioisótopo ^{106}Ru trabalharam com uma solução de HNO_3 0,01 M para a retenção e a lavagem, e HNO_3 3 M para a eluição. Alcançaram aproximadamente 99% de retenção do rutênio influente e uma eluição de cerca de 94% do rutênio retido. Observaram que a variação da acidez permitiu a separação do césio e do rutênio. Portanto, a partir de uma solução de rejeito radioativo, puderam reter, primeiramente, o césio em solução de 1,5 M de acidez, deixando o rutênio passar pela coluna. Posteriormente, acertaram a acidez da solução efluente a 0,1 M e procederam a retenção do rutênio. Na faixa de acidez estudada neste trabalho não verificaram a retenção do urânio. Segundo os autores, o processo é simples e obtém-se um alto grau de separação e recuperação desses radioisótopos.

MIMURA & AKIBA [34,35] estudaram a adsorção dos íons Am^{3+} e Eu^{3+} em fosfato de zircônio. Em seus estudos, os autores promoveram a remoção de elementos transurânicos em adsorventes inorgânicos. O trabalho mostrou que o ponto de quebra da curva dos íons Am^{3+} e Eu^{3+} aumentava linearmente com o pH da solução de alimentação, que variou de 1,9 a 2,40. Em ambos os casos, os íons estudados foram rapidamente eluídos com uma solução de HNO_3 a 0,1 M e a porcentagem de eluição sempre foi superior a 95%.

3.1.1.2. Fosfato de titânio

Existem vários métodos de preparação do trocador inorgânico fosfato de titânio, em sua forma amorfa, amorfa granular e cristalina. A composição do material amorfo varia com a proporção de P/Ti de 0,6 a 2,0, chegando-se a diferentes fórmulas empíricas para este material, como $[(\text{TiO})_{0,535}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,369}(\text{OH})_{1,77}].1,11 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{TiH}_2(\text{PO}_4)_2.4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ [54].

Este trocador apresenta alta capacidade de troca ($\sim 7,5$ meq/g) e seu desempenho não é afetado pela calcinação. Ele pode ser facilmente regenerado e exibe uma alta seletividade para o Cs^+ [28,54].

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: $a=8,6403 \text{ \AA}$, $b=5,0093 \text{ \AA}$, $c=15,5097$ e $\beta=101,324^\circ$ [15,50,54]

Atualmente, dois principais tipos de fases de titânio são conhecidas, α - e γ -, ambas contendo 2 átomos de fósforo para 1 átomo de titânio. A distância intercamadas na fase semicristalina é de $10,1 \text{ \AA}$, com uma proporção molar entre P/Ti de 1:1 [50,54].

NUNES & AIROLDI [38] estudaram a retenção dos íons K^+ e Ca^{2+} no trocador α -fosfato de titânio condicionado em duas formas diferentes. O condicionamento do fosfato do titânio (TPH) estudado foi na forma Na^+ (TPNa) e na forma *n*-butilamônio-intercalado (TPBA). Os experimentos foram feitos em meio clorídrico e à temperatura de $298,2 \pm 0,2 \text{ K}$. Seus resultados foram muito bons, sendo que para o trocador TPH obtiveram uma retenção de 99,98% para o íon K^+ e 99,37% para o íon Ca^{2+} . No caso do trocador TPNa obtiveram uma retenção de 99,88% para o íon K^+ e 99,98% para o íon Ca^{2+} . E, finalmente, no trocador TPBA obtiveram uma retenção de 99,98% para o íon K^+ e 99,80% para o íon Ca^{2+} .

TAKAGUCHI & TOMITA [49] estudaram o uso do trocador α -TiP para a retenção do íon de Li^+ . A troca foi feita entre 250 mg de trocador fosfato de titânio e 25 mL de solução de LiCl 0,1 N à temperatura ambiente. A retenção nestas condições foi de cerca de 90%.

Segundo CLEARFIELD [12] para o trocador α -TiP é tão difícil reter íons grandes quanto para o trocador α -ZrP, pois este também apresenta uma distância pequena entre camadas. Segundo o autor, os íons Rb^+ e Cs^+ não são trocados, apreciavelmente, a pH abaixo de 7. E não é possível estudar sua troca a valores de pH altos, pois infelizmente, o α -TiP não é estável em meio alcalino,

4. Metodologia

4.1. Materiais e Equipamentos

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

- ◇ Agitador AD8550, marca Donner
- ◇ Agitador magnético, marca Ika-combinag Rco
- ◇ Placa aquecedora, marca Sybron Termolyne
- ◇ Estufa retilínea, marca Fanem Ltda.
- ◇ Coluna cromatográfica em vidro borossilicato, \varnothing 15 x 320 mm com torneira de teflon
- ◇ Coluna cromatográfica em vidro borossilicato, \varnothing 4 x 260 mm com torneira de teflon
- ◇ Reservatório da coluna cromatográfica, \varnothing 25 x 120 mm.
- ◇ Oxicloreto de Zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), p.a., marca Merck
- ◇ Cloreto de titânio IV p.s., marca Merck
- ◇ Hexametilenotetramina ($C_6H_{12}N_4$) p.a., marca Merck
- ◇ 1,6-diamino-hexano ($C_6H_{12}N_2$) p.a., marca Fluka
- ◇ Sílica-gel (70-230 mesh), marca Merck
- ◇ Cloreto de Crômio III ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$), marca Vetec
- ◇ Solução radioativa de cromato de sódio, procedência do Centro de Radiofarmácia/IPEN
- ◇ Solução radioativa de césio 134 em meio nítrico, marca Amersham
- ◇ Ácido fosfórico (H_3PO_4 85%) p.a., marca Synth
- ◇ Ácido clorídrico (HCl 37%) p.a., marca Synth
- ◇ Ácido nítrico (HNO_3) p.a., marca Synth
- ◇ Cloreto de sódio p.a., marca Carlo Erba
- ◇ Resina aniônica Amberlite IRA-400, marca BDH Reagents
- ◇ Resina catiônica Amberlite C-50, marca BDH Reagents
- ◇ Resina Zerolit 225, marca BDH Reagents.

4.2. Métodos Analíticos

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Fizeram-se as análises dos trocadores ZrP com e sem suporte, ZrP com modificador Hexametilenotetramina, 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.

As amostras foram embutidas em uma matriz e recobertas apenas por uma película de ouro.

O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, de uma câmara para a amostra, de um sistema de vácuo, de um controle eletrônico e de um sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletadas e amplificadas para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra, enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar [31].

4.2.2. Determinação de radionuclídeos emissores gama

Analisaram-se as amostras resultantes da contactação em "batch" 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 em amostras de 1 mL em frascos de vidros apropriados. As energias para controle da contagem gama utilizadas foram: para o ^{134}Cs de 604,7 KeV e para o ^{51}Cr de 320,1KeV. As análises foram realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN-CNEN/SP.

4.3. Procedimento de retenção em “batch”

A contactação em “batch” foi feita com massa de trocador seco e volume de solução de alimentação pré-determinados. Agitou-se esta mistura em um frasco variando-se o tempo, a temperatura, a acidez ou o pH.

Analizou-se 1 mL da solução inicial e após a contactação, sendo a porcentagem de retenção (%R) expressa como:

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

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

4.4. Procedimento em coluna cromatográfica

Fez-se a retenção do elemento estudado em coluna de vidro borossilicato, \varnothing 15 x 320 mm com torneira de teflon, com um leito que variou conforme o trocador utilizado. Percolaram-se 10 mL de solução nítrica contendo o elemento estudado com acidez determinada anteriormente em experimentos em “batch”, lavando-se a seguir com 5 mL de HNO_3 com a mesma acidez da alimentação e, por final, eluiu-se com 15 mL de HNO_3 com acidez também determinada em “batch”, mantendo-se uma vazão constante de $1 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Coletaram-se amostras a cada 1 mL em todas as etapas.

4.5. Arranjo Experimental

O material e o arranjo experimental utilizados nos experimentos em coluna cromatográfica está descrito na Figura 2.

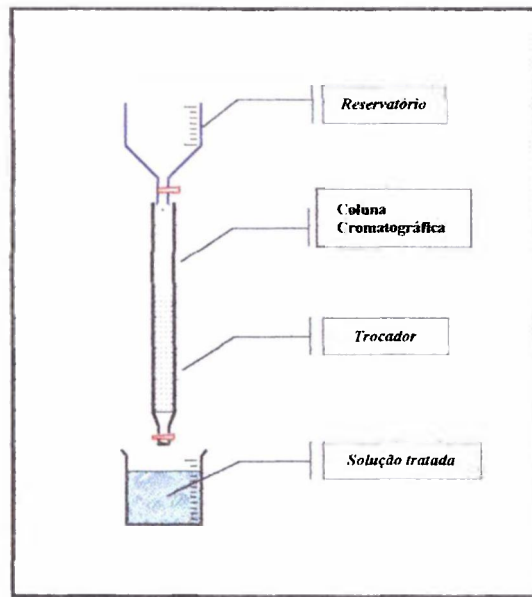


Figura 2 - Arranjo utilizado nos experimentos em coluna cromatográfica

5. Resultados e Discussão

5.1. Síntese dos trocadores

A seguir serão apresentados os métodos utilizados na preparação dos trocadores inorgânicos fosfato de zircônio e fosfato de titânio: sem suporte, com suporte de sílica-gel, com modificadores e em resina aniônica. 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, apesar de apresentar grãos maiores que os do fosfato de zircônio. O modificador hexametilenotetramina foi utilizado para se melhorar a distribuição do trocador sobre o suporte. Ocorre, assim, um aumento da área superficial de troca, e também, um aumento das cavidades do trocador, permitindo a introdução de íons maiores como os de metais pesados. O método escolhido produziu trocadores na forma α -, tanto para o fosfato de zircônio, como para o fosfato de titânio.

5.1.1. Fosfato de Zircônio

5.1.1.1. Síntese do Fosfato de Zircônio sem suporte (ZrP)

Preparou-se o composto através da adição de 3 g de oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) a 10 mL de H_3PO_4 2 mol L^{-1} 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 2 mol L^{-1} e HCl 4 mol L^{-1} na proporção 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) [5,26].

Na Figura 3 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.

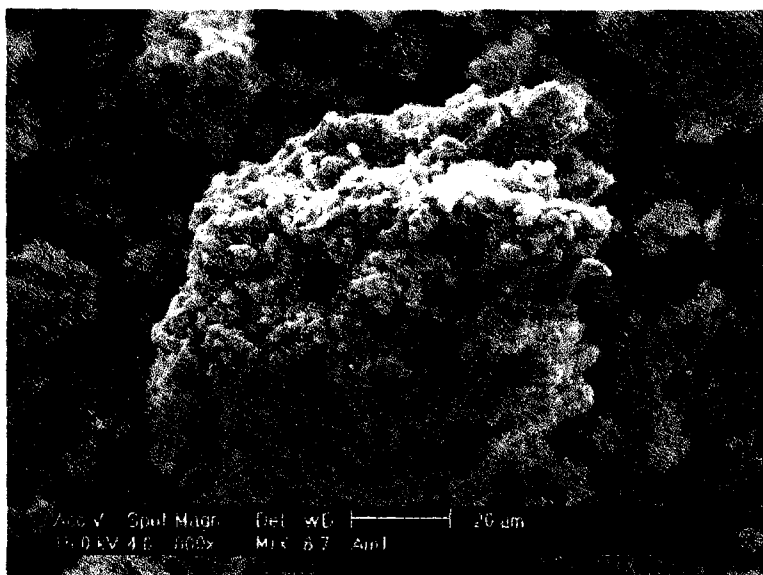


Figura 3 - Fosfato de Zircônio sem suporte, em um aumento de 800 vezes, análise por MEV.

5.1.1.2. Síntese do Fosfato de Zircônio em suporte de Sílica-gel (ZrP-Si)

A preparação do trocador fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel foi relativamente idêntico a sua preparação sem o suporte. A diferença apresentou-se quando da adição de 1 g de sílica-gel antes da reação de formação do α -ZrP [26,47]. O restante do procedimento foi o mesmo descrito na preparação anterior (item 5.1.1.1).

Na Figura 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 foram retirados por peneiramento ou por lavagem do trocador antes de ser introduzido na coluna.

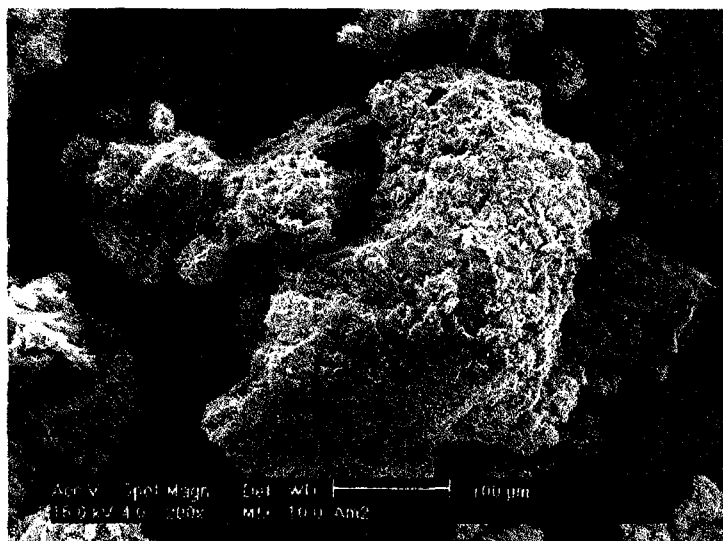


Figura 4 - Fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel, em um aumento de 200 vezes, análise por MEV.

5.1.1.3. Síntese do Fosfato de Zircônio em Resina Aniônica Amberlite IRA-400 (ZrP-IRA)

Fez-se a contactação de 6 g de resina aniônica Amberlite IRA-400 que se apresenta na forma cloreto, com 25 mL de H_3PO_4 2 mol L^{-1} sob agitação constante por aproximadamente 24 horas, para que o ânion fosfato trocasse com o ânion Cl^- da resina [55]. Filtrou-se e lavou-se a resina com água deionizada, para a total retirada do fosfato em excesso, com o objetivo de evitar a formação do ZrP fora da resina.

Em outro béquer, juntaram-se 6 g de oxiclreto de zircônio com 30 mL de HCl 4 mol L^{-1} , diluindo-se completamente o oxiclreto. Juntou-se a resina contendo fosfato com a solução ácida contendo o oxiclreto, mantendo a agitação por cerca de 1 minuto. Deixou-se em repouso por 48 horas. O restante do procedimento foi o mesmo descrito no item 5.1.1.1.

A resina mostrada na Figura 5, indica que não houve a formação do ZrP no exterior da resina, o que era desejado. O trocador desta forma apresentou-se em melhores condições para utilização em coluna, permitindo o controle da velocidade de percolação da solução.

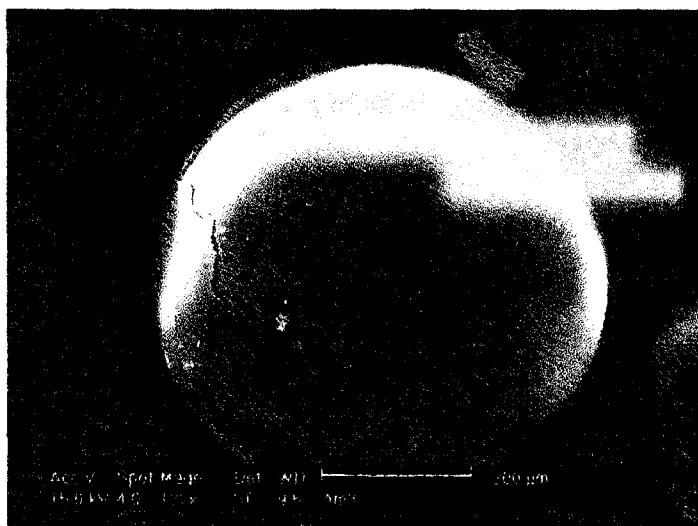


Figura 5 - Resina Amberlite IRA-400 com fosfato de zircônio em um aumento de 132 vezes, análise por MEV

5.1.1.4. Síntese do Fosfato de Zircônio em resina catiônica Amberlite C-50 (ZrP-C50)

Preparou-se da mesma maneira em que foi preparado o trocador fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel, porém utilizou-se 3 g de resina catiônica Amberlite C-50 em substituição à 1 g de sílica-gel. O restante do procedimento foi similar ao item 5.1.1.1.

Neste caso observou-se que o fosfato se formou na superfície da resina (Figura 6). Observou-se que não houve uma boa distribuição do trocador sobre a resina, inviabilizando seu uso.

5.1.1.5. Síntese do Fosfato de Zircônio em resina catiônica Zerolit 226 (ZrP-Z226)

Foi também preparado como o fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel e como no item anterior, substituindo a sílica-gel por 3 g de resina catiônica Zerolit 226.

Verificou-se que houve uma destruição da resina catiônica (Figura 7).

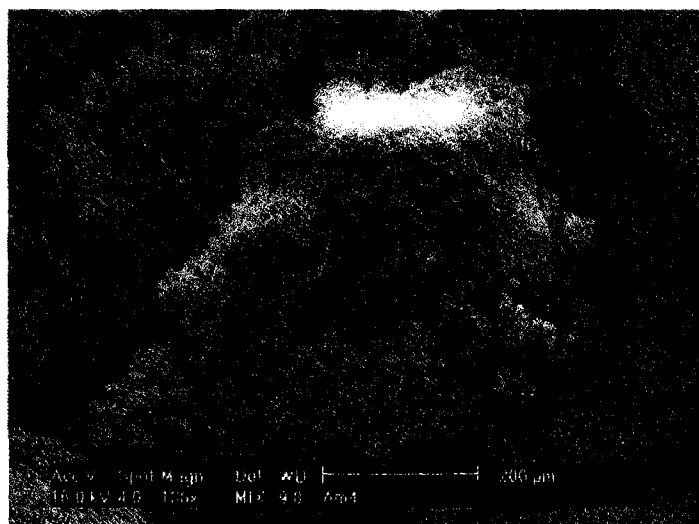


Figura 6 - Fosfato de zircônio com resina catiônica Amberlite C-50, com aumento de 138 vezes, análise por MEV.

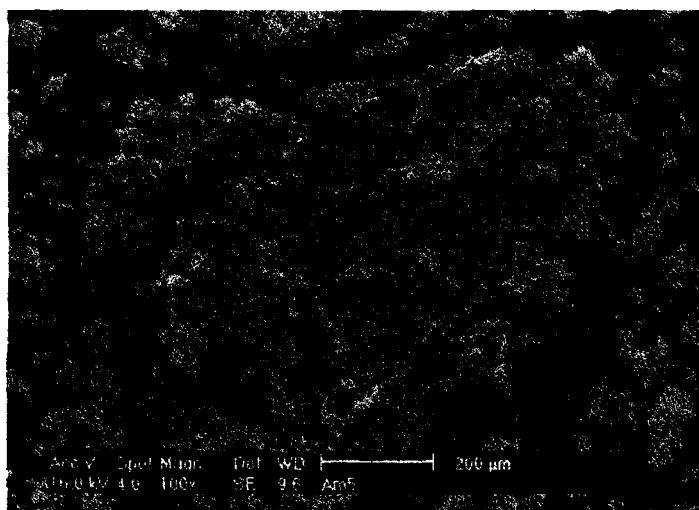


Figura 7 - Fosfato de zircônio com resina catiônica Zerolit 226 em um aumento de 100 vezes, análise por MEV

5.1.1.6. Síntese do Fosfato de Zircônio em suporte de sílica-gel com modificador 1,6-diamino-hexano (ZrP-Si-Diamino)

Preparou-se o composto com o mesmo procedimento do item 5.1.1.2, adicionando 3 g de modificador 1,6-diamino-hexano antes da reação de formação do fosfato de zircônio.

Entretanto, mesmo após várias lavagens com água deionizada, deixando em seguida para secagem a temperatura ambiente, o trocador não secou, devido, provavelmente, à formação de um composto hidrolizado, impossibilitando a sua utilização.

5.1.1.7. Síntese do Fosfato de Zircônio em suporte de sílica-gel com modificador Hexametilenotetramina (ZP-Si-HMTA)

O procedimento para a síntese desta forma de trocador também foi similar ao item 5.1.1.2, adicionando neste caso 3 g do modificador hexametilenotetramina antes da reação inicial.

Na Figura 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.

