

# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS RESINAS CROMATOGRÁFICAS BIO-BEADS SM#7 E AMBERLITE XAD#7 CONTENDO O ÁCIDO DI-2-ETILEXILFOSFÓRICO NA EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Am}^{3+}$ .

Terezinha A. Kuada, Maria Cláudia F. Cunha Felinto, Mitiko Yamaura e Afonso. S. T. Lobão.

CNEN/IPEN/MQ-MQQ  
Caixa Postal 11049  
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

## RESUMO

O presente trabalho é parte de um estudo com o objetivo de se obter um melhor entendimento do equilíbrio de extração entre íons metálicos e agentes extratores organofosforados imobilizados em um suporte macroporoso.

Os materiais cromatográficos contendo o ácido di-2-etilhexilfosfórico (DEHPA) foram preparados por adsorção do agente extrator organofosforado em um adsorvente polimérico Amberlite XAD7 ou Bio-beads SM7. A retenção e as interações do extrator com a matriz polimérica foram analisadas via espectroscopia de FTIR. A distribuição do DEHPA entre a fase aquosa e a fase sólida (resina) foi determinada como uma função da acidez livre da fase aquosa e da carga do extrator organofosforado na resina.

A extração de Am e de Eu de soluções de ácido nítrico 0,02M foi estudada a 25°C. Os coeficientes de distribuição foram determinados como uma função do pH e da concentração do extrator na resina. Finalmente, foi feita uma comparação entre a extração destes dois metais utilizando-se o ácido di-2-etilhexilfosfórico suportado em Amberlite XAD#7 e Bio-beads SM#7.

## INTRODUÇÃO

As tecnologias tradicionalmente usadas para separação e recuperação de metais incluem precipitação e uma combinação de processos de oxi-redução com precipitação e co-precipitação. Entretanto nas últimas décadas foram propostas inovações tecnológicas [1,2] e entre elas inclui-se as técnicas que estão se tornando comercialmente viáveis ou utilizadas em escala piloto, tais como separação por membranas, eletrodialise e ainda tecnologias emergentes tais como metalurgia extrativa e adsorção seletiva (cromatografia de extração).

Nas últimas décadas tem sido feito um grande esforço nessa direção através das sínteses de novos agentes extratores, trocadores e adsorvedores capazes de melhorar a eficiência e a seletividade das separações para uma grande quantidade de espécies químicas [3,4].

A ligação química das moléculas complexantes a um material polimérico é difícil, caro e requer pesquisas intensas. O uso de suportes macroporosos impregnados com agentes extratores de íons metálicos oferecem um compromisso, com eficiência e economia [5].

A separação de terras raras e actinídeos trivalentes representa um dos principais problemas no tratamento dos rejeitos nucleares e é também um desafio à

química inorgânica de separação de elementos similares. Por muitos anos desde o início da tecnologia química do grupo das terras raras, os métodos de separação tem se baseado em métodos de cristalização, precipitação fracionada, reações de decomposição, troca iônica e extração por solventes.

Por outro lado pesquisadores têm usado intensivamente o ácido di-2-etilhexilfosfórico como agente extrator para diversos tipos de metais em escala de macro e micro constituintes. O ácido di-2-etilhexilfosfórico é um ligante bidentado, com átomos doadores e uma boa afinidade por ácidos de Lewis. Desta forma ao se estudar a extração dos lantanídeos trivalentes e actinídeos trivalentes pode-se notar uma seletividade em favor dos íons actinídeos (5f). Os elétrons 5f causam um grande deslocamento da nuvem eletrônica o que permite um comportamento superior aos lantanídeos 4f no que se refere a formação das ligações covalentes [6].

Neste trabalho estudou-se o comportamento de extração das resinas cromatográficas DEHPA/ Amberlite XAD#7 DEHPA/ Bio-beads SM#7 na extração de európio e amerício e a caracterização destes materiais cromatográficos via espectroscopia de infravermelho.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Reagentes.** - O ácido di-2 etilhexilfosfórico DEHPA, Fluka, com grau de pureza 99% foi utilizado conforme recebido

- O suporte Bio-beads SM#7 e Amberlite XAD#7, Bio-Rad e Aldrich foram tratados previamente.

