

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
JORGE FRIAN DIAS JUNIOR

**RECUPERAÇÃO DE ACETATO DE URANILA
DE RESÍDUOS DE LABORATÓRIO**

RIO DE JANEIRO
2017

JORGE FRIAN DIAS JUNIOR

RECUPERAÇÃO DE ACETATO DE URANILA
DE RESÍDUOS DE LABORATÓRIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico.

Orientadores:

Júlio Carlos Afonso e Viviane Gomes Teixeira

RIO DE JANEIRO

2017

Dedicatória

Dedico a Deus que sempre está comigo em todos momentos. Dedico à minha família que representam tudo para mim, em especial à minha mãe Sonia que sempre esteve ao meu lado, ao meu pai Jorge pelo apoio, minha irmã Suelem pela força, aos meus amigos e à Camila, minha namorada, pelo amor e carinho.

Agradecimentos

- Aos meus queridos orientadores Júlio Carlos Afonso e Viviane Gomes Teixeira pelos conselhos, pela paciência, dedicação e amizade.
- A professora Cássia e ao pessoal da direção pelo excelente trabalho
- A dona Sônia da secretaria que sempre esteve disposta a ajudar a todos
- A Jandira da xerox por toda a alegria em ajudar os alunos
- Aos amigos e colegas de graduação nesses 7 anos de UFRJ, que muito me ajudaram nesse percurso e que serei grato por toda a vida.
- Ao Vinícius Maia, amigo que fiz durante essa jornada.
- A Yasmim da Costa pelo auxílio no laboratório e amizade.
- Aos professores por me guiarem e pela contribuição em me tornar um profissional qualificado.
- A UFRJ por ser minha segunda casa durante a graduação, por proporcionar o meu crescimento profissional com qualidade, por ter me ajudado a amadurecer durante esses 7 anos de faculdade e muito estudo.

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria”.

1 Coríntios 13:2

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	5
2.1 URÂNIO.....	5
2.1.1 Histórico e ocorrência.....	5
2.1.2 Propriedades físico-químicas.....	5
2.1.3 Mineralogia do urânio	6
2.1.4 Óxidos de urânio.....	7
2.1.5 Métodos de separação do urânio	10
2.2 POLÍMEROS E RESINAS	13
2.2.1 Polímeros	13
2.2.2 Técnicas de polimerização	15
2.2.3 Resinas quelantes.....	17
2.2.4 Resinas quelantes amidoxímicas	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Síntese dos copolímeros de acrilonitrila-divinilbenzeno.....	19
3.2 Funcionalização dos copolímeros de acrilonitrila- divinilbenzeno (AN/DVB)	22
3.3 Caracterização do copolímero e da resina amidoxímica	23
3.3.1 Determinação da densidade aparente	24
3.3.2 Determinação do volume de poros	24
3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	25
3.4 Tratamento do rejeito laboratorial	26
3.5 Caracterização do precipitado	27
3.6 Reação do peróxido de uranila com ácidos acético e fórmico	28
3.7 Avaliação da capacidade de retenção da resina.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Síntese dos copolímeros de acrilonitrila-divinilbenzeno.....	31
4.2 Funcionalização dos copolímeros de an-dvb.....	31
4.3 Influência do tipo de diluente sobre a estrutura porosa da resina amidoxímica.....	33
4.4 Análise do precipitado de peróxido de uranila	35
4.5 Obtenção do acetato de uranila a partir do peróxido	36
4.6 Avaliação da retenção da resina amidoxímica	37
5 CONCLUSÃO.....	40
6 BIBLIOGRAFIA	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma simplificado das etapas do processamento de urânio a partir do minério até a produção do yellow cake (Santos,2010).....	12
Figura 2: Equilíbrio de troca de ânion do tipo base forte	13
Figura 3: Etapas da polimerização em cadeia via radicais livres (Mendes, 2011).....	14
Figura 4: Reação entre o grupamento ciano e a hidroxilamina formando as duas formas tautômeras dos grupos amidoxímicos.....	18
Figura 5: Aparelhagem utilizada na síntese dos copolímeros AN-DVB.....	19
Figura 6: Purificação dos monômeros: lavagem com NaOH 5% m/v.....	20
Figura 7: Reação da acrilonitrila com o divinilbenzeno, formando as pérolas de copolímero AN-DVB.	21
Figura 8: Separação das pérolas do copolímero pelas suas diferentes faixas granulométricas a partir de um peneirador hidráulico.....	22
Figura 9: Reação do copolímero com cloridrato de hidroxilamina obtendo-se, como produto a resina amidoxímica.....	23
Figura 10: Ensaio de determinação do volume de poros	25
Figura 11: Formação de precipitado amarelo claro de peróxido de uranila.....	27
Figura 12: Diagrama do tratamento completo do rejeito laboratorial.....	29
Figura 13: Reação da resina amidoxímica com o acetato de uranila formando o complexo...30	
Figura 14 : Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero AN-DVB.....	32
Figura 15 : Espectro de absorção na região do infravermelho da resina amidoxímica.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais minérios de urânio (Alvarenga, 2010).....	7
Tabela 2: Principais técnicas de polimerização (Magalhães, 2013).....	15
Tabela 3: Características físicas das resinas amidoxímicas.....	33
Tabela 4: Classificação do solvente em função do $\Delta\delta$	34
Tabela 5: Análise pela técnica de fluorescência de raios-x do peróxido de uranila.....	36
Tabela 6: Análise pela técnica de fluorescência de raios X da resina carregada com urânio.	37
Tabela 7: Análise por fluorescência de raios X da solução de eluição com ácido acético glacial 17 mol L ⁻¹	39
Tabela 8: Análise por fluorescência de raios X da resina dessorvida com HCl 3 mol L ⁻¹	39