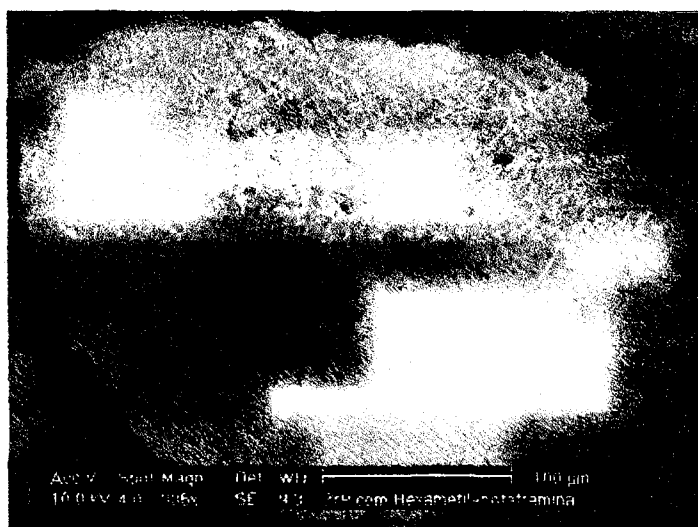


Figura 8 - Fosfato de zircônio com hexametilenotetramina em um aumento de 335 vezes, análise por MEV

5.1.2. Fosfato de Titânio

5.1.2.1. Síntese do Fosfato de Titânio sem suporte (TiP)

Misturaram-se 300 mL de TiCl_4 15% lentamente, agitando-se constantemente em 500 mL de solução de H_3PO_4 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⁻¹, seguido por água deionizada. O precipitado foi deixado para secar à temperatura ambiente.

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

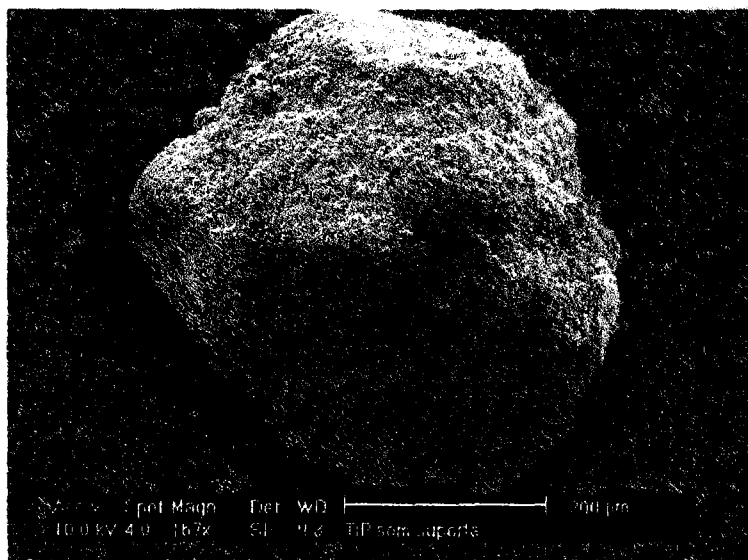


Figura 9 - Fosfato de Titânio sem suporte, em um aumento de 167 vezes, análise por MEV.

5.1.2.2. Síntese do Fosfato de Titânio em suporte de Sílica-gel (TiP-Si)

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 durante a percolação em coluna. Da mesma forma que o ZrP, o TiP se deposita na superfície da sílica por um processo de adsorção (Figura 10).



Figura 10 - Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel, em um aumento de 85 vezes, análise por MEV.

5.1.2.3. Síntese do Fosfato de Titânio em suporte de sílica-gel com modificador Hexametilenotetramina (TiP-Si-HMTA)

O procedimento de preparação foi similar ao item 5.1.2.1, adicionando-se 6 g de hexametilenotetramina e 2 g de sílica-gel, seguindo o método de preparo padronizado neste trabalho.

A Figura 11 mostra que houve uma melhor distribuição do trocador sobre o suporte de sílica-gel, aumetando sua área superficial de contato, o que facilitará a troca de íons.

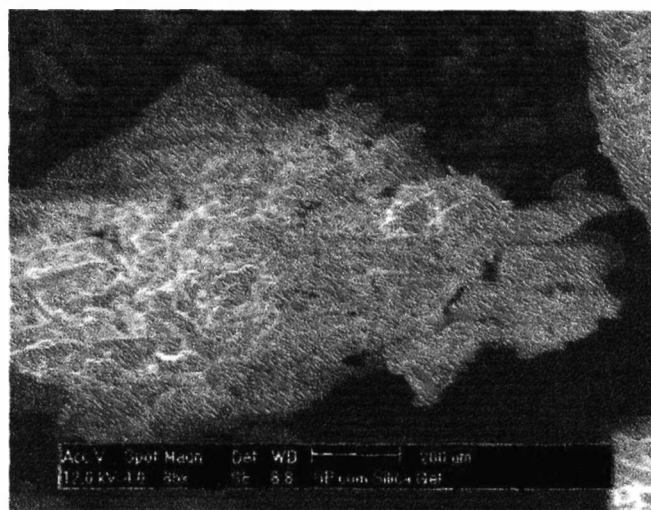


Figura 11 - Fosfato de titânio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina, em um aumento de 85 vezes, análise por MEV.

5.2. Preparação dos traçadores

5.2.1. Preparação do traçador ^{51}Cr

Diluiu-se uma alíquota de cromato de sódio radioativo com 3 mL da solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adicionando-se cloridrato de hidroxilamina para reduzir o Cr^{6+} a Cr^{3+} , pois, o Cr^{6+} forma os oxianion (CrO_4^{2-}) e ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), que impossibilita a troca em coluna catiônica. A concentração radioativa da solução foi de $2,70 \times 10^{-5} \text{ Bq mL}^{-1}$. Usou-se 200 μL desta solução em 11 mL da solução de alimentação de cromo nos experimentos em coluna e 200 μL desta solução em 10 mL de solução de cromo nos experimentos em "batch".

5.2.2. Preparação do traçador ^{134}Cs

Diluiu-se uma alíquota de CsNO_3 em 3 mL de solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração radioativa da solução é $3,74 \times 10^{-7} \text{ Bq mL}^{-1}$. Usou-se 1 mL desta solução em 11 mL da solução de alimentação nos experimentos em coluna e 1 mL desta solução em 10 mL de solução nítrica nos experimentos em "batch".

5.3. Determinação da capacidade dos trocadores

5.3.1. Trocador fosfato de zircônio

A capacidade do fosfato de zircônio foi determinada pela retenção do íon Na^+ na coluna. Tomou-se 0,42 g do trocador fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel e percolou-se o trocador com uma solução de NaCl 1 mol L^{-1} . A troca iônica ocorrida entre os íons H^+ e Na^+ foi acompanhada pelo pH da solução efluente (Figura 12). Percolou-se a solução até que o pH se igualasse ao pH da solução de alimentação, ou seja, até que atingisse pH igual a 5,5. O trocador apresentou uma capacidade de 3,86 meq de Na^+ /g de trocador [26,27].

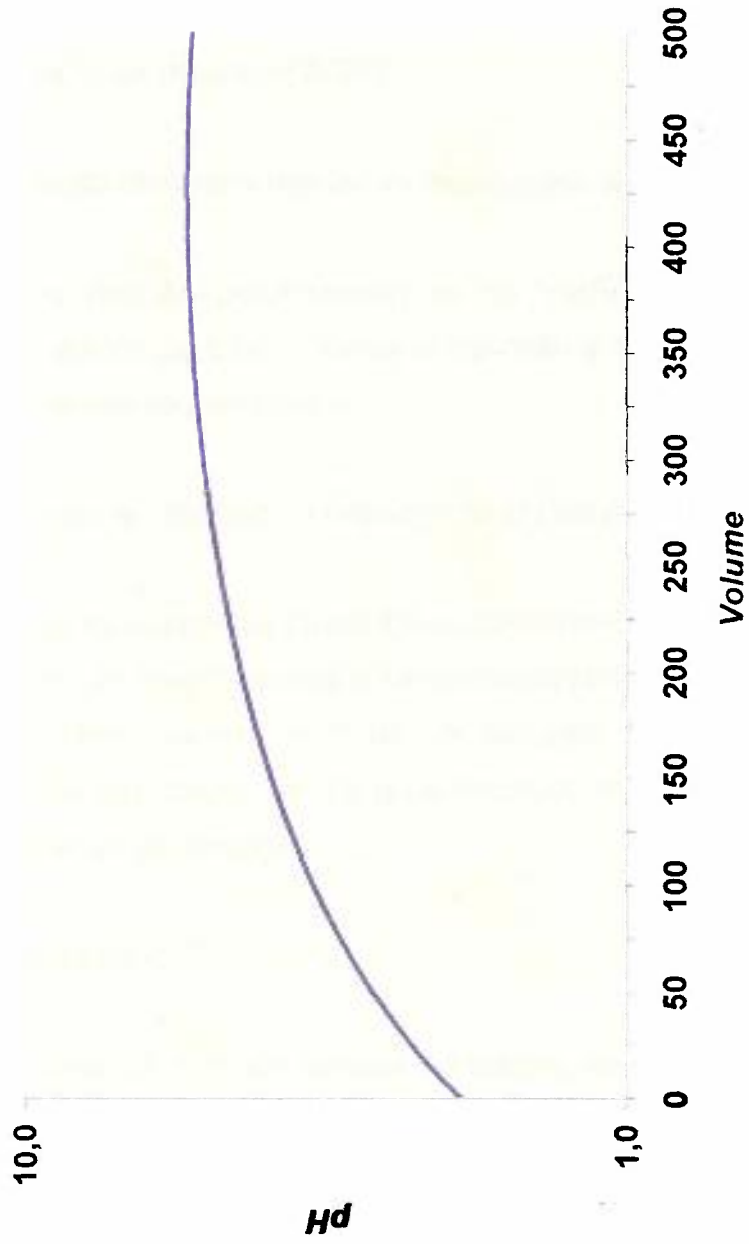


Figura 12 - Determinação da capacidade da coluna de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com solução de NaCl 1 mol L⁻¹ a temperatura ambiente.

5.3.2. Trocador fosfato de titânio

A capacidade do fosfato de titânio foi determinada pelo mesmo procedimento do item 5.3.1. A massa de trocador foi de 0,5 g. A troca iônica ocorrida entre os íons H^+ e Na^+ também foi acompanhada pelo pH da solução efluente (Figura 13). O trocador TiP apresentou uma capacidade de 4,05 meq de Na^+ /g de trocador [26,27].

5.4. Determinação dos parâmetros de separação: experimentos em "batch"

Por este método determinaram-se as melhores condições de tempo, temperatura e acidez para se proceder a retenção e a eluição, a fim de reduzir o número de experimentos em coluna.

Determinou-se, também, o intervalo de pH ideal para os experimentos.

Todos os experimentos foram feitos conforme o item 4.3,. Entretanto, para a determinação do tempo, acidez e temperatura foram usados 2 g de trocador seco, com ou sem suporte, e 2 mL de solução de alimentação. E para a determinação do pH utilizou-se 0,5 g de trocador seco, com ou sem suporte, e 3 mL de solução de alimentação.

5.4.1. Retenção do Cr^{3+}

5.4.1.1. Retenção do Cr^{3+} em função do tempo, temperatura e acidez

Pelos resultados apresentados na Figura 14, vemos que a melhor retenção à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) se deu em $[H^+]$ de 5 mol L⁻¹ e entre 3 e 4 mol L⁻¹ as melhores condições para eluição. Porém, apresentou uma baixa porcentagem de retenção a esta temperatura. Aumentando-se a temperatura para 30°C, observou-se que a melhor $[H^+]$ para retenção continuou sendo 5 mol L⁻¹, com um aumento da porcentagem de retenção. A

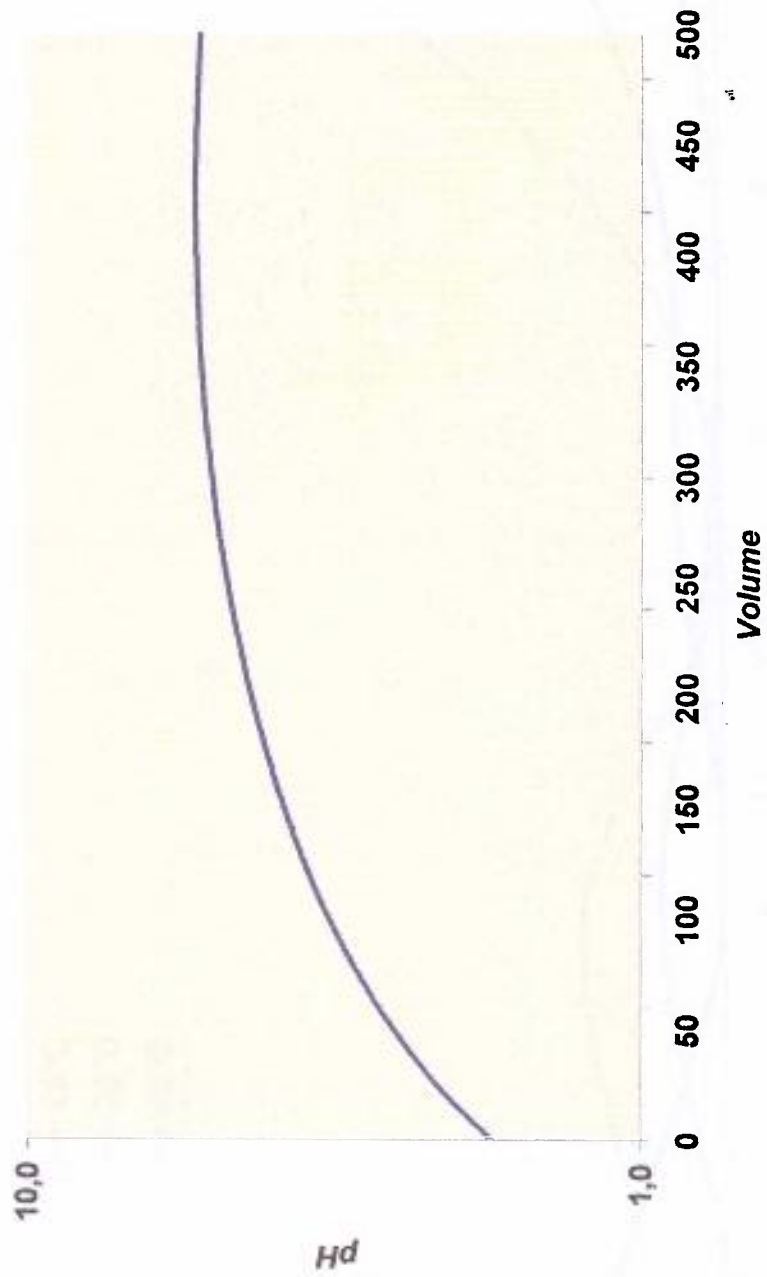


Figura 13 - Determinação da capacidade da coluna de fosfato de titânio sem suporte com solução de NaCl 1 mol L⁻¹ a temperatura ambiente.

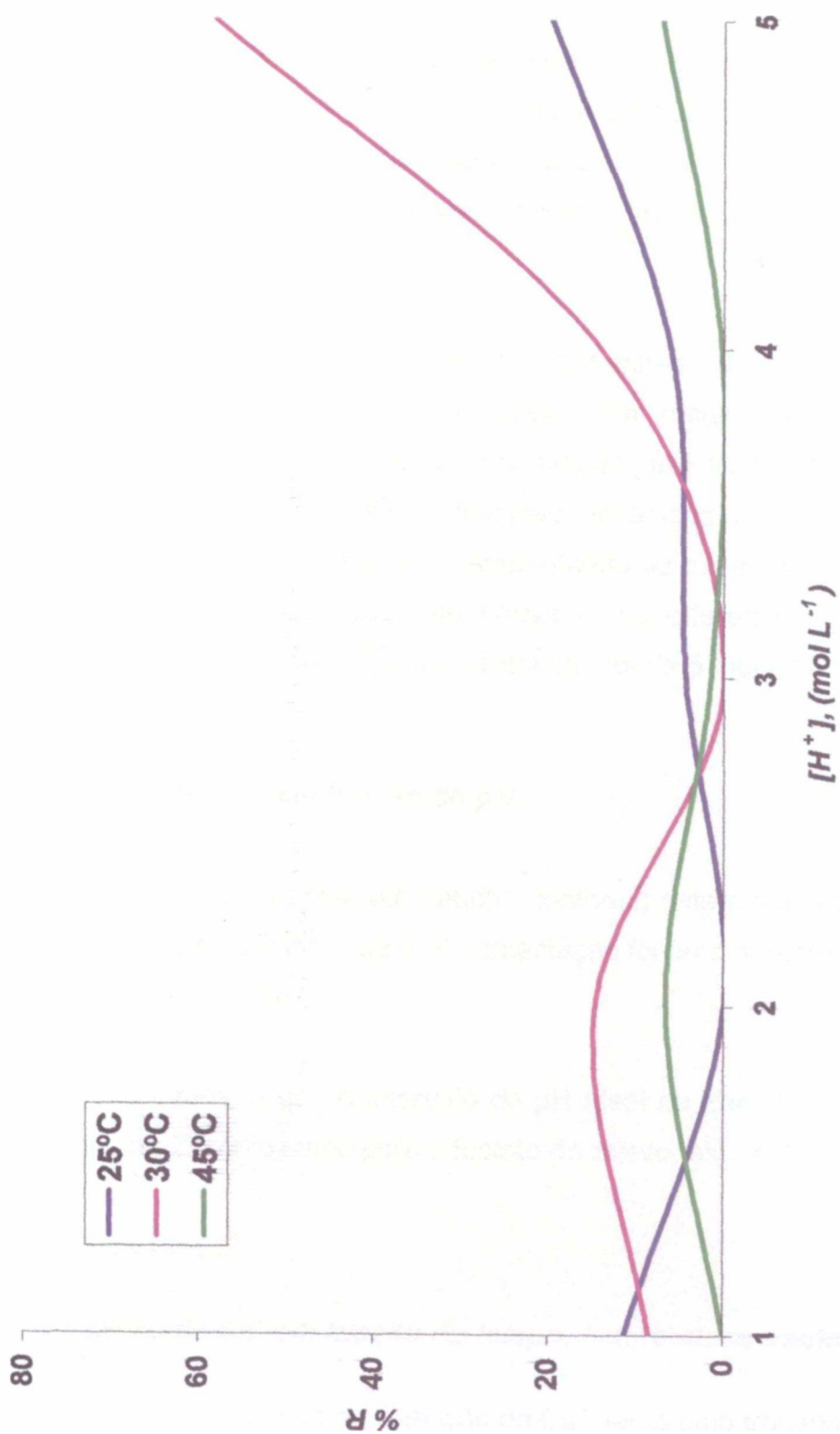


Figura 14 - Porcentagem de retenção do Cr³⁺ em fosfato de zircônio (ZrP) em meio nítrico em função da temperatura em 5 minutos de contactação em "batch".

melhor $[H^+]$ para eluição é 3 mol L^{-1} . Porém, a temperatura de 45°C desfavoreceu a retenção do Cr^{3+} ,

Alterando-se o tempo de contactação para 10 minutos, verificou-se que há uma melhora sensível na retenção à temperatura ambiente a 5 mol L^{-1} . Nestas condições, a eluição deslocou-se para acidez de 2 mol L^{-1} (Figura 15). Já com 15 minutos de contactação não se observou uma melhora na retenção do Cr^{3+} em relação ao tempo de 10 minutos.

Para o fosfato de titânio, a retenção a 30°C também se se apresentou mais eficiente em 5 mol L^{-1} de $[H^+]$, mas ainda com resultados muito baixos (Figura 16). Aumentando-se o tempo de contactação para 10 minutos, obteve-se uma melhor retenção e uma melhor definição de acidez de eluição, que se apresentou no intervalo de 3 a 4 mol L^{-1} . Aumentando-se o tempo de contactação para 15 minutos, verificou-se que não houve muita diferença em relação à contactação por 10 minutos. A $[H^+]$ para a retenção foi de 5 mol L^{-1} e para eluição foi entre 3 e 4 mol L^{-1} .

5.4.1.2. Retenção do Cr^{3+} em função do pH

A retenção do Cr^{3+} foi feita em "batch", conforme o item 4.3, à temperatura de 30°C , variando-se o pH de 1 até 6. A contactação foi feita durante 10 minutos, agitando-se constantemente.

A Figura 17 mostra que o intervalo de pH ideal de trabalho, tanto para o trocador fosfato de zircônio como para o fosfato de titânio, está entre 1 e 2.

5.4.2. Retenção do Cs^+

5.4.2.1. Retenção do Cs^+ em função do tempo, temperatura e acidez

Na Figura 18 vemos que na retenção do Cs^+ , tanto pelo trocador fosfato de zircônio quanto pelo trocador fosfato de titânio, apresentou uma melhor retenção na $[H^+]$ de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e uma melhor eluição em 5 mol L^{-1} .

