

CARREGADOR MAGNÉTICO DE CMPO PARA ADSORÇÃO DE U E Th

Mitiko Yamaura¹, Lúgia Personini da Silva², Liege Zerbinatti de Souza³ e Raquel A. Monteiro⁴

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
¹myamaura@ipen.br
²lipersonini@ig.com.br
³liegez@terra.com.br
⁴quequell@hotmail.com

RESUMO

Os carregadores magnéticos são conhecidos na biomedicina, na química analítica e em meio ambiente. São partículas magnéticas que possuem grupos funcionais que reagem com várias espécies químicas ou biológicas. As partículas apresentam propriedades magnéticas somente na presença de campo magnético sendo que podem ser facilmente separadas do meio aquoso com a aplicação de um campo magnético, eliminando a etapa de filtração ou de centrifugação utilizados nos processos convencionais de separação sólido-líquido, por exemplo, em ensaios de enzimas ou em técnicas de tratamento de efluentes contaminados. Neste trabalho, preparou-se um carregador magnético contendo um núcleo de magnetita envolvido por uma camada polimérica de trietoxissilano que por sua vez foi revestida com um agente extrator altamente seletivo para os actínídeos, o CMPO (óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutylcarbamoilmetilfosfina). Caracterizou-se por transformada de Fourier e avaliaram-se as perspectivas de aplicação do carregador magnético para separação e recuperação de metais radioativos do rejeito nuclear determinando-se a capacidade de adsorção dos íons radioativos U^{6+} e Th^{4+} por meio das isotermas de adsorção. Avaliou-se também o processo de desorção dos íons de U do carregador magnético usando solução de oxalato de potássio.

1. INTRODUÇÃO

O rejeito radioativo proveniente do ciclo do combustível nuclear contém quantidades significativas de radionuclídeos U e Th, os quais devem ser removidos, concentrados e armazenados adequadamente a fim de minimizar os riscos de contaminação ao meio ambiente.

Recentemente, a tecnologia de carregadores magnéticos aplicada nos processos de cromatografia de bioafinidade, imobilização de enzimas e preparação de ensaios imunológicos [1, 2] é sugerida como um método alternativo de tratamento de efluentes radioativos [3]. Os carregadores magnéticos são constituídas de uma matriz polimérica que apresenta grupos ativos na sua superfície externa e um núcleo de nanopartículas magnéticas no seu interior. O uso de carregadores magnéticos é altamente recomendável no tratamento de rejeito radioativo devido a simplicidade de operação e a alta eficiência. O material combina duas técnicas de separação, a química com a magnética. A separação química é promovida pelos grupos funcionais presentes [4, 5, 6] e a separação magnética pelo núcleo

magnético reduzindo os custos operacionais visto que dispensa a etapa de centrifugação ou filtração normalmente usados nos processos de tratamento de efluentes industriais. Após a adsorção dos metais radioativos, os carregadores magnéticos podem ser facilmente separados do meio de reação e estabilizados em um leito fluido por aplicação de um campo magnético.

O óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO) é um óxido de fosfina bifuncional, que forma quelato muito estável com os lantanídeos e actinídeos tri, tetra e hexavalentes em soluções nítricas concentradas. Normalmente, é utilizado em mistura com TBP, fosfato de tri-n-butila, que atua como fase modificadora, reduzindo a formação de terceira fase nos processos de extração por solventes. O processo mais conhecido que utiliza a mistura CMPO/TBP em dodecano é o processo TRUEX [7], TRansUranic Extraction, para remoção de elementos transurânicos e lantanídeos do rejeito líquido de alta radiatividade. Nuñez e Kaminski [8] recobriram algumas partículas poliméricas magnéticas comercializadas com a mistura CMPO/TBP. Os carregadores magnéticos obtidos apresentaram alta eficiência na separação de Pu, Am e U em soluções ácidas. Os valores de coeficiente de distribuição encontrados sugeriram um sinergismo entre a superfície das partículas poliméricas magnéticas e os agentes extratores. O processo de separação utilizando os carregadores magnéticos mostrou-se muito mais eficiente do que a técnica tradicional de extração por solventes utilizando os mesmos agentes extratores.

Neste trabalho, preparou-se um carregador magnético a partir de nanopartículas de magnetita incorporadas em uma camada polimérica de trietoxissilano que por sua vez foi revestida com o agente extrator CMPO. Realizou-se a caracterização por transformada de Fourier. Avaliou-se o desempenho do carregador magnético como adsorvente de U e Th em solução nítrica para uma possível aplicação na separação e recuperação do rejeito nuclear. Avaliou-se, também, o processo de desorção dos íons de U do carregador magnético usando solução de oxalato de potássio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Preparou-se o carregador magnético segundo o procedimento descrito nas referências [4, 5]. O núcleo magnético [9] constituído de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , e maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, foi silanizado com trietoxissilano e colocado em contato com o agente extrator óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO) para obter o carregador magnético. Caracterizou-se pelo espectro obtido no espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier Nesus 670, Nicolet.