RESUMO
PROJETO DE CURSO

TÍTULO: RECUPERAÇÃO DE ACETATO DE URANILA DE RESÍDUOS DE LABORATÓRIO

ALUNO: JORGE FRIAN DIAS JUNIOR

ORIENTADORES: JÚLIO CARLOS AFONSO E VIVIANE GOMES TEIXEIRA

O reagente acetato de uranila é muito utilizado nas aulas experimentais de química analítica qualitativa do Instituto de Química da UFRJ, para a identificação de íons sódio por meio da precipitação do acetato triplo de sódio, zinco e uranila. O resíduo laboratorial gerado nesse ensaio contém urânio (VI) e o seu tratamento agrega duas vantagens: reaproveitar o acetato de uranila usado, diminuindo o custo de obtenção de um novo reagente, e diminuir o impacto ambiental causado por seu descarte. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a recuperação do reagente acetato de uranila com alta pureza a partir de um resíduo laboratorial das aulas de química analítica qualitativa, por meio da combinação das técnicas de precipitação química e de troca iônica com resinas amidoxímicas. Para isso, foi utilizado peróxido de hidrogênio em meio ácido para formação do precipitado de peróxido de uranila, que foi filtrado e seco a 60°C. A análise por fluorescência de raios X indicou uma pureza de 99,39% do sólido seco, porém contendo ainda uma série de contaminantes como P₂O₅, NiO e CuO. Foi testada uma rota inédita utilizando o peróxido de uranila seco por tratamento com ácidos fórmico e acético a 70°C por cerca de 1 h e 30 min até completa solubilização do urânio. A solução resultante foi lentamente evaporada para se isolar o acetato de uranila. Para melhorar a pureza do acetato de uranila obtido, sintetizou-se a resina quelante amidoxímica: a partir da polimerização em suspensão aquosa obteve-se os copolímeros de acrilonitrila e divinilbenzeno que foram modificados quimicamente com uma solução alcalina de hidroxilamina em água/etanol 1:1 v/v. A resina amidoxímica foi caracterizada quanto à porosidade e por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho. A fim de avaliar a adsorção de íons uranila, a partir do sólido de acetato de uranila obtido pela precipitação, realizou-se o contato de uma solução do acetato de uranila 0,01 mol L⁻¹ tamponada em pH 5 com a resina amidoxímica por 48 h. A análise por fluorescência de raios X da resina, indicou que 99,79 % de íons uranila foram adsorvidos. Foi utilizado ácido acético para eluição dos íons uranila da resina, porém nas concentrações do ácido estudadas, não se obteve sucesso neste processo. A completa dessorção dos íons uranila da resina foi alcançada utilizando-se uma solução de HCl 3 mol L⁻¹ a 25 °C, o que inviabilizou a utilização da resina na rota de obtenção de um acetato de uranila com maior pureza do que aquela obtida após a etapa de precipitação do peróxido.