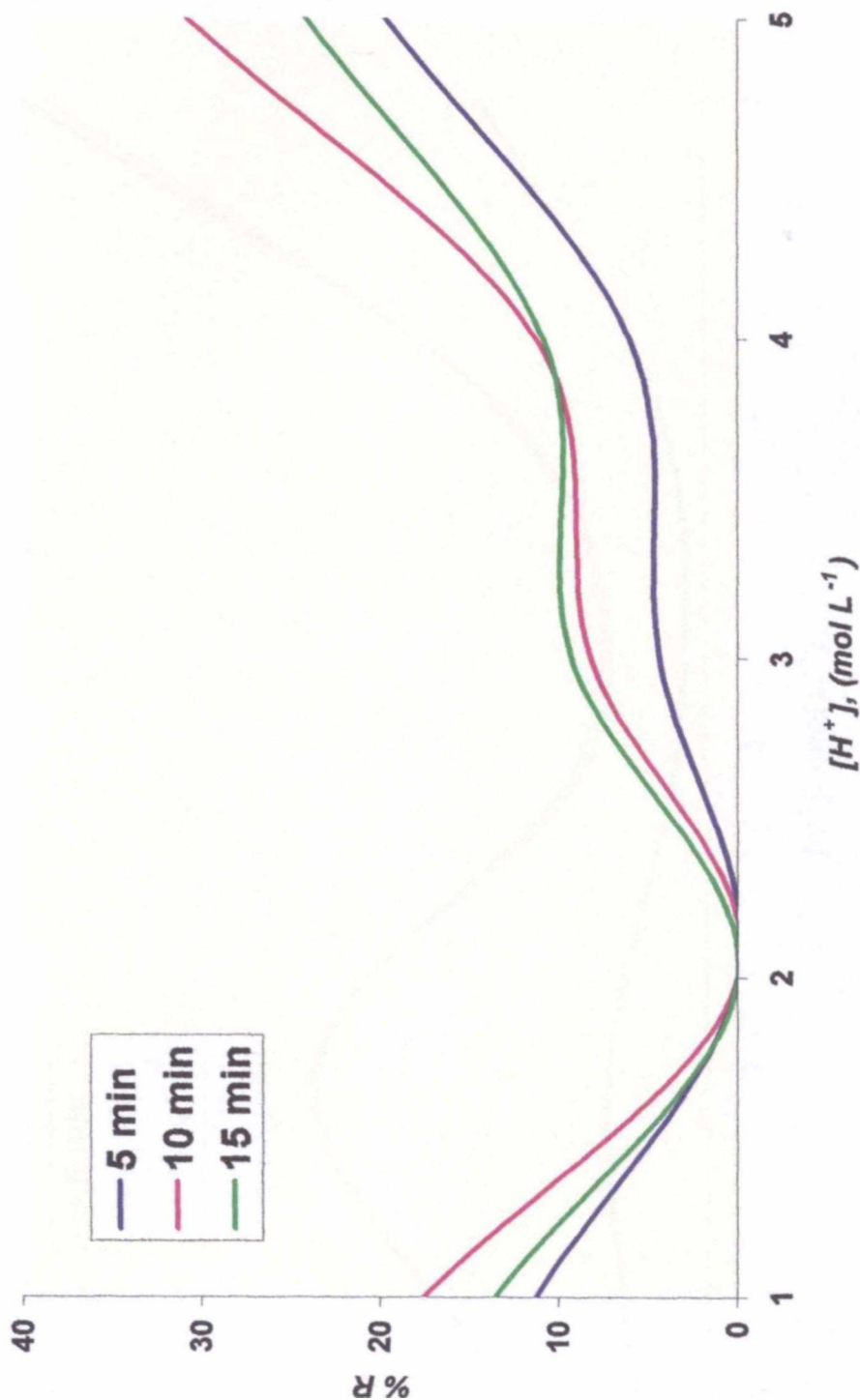


Figura 15 - Porcentagem de retenção do Cr³⁺ em fosfato de zircônio (ZrP) em meio nítrico em função do tempo de contactação à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

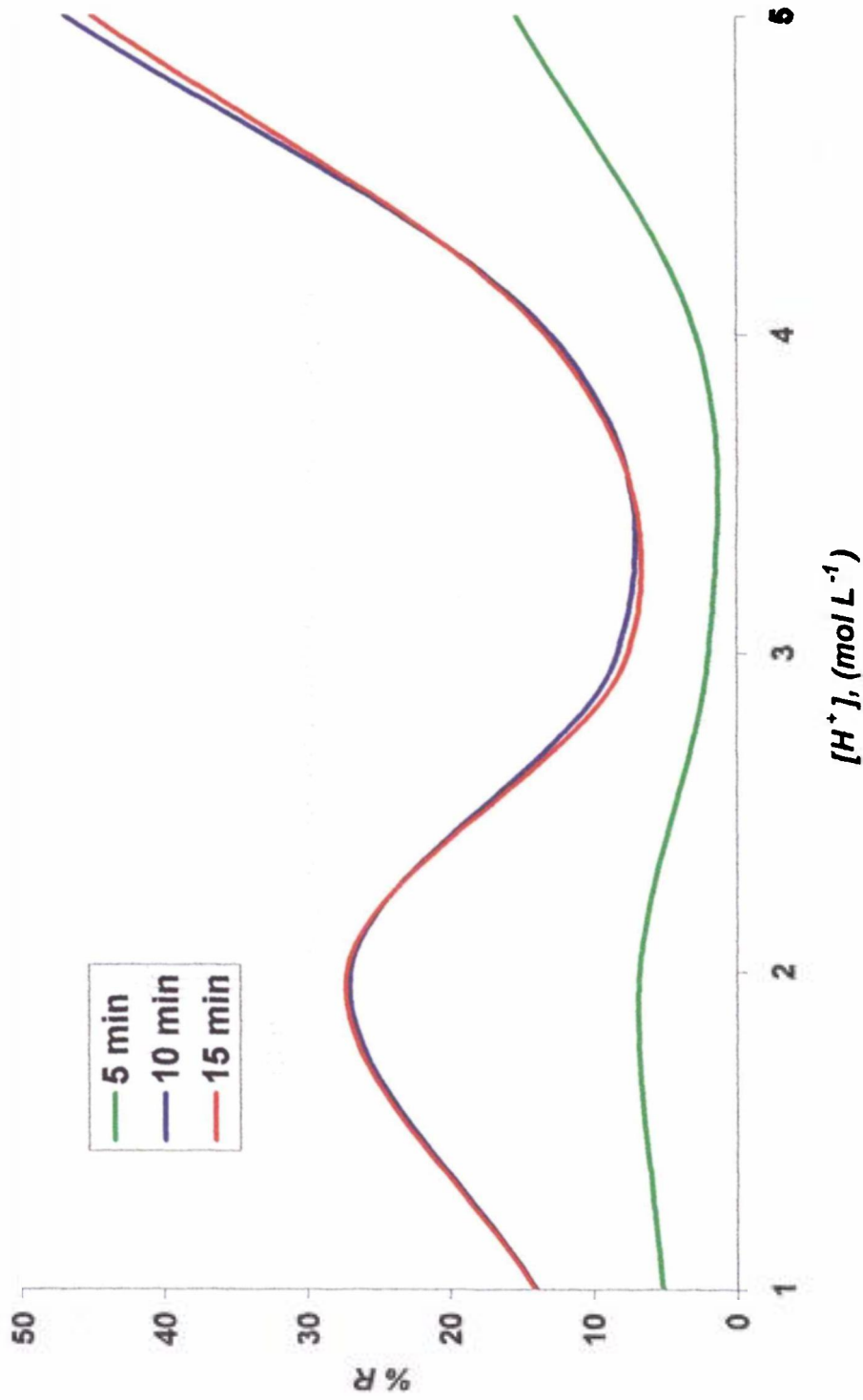


Figura 16 - Porcentagem de retenção do Cr^{3+} no fosfato de titânio (TiP) em meio nítrico em função do tempo de contactação à 30°C .

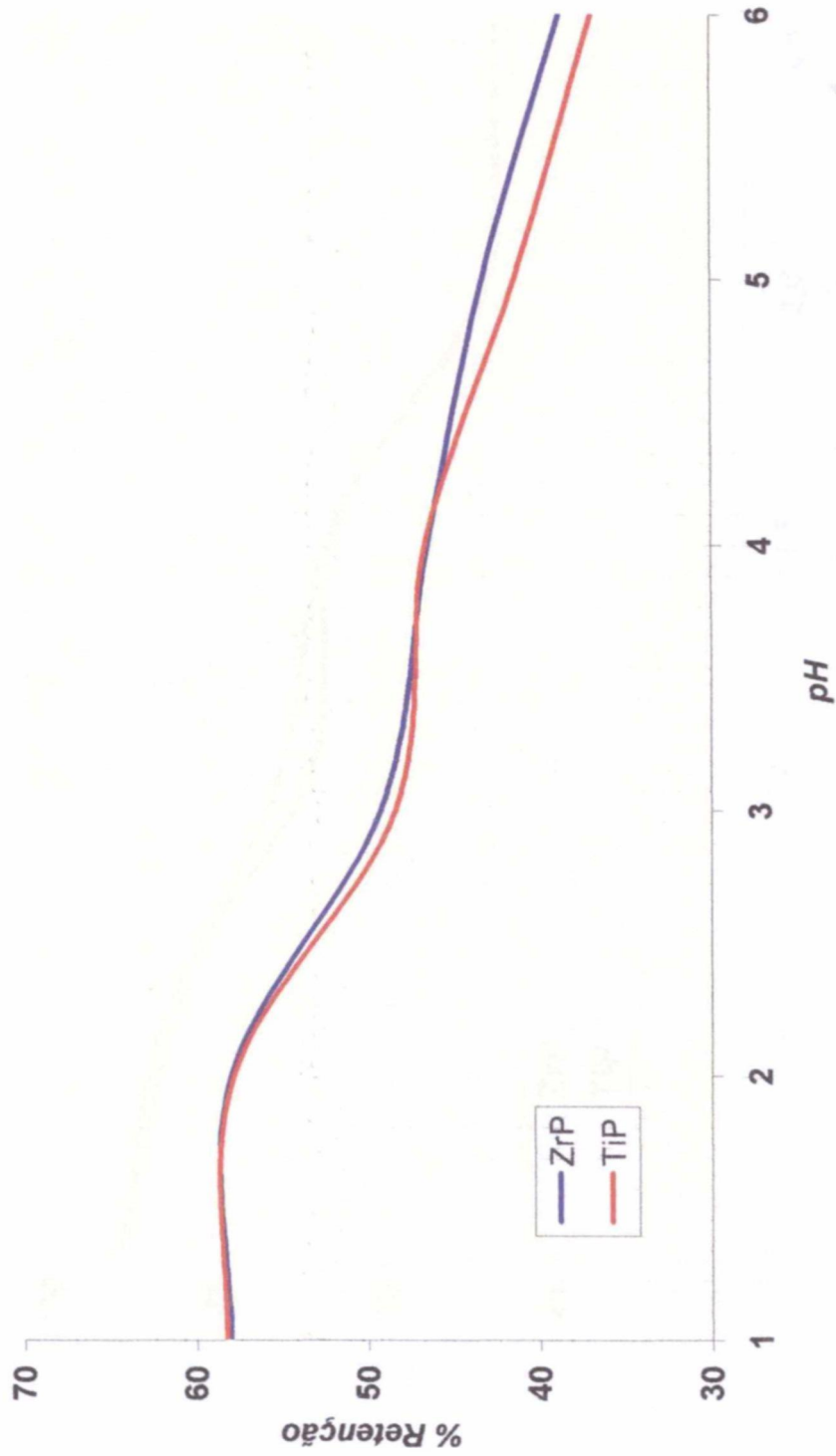


Figura 17 - Retenção em "batch" do Cr^{3+} em meio nítrico com variação de pH à 30°C com contactação de 10 minutos.

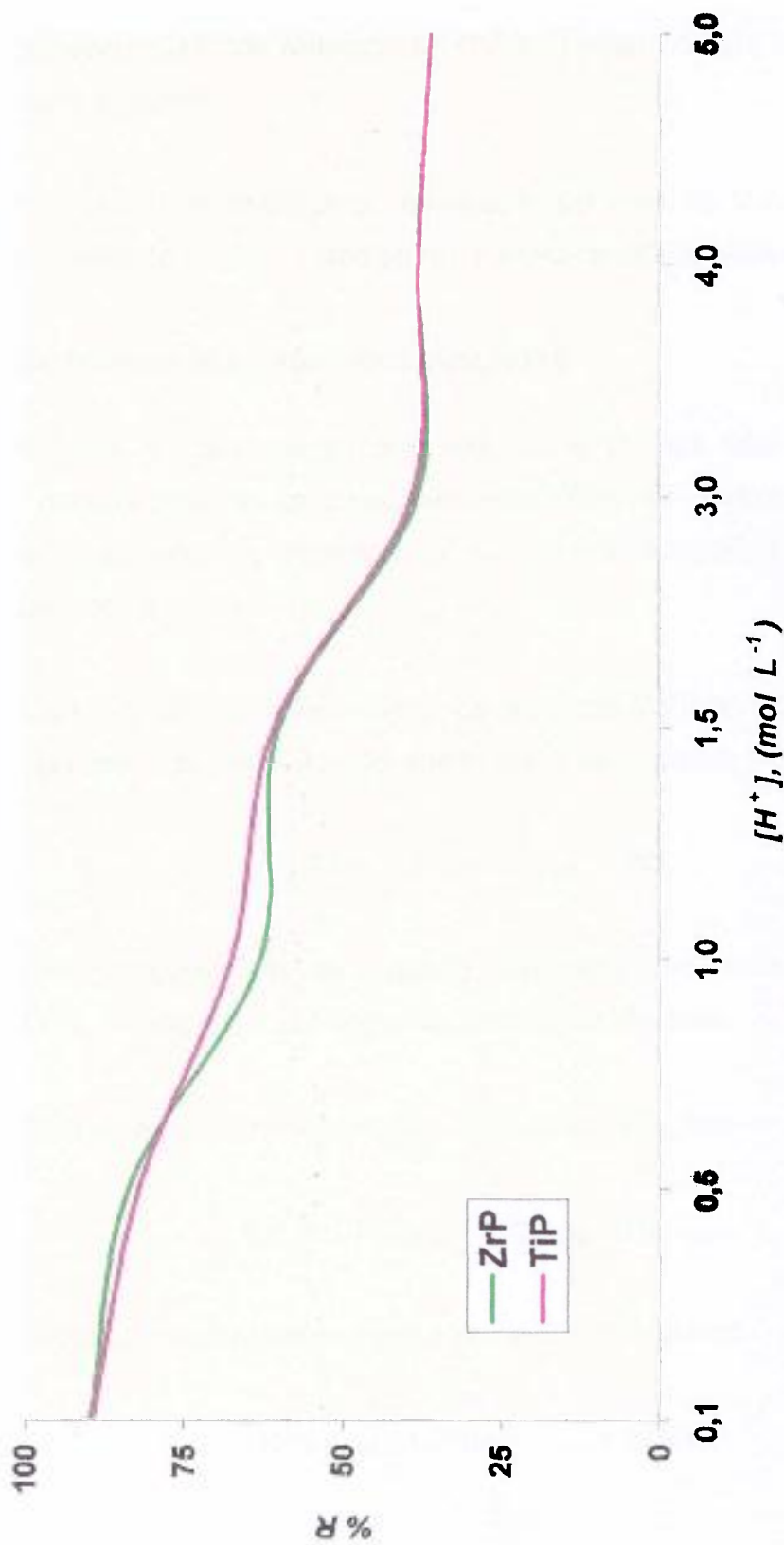


Figura 18 - Porcentagem de retenção do Cs⁺ em meio nítrico com acidez variada à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e tempo de contactação de 5 minutos.

5.4.2.2. Retenção do Cs^+ em função do pH

O procedimento de retenção do Cs^+ foi similar ao item 5.4.1.2, contudo, à temperatura ambiente.

A Figura 19 mostra que o intervalo de pH ideal de trabalho, tanto para o trocador fosfato de zircônio como para o fosfato de titânio, está entre 3 e 4.

5.5. Experimentos em coluna cromatográfica

A partir da observação dos resultados obtidos nos experimentos em "batch", determinaram-se as condições necessárias de acidez, temperatura e pH para realização dos experimentos em coluna cromatográfica. Os experimentos serão descritos a seguir.

Para o cálculo da porcentagem de retenção (%R) levaram-se em conta as perdas das fases de retenção e lavagem, como se mostra a seguir:

$$\%R = (CPS_i - CPS_e) / CPS_i$$

onde: CPS_i = contagens por segundo da solução de alimentação.

CPS_e = contagens por segundo da solução efluente.

Para o cálculo da porcentagem de eluição (%E), tem-se:

$$\%E = (CPS_{\text{retido}} - CPS_{\text{eluído}}) / CPS_{\text{retido}}$$

onde: $CPS_{\text{eluído}}$ = contagens por segundo do Cr^{3+} recuperado na eluição

$$CPS_{\text{eluído}} = CPS_{E1} + \dots + CPS_{E15}$$

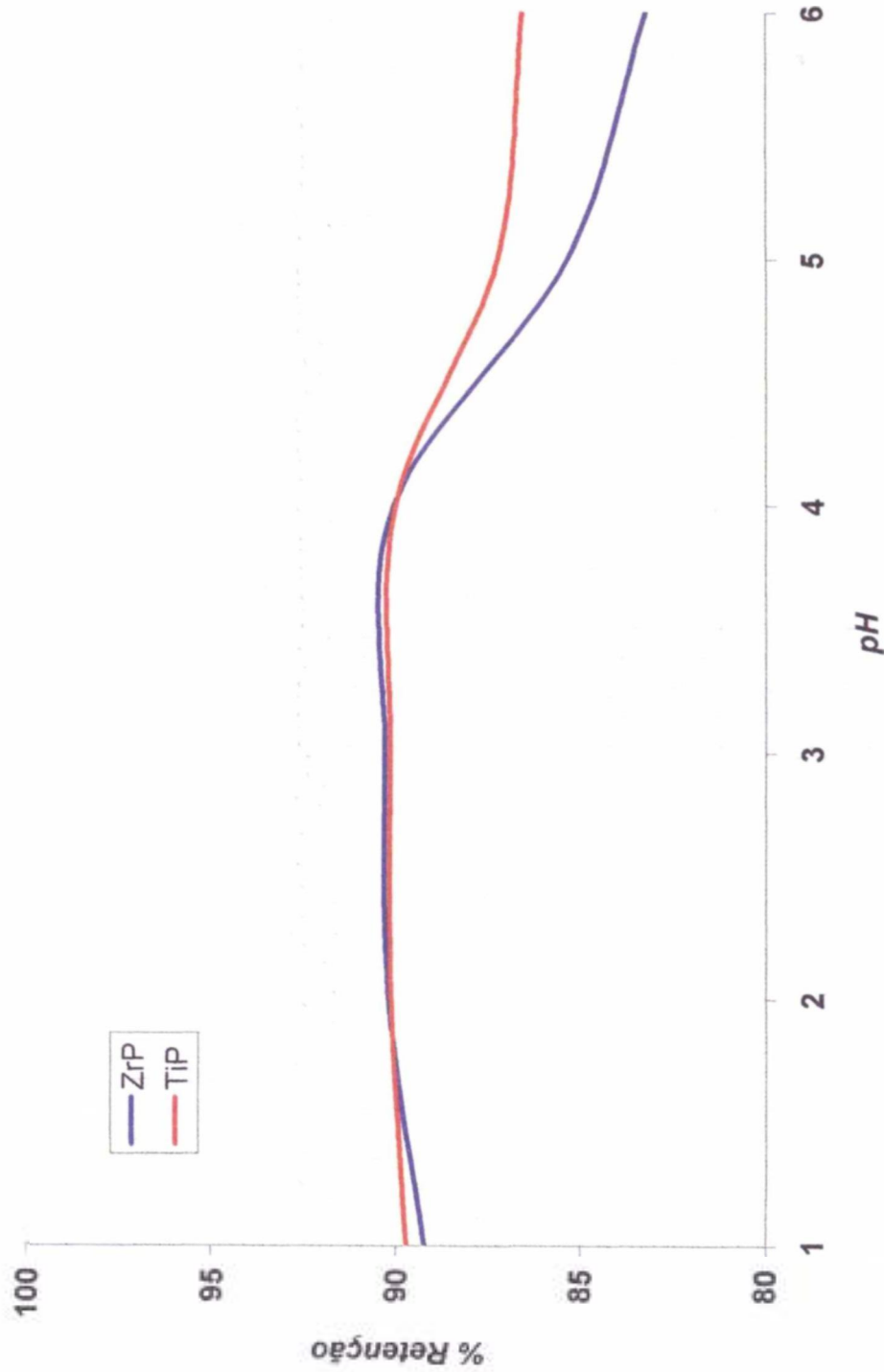


Figura 19 - Retenção em "batch" do Cs⁺ em meio nítrico com variação de pH à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), tempo de contactação de 10 minutos.

5.5.1. Condicionamento do trocador

O trocador que se encontra na forma H^+ , foi condicionado em coluna na forma Na^+ . Isto melhora a sua capacidade de troca, pois aumenta a distância entre camadas, visto que o íon Na^+ é maior que H^+ . Percolou-se 1 mL de trocador com uma solução de $NaCl$ 1 mol L^{-1} , verificando-se constantemente o pH do efluente até que este se igualasse com a solução de alimentação. Lavou-se com água deionizada e, posteriormente, com ácido nítrico na acidez desejada para os experimentos.