Os experimentos de adsorção foram realizados colocando uma porção do carregador em contato com solução nítrica de U, em uma relação carregador magnético/solução de 50/1 (mg/mL). Após uma agitação de 20 min, o sistema foi deixado em repouso por 5 min sobre um ímã, separou-se a solução sobrenadante e determinou-se a concentração dos íons de U e Th remanescentes na solução utilizando o método de arsenazo III [10] e o espectrofotômetro UV-vis, B582, Micronal,. Utilizaram-se, separadamente, soluções nítricas de concentrações variadas de U^{6+} e Th^{4+} . Os valores de pH variaram de 2 a 4 das soluções mais concentrada para a mais diluída.

Os experimentos de desorção foram realizados colocando o carregador magnético saturado de U em contato com 1 mL de solução de oxalato de potássio 0,03 mol/L. Após uma agitação

de 20 min, o sobrenadante foi separado e a concentração de U foi determinada. Repetiu-se a operação por mais três vezes com o mesmo carregador magnético. As porcentagens de adsorção e de desorção foram determinadas pelas equações (1) e (2), respectivamente.

$$\% \text{ ads} = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ desor} = C_{\text{rev}}/(C_i - C_f) \times 100 \quad (2)$$

onde C_i e C_f é a concentração de íon metálico em mg/L na solução inicial e na solução final (sobrenadante) após o equilíbrio, respectivamente; C_{rev} é a concentração de U na solução de oxalato de potássio.

Os dados de adsorção foram ajustados graficamente e analisados pela equação linearizada de Langmuir, equação (3), e calculada a capacidade máxima de adsorção de cada íon.

$$C_e/Q_e = 1/X_m K_1 + C_e/X_m \quad (3)$$

onde C_e é a concentração de íons na solução (mg/L), Q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg de íons adsorvidos por g de carregador), X_m é a capacidade máxima de adsorção (mg de íon adsorvido por g de carregador magnético), K_1 é a constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

No espectro de infravermelho do carregador magnético, mostrado na Fig. 1, observou-se uma banda de absorção larga em torno de 3419 cm^{-1} caracterizada pelas vibrações de estiramento de O-H das moléculas de água somadas às vibrações do grupo SiO-H, possivelmente presente no carregador. A presença do derivado de silício é caracterizada pela banda intensa em 2248 cm^{-1} atribuída a vibração de estiramento Si-H. As principais bandas de absorção que confirmaram a presença de moléculas de CMPO, ilustrada na Fig. 2, foram em 2958 e 2871 cm^{-1} correspondentes às vibrações de CH_3 assimétricas e simétricas, respectivamente, as bandas em 2927 e 2856 cm^{-1} correspondentes às vibrações CH_2 assimétricas e as bandas em 1627 e 1436 cm^{-1} características do C=O do grupo amida e P- ϕ da fosfina aromática, respectivamente. A banda em 1627 cm^{-1} pode ter forte interferência da deformação angular da molécula de água. As vibrações de estiramento do grupo P=O foram observadas pelas bandas na região de 1386 a 1340 cm^{-1} . A forte banda de absorção em 1066 cm^{-1} é característica do grupo Si-O-Si. A intensa banda observada em 829 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos Si-C, Si-OH e à deformação C-H fora do plano do anel benzênico. As bandas abaixo de 650 cm^{-1} são características da magnetita e maghemita e estão associadas às vibrações de estiramento de Fe-O e Fe-O-Fe.

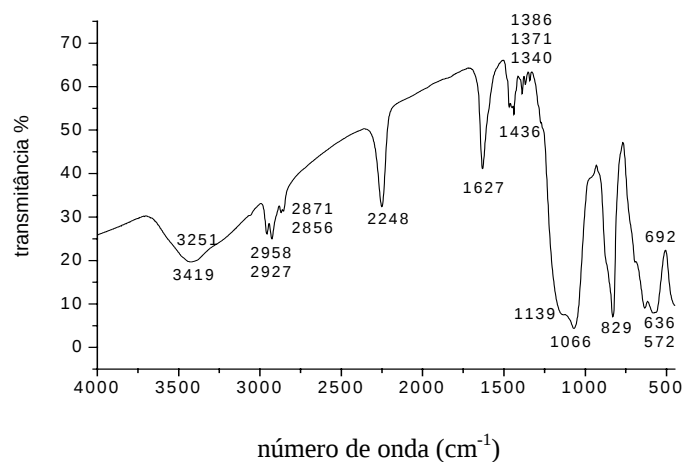


Figura 1. Espectro de infravermelho do carregador magnético de CMPO.