1 INTRODUÇÃO

Dos anos 1960 até hoje, foi aumentando gradativamente a conscientização em escala global por parte das indústrias químicas, das instituições acadêmicas e dos órgãos governamentais, a respeito da necessidade de um tratamento eficaz ou de uma adequada disposição final de qualquer tipo de resíduo gerado. Programas de gerenciamento de resíduos foram introduzidos nessas instituições a partir da década de 1970 em países desenvolvidos. (AMARAL *et al.*, 2000; REIS, 2014).

O gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil, antes inexistente, começou a ser bastante discutido nos anos 1990 – em especial após a reunião da ECO-92, no Rio de Janeiro. Nesta reunião foi elaborado um documento chamado Agenda 21, onde os países se comprometiam em prezar pelo chamado desenvolvimento sustentável e em que o gerenciamento, redução e reutilização de resíduos têm papel fundamental – tal questão não é focada apenas na adoção de práticas que visem à minimização e ao tratamento dos resíduos produzidos nas atividades laboratoriais, mas também a conscientização e treinamento das pessoas envolvidas (MARINHO *et al.* 2011; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, AGENDA 21, capítulo 20, 1992).

Busca-se, sempre que possível, a recuperação dos resíduos gerados pelos mais variados meios, objetivando torná-los úteis novamente - vale ressaltar que o ideal é não gerar resíduos, por isso para a minimização dos resíduos gerados nas indústrias busca-se a otimização de processos e de equipamentos com maiores rendimentos; já nos laboratórios busca-se trabalhar em microescala, pois além de reduzir o consumo de reagentes e resíduos gerados, reduz-se também o tempo de análise e aumenta a segurança. Os resíduos recuperados podem tanto serem reutilizados no mesmo processo em que foram gerados, como podem se transformar em matéria prima para outros processos (AMARAL *et al.*, 2000; GIL *et al.*, 2007).

Segundo Penatti *et al.* (2008), são gerados diariamente no Brasil milhares de toneladas de resíduos, porém, esse grande volume gerado não é visto como uma preocupação ambiental significativa pela população. Esta questão quase sempre é evitada até o momento em que causam impactos ambientais e ameaças graves à saúde das pessoas que estão diretamente ligadas a esses problemas. O descaso ou despreparo no manejo dos resíduos químicos em diversas instituições pode ter consequências negativas à saúde humana e ao meio ambiente.

Em São Paulo, as atividades acadêmicas devem obedecer à Lei Estadual nº 12.300/2006, que recomenda a padronização das devoluções de resíduos e estabelece as responsabilidades dos geradores de resíduos (São Paulo, 2006).

Além disso, de acordo com a chamada lei de crimes ambientais, Lei nº 9.605/1998, e a Política Nacional sobre Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305/2010, toda a atividade que gera resíduos tem a obrigação de gerenciá-lo. Portanto, é imperioso que as instituições acadêmicas desenvolvam programas de gerenciamento que alocam corretamente seus resíduos.

No estudo realizado sobre a geração de resíduos químicos em laboratórios de análises e pesquisas na área química, a quantidade da geração dos mesmos apresenta índices muito baixos quando comparados às indústrias de grande porte. Considerando-se a quantidade de resíduos gerados no setor industrial (10 ton/mês), os resíduos de instituições de pesquisas parecem ser insignificantes. A maior diferença entre gerenciar resíduos em uma indústria e em um laboratório de ensino está no tratamento e disposição final. Na indústria, uma estação de tratamento de efluentes e resíduos faz-se necessária, enquanto nos pequenos geradores de resíduos se faz a terceirização desses serviços. Outra grande diferença está na dificuldade de se implantar mecanismos de controle e fiscalização eficientes aos pequenos geradores de resíduos (KAUFMAN, 1990; ZANCANARO, 2002; GERBASE *et al.*, 2005; GIL *et al.*, 2007; PENATTI *et al.*, 2008).