5.5.2. Separação do elemento Cr^{3+}

Fez-se a retenção do Cr^{3+} conforme item 4.4, com um leito de cerca de 1 mL de trocador. As condições utilizadas nos experimentos foram as determinadas nos itens 5.4.1.1 e 5.4.1.2. A concentração radioativa do ^{51}Cr foi de $2,70 \times 10^{-5}\text{ Bq mL}^{-1}$.

5.5.2.1. Utilização do fosfato de zircônio

Foram feitos experimentos nas variadas formas modificadas do trocador α -ZrP, conforme é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Eficiência dos trocadores na Retenção e Eluição do Cr^{3+}

TROCADOR	$T_{\text{retenção}}$ (°C)	% R	$T_{\text{eluição}}$ (°C)	% E
ZrP-Si	30	58,23	30	71,71
ZrP-Si	30	58,17	Ambiente	95,68
ZrP-Si-Na	30	69,18	Ambiente	96,81
ZrP-Si-HMTA*	30	76,26	Ambiente	96,18
ZrP-Si-HMTA-Na	30	83,31	Ambiente	97,13
ZrP-IRA	30	12,00	Ambiente	94,68

* HMTA = hexametilenotetramina

Verificou-se que houve uma perda muito grande na retenção e na lavagem do trocador ZrP-Si. Isto era esperado, pois, é difícil a troca do íon Cr^{3+} (devido provavelmente ao impedimento estérico) no trocador ZrP cristalino. Percebeu-se, também, que a eluição a 30°C apresentou uma perda grande na recuperação do íon Cr^{3+} retido (Figura 20). Fez-se, então, a eluição à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), e observou-se que houve uma significativa melhora na porcentagem de recuperação do Cr^{3+} retido (Figura 21). A partir deste experimento, adotou-se a temperatura ambiente para a eluição do Cr^{3+} no trocador fosfato de zircônio.

A Figura 22 mostra a retenção e eluição no trocador ZrP-Si-Na. Verificou-se que houve uma melhora em relação ao trocador na forma H^{+} . Isto se deveu ao tamanho maior do íon Na^{+} , o que facilitou a troca. Contudo, a perda ainda foi elevada.

No caso da utilização do trocador ZrP-Si-HMTA (Figura 23), pode-se notar mais uma melhora na porcentagem de retenção em relação aos trocadores anteriores. O modificador tem a função de distribuir uniformemente o ZrP sobre o suporte de sílica-gel, facilitando, assim, a troca, por haver um aumento da área superficial.

Quando se usou a forma condicionada Na^{+} do trocador ZrP-Si-HMTA, houve mais um aumento na porcentagem de retenção do Cr^{3+} , resultando em uma diferença significativa em relação aos primeiros resultados obtidos com os trocadores anteriores (Figura 24). O trocador na forma Na^{+} para a retenção do Cr^{3+} , sempre apresentará uma melhor retenção que na forma H^{+} . Como já foi dito anteriormente, o íon Na^{+} é maior que o íon H^{+} , aumentando assim a distância entre as camadas, o que facilita a entrada de íons maiores.

Ao se trabalhar em coluna com o trocador ZrP-IRA, devido ao tamanho de seus grãos, utilizou-se 2mL de leito de trocador. Verificou-se uma enorme perda na retenção e na lavagem (Figura 25). Isto ocorreu devido à pequena superfície

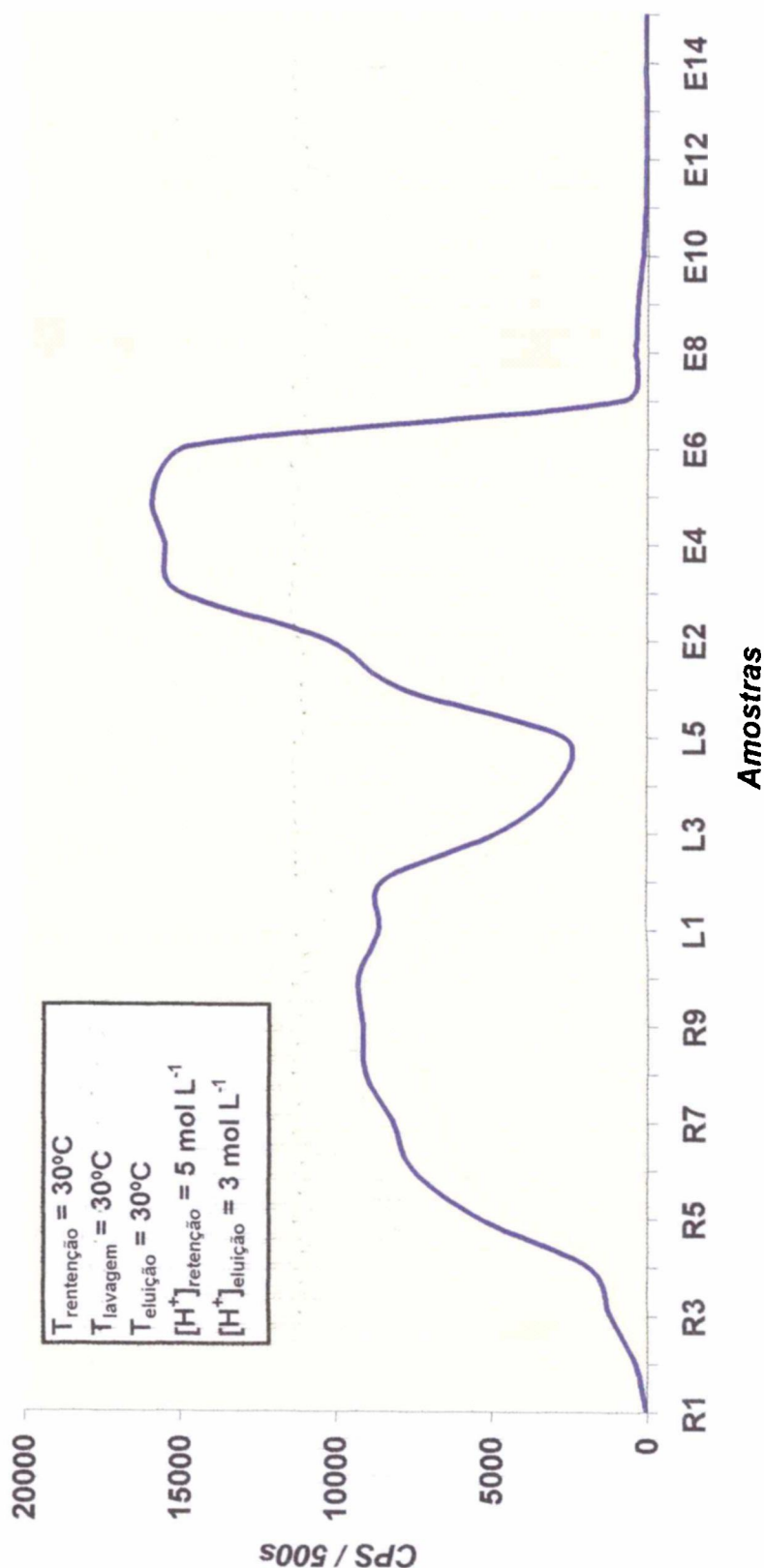


Figura 20 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

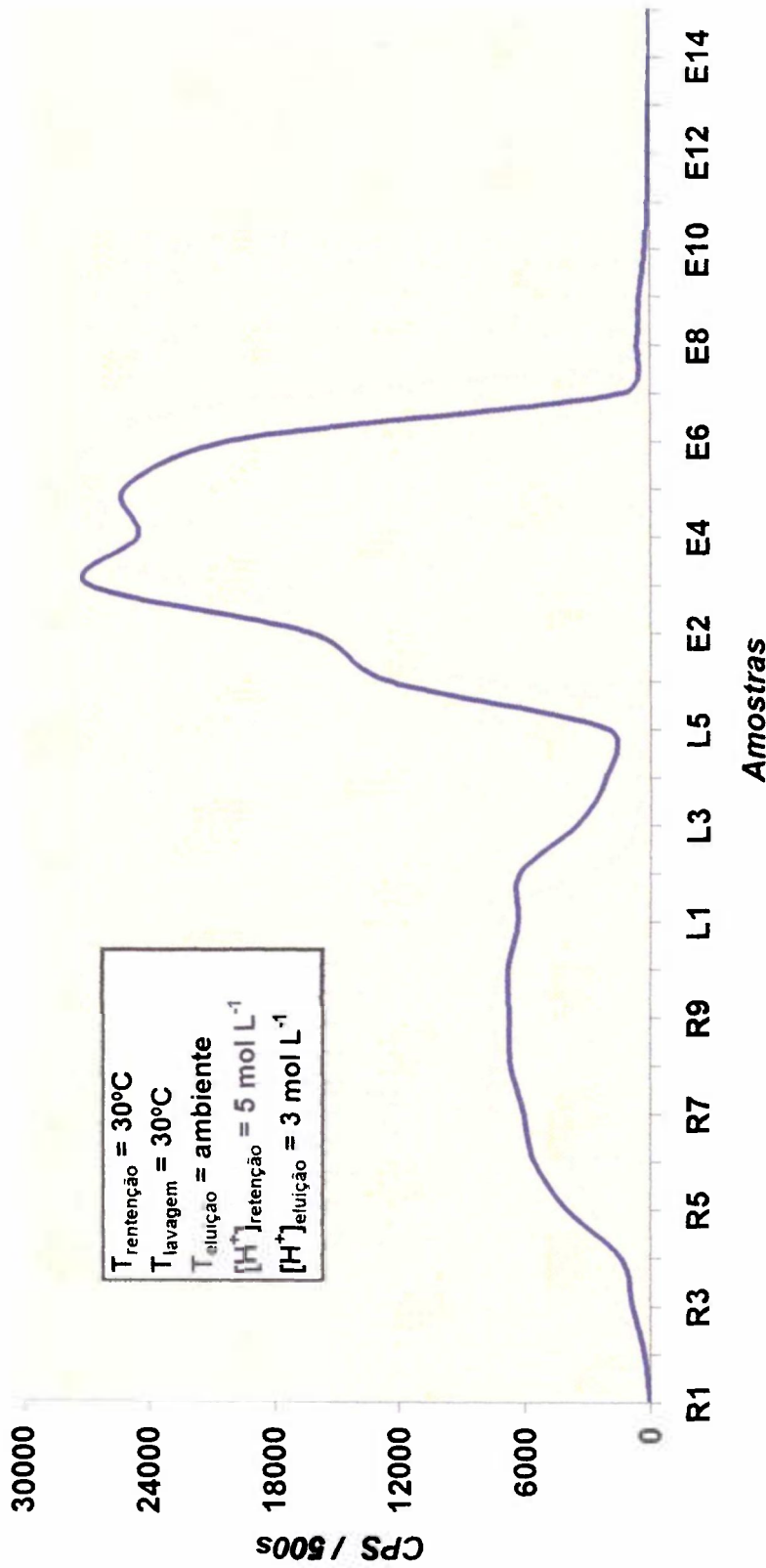


Figura 22 - Retenção , Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na).

CPS = contagens por segundo

R = retenção; L = lavagem; E = eluição

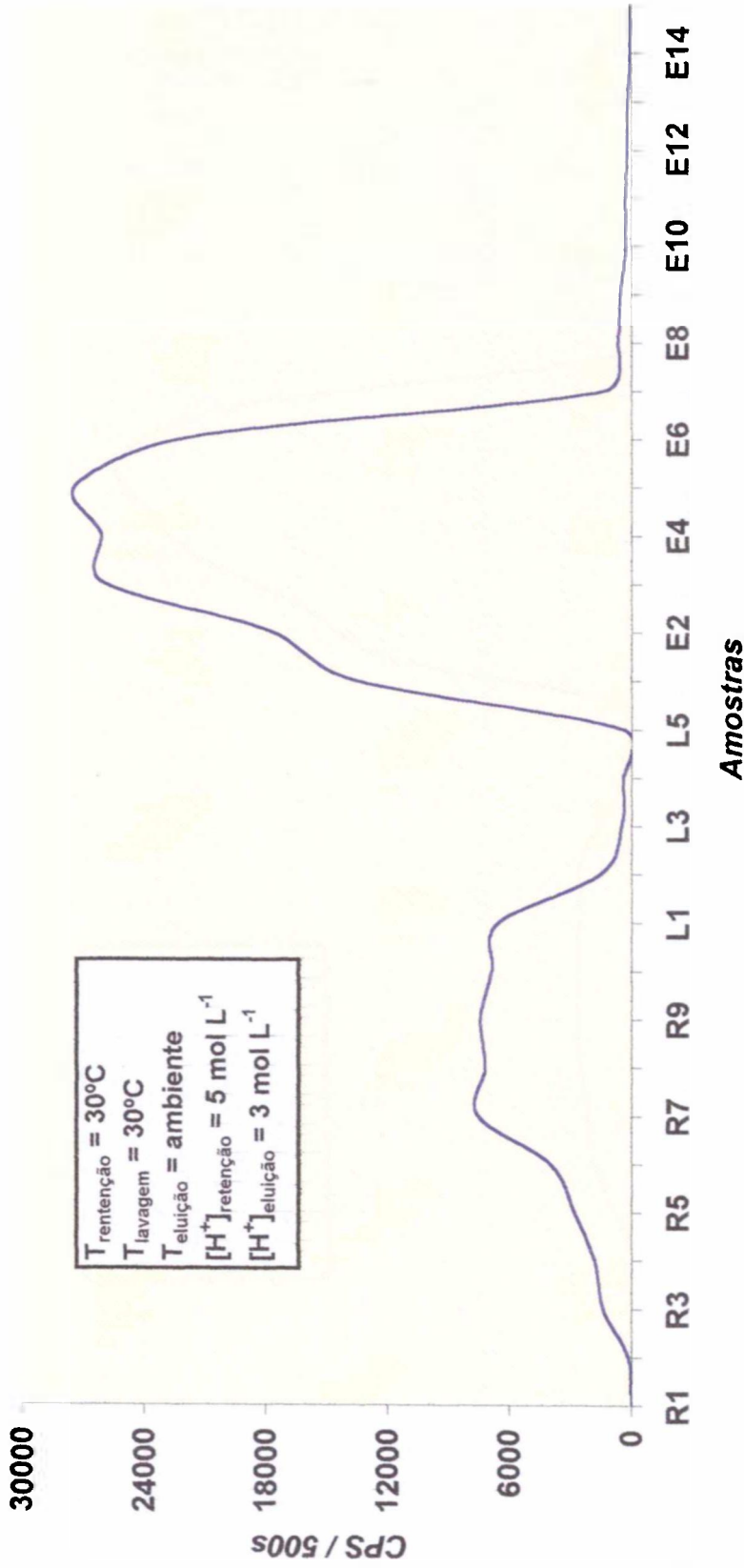


Figura 23 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel com hexametilenotetramina na forma H^+ (ZrP-Si-HMTA).

CPS = contagens por segundo

R = retenção; L = lavagem; E = eluição

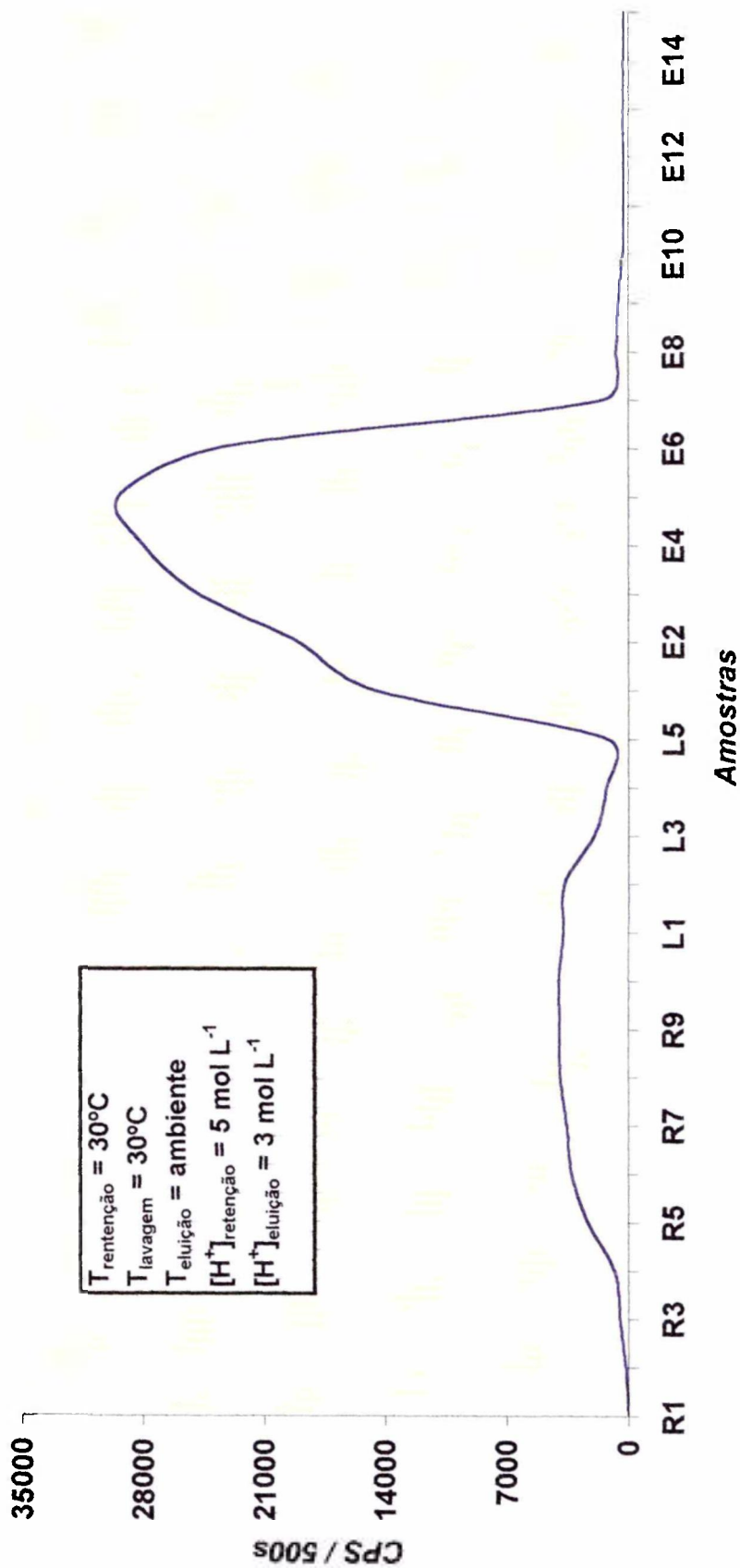


Figura 24 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em suporte de sílica-gel e hexametilenotetramina na forma Na^{+} (ZrP-Si-HMTA-Na)
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

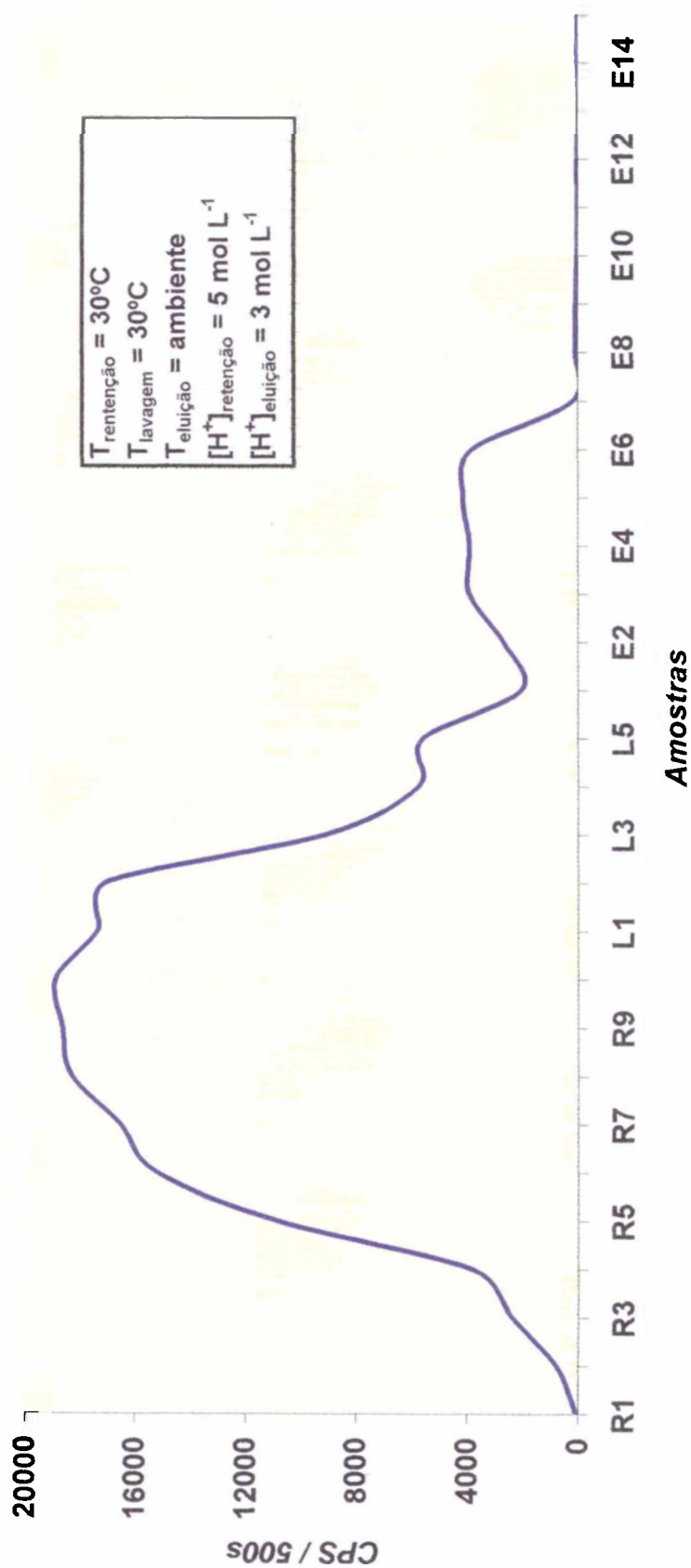


Figura 25 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em resina aniônica Amberlite IRA-400 na forma H^+ (ZrP-IRA).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

de contato do trocador com a solução contendo Cr^{3+} , já que o trocador se encontra dentro da resina aniônica.