- solução traçadora de európio, obtida pela irradiação de óxido de európio 99.99% no reator IEA-R I.

- a solução traçadora de amerício, gentilmente cedida pela Amershan.

**Equipamentos:** - Sistema de detecção gama constituído de detetor de germânio (HpGE), modelo GEM-15180, resolução de 1,8KeV, Ortec, acoplado a um analisador de pulsos multicanal (4096 canais) modelo 6240, Ortec Inc. Co. USA.

- Espectrofotômetro de absorção na região do Infravermelho, modelo Bomen 102 acoplado a um microcomputador 286 com programa Bomen Lab-calc para registro e análise dos espectros.

## PROCEDIMENTOS

**Preparação dos Materiais Cromatográficos.** Os materiais cromatográficos foram preparados impregnando-se os suportes Bio-beads SM#7 e Amberlite XAD#7 com o solvente não diluído na concentração de 50% em massa, usando-se o procedimento descrito por Horwitz e colaboradores [7]. Os suportes foram previamente tratados para remoção de traços de preservativos e monômeros que não reagiram na polimerização.

**Preparação das Colunas e Caracterização.** Utilizaram-se colunas cromatográficas de vidro borossilicato com 5mm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. As colunas foram preparadas utilizando-se 2mL de material cromatográfico, como volume de leito padrão e pré-condicionadas com ácido nítrico 0,01M, 0,05M, 0,1M, 0,5M e 1,0M. Em seguida, utilizou-se 10mL de ácido nítrico 0,02 M para condicionamento antes da adição da carga (solução de nitrato de európio ou amerício). A densidade do leito ( peso da resina por unidade de volume do leito), o volume da fase estacionária (Vs.) e a fase móvel (ou volume livre da coluna) foram obtidos segundo procedimentos descritos por Horwitz [7].

**Determinação da Razão de Distribuição em Peso, Dw, e Fatores de Capacidade da Coluna k'.** Determinou-se a razão de distribuição em peso, Dw, contactando-se um volume conhecido de uma solução de ácido nítrico, contendo os traçadores de Eu e Am, com uma quantidade de resina de peso previamente determinado. A contactação da resina com a fase aquosa foi realizada utilizando-se um agitador mecânico com velocidade constante de 8 rpm, durante 15 minutos. Após o equilíbrio, separou-se a fase aquosa e determinou-se a concentração final do metal.

A razão de distribuição em peso de uma resina é calculado segundo a equação abaixo.

$$D_w = \left( \frac{A_o - A_s}{W} \right) \left( \frac{V}{A_s} \right) \quad (1)$$

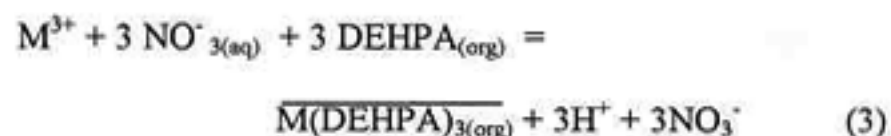
onde: Ao e As são as atividades antes e depois do equilíbrio da fase aquosa, respectivamente, W é a massa da resina em gramas e V é o volume da fase aquosa contactada

O fator de capacidade k' é igual ao número de volumes livres da coluna em eluente necessário para atingir o pico máximo e é calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$k' = \frac{DV_s}{Vm} \quad (2)$$

onde: Vs é o volume da fase estacionária, Vm é o volume da fase móvel e D é o coeficiente de distribuição em volume.