Os resíduos sólidos são definidos e classificados de acordo com as normas da ABNT – NBR 10.004, 10.005 e 10.006 (ABNT, 2004), segundo:

Resíduos sólidos: resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água.

Resíduos classe I – Perigosos: aqueles que possuem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade;

Resíduos classe II – Não perigosos:

Resíduos classe II A – Não inertes: aqueles que não apresentam periculosidade; mas alteram as propriedades da água: apresentam combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água.

Resíduos classe II B – Inertes: aqueles que quando submetidos aos testes de solubilização não afetam a potabilidade da água. Não se degradam ou se decompõem quando dispostos no solo e muitos deles são recicláveis.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 358/2005, um resíduo químico é definido como todo material ou substância com característica de periculosidade, quando não for submetido a processo de reutilização ou reciclagem, podendo apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade.

Nas últimas décadas, é crescente a preocupação em relação à disseminação de urânio no meio ambiente pela atividade humana. Esta preocupação é decorrente da constatação de que o urânio, metal altamente tóxico, presente no solo e nos fertilizantes pode ser transferido para água, plantas, alimentos (cadeia alimentar), até chegar ao homem.

Segundo a resolução CONAMA nº 357/2005 a concentração máxima de urânio em águas doces de classe I e águas salgadas de classe I são respectivamente 0,02 mg L⁻¹ e 0,5 mg L⁻¹. Águas doces de classe I podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tal como natação. Águas salgadas de classe I, podem ser destinadas: à aquicultura e à atividade de pesca; à proteção das comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário, tal como natação.

Na resolução CONAMA nº 430/2011 sobre os padrões de lançamentos de efluentes industriais, o metal urânio não é citado, pois esse elemento raramente aparece em efluentes convencionais.

A preocupação com o meio ambiente, as normas rígidas de controle das agências ambientais e a reutilização de metais no processo tem aumentado a contínua necessidade de novas técnicas para a extração seletiva de íons metálicos de efluentes químicos residuais.

Os principais processos de tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados incluem precipitação química, extração por solventes, filtração por membranas e osmose, e troca iônica. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens: como desvantagens da técnica de extração por solventes, tem-se a quantidade de solvente orgânico que é usada, resultando em uma possível perda do analito, contaminação do sistema, aumento no custo de operação e um risco a saúde humana pela toxicidade do solvente. A precipitação química envolve mudança de fase, é o método mais convencional, apresenta boa seletividade, porém é difícil usá-la com um alto volume de resíduo. A filtração por membranas é seletiva, conta com fácil ampliação de escala, flexibilidade e purificação em uma única etapa (GAMA *et al*, 2013; METWALLY *et al.*, 2013).

A troca iônica tem sido amplamente estudada para a remoção de íons metálicos de sistemas aquosos. Esta é uma técnica de separação pelo qual os contraíons da fase estacionária (um sólido poroso e essencialmente insolúvel) são trocados por íons presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido. A cromatografia de troca iônica apresenta como vantagens seletividade, eficiência de separação e regeneração da fase estacionária (NILCHI *et al.*, 2008; SILVA, 2010).

As resinas de troca iônica com grupos funcionais específicos como a amidoxímica são conhecidas como resinas quelantes e são amplamente utilizadas para separação de metais de efluentes residuais. Elas são bem efetivas porque seus grupos funcionais realizam ligações coordenadas com vários metais, formando complexos.