Não se verificou a necessidade do condicionamento do trocador ZrP-IRA, pois apesar de se aumentar a porcentagem de retenção, este aumento seria de cerca de 10%, o que, ainda assim, não levaria a um bom resultado de retenção do Cr^{3+} .

5.5.2.2. Utilização do fosfato de titânio

Os resultados dos experimentos realizados nas diversas formas do trocador α -TiP, apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Eficiência dos trocadores na Retenção e Eluição do Cr^{3+}

TROCADOR	T _{retenção} (°C)	%R	T _{eluição} (°C)	%E
TiP	30	57,93	Ambiente	97,03
TiP-Si	30	58,02	Ambiente	96,99
TiP-Na	30	67,27	Ambiente	96,86
TiP-Si-Na	30	67,91	Ambiente	97,33
TiP-Si-HMTA	30	71,79	Ambiente	96,72
TiP-Si-HMTA-Na	30	84,93	Ambiente	96,83

Verificou-se que o trocador α -TiP tem o comportamento similar ao do trocador α -ZrP, diferindo pouco em relação aos seus resultados.

Não houve diferença nos resultados de retenção e eluição dos trocadores TiP e TiP-Si, mostrando que o uso de suporte não interfere no resultado de retenção, somente, ajudando na vazão da solução. Houve uma perda muito grande na retenção e na lavagem destes trocadores (Figuras 26 e 27), devido à dificuldade de troca entre o íon Cr^{3+} e o trocador. Entretanto, houve uma boa recuperação do Cr^{3+} retido em ambos os casos.

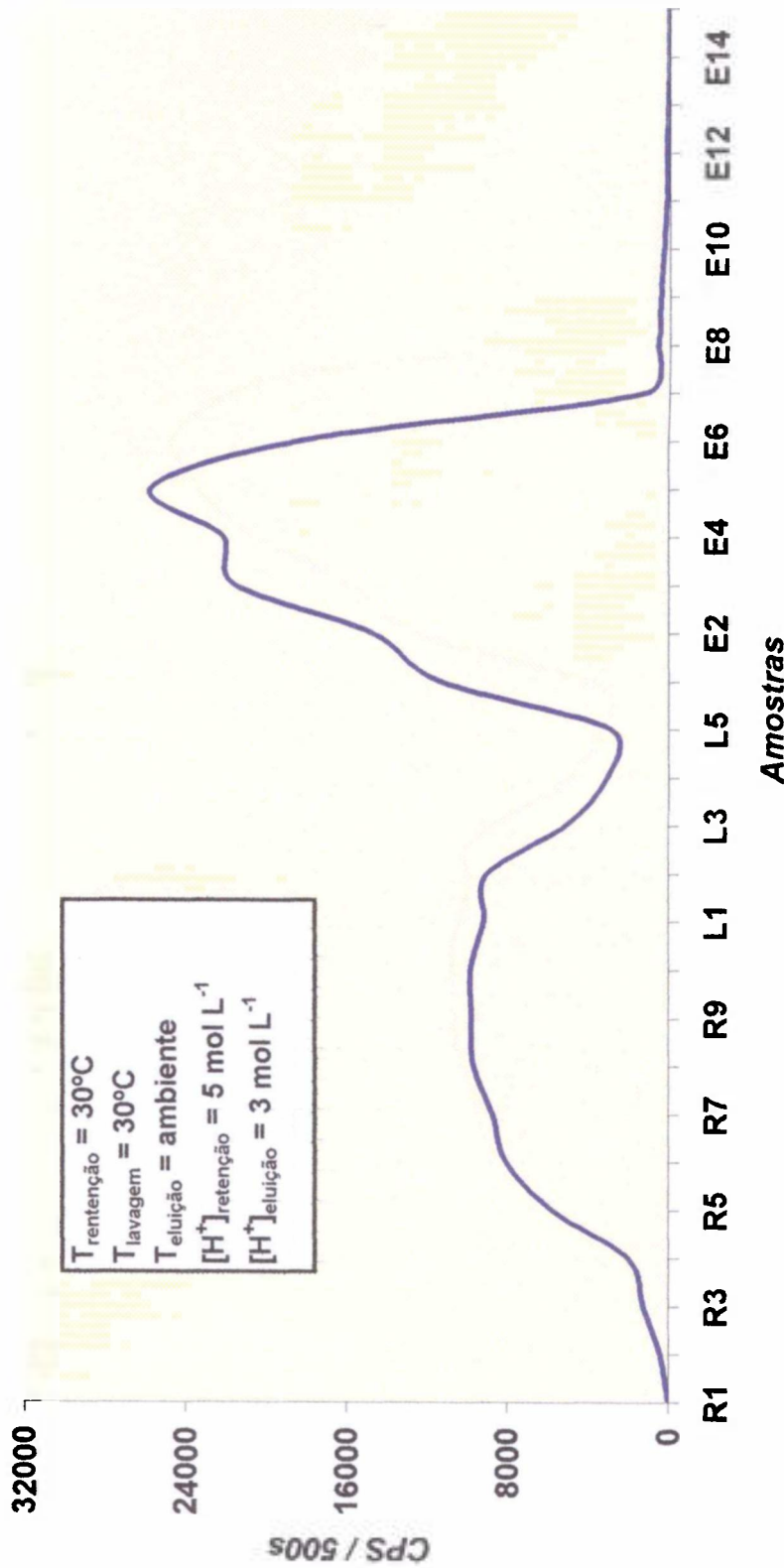


Figura 26 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma H^{+} (TIP).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

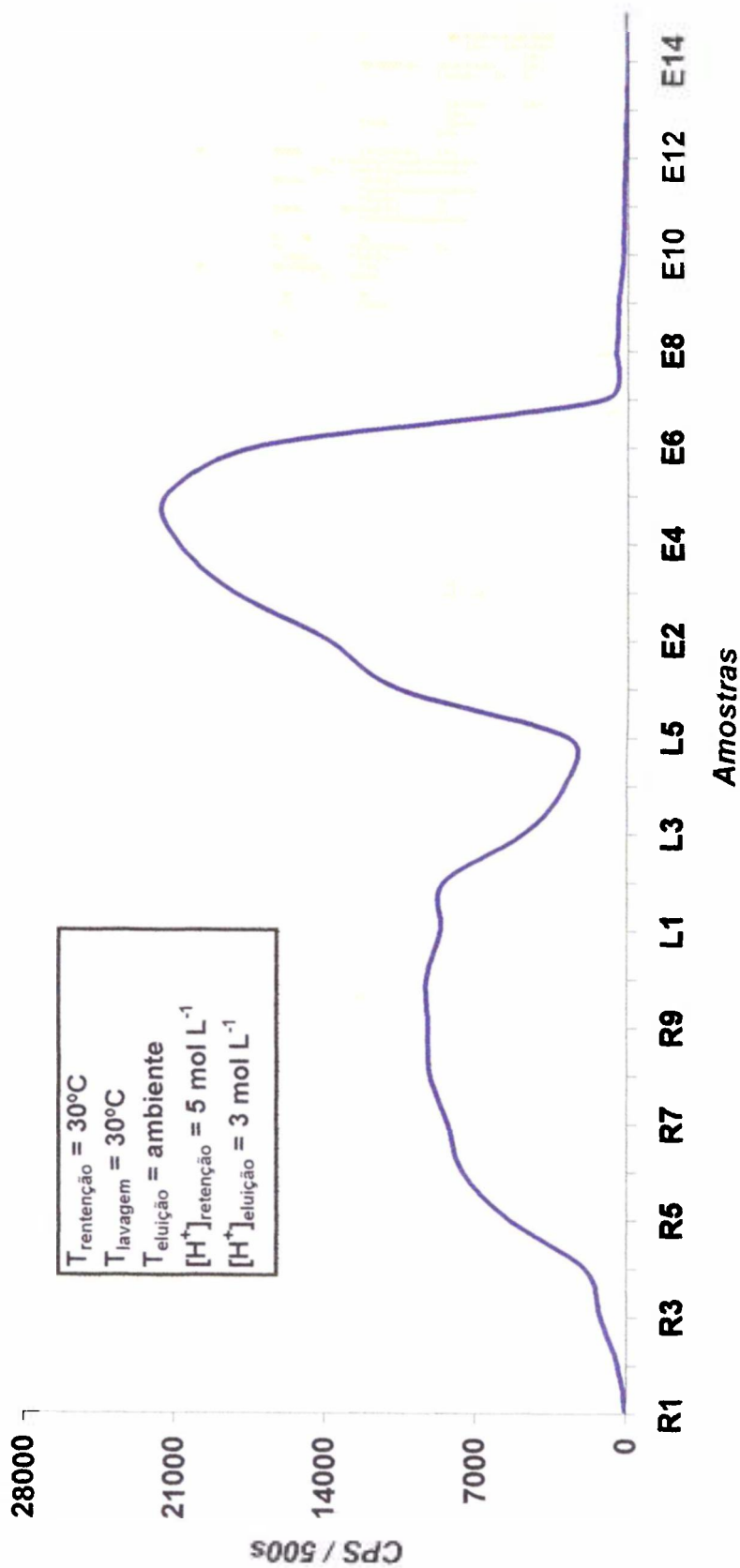


Figura 27 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (TiP-Si).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

Condicionando-se para a forma Na^+ , ambos os trocadores TiP e TiP-Si, apresentaram uma melhora na retenção. Também neste caso, não houve uma diferença significativa entre eles (Figuras 28 e 29). O aumento da porcentagem de retenção deveu-se ao tamanho do íon Na^+ , como explicado anteriormente (item 5.5.2.1).

Quando se utilizou o trocador TiP-Si-HMTA (Figura 30), verificou-se que houve mais uma pequena melhora em relação às outras formas do trocador α -TiP. A melhora se deveu à melhor distribuição do trocador sobre o suporte de sílica-gel, aumentando a área de troca, como ocorreu com o trocador α -ZrP-Si-HMTA.

Na forma Na^+ do trocador TiP-Si-HMTA obteve-se a melhor retenção do Cr^{3+} em relação a todas as formas apresentadas do α -TiP. O comportamento, novamente similar ao do α -ZrP, mostrou que, unindo-se o fato do trocador estar com melhor distribuição sobre o suporte e o aumento da distância entre as camadas (proporcionado pelo íon Na^+ , houve uma facilidade maior de troca, justificando, portanto, o aumento considerável na retenção em relação às primeiras formas citadas (Figura 31).

5.5.3. Separação do elemento Cs^+

Fez-se a retenção do Cs^+ conforme item 4.4, com um leito de cerca de 1 mL de trocador. As condições utilizadas nos experimentos foram as determinadas nos itens 5.4.2.1 e 5.5.2.2. A concentração radioativa do ^{134}Cs foi de $3,74 \times 10^{-7} \text{ Bq mL}^{-1}$.

5.5.3.1. Utilização do fosfato de zircônio

A Tabela 5 mostra os resultados dos experimentos feitos em coluna para todas as formas de α -ZrP estudadas.

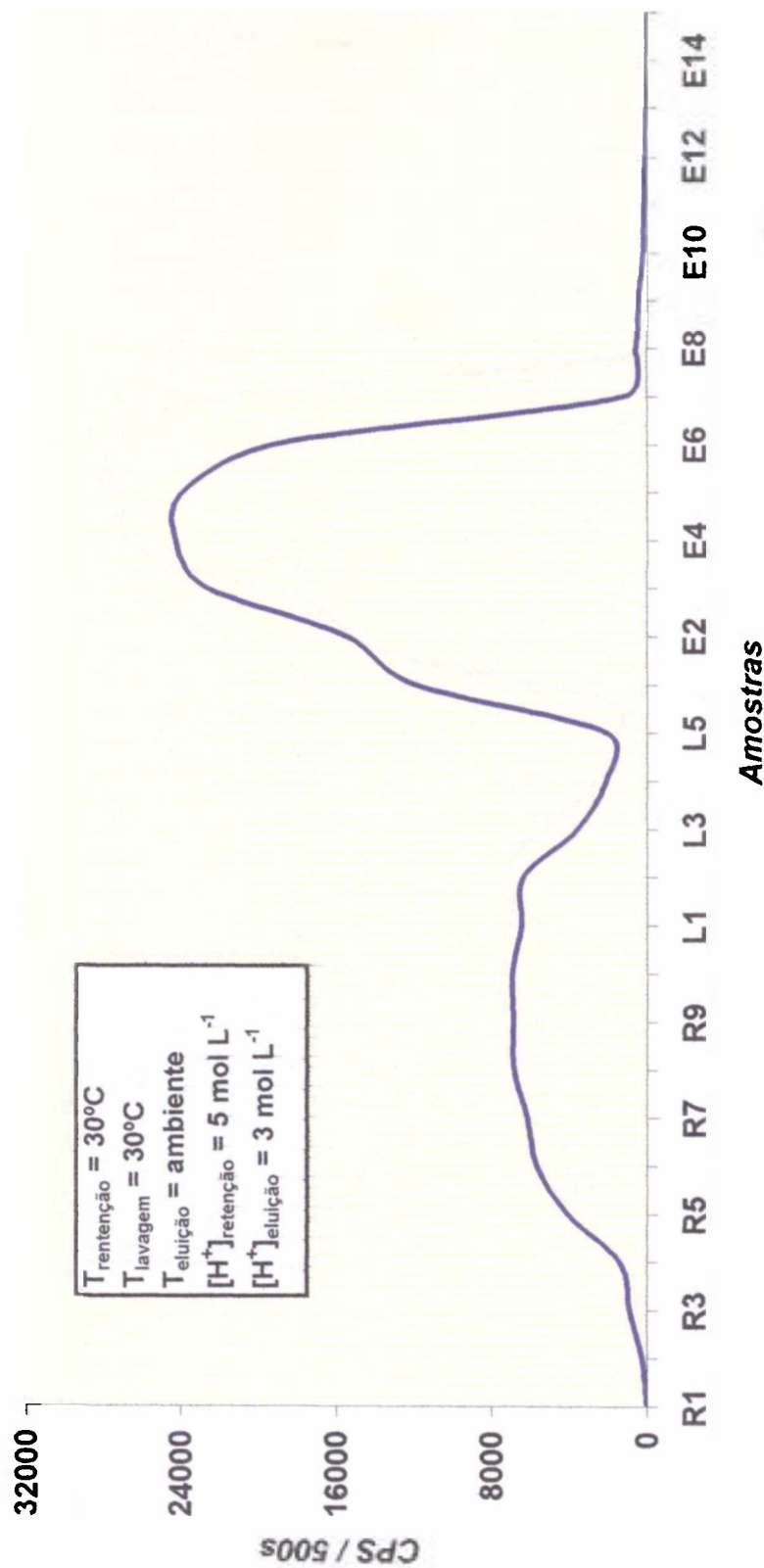


Figura 28 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma Na^+ (TiP-Na).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

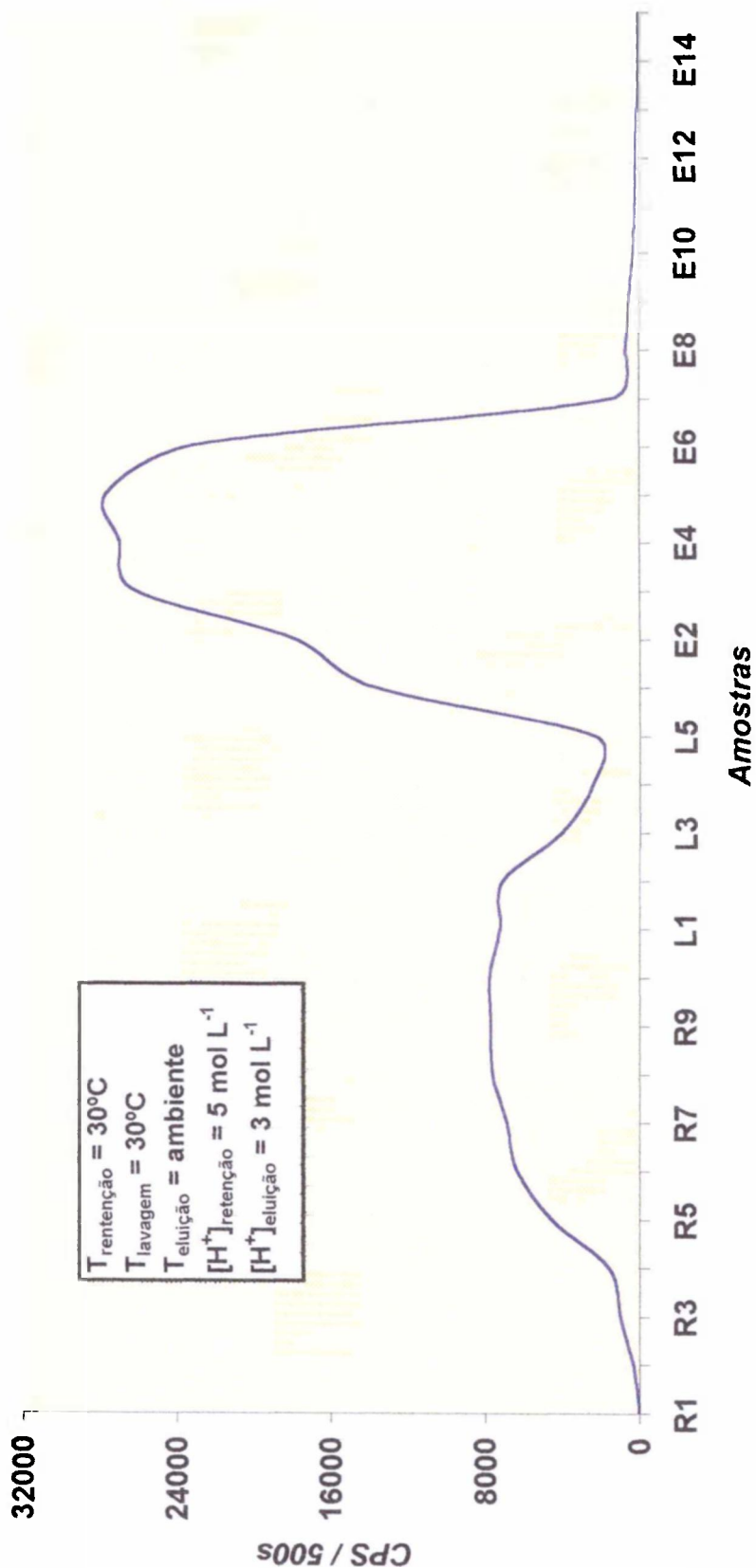


Figura 29 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma Na^+ (TIP-Si-Na).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