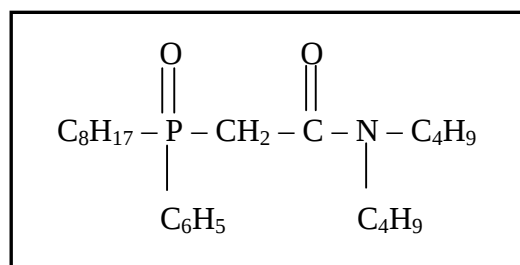


Figura 2. Fórmula estrutural do composto CMPO.

3.2. Adsorção

Para os estudos de adsorção de um estágio de equilíbrio verificaram-se que os valores de porcentagem diminuem com o aumento da concentração inicial de U e de Th, porém os valores de capacidade de adsorção aumentam com tendência à saturação, segundo o comportamento mostrado nas Fig. 3 e 4. O U é adsorvido como UO_2^{2+} e o Th como Th^{4+} .

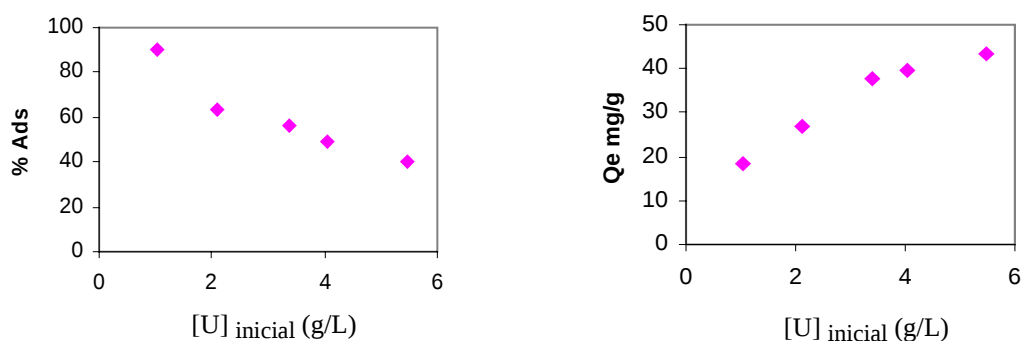


Figura 3. Comportamentos de adsorção (%Ads) e de capacidade de adsorção (Qe) para U^{6+} , na forma de íons UO_2^{2+} , das soluções nítricas pelo carregador magnético CMPO.

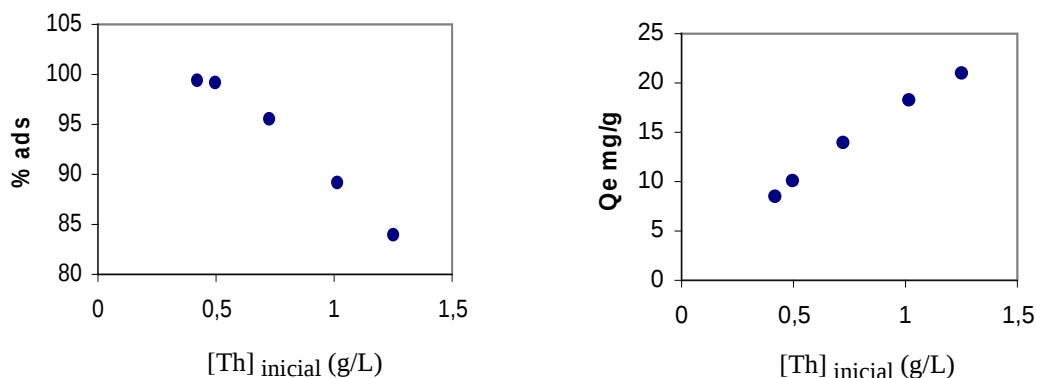


Figura 4. Comportamentos de adsorção (%Ads) e de capacidade de adsorção (Qe) para os íons Th⁴⁺ das soluções nítricas pelo carregador magnético CMPO.

De acordo com o comportamento observado ajustaram-se as isotermas de equilíbrio pelo modelo de Langmuir (Fig. 5) e determinaram-se as capacidades de adsorção máxima do carregador magnético. Os valores de correlação linear, R^2 , muito próximos de 1, mostraram que os resultados de adsorção podem ser descritos segundo a isoterma de Langmuir. Os valores obtidos de capacidade de adsorção máxima confirmaram que os sítios ativos do carregador que reagiram com os íons diferentes são do mesmo tipo e de número limitado, visto que os íons UO_2^{2+} , um cátion bivalente, consumiram o dobro de número de mol de U^{6+} em relação aos íons Th^{4+} , um cátion tetravalente, como mostra a Tabela 1.