Esses tipos de resinas são mais seletivas do que as resinas de troca iônica convencionais, já que a adsorção do metal não se dá somente por uma interação eletrostática. Deve-se enfatizar que, sob condições controladas, a troca iônica permite fazer a permuta do íon alvo por outro que seja menos impactante ao meio ambiente (METWALLY *et al.*, 2013).

O reagente acetato de uranila é muito utilizado nas aulas experimentais de química analítica qualitativa dos diversos cursos de graduação em química e áreas afins para a identificação de íons sódio por meio da precipitação do acetato triplo de sódio, zinco e uranila. Esse reagente é difícil de se adquirir e de alto custo. O resíduo laboratorial gerado nesse ensaio contém urânio(VI) e o seu tratamento agrega duas vantagens: reaproveitar o acetato de uranila usado, diminuindo o custo de obtenção de um novo reagente, e diminuir o impacto ambiental causado por seu descarte.

Este trabalho tem como objetivo a recuperação do reagente acetato de uranila a partir do seu resíduo da coleta seletiva de laboratório, desenvolvendo uma combinação de métodos de precipitação e de troca iônica com resinas poliméricas amidoxímicas a fim de isolar o íon uranila (UO_2^{2+}) dos demais compostos presentes no resíduo, permitindo com isso a obtenção do reagente supracitado com alto grau de pureza.

2 REVISÃO BILIOGRÁFICA

2.1 URÂNIO

2.1.1 Histórico e ocorrência

O urânio foi descoberto em 1789 pelo químico alemão Martin Klaproth (1743-1817) durante seu estudo do mineral pechblenda (óxido de urânio de fórmula U_3O_8). Ele descobriu que o minério continha uma substância que não se comportava como ferro e zinco e concluiu que um novo elemento estava presente.

Klaproth o nomeou depois que o planeta Urano foi descoberto alguns anos antes, mas depois de alguns testes adicionais, ele percebeu que ele havia encontrado o óxido e não o elemento puro. O urânio metálico foi isolado pela primeira vez em 1841 pelo químico francês Eugene Melchior Peligot (1811-1890), que converteu o óxido na forma de cloreto e reduziu-o com potássio elementar. A natureza radioativa do urânio foi descoberta acidentalmente por Henri Becquerel (1852-1908) em 1896, quando percebeu que as placas fotográficas que foram colocadas perto de sais contendo urânio ficavam escuras, embora não tivessem sido expostas à luz (KARPAS, 2015).

Até a descoberta da fissão nuclear por Otto Hahn (1879-1968) e Fritz Strassman (1902-1980) em 1939, o urânio tinha pouco valor comercial, sendo seus minérios utilizados como fonte de rádio e para coloração em peças de porcelanas (Cotton e Wilkinson, 1977).

Atualmente, seu principal uso é como combustível em reatores nucleares para a produção de energia elétrica, apesar de ter importantes aplicações nos campos da medicina e da agricultura (SILVA, 2014).

2.1.2 Propriedades físico-químicas

O elemento químico urânio (U), está localizado no grupo 3 e é o quarto membro da série dos actínídios, metal de transição do bloco f. Ele tem número atômico 92 e possui massa atômica 238 u.

Sua aparência como metal é descrita como prateada e brilhante com uma elevada densidade de $19,05 \text{ g cm}^{-3}$, ponto de fusão de $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $3818 \text{ }^\circ\text{C}$; a forma metálica é ligeiramente paramagnética. As propriedades químicas do urânio são derivadas da sua estrutura eletrônica: Seis elétrons estão em sua camada externa com uma

configuração eletrônica $[Rn] 7s^2 5f^3 6d^1$ os dois estados de valência mais estáveis e comuns são +6 com a configuração $[Rn] 5f^0$ e +4 com a configuração $[Rn] 7s^2$. Compostos trivalentes (+3) e pentavalentes (+5) também são conhecidos, mas são instáveis e sua importância comercial é bastante reduzida. Quando o urânio metálico é exposto ao ar, forma-se uma camada de óxido. O metal finamente dividido é pirofórico (KARPAS, 2015).