**Determinação da Capacidade de Retenção dos Materiais Cromatográficos.** Os limites máximos de capacidade teórica de extração do Am<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> pelos sistemas DEHPA / Bio-beads SM#7 e DEHPA / Amberlite XAD#7 foram determinados segundo a equação 3 [8]:



As capacidades máximas experimentais foram determinadas através dos fatores de capacidade do Eu e Am, obtidos por operação em "batch" dos materiais cromatográficos com as soluções contendo os metais.

**Espectros de Infravermelho.** Os espectros de infravermelho foram obtidos para verificação do comportamento do agente extrator em relação ao suporte. Utilizou-se janelas de CsI para obtenção dos espectros. Para os sistemas nas matrizes poliméricas, para as matrizes e para o DEHPA os espectros foram obtidos, utilizando-se emulsão de Nujol.

**Números de Pratos Teóricos e Altura dos Pratos.** A qualidade de uma coluna é medida pela altura efetiva dos pratos teóricos HEIP. Para se calcular a altura dos pratos teóricos necessita-se saber o número de pratos da coluna, que é dado pela equação 4 de Glueckauf [9]:

$$N = \frac{8V_{max}^2}{W^2} \quad (4)$$

Onde V<sub>max</sub> é o volume do eluente no pico máximo e W é a largura do pico de eluição em l/e da concentração máxima do soluto.

A altura dos pratos teóricos é dada pela relação:

$$HETP = \frac{L}{N} \quad (5)$$

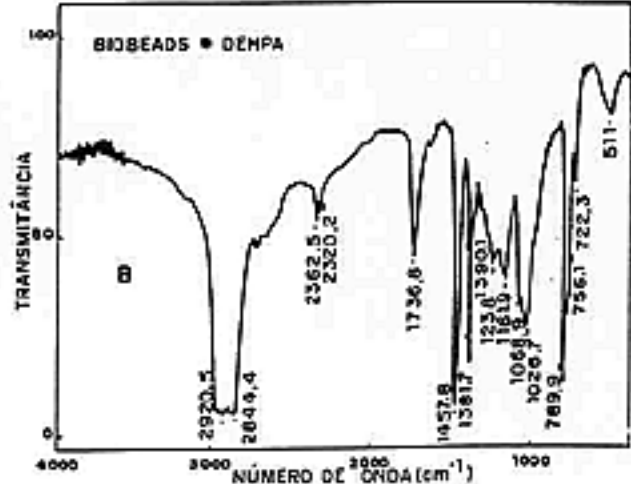
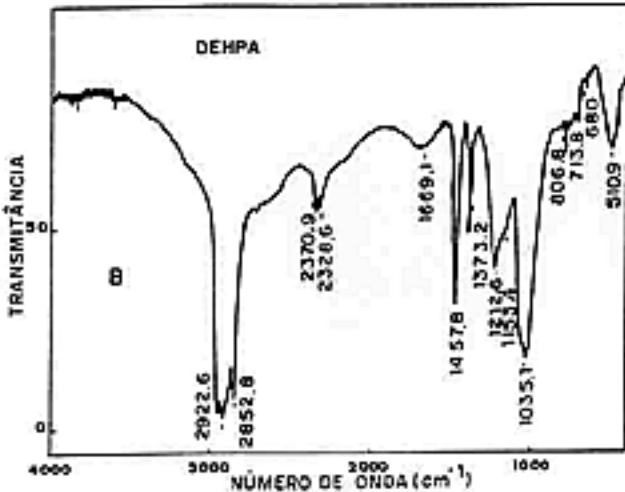
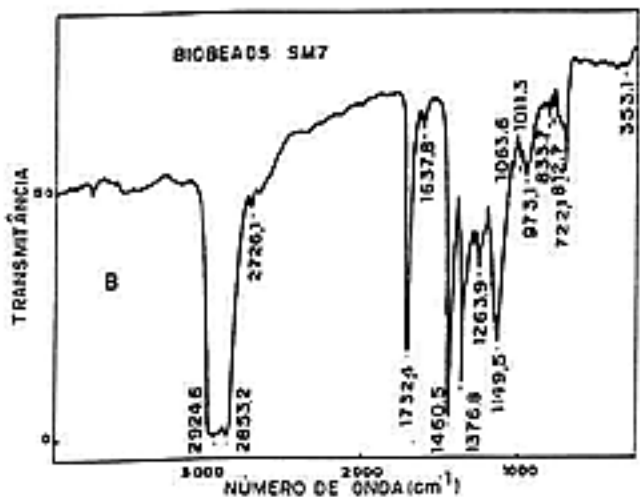
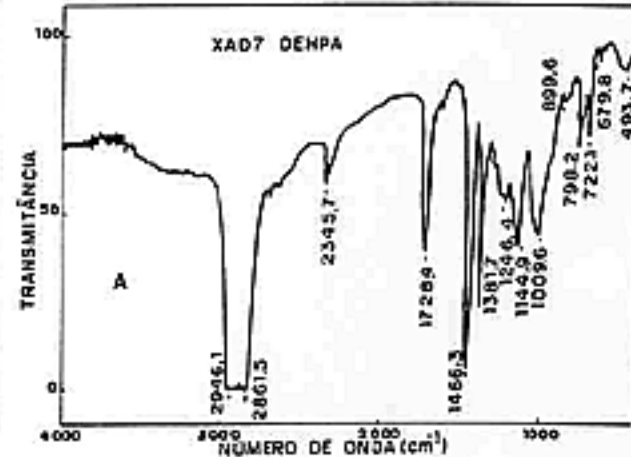
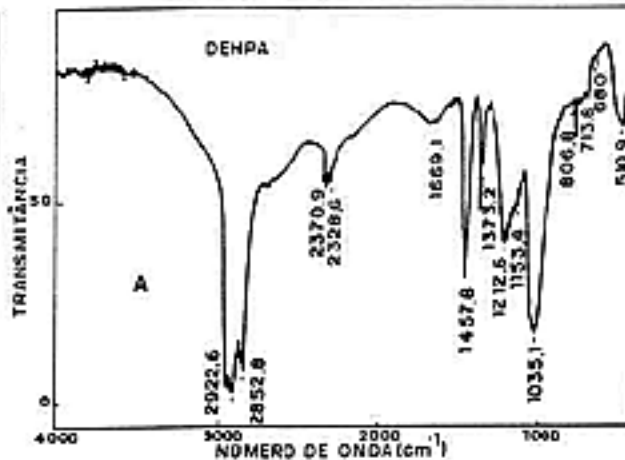
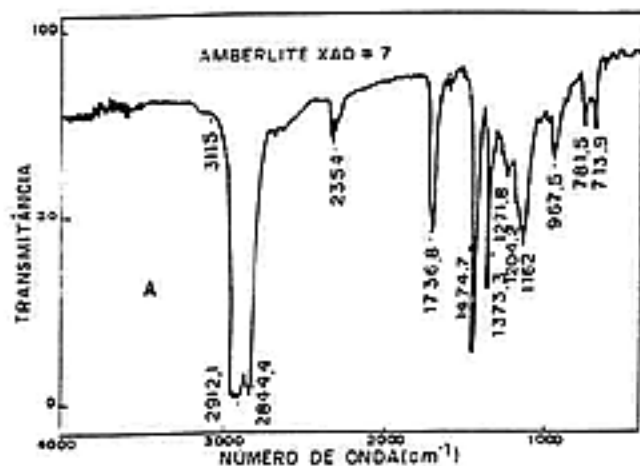


Figura 1- Espectros de Infravermelho dos Sistemas:  
 A) DEHPA/AMBERLITE XAD#7  
 B) DEHPA/Bio-beads SM#7

onde N é o número de pratos e L é a altura da coluna.

## RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

**Seleção do Material de Suporte.** Uma grande variedade de suportes orgânicos e inorgânicos tem sido empregados para extração cromatográfica [10]. Numa comparação com a capacidade de absorção de vários tipos de suportes (isto é vidros porosos, polietilenos, copolímeros, etc.) os suportes macroporosos demonstraram ter excelente capacidade para adsorver vários agentes extratores. O Bio-beads SM#7 e o Amberlite XAD#7, retiveram três vezes mais a quantidade de TBP que a alumina. Além disto eles mostraram serem mais estáveis frente a soluções ácidas do que os demais suportes. Os testes de capacidade para o material cromatográfico em estudo mostrou que a capacidade de retenção máxima deste material foi de 1.5mL de DEHPA para 1 grama de Bio-beads.

**Espectros de Infravermelho.** - Na Fig 1 apresentam-se os espectros de infravermelho (FTIR) do DEHPA, resinas Amberlite XAD#7 Bio-beads SM#7 DEHPA/ Amberlite XAD#7 DEHPA/ Bio-beads SM#7.

**Moléculas não Adsorvidas.** As frequências de absorção do DEHPA mostram que o espectro associado com o átomo de fósforo é característico de ácidos diméricos organofosforados[11, 12]. O espectro exibe duas bandas em 2370,9, 2328,6 (ombro) e 1669  $\text{cm}^{-1}$  associadas a ligação P-OH, o estiramento do grupo fosforila em 1212,6, 1153,4 e a banda de estiramento P-O-C em 1035,1.

**Resinas Amberlite XAD#7 e Bio-beads SM#7.** O grupo de bandas que deveriam aparecer entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos de estiramento dos grupos C-H alifáticos e aromáticos foram encobertos pela banda de Nujol. Foram encontradas duas bandas na região de 1732,4, 1637,8  $\text{cm}^{-1}$  para o Bio-beads SM#7 e uma banda em 1736,8  $\text{cm}^{-1}$  para o Amberlite XAD#7 correspondentes as vibrações dos anéis de benzeno e que possuem contribuições dos modos de deformação dos grupos metil e metila. As bandas na região de 900 a 700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem as deformações C-H fora do plano do anel e às vibrações de respiração do anel.

**Resinas DEHPA/ Amberlite XAD#7 e DEHPA/ Bio-beads SM#7.** As bandas dos espectros de absorção do infravermelho das resinas DEHPA/ Amberlite XAD#7 e DEHPA/ Bio-beads SM#7, mostram algumas variações nos modos normais característicos do DEHPA quando comparados ao reagente livre. A principal diferença é observada nas frequências de estiramento P-OH.

As atribuições às vibrações associadas com o suporte polimérico incluindo os modos normais dos grupos metileno, metil e benzeno mostram pequenas diferenças comparadas com as frequências de absorção desses grupos no XAD#7 e Bio-beads SM#7.

**Razão de Distribuição em Peso Dw e Capacidade dos Materiais Cromatográficos.** Na Fig 2 apresentam-se as razões de distribuição em peso dos materiais

cromatográficos 50% DEHPA / Bio-beads SM#7 e 50% DEHPA/ Amberlite XAD#7 para o európio e amerício. Estes materiais apresentaram grande capacidade para extrair actinídeos e lantanídeos trivalentes em meio nítrico (Tabela 1).