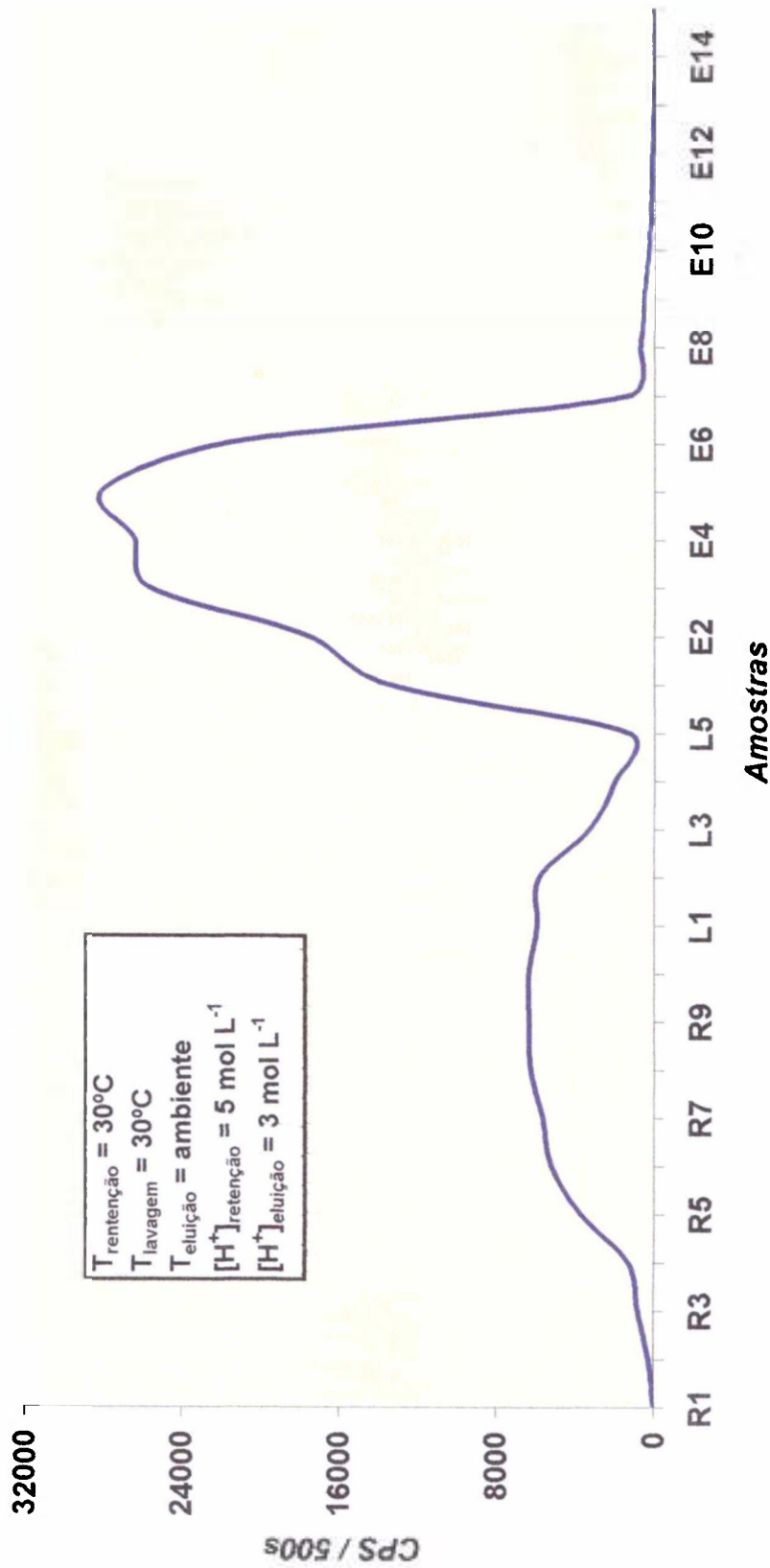


Figura 30 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cr^{3+} em coluna cromatográfica de fosfato de titânio com hexametilenotetramina na forma H^+ (TiP-Si-HMTA).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

Tabela 5 – Eficiência dos trocadores na Retenção e Eluição do Cs⁺

TROCADOR	T _{retenção} (°C)	%R	T _{eluição} (°C)	%E
ZrP-Si	Ambiente	99,78	Ambiente	96,69
ZrP-Si	30	99,67	30	98,02
ZrP-Si-Na	Ambiente	99,92	30	97,78
ZrP-Si-HMTA	Ambiente	99,68	30	97,85
ZrP-IRA	Ambiente	89,03	30	97,34

Verificou-se uma ótima porcentagem de retenção nos trocadores ZrP-Si, ZrP-Si-Na e ZrP-Si-HMTA, com perdas inferiores a 0,5% na retenção e na lavagem. Na eluição a 30°C, houve uma pequena melhora na recuperação do Cs⁺ retido (Figuras 32 – 35).

No caso da utilização do trocador ZrP-IRA para a retenção do Cs⁺, houve uma perda considerável em relação aos resultados anteriores (cerca de 11%). O motivo foi provavelmente a pequena área de contato entre a solução contendo Cs⁺ e o trocador α -ZrP, visto que este se encontra dentro da resina aniônica (Figura 36).

5.5.3.2. Utilização do fosfato de titânio

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados dos experimentos em coluna do trocador fosfato de titânio sem suporte (TiP), fosfato de titânio com suporte de sílica-gel (TiP-Si), fosfato de titânio sem suporte na forma Na⁺ (TiP-Na), fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma Na⁺ (TiP-Si-Na), fosfato de titânio em suporte de sílica-gel com modificador (TiP-Si-HMTA) e fosfato de titânio em suporte de sílica-gel com modificador na forma Na⁺ (TiP-Si-HMTA-Na).

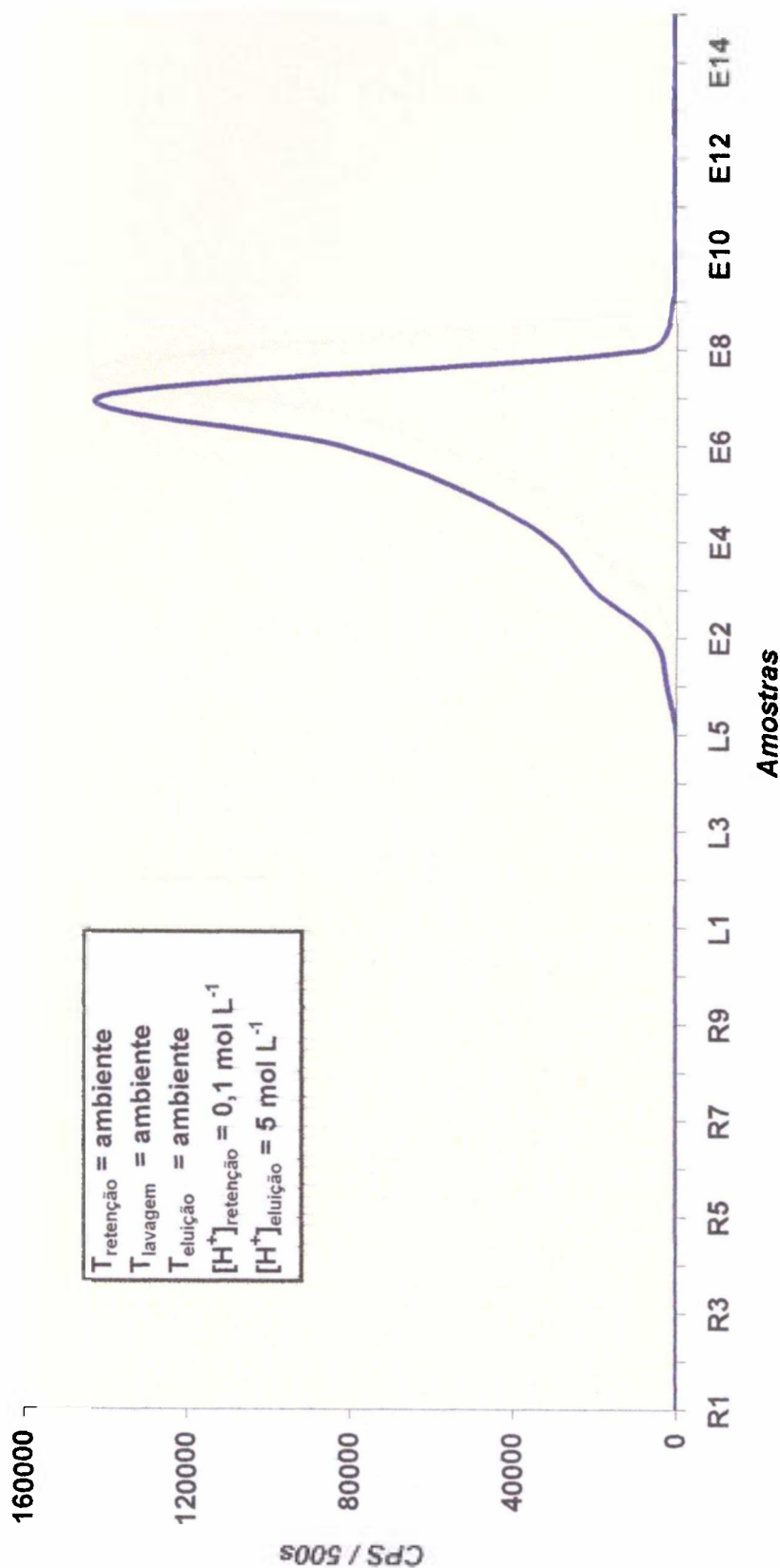


Figura 32 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio com sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si)
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

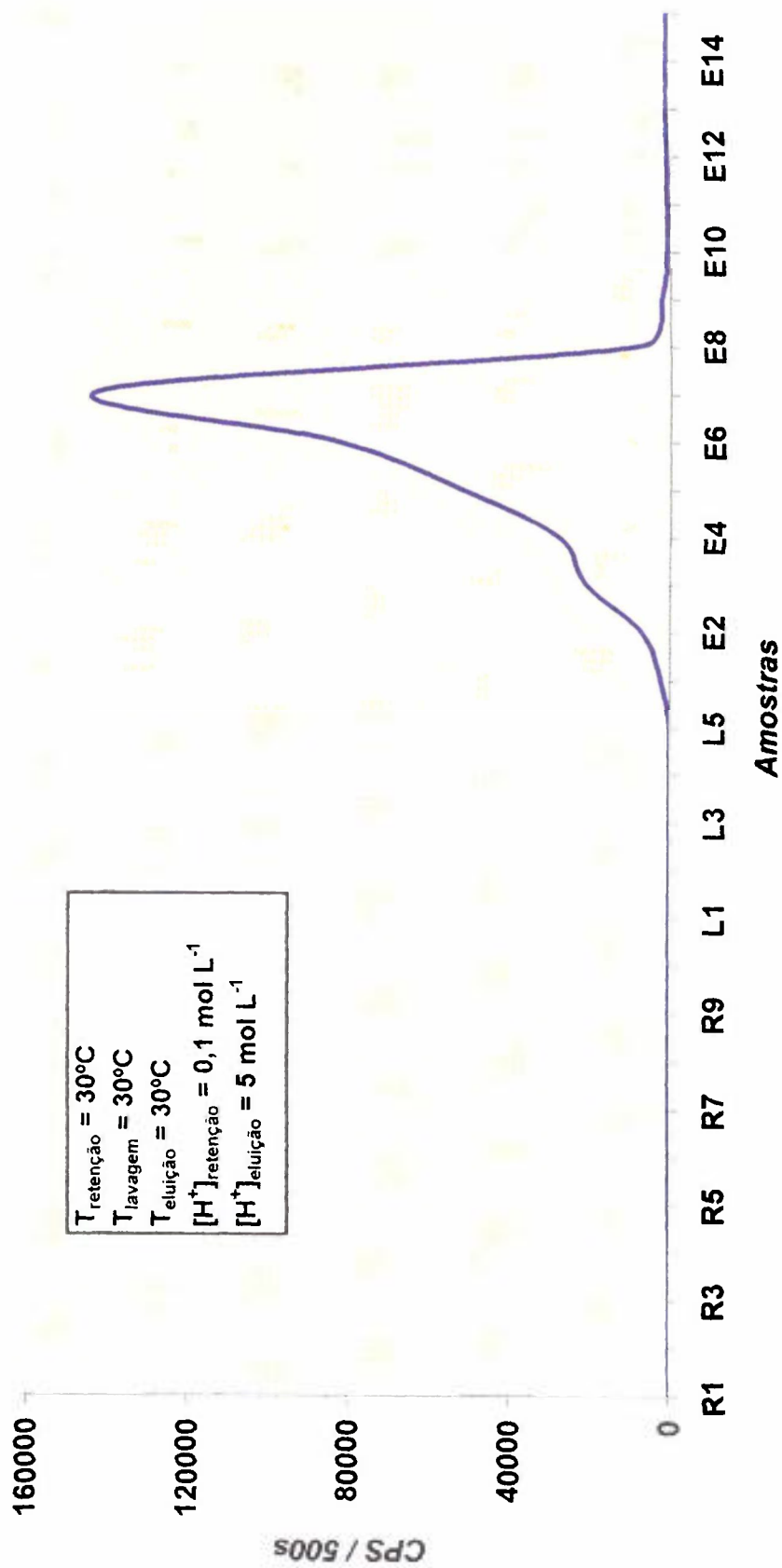


Figura 33 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio com sílica-gel na forma H^+ (ZrP-Si).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

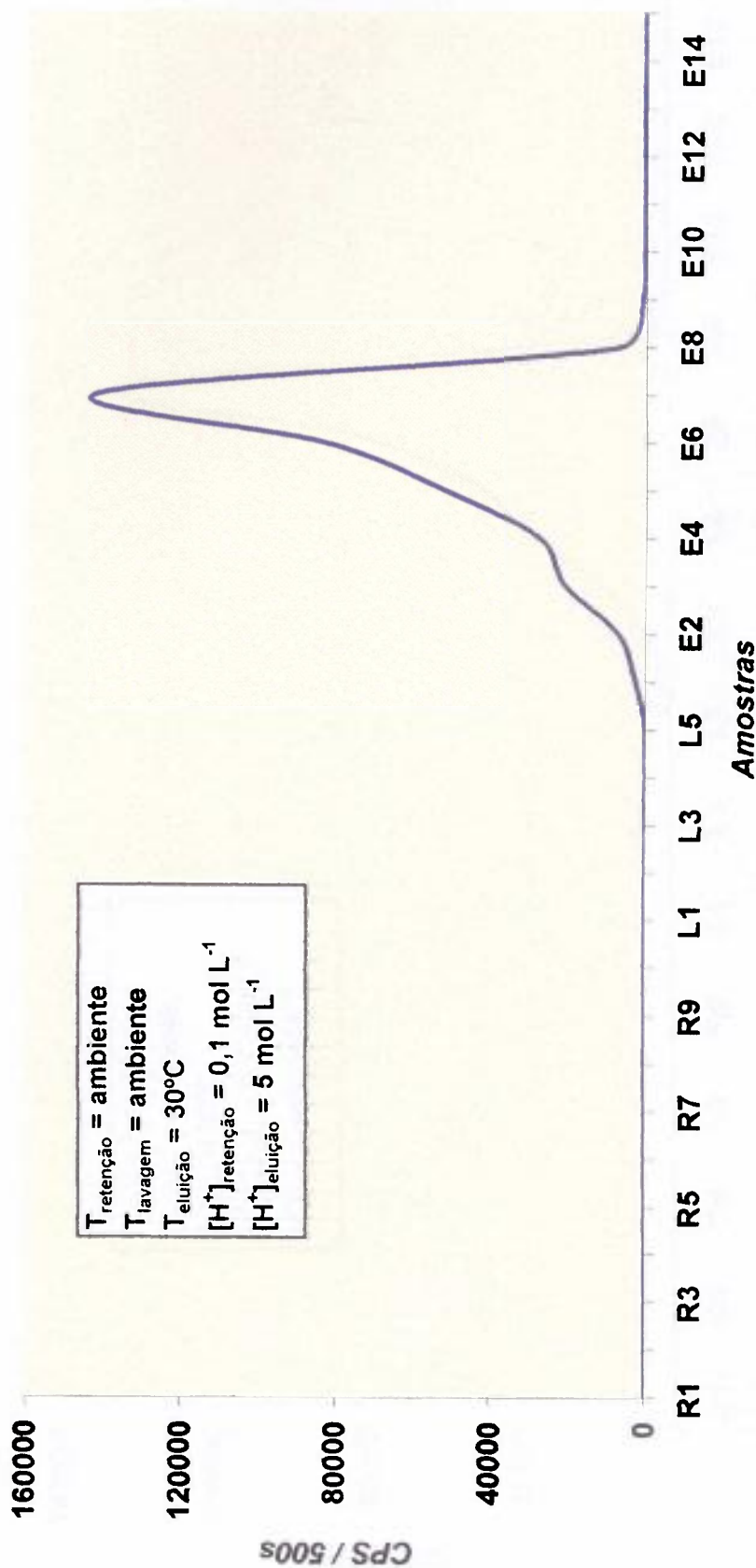


Figura 34 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio com sílica-gel na forma Na^+ (ZrP-Si-Na).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

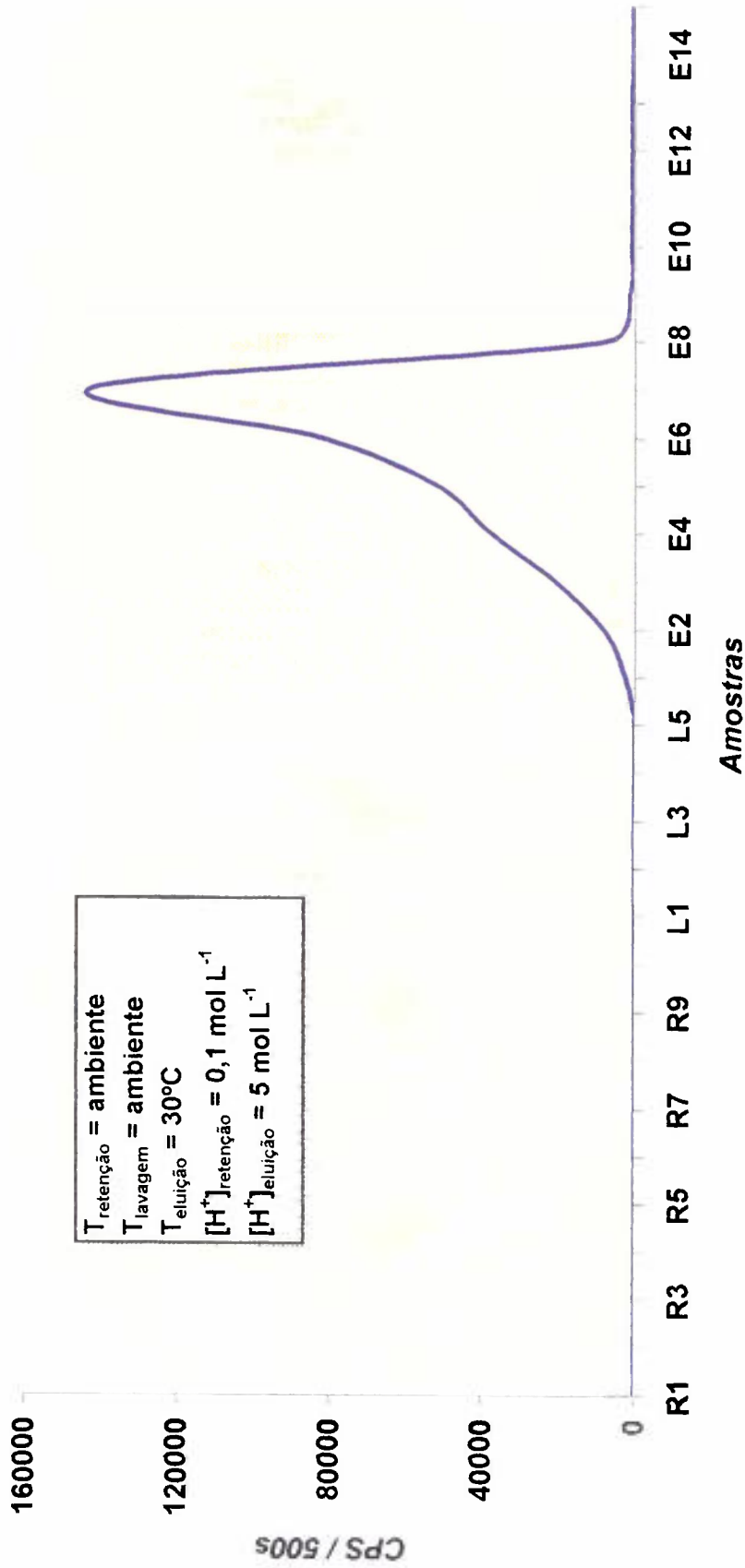


Figura 35 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio com sílica-gel e hexametilenoctetramina na forma H^+ (ZrP-Si-HMTA).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