2.1.3 Mineralogia do urânio

Uma das características interessantes dos minérios de urânio é a sua ocorrência generalizada do ponto de vista geográfico, presente em vários países e em todos os continentes. As maiores reservas mundiais de minérios de urânio, em ordem decrescente estão na Austrália, Cazaquistão, Canadá, Rússia, África do Sul, Namíbia, Brasil e Nigéria. Há também uma grande variabilidade de um aspecto geológico dos tipos de minerais e seus depósitos geológicos, onde foram descritos até 14 tipos. Foi afirmado que mais de cinco por cento dos minerais conhecidos hoje contêm urânio como constituinte essencial (KARPAS, 2015).

O urânio é encontrado em mais de 100 diferentes minerais conhecidos em dois números de oxidação, +4 e +6. No Brasil a maior unidade produtora localizada em Caetité, na Bahia atingiu a produção anual de 389,61 toneladas de urânio, suficientes para abastecer as usinas de Angra 1 e Angra 2 (SILVA, 2014).

Os minerais primários que contêm o urânio na forma de óxido são a uraninita (UO_2), a pechblenda (principalmente U_3O_8) e a coffinita $[U,Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}]$. Há vários minerais de urânio secundários (alguns dos quais são fluorescentes ou brilhantemente coloridos) como Autunita $[Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8-12H_2O]$ e carnotita $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O]$ por exemplo. Alguns dos principais minerais constituídos de urânio são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais minérios de urânio (Alvarenga, 2010).

<i>Tipo</i>	<i>Nome</i>	<i>Composição</i>
Óxidos e Oxihidróxidos	<i>Uraninita</i>	UO_2
	<i>Pechblenda</i>	U_3O_8
	<i>Schoepita</i>	$(UO_2)_8O_2(OH)_{12}(H_2O)_{12}$
Carbonatos	<i>Rutherfordina</i>	UO_2CO_3
Sulfatos	<i>Uranopilita</i>	$(UO_2)_6SO_4(OH)_{10} \cdot xH_2O$
	<i>Zippeita</i>	$K_4(UO_2)_6(SO_4)_3(OH)_{10} \cdot xH_2O$
	<i>Johannita</i>	$Cu(UO_2)_2(SO_4)_2(OH)_2 \cdot xH_2O$
Fosfatos	<i>Autunita</i>	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot xH_2O$
	<i>Tobernita</i>	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot xH_2O$
	<i>Saleeita</i>	$Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot xH_2O$
	<i>Basseita</i>	$Fe(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot xH_2O$
Vanadatos	<i>Carnotita</i>	$K(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot xH_2O$
Arseniatos	<i>Matazeunarita</i>	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot xH_2O$
Silicatos	<i>Coffinita</i>	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$
	<i>Uranofana</i>	$Ca(UO_2)(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot xH_2O$

2.1.4 Óxidos de urânio

Os dois tipos mais comuns e estáveis de compostos de urânio são aqueles em que o urânio está nos estados tetravalente e hexavalente: dióxido de urânio (UO_2), o trióxido de urânio (UO_3), o octóxido de triurânio (U_3O_8) e o peróxido de uranila ($UO_4 \cdot nH_2O$, $n = 2$ ou 4).

Os óxidos de urânio foram usados no passado na produção de vidros coloridos e cerâmica, mas devido às propriedades tóxicas do urânio e na qualidade de elemento radioativo, isso deixou de ser feito nas últimas décadas.

O dióxido de urânio (UO_2) aparece naturalmente nos minerais uraninita e pechblenda. É um pó preto (a cor pode variar de marrom, a cinza azulado) com densidade de $10,97 \text{ g cm}^{-3}$, e é produzido industrialmente no ciclo de combustível nuclear pela redução de UO_3 .

O uso mais comum de UO_2 é em combustível nuclear, geralmente após o pó ser sinterizado em *pellets*. Esta aplicação utiliza o alto ponto de fusão do óxido ($2865 \text{ }^\circ\text{C}$), mas deve notar-se que sua baixa condutividade térmica pode levar a pontos quentes no elemento combustível e que, na presença de oxigênio acima de 700°C , pode ser convertido em U_3O_8 .