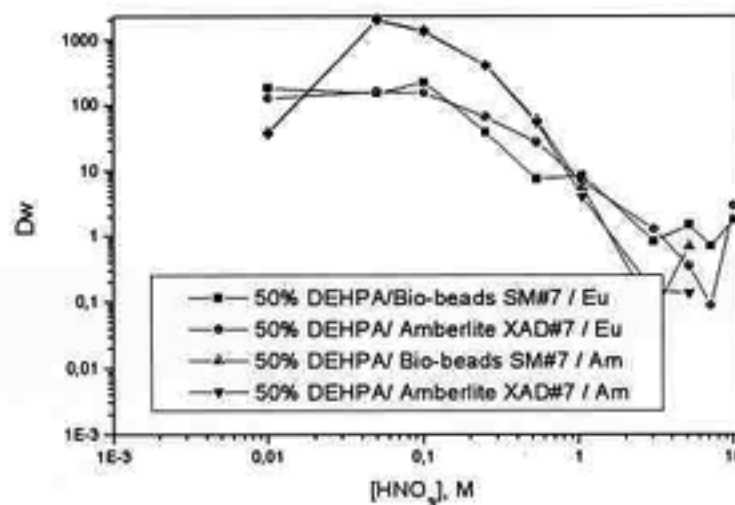


Figura 2 Razão de Distribuição em Peso do Európio e Amerício, Dw, em Função da Concentração de  $[\text{HNO}_3]$ .

TABELA 1. Fator de Capacidade Experimental dos Materiais Cromatográficos Estudados.

Material cromatográfico	K'
50% DEHPA / Amberlite XAD#7 / Eu	251,95
50% DEHPA / Amberlite XAD#7 / Am	3039,15
50% DEHPA / Bio-beads SM#7 / Eu	349,69
50% DEHPA / Bio-beads SM#7 / Am	3132,79

**Curvas de Eluição e "Breakthrough."** Nas Figs 3, 4 e 5 apresentam-se as curvas de breakthrough e eluição do material em questão. O material cromatográfico apresentou excelente comportamento para extração de európio e do amerício, tanto na curva de retenção do európio quanto nas de eluição do európio e amerício. Por problemas de segurança não foi possível obter a curva de breakthrough para o Am. Na Tabela 2 estão os resultados da quantidade de európio extraído, eluído, o número de pratos teóricos dos materiais cromatográficos em estudo e a altura destes pratos.

Da análise da Tabela 2 e da Fig 3, conclui-se que o material retém uma grande quantidade de európio e amerício, principalmente, permite que esse metal seja recuperado quase que em sua totalidade (95%). As curvas de eluição, ajustam-se bem a uma função gaussiana, eluindo a maior parte do material entre o 2º e o 30º FCV (volume livre da coluna). Dos estudos para eluição do Eu notou-se que em concentrações mais baixas de  $\text{HNO}_3$  (0,4M) a curva de eluição torna-se larga diminuindo a eficiência da coluna.

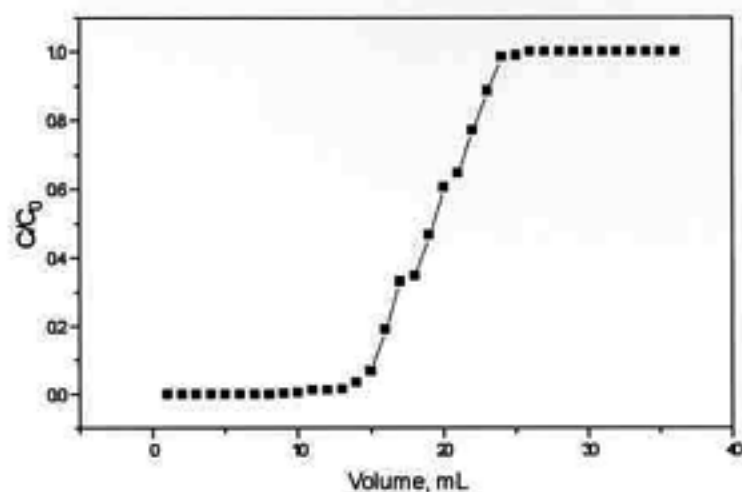


Figura 3. Curva de "Breakthrough" do Eu no Sistema 50% DEHPA/Bio-beads SM#7. Solução de Carga 0,5 g/L.