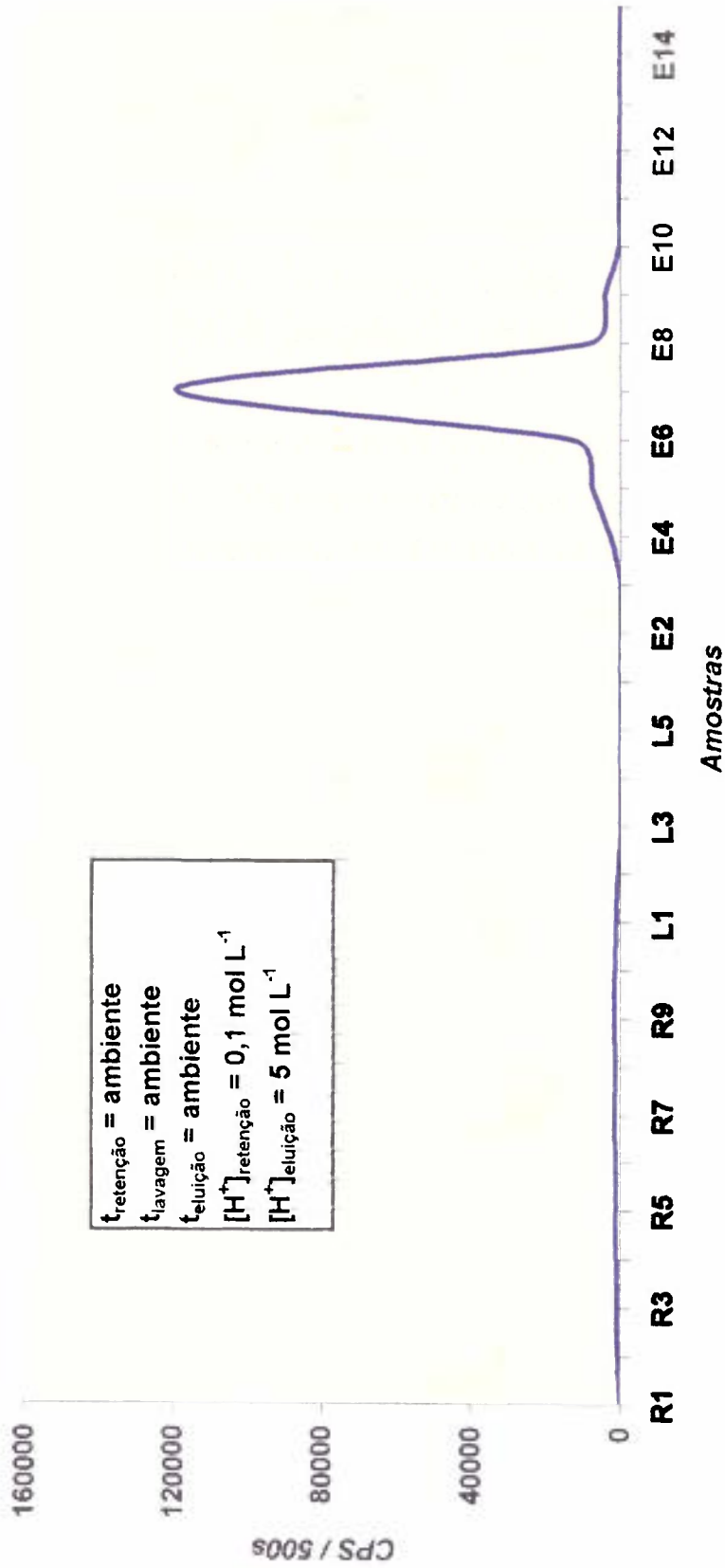


Figura 36 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio em resina aniônica AmberliteIRA-400 na forma H^+ (ZrP-IRA).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

Tabela 6 – Eficiência dos trocadores na Retenção e Eluição do Cs⁺

TROCADOR	T _{retenção} (°C)	%R	T _{eluição} (°C)	%E
TiP	Ambiente	99,34	30	97,28
TiP-Si	Ambiente	99,26	30	97,68
TiP-Na	Ambiente	99,51	30	97,53
TiP-Si-Na	Ambiente	99,58	30	98,02
TiP-Si-HMTA	Ambiente	99,89	30	97,81
TiP-Si-HMTA-Na	Ambiente	99,78	30	97,13

Notou-se que houve uma ótima retenção do Cs⁺ em qualquer das formas do trocador α -TiP, com pequenas variações nos resultados. A perda na retenção e na lavagem não ultrapassou 1%. Em todos os casos, houve na eluição, uma recuperação maior que 97% do césio retido, o que também é considerado uma ótima recuperação (Figuras 37 – 42). Concluiu-se que o fosfato de titânio foi um ótimo trocador para a separação do Cs⁺.

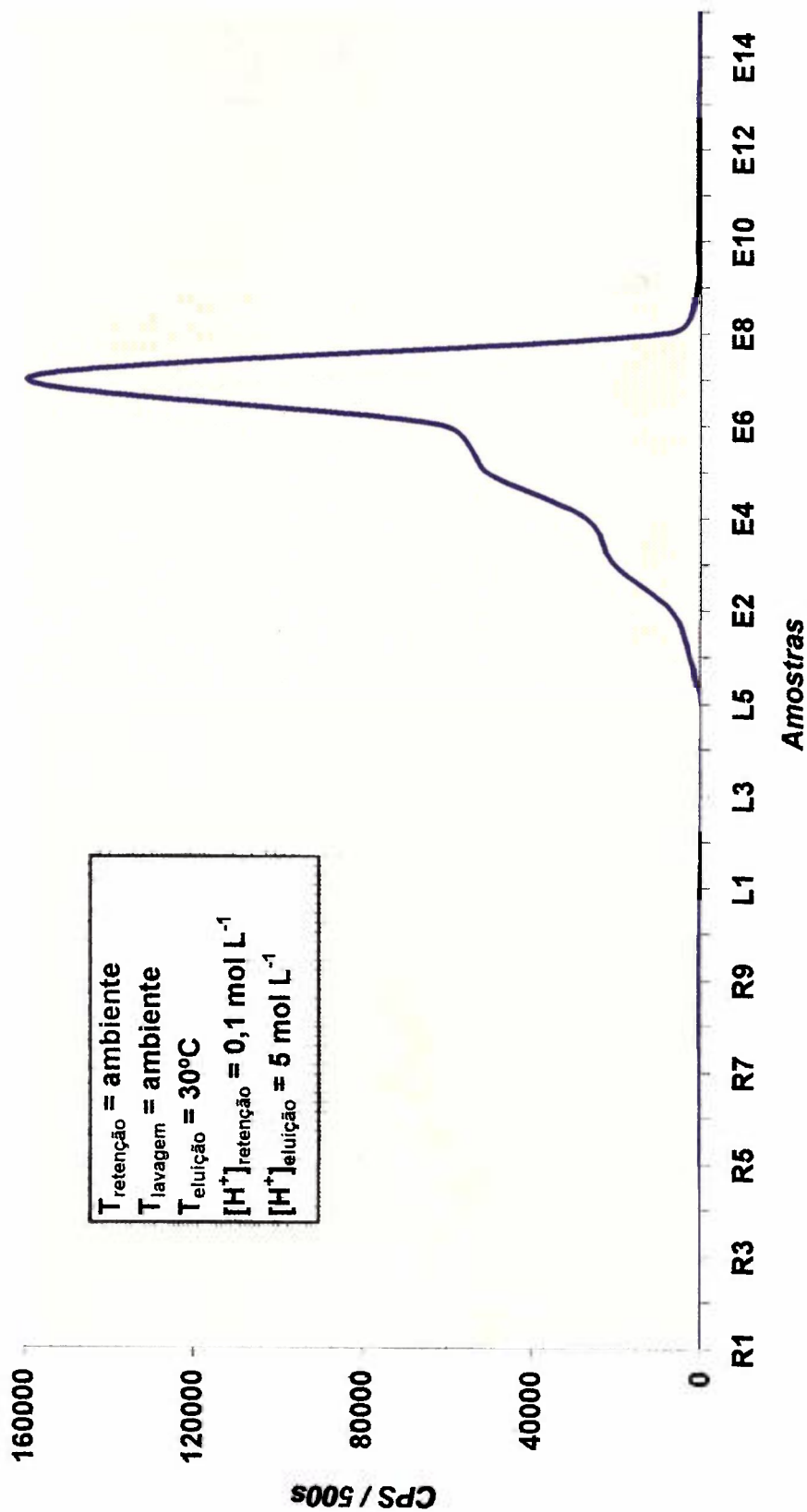


Figura 37 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na forma H^+ (TiP).

CPS = contagens por segundo

R = retenção; L = lavagem; E = eluição

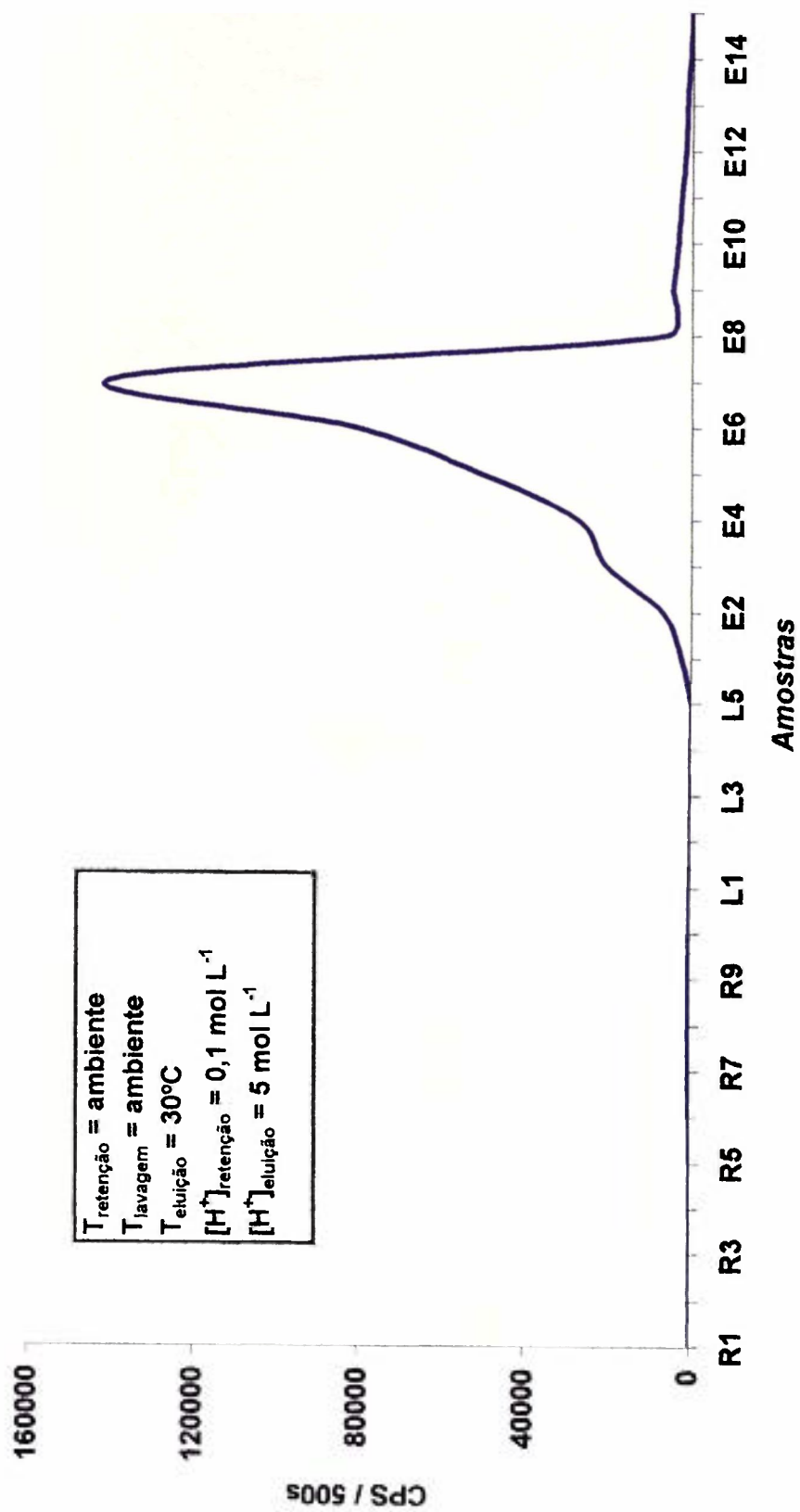


Figura 38 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio em suporte de sílica-gel na forma H^+ (TiP-Si).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L lavagem; E = eluição

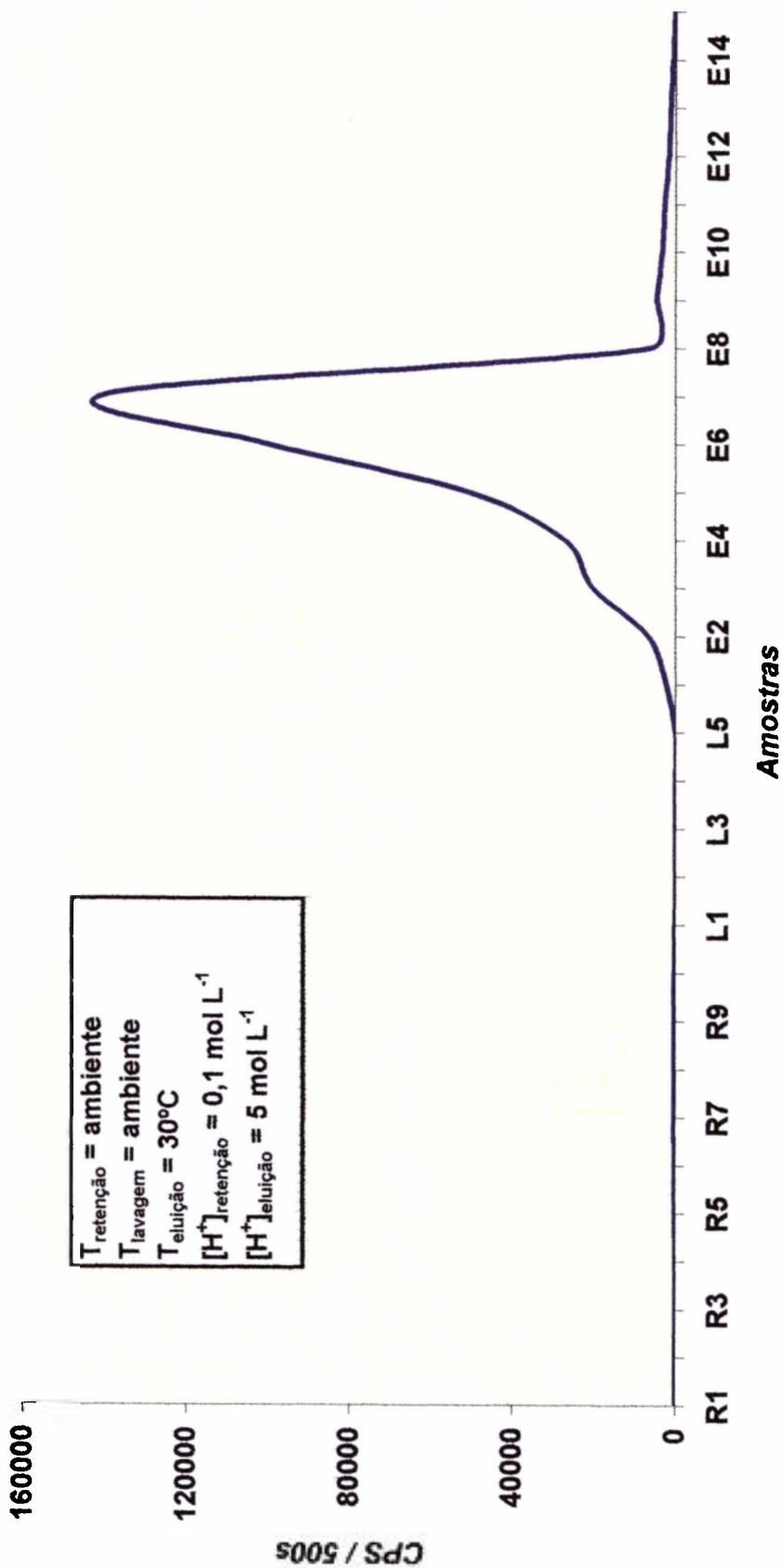


Figura 39 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs⁺ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio na

forma Na⁺ (TiP-Na).

CPS = contagens por segundo

R = retenção; L = lavagem; E = eluição

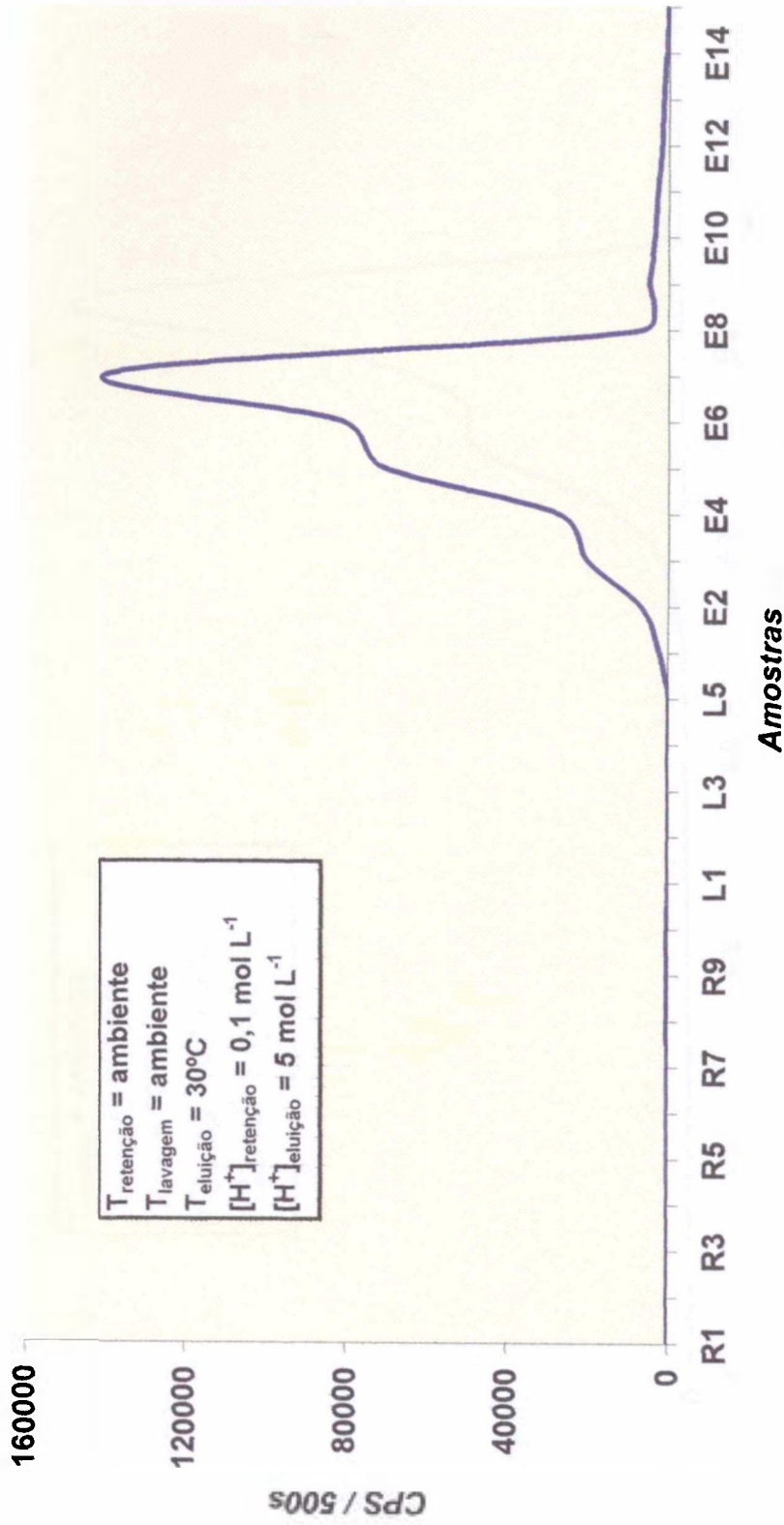


Figura 40 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs⁺ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio com sílica-gel na forma Na⁺ (TiP-Si-Na).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