O combustível nuclear de óxido misto (MOX) contém uma mistura de UO_2 e PuO_2 e pode desempenhar um papel importante nas futuras gerações de usinas nucleares.

O dióxido de urânio pode ser fluorado por HF, fluoreto de amônio e Fréons a temperaturas elevadas para produzir UF₄ - composto verde que é um intermediário nas instalações de conversão de urânio. UO₂ é praticamente não afetado por ácidos diluídos, mas é atacado por ácido nítrico concentrado para formar nitrato de uranilo e o óxido também pode ser dissolvido por soluções alcalinas de peróxido de hidrogênio para formar peruranatos. Existem algumas outras aplicações do UO₂: catalisador em reações químicas, como um escudo de radiação (geralmente após o esgotamento de urânio 235) (KARPAS, 2015).

O trióxido de urânio (UO₃) é um composto binário hexavalente que aparece principalmente como um pó amarelo-laranja com uma densidade de 5,5-8,7 gcm⁻³ e ponto de fusão de 200 a 650 °C. A ampla gama de densidades e pontos de fusão é derivada da forte dependência das propriedades do composto com a sua forma cristalina (α , β , γ e δ) e do método de produção. O composto é um intermediário importante no ciclo de combustível nuclear, pois é o primeiro composto de urânio sólido bem definido de pureza de grau nuclear, ou seja, entre três a cinco novezes de pureza. Na presença de agentes redutores, UO₃ é convertido em UO₂ um passo importante no ciclo do combustível nuclear.

A reação de UO₃ com água leva à formação de vários hidratos que são termicamente instáveis e perdem água quando aquecidos. A reação de UO₃ com HF ou HCl conduz à formação de fluoreto de uranilo (UO₂F₂) e cloreto de uranilo (UO₂Cl₂), respectivamente, mas na presença de agentes redutores, UF₄ e UCl₄ são produzidos, e na reação com o flúor, o UF₆ é formado. O aquecimento de UO₂ ou U₃O₈ numa atmosfera de oxigênio também conduz à formação de UO₃.

Uma das propriedades químicas mais interessantes do UO₃ é a sua natureza anfotérica, podendo ser convertido em ânions peruranato (UO₄²⁻) ou cátions uranila (UO₂²⁺). A dissolução de óxido de urânio em ácidos fortes forma soluções de íons uranila que são prontamente solúveis em vários tipos de solventes orgânicos (como éter dietílico ou fosfato de tributílica-TBP). É a forma mais estável das soluções de urânio em solução aquosa. Esta propriedade serve na separação de urânio de outros componentes de combustível irradiado ou de outros elementos no processo de purificação de minérios de urânio (KARPAS, 2015).

O octóxido de triurânio (U₃O₈) ocorre naturalmente no mineral pechblenda, é um sólido verde oliva a preto (a cor depende das condições de produção) com densidade de 8,3 g.cm⁻³ e ponto de fusão 1150 °C. É um dos compostos de urânio mais estáveis e difundidos na natureza, como tal, tem sido um candidato para armazenamento e disposição geológica a longo prazo de urânio em depósitos. Apesar de sua cor, às vezes é referido como *yellow cake*

quando é produzido durante o processo de mineração e beneficiamento do urânio com concentrados de minério de urânio que contém 65% a 85% em massa de U_3O_8 .

O U_3O_8 é formado por oxidação de muitos compostos de urânio como UO_2 , sais de urânio e urânio metálico quando aquecidos no ar (seco ou úmido) acima de 800°C - 900°C ou quando UO_3 perde oxigênio após aquecimento acima de 500°C . As reações de U_3O_8 com ácidos sulfúrico e clorídrico diluídos são lentas mesmo após aquecimento, mas a adição de um agente oxidante como ácido nítrico ou peróxido de hidrogênio acelera a dissolução. As soluções alcalinas não afetam U_3O_8 e soluções de carbonato lixiviam seletivamente o urânio hexavalente (GALKING, 1966). Devido à sua estabilidade a temperaturas inferiores a 1000°C e à composição bem definida, o U_3O_8 serve na determinação gravimétrica do urânio. Na verdade, a ignição de quase todos os compostos de urânio no ar levam à formação de U_3O_8 (KARPAS, 2015).