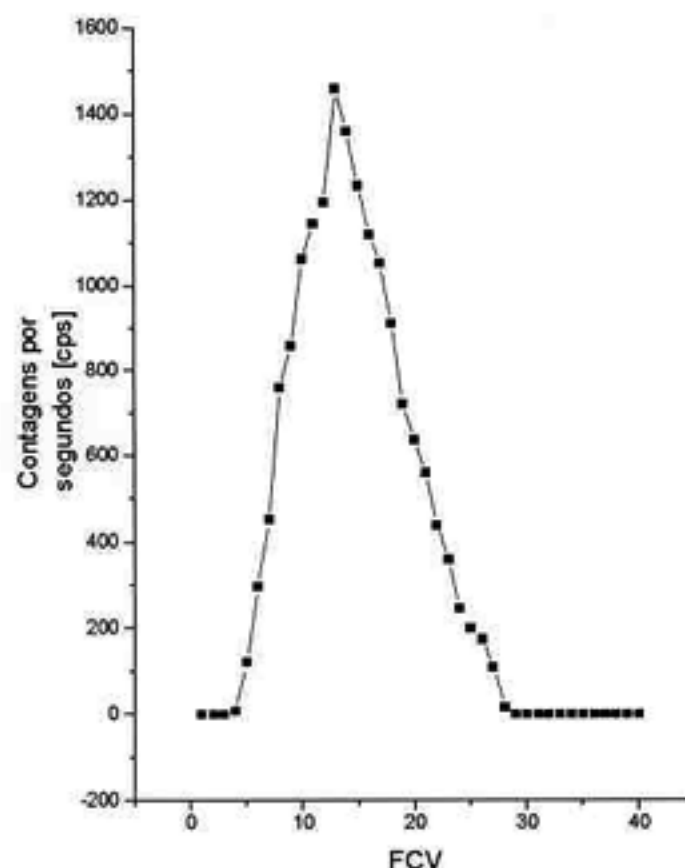


Figura 5. Curvas de Eluição do Am no Sistema 50% DEHPA/Bio-beads SM#7. Eluente: HNO<sub>3</sub> 0,4M. 1FCV = 1mL.

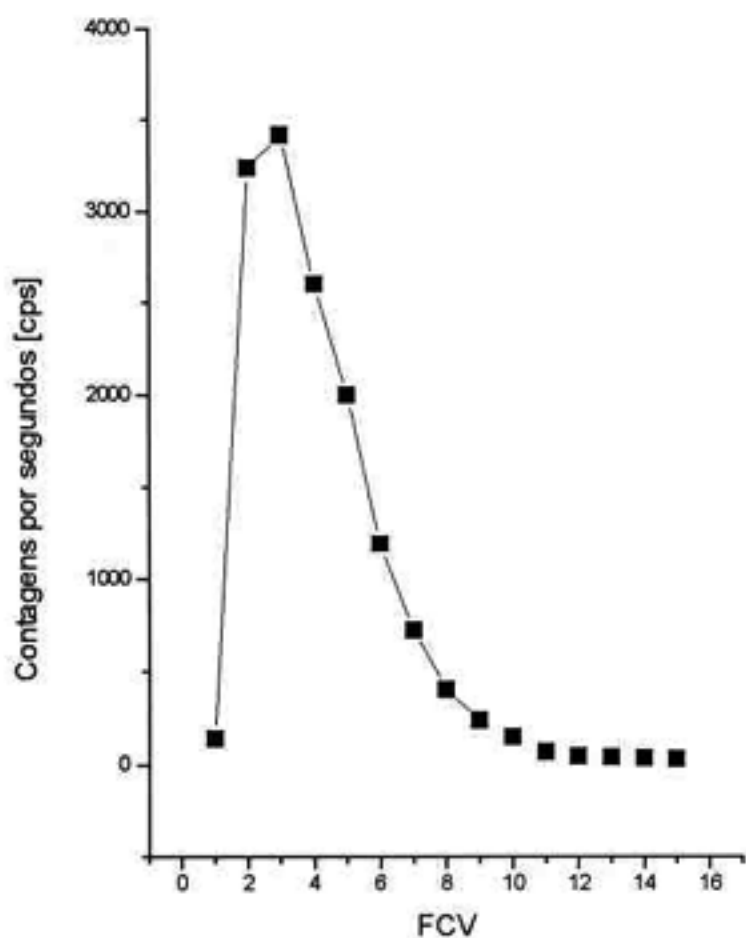


Figura 4. Curvas de Eluição do Eu no sistema 50% DEHPA/Bio-beads SM#7. Eluente HNO<sub>3</sub> 2M. 1FCV = 1mL.