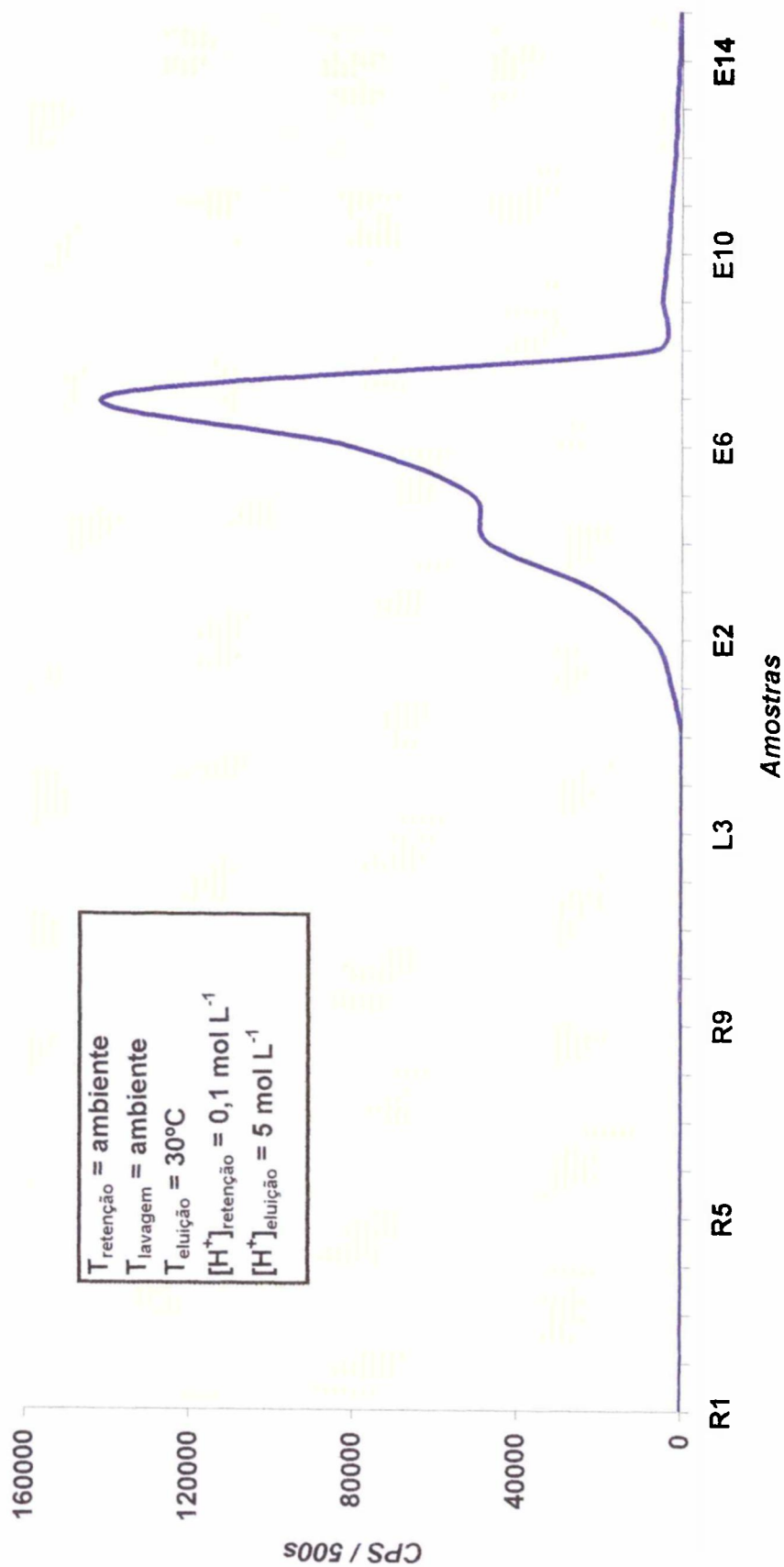


Figura 41 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio com sílica-gel e hexametilenotetramina na forma H^+ (TIP-Si-HMTA).
 CPS = contagens por segundo
 R = retenção; L = lavagem; E = eluição

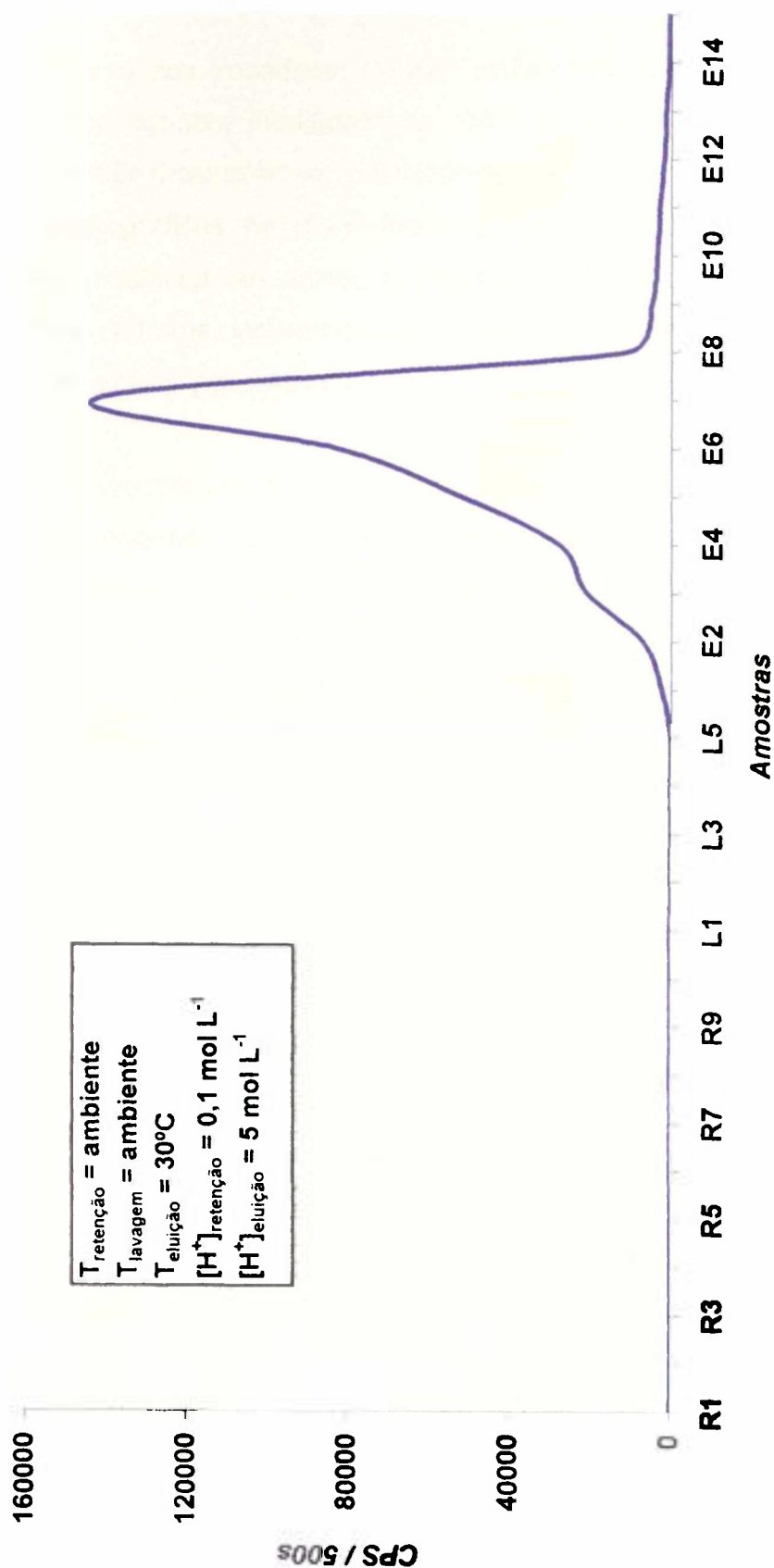


Figura 42 - Retenção, Lavagem e Eluição do Cs^+ em coluna cromatográfica de fosfato de titânio com sílica-gel e hexametilenotetramina na forma Na^+ (TIP-Si-HMTA-Na).

CPS = contagens por segundo

R = retenção; L = lavagem; E = eluição

6. 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 pequena granulometria do α -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 de contato para a troca.

Para os trocadores de α -TiP, verificou-se que estes apresentam uma boa granulometria, podendo ser usados sem os suportes sem causar empacotamento na coluna. Contudo, notou-se que o uso de suporte resultou em uma melhor vazão da solução pela coluna, não alterando a porcentagem de retenção. O modificador hexametenotetramina também promoveu uma melhor distribuição do trocador sobre o suporte de sílica-gel, o que facilitou o processo de troca iônica.

As melhores condições de retenção e eluição do Cr^{3+} e do césio foram determinadas em "batch", com o objetivo de se reduzir o número de experimentos em coluna, estudando-se a influência de parâmetros como $[\text{H}^+]$ do meio, tempo de contactação, temperatura e pH.

Para o Cr^{3+} verificou-se que a melhor $[\text{H}^+]$ para a retenção foi de 5 mol L^{-1} , tanto com o trocador α -ZrP como com o trocador α -TiP. No caso da eluição, a melhor $[\text{H}^+]$ foi de 3 mol L^{-1} para o trocador fosfato de zircônio. Contudo, o trocador fosfato de titânio apresentou a melhor $[\text{H}^+]$ para eluição entre 3 e 4 mol L^{-1} . A temperatura de retenção foi de 30°C em ambos os trocadores.

Para o césio, notou-se que os trocadores α -ZrP e α -TiP, tiveram comportamentos similares, resultando nas mesmas condições de trabalho em coluna. A $[\text{H}^+]$ de retenção foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a de eluição foi de 5 mol L^{-1} . Os experimentos em temperatura ambiente já apresentaram ótimos resultados.

Os experimentos em coluna mostraram que houve um aumento considerável na porcentagem de retenção do íon Cr^{3+} , devido ao uso de modificadores e do condicionamento do trocador para a forma Na^+ . A distribuição uniforme do trocador sobre o suporte é conseguida pelos modificadores adicionados, o que aumenta a área superficial de troca. O íon Na^+ aumenta a distância entre camadas, possibilitando a troca com íons maiores. A porcentagem de retenção melhorou de 58,23%, quando do uso do trocador ZrP-Si, para 83,31% no caso do trocador ZrP-Si-HMTA-Na. Verificou-se, também, que a melhor temperatura para a eluição do Cr^{3+} retido foi a ambiente.

Verificou-se que o comportamento em coluna dos trocadores α -TiP foram similares aos trocadores α -ZrP. Obteve-se um aumento na porcentagem de retenção do Cr^{3+} de aproximadamente 27%, do trocador TiP-Si-HMTA em relação ao trocador TiP.

Outros pesquisadores [1,8,12,18,30] afirmam que a retenção do crômio pelos trocadores ZrP e TiP não é eficiente, não ultrapassando 60% a temperatura ambiente. Com algumas modificações, como o condicionamento do trocador para a forma Na^+ ou um aumento na temperatura para 30°C , conseguiram somente uma melhora para cerca de 70 a 75% de retenção. No presente trabalho conseguimos uma melhora maior com a utilização do modificador.

Apesar do grande aumento na porcentagem de retenção do Cr^{3+} nos trocadores α -ZrP e α -TiP, eles não se mostraram trocadores ideais para a retenção deste elemento, visto que a perda continua elevada.

Na literatura, há controvérsias em relação à eficiência do trocador ZrP na retenção do Cs^+ , alguns autores dizem que não é possível a retenção do césio, outros mostram que a retenção do césio é muito boa neste trocador. Já no caso do TiP a troca é muito boa para os autores.

No caso do nosso estudo, a retenção e a eluição do Cs^+ em todos os trocadores do α -ZrP e α -TiP, foram ótimas. Obteve-se uma retenção maior que

99% do Cs^+ em todos os trocadores. Verificou-se também, uma recuperação na eluição de mais de 96% do Cs^+ retido.

A única exceção foi o trocador ZrP-IRA, que apresentou uma perda considerável na retenção e na lavagem (cerca de 10%), muito maior que em relação aos outros trocadores testados na retenção do Cs^+ . Isto se deve à menor área superficial de troca. Portanto, não se aconselha o uso deste trocador (ZrP-IRA) para a retenção do Cs^+ .

Trabalhos futuros

Tendo como base os estudos desenvolvidos neste trabalho, pesquisas adicionais poderão ser efetuadas a fim de proporcionar um maior conhecimento das características e comportamento dos trocadores inorgânicos sintéticos ZrP e TiP:

- ✓ Estudo da retenção de outros metais;
- ✓ Caracterização dos trocadores;
- ✓ Determinação da capacidade do ZrP e TiP em relação aos íons Cr^{3+} e Cs^+ ;
- ✓ Determinação das estruturas dos trocadores com o modificador hexametilenotetramina.

7. Referências

- [1] ALBERTI, G.; BERNASCONI, M. G.; CONSTANTINO, U.; GILL, J.S. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent cations on ionic forms of crystalline zirconium phosphate with large interlayer distances. **J. Chromatography**, v. 132, p. 477-484, 1977.
- [2] ALBERTI, G.; BERTRANI, R.; CASCIOLA, M.; CONSTANTINO, U.; GUPTA, J. P. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals – XXI – Ion exchange of alkalien earth metal ions on crystalline $ZrHNa(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 843-848, 1976.
- [3] ALBERTI, G.; CONSTANTINO, U.; GILL, J.S. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals – XXIII – Preparation and main ion exchange properties of highly hydrated zirconium bis monohydrogen orthophosphates. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 1733-1738, 1976.
- [4] ALBERTI, G.; CONSTANTINO, U.; GIULIETTI, R. Preparation of large crystals of α - $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 42, p. 1062-1963, 1980.
- [5] 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.
- [6] ALBERTI, G.; CONSTANTINO, U.; GUPTA, J. P. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals – XIX – Na^+ -Catalyzed H^+ - Mg^{2+} and H^+ - Cs^+ ion exchange on α -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 36, p. 2109-2114, 1974.

- [7] ALBERTI, G.; TORRACCA, E.; CONTE, A. Stoichiometry of ion exchange materials containing zirconium and phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 28, p. 607-613, 1966.
- [8] AMPHLETT, C. B. **Inorganic Ion Exchangers**. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [9] AMPHLETT, C. B.; McDONALD, L. A.; REDMAN, M. J. Synthetic Inorganic Ion-exchange materials – I – Zirconium Phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 6, p. 220-235, 1958.
- [10] BAETSLÉ, L.; PELSMAEKERS, J. Ion exchange properties of zirconyl phosphate I – Contribution to the structure of zirconyl phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 21, p. 124-132, 1961.
- [11] BEYERINK, M. W. **Z. Physik. Chem.**, v. 3, p. 110, 1889 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [12] CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**. CRC PRESS, Boca Baton, Florida, 1981.
- [13] CLEARFIELD, A. Inorganic Ion Exchangers: A technology Ripe for Development. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2865-2872, 1995.
- [14] CLEARFIELD, A. Synthetic inorganic ion exchangers and their potencial use in the nuclear fuel cycle. **J. Inor. Nucl. Chem.**, v. 135, p. 173-194, 1963.
- [15] CLEARFIELD, A.; FRIANEZA, T.N. On the mechanism of ion echange in zirconium phosphate - XXII - Mixed zirconium titanium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 40, p. 1925-1932, 1978.

- [16] 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 α -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 1085-1089, 1976.
- [17] CLEARFIELD, A.; KALNINS, J. M. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate - XIII - Exchange of some divalent transition metal ions on α -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 327-333, 1976.
- [18] CLEARFIELD, A.; MEDINA, A. S. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate - III - The dehydration behavior of sodium ion exchange phases of α -zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 32, p. 2775-2780, 1970.
- [19] CLEARFIELD, A.; PACK, S. P. Factors determining ion exchange selectivity - I - High temperature phases formed by α -zirconium phosphate and its sodium and potassium exchange forms. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 37, p. 1282-1290, 1975.
- [20] CLEARFIELD, A.; SMITH, G. D. On the mechanism of ion exchange in zirconium Phosphate. **J. Inorg. Chem.**, v. 8, p. 431-435, 1969.
- [21] CLEARFIELD, A.; SMITH, G. D. The crystallography and structure of α -zirconium phosphate Bis(monohydrogen orthophosphate) Monohydrate. **Inorg. Chem.**, v. 8, p. 431-437, 1969.
- [22] CLEARFIELD, A.; STYNES, J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 26, p. 117-129, 1964.
- [23] COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. - **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.

- [24] DAY, D.T. **Proc. Phil. Soc.**, v. 36, p. 112, 1897 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [25] FORBICINI, C.A.L.G. DE O.; ARAÚJO, B.F.; LOBÃO, A.S.T. **Separação de produtos de fissão em coluna cromatográfica de fosfato de zircônio sobre diferentes suportes . Parte I: Retenção do zircônio de soluções nítricas contendo urânio**. 6^o Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27-31 Out., 1996.
- [26] 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^o Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27-31 Out., 1996.
- [27] GAL, I.; RUVARAC, A. The separation of plutonium from uranium and fission products on zirconium phosphate columns. **J. Chromatography**, v. 13, p. 549-550, 1964.
- [28] GARCÍA, J.R.; SUÁREZ, M. Polyhydrated phases in the exchange of H⁺ and K⁺ in a titanium phosphate. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, p. 2605-2609, 1976.
- [29] HASEGAWA, Y. Studies on the ammonium form of crystalline zirconium phosphate - I. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 38, p. 319-322, 1976.
- [30] HORWITZ, E. P. The sorption of certain transplutonium ions on amorphous zirconium phosphate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 28, p. 1469-1478, 1966.
- [31] KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica – Transmissão e Varredura**. São Paulo, S.P., 1989.

- [32] KUHN, R.; LEDERER, E. **Naturwissenschaften**, v. 19, p. 306, 1931 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [33] KUHN, R.; LEDERER, E. **Ber. Deutch. Chem. Gesell.**, v. 64, p. 1349, 1931 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [34] MIMURA, H.; AKIBA, K. Adsorption properties of americium on granule α -zirconium phosphate. **J. Nucl. Sci. Technol.**, v. 32, n. 8, p. 819-821, 1995.
- [35] MIMURA, H.; AKIBA, K. Adsorption properties of europium on granule α -zirconium phosphate. **J. Nucl. Sci. Technol.**, v. 33, n. 7, p. 592-596, 1996.
- [36] MOORE, S.; STEIN, W. H. **J. Biol. Chem.**, v. 192, p. 663, 1951 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [37] NAGY, L. G.; TÖRÖK, G.; VAJDA, N.; GERLEI, I. Preparation of zirconium phosphate on support material and its application for the sorption of some radioions. **J. Nucl. Chem.**, v. 58, p. 215-220, 1980.
- [38] NUNES, L. M.; AIROLDI, C. Some features of crystalline \rightarrow -titanium hydrogenphosphate, modified sodium and *n*-butylammonium forms and thermodynamics of ionic exchange with K^+ and Ca^{2+} . **Thermochim. Acta**, v. 328, p. 297-305, 1999.
- [39] OLIVEIRA, S. F.; AIROLDI, C. Some ion exchange properties of amorphous titanium(II) phosphate. **Mikrochim. Acta.**, v. 100, p. 95-101, 1993.

- [40] REED, L. **Proc. Chem. Soc.**, v. 9, p. 126, 1893 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [41] **Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo – 1994**. CETESB, Série RELATÓRIOS, São Paulo, 1995.
- [42] ROCA, S.; AIROLDI, C. Thermodynamic data of ion exchange on amorphous titanium(IV) phosphate. **Thermochim. Acta**, v. 284, p. 289-297, 1996.
- [43] RUNGE, F. F. **Ann. Phys. Chem.**, v. 31, p. 65, 1834 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [44] RUNGE, F. F. **Ann. Phys. Chem.**, v. 32, p. 78, 1834 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [45] SALMON, J. E.; HALE, D. K. **Ion Exchange - A laboratory manual**. Butterwoths Scientific Publications, London, England.
- [46] SCHOENBEIN, C. F. **Poggendorf's Ann.**, v. 42, p. 422, 1837 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [47] SZIRTES, L. Zirconium phosphates on silica matrix. **Solid State Ionics**, v. 61, p. 145-147, 1993.
- [48] SZIRTES, L.; LÁZÁR, K.; KUSMANN, E. Effect of ionizing on various zirconium phosphate derivatives. **Rad. Phys. Chem.**, v. 5, p. 583-587, 1999.
- [49] TAKAGUSHI, K.; TOMITA, I. – Lithium ion exchange in α -ium phosphate. **J. Chromatography**, v. 118, n. 1, p. 263-267, 1976.

- [50] TROBAJO, C.; SUÁREZ, M.; RODRIGUEZ, J. -. Quantitative extraction of uranium (VI) in aqueous solutions with n-Alkylamine intercalations of γ -titanium phosphate. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 149, n. 1, p. 67-72, 1991.
- [51] TROUP, M.; CLEARFIELD, A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate VII. The crystal structure of α -zirconium bis(ammonium orthophosphate) monohydrate. **J. Phys. Chem.**, v. 77, n. 2, p. 243-247, 1973.
- [52] TROUP, M.; CLEARFIELD, A. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate. 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate. **Inorg. Chem.**, v. 16, n. 2, p. 3311-3313, 1977.
- [53] TSWETT, M. **Ber. Botan. Gesell.**, v. 24, p. 316-384, 1906 apud COLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. – **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 2. ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 1997.
- [54] VESELY, V.; PEHÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers. I: Hydrous oxid and acid salts of polyvalent metals. **Talanta**, v.19, p. 219-262, 1972
- [55] YAMAURA, M. **Partição de actinídeos e de produtos de fissão de rejeitos líquidos de alta atividade**. Tese (Doutorado) – IPEN/CNEN, USP, São Paulo - 1999.
- [56] YINJIE, S.; HUI, Z.; QIAOLING, Y.; AIMIN, Z. Preparation, characterization of crystalline zirconium phosphate and study on their acid stability and ion exchange with uranyl ions. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 198, n. 2, p. 375-384, 1995.