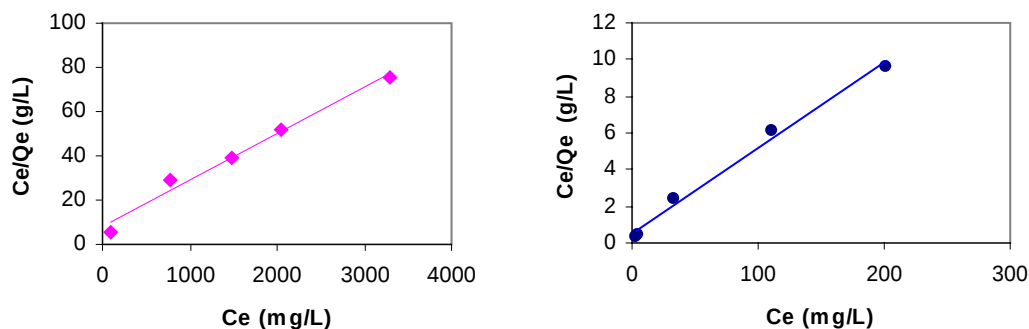


Figura 5. Isotermas de adsorção de U^{6+} e de Th^{4+} , respectivamente, ajustadas segundo o modelo de Langmuir, à temperatura ambiente ($25^\circ \pm 3^\circ\text{C}$).

Dos resultados obtidos do experimento de desorção mostrados na Tabela 2 verificaram-se que, em quatro estágios de equilíbrio, 99% de U^{6+} adsorvidos podem ser recuperados do carregador magnético de CMPO utilizando uma solução de oxalato de potássio.

Tabela 1. Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção dos íons de U e Th pelo carregador magnético à temperatura ambiente ($25^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$)

íon metálico	X_m (mg/g carregador magnético)	X_m (mol/g)	R^2	K_L
U^{6+}	47,4	0,176	0,982	0,0028
Th^{4+}	21,4	0,092	0,992	0,0983

Tabela 2. Comportamento de desorção de UO_2^{2+} do carregador magnético utilizando solução de oxalato de potássio 0,03 mol/L.

no. contato	% desor
1	2
2	76
3	20
4	1

4. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que o carregador magnético de CMPO apresenta grandes perspectivas como um adsorvente alternativo dos trocadores iônicos convencionais para remoção de U e Th. Apresentou uma capacidade de adsorção máxima de 47,4 mg de urânio e 21,4 mg de Th por g de carregador em solução nítrica, à temperatura ambiente, e com possibilidade de reutilização. O carregador magnético apresentou uma boa resposta magnética tornando o processo de separação sólido/líquido muito mais simples, rápido e eficiente. Os estudos continuam a fim de verificar a estabilidade química e física do carregador magnético de CMPO, as influências do campo magnético e de outros íons metálicos no comportamento de adsorção de U e Th bem como a intensidade do campo magnético na eficiência do processo de separação magnética.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de análise de infravermelho do CCTM/IPEN e os auxílios financeiros da FAPESP e RENAMI/CNPq/MCT.

REFERÊNCIAS

1. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, "Application of magnetic nanoparticles in biomedicine", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, pp. R 167-R181 (2003).

2. K. Landfester, L.P. Ramírez, “Encapsulated magnetite particles for biomedical application”, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, pp. S1345-S1361 (2003).
3. B.A. Buchholz, H.E. Tuazon, M.D. Kaminski, S.B. Aase, L. Nuñez, G.F. Vandegrift, “Optimizing the coating process of organic actinide extractants on magnetically assisted chemical separation particles”, *Sep. Purif. Technol.* **11**, pp. 211-219 (1997).
4. M. Yamaura, R.L. Camilo, M.C.F.C. Felinto, “Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles”, *J. Alloys Compd.* **344**, pp. 152-156 (2002).
5. M. Yamaura, R.L. Camilo, L.C. Sampaio, M.A. Macêdo, M. Nakamura, H.E. Toma, “Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.* **279** (2-3), pp. 210-217 (2004).
6. M. Yamaura; R.L. Camilo, L.C. Sampaio, Depósito de patente *PI0302329-0/BR* (2003).
7. E.P. Horwitz, W.W. Schulz, “Application of the TRUEX process to the decontamination of nuclear waste streams”, *Proceedings of International Solvent Extraction Conference - ISEC’86*, Vol.1, München, Fed. Rep. of Germany, 11-16 September 1986, pp.81-90.
8. L. Nuñez, M. D. Kaminski, “Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carriers”, *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, pp.102-107 (1999).
9. M. Yamaura, L.C. Sampaio, L.P. Silva, L.Z. Souza, M.A. Macêdo, “Characterization of magnetite nanoparticles by X-ray diffractometry and magnetization measurements”, *8th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences*, Rio de Janeiro, RJ, 17-22 April 2005.
10. M. Yamaura, L.Y. Wada, F.C. Ribeiro, “Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III em meio nítrico”, *Rev. Bras. Pesq. Des.* **4(3)**, pp. 1024-1028 (2002).