TABELA 2 Performance dos Materiais Cromatográficos em Função de Números de Pratos Teóricos e Altura dos Pratos.

Material Cromatográfico	N	HETP
50% DEHPA / Bio-beads SM#7 / Eu	59	13mm
50% DEHPA / Bio-beads SM#7/ Am	33	18mm

## REFERÊNCIAS

- [1] CORTINA, J. L., MIRALLES, N., AGUILAR, M. and SASTRE, A. M., Solvent impregnated resins containing di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II)., *Solv. Extr. Ion Exch.*,12(2), (1994) p371-391.
- [2] CORTINA, J. L., MIRALLES, N., AGUILAR, M. and SASTRE, A. M., Solvent impregnated resins containing di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid. I. Preparation and Study of the Retention and distribution of the extractant on the resin., *Solv. Extr. Ion Exch.*,12(2), (1994) p349-369.
- [3] GROSSI G., and CECILLE. L., *New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and others Specific Applications*, Eds., Cecille. L. Casarci., M and Pietrelli, L., London, N.Y., Elsevier, (1991) p 21.
- [4] DANESI, R. P. *New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and others Specific Applications*, Eds., Cecille. L. Casarci., M and Pietrelli, L., London, N.Y., Elsevier, (1991) p 20.

[5] WARSHAWSKY, A., BERKOVITZ, H. and KALIR, "The Theory and Practice of Ion Exchange", Ed Streat, M. Society of Chemistry Industr, N<sup>o</sup> 38, (1976), p 71.

[6] PATTEE, D. and MUSIKAS, C. "Extraction des Lanthanides et Actinides Trivalents par L'Acide Di-2-Ethylhexildithiophosphorique", J. Less Comm. Met, 122 (1986), p 295-302.

[7] HORWITZ, E.P., "A Novel Strontium Selective Extraction Chromatographic Resin.", Solv. Extr. Ion Exch., 12(2) (1994), p 371-391.

[8] McCARTY LEWEY, S., MASON, G. W. and PEPPARD, D. F., "Extraction of metals by Bis (2-Ethylhexylphosphoric acid in 2-Ethylhexanoic Acid as Monomerizing Diluent from an Aqueous Chloride Phase: Am(III), Eu(III), Tm(III) and Y(III)", J. Inorg. Nucl. Chem, 40(4) (1978), p 1423-1426.

[9] HORWITZ, E. P., BLOOMQUIST, C. A. A., HENDERSON, D. J. and NELSON, D. E. "The Extraction Chromatography of Americium, Curium, Berkelium and Californium with Di (2-Ethylhexylorthophosphoric acid." J. Inorg. Nucl. Chem, 31 (1969), p 3255-3271.

[10] BRAUN, T. and GHERSINI, G. "Extraction Chromatography", J. of Chromatography, vol 2 Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1975.

[11] THOMAS, L. C. "Interpretation of Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds", Heyden & Son LTD, N.Y. 1974.

[12] K. NAKAMOTO, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", New York, John Wiley and Son, 1986.

## SUMMARY

The extraction of Eu(III) and Am(III) in extraction chromatography has been investigated on the basis of partition and infrared studies. The stationary phases were DHEPA supported on Biobeads SM#7 and Amberlite XAD#7 and the mobile phase was nitric acid solutions. The system seems to be very good for extraction of Eu and Am.

The results obtained shown that the capacity factor of these columns were 251.95 and 3039.15 for Eu and Am respectively for DEHPA/Amberlite XAD#7 and 349.69 and 3132.79 for Eu and Am respectively for DEHPA/Biobeads SM#7.