O peróxido de urânio ($UO_4 \cdot nH_2O$) é um sólido amarelo pálido sob a forma de pequenas agulhas que são pouco solúveis em água. É obtido principalmente por reação de excesso de peróxido de hidrogênio com solução aquosa de nitrato de uranila. Geralmente, aparece como um hidrato ($n = 2$ ou 4) e é encontrado em alguns minerais (studtita e meta-studtita). O peróxido de urânio é um intermediário formado quando o *yellow cake* de urânio é preparado por lixiviação in situ e sistema de troca de íons de resina. Quando aquecido entre 90 - 195°C ele se decompõe lentamente para formar outros óxidos, como U_3O_8 e posteriormente UO_3 (KARPAS, 2015).

O acetato de uranila apresenta-se como um sólido amarelo esverdeado cristalino, de fórmula $UO_2(CH_3COO)_2$; seu di-hidrato, $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, é disponível comercialmente. Possui um leve odor acético, massa molar $424,15$ g/mol (di-hidrato), ponto de fusão 110°C (com decomposição), e densidade $2,89$ g cm^{-3} a 20°C . Apresenta solubilidade de 7 a 8 g/100 mL em água e é ligeiramente solúvel em álcool e acetona.. O reagente acetato de uranila é muito utilizado nas aulas experimentais de química analítica qualitativa, para a identificação de íons sódio por meio da precipitação do acetato triplo de sódio, zinco e uranila. Além desse uso, é empregado como indicador de pH e em microscopia eletrônica como intensificador do contraste na fase cristalina (LIDE, 1998).

2.1.5 Métodos de separação do urânio

LIXIVIAÇÃO

A lixiviação é o método utilizado no ciclo do combustível nuclear do urânio após as etapas iniciais de mineiração e trituração. Consiste na dissolução do urânio de uma matriz sólida (minério) para uma líquida, através do uso de uma solução aquosa do agente lixiviante, podendo ser um agente ácido ou alcalino. Para a extração ácida utiliza-se ácidos minerais como o clorídrico, nítrico e sulfúrico; para a extração alcalina faz-se uso de carbonatos de metais alcalinos e de amônio e hidróxidos de sódio e cálcio. A extração ácida é a rota mais comentada na literatura e possui uma eficiência típica de cerca de 98% do urânio, além de possuir um tempo de processo bem menor em comparação com a extração alcalina.

No Brasil, a extração do urânio é feita através da lixiviação em pilhas estáticas do minério, através da irrigação das pilhas com ácido sulfúrico. O licor resultante do processo é clarificado (redução do teor de sólidos em suspensão através da adição de flocculante) e filtrado. As técnicas hidrometalúrgicas citadas, são utilizadas não somente para o processamento de minérios/concentrados minerais, mas também no tratamento de efluentes e resíduos industriais (SANTOS, 2011; ALVARENGA, 2010; MORAIS, 2014; SILVA, 2014). Após a lixiviação, o beneficiamento do urânio tem prosseguimento, o licor clarificado pode ser tratado pelas técnicas de extração por solventes, troca iônica, precipitação ou por uma combinação dessas técnicas em busca da concentração e purificação do urânio.

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Em seguida à lixiviação, a purificação do urânio é realizada pelo processo de extração por solventes orgânicos. A separação de urânio usada é a extração líquido-líquido, e tem como principal ponto a ser destacado a afinidade seletiva da fase orgânica pelo soluto de interesse presente na fase aquosa. A técnica consiste em colocar em contato uma fase aquosa (licor de alimentação) e uma fase orgânica (solvente extrator), imiscíveis entre si, agitando-se até que o equilíbrio nas duas fases seja atingido.

A técnica é dividida em quatro etapas: extração, lavagem/remoção de impurezas, reextração e regeneração da fase orgânica. A etapa de extração resume-se na passagem da espécie a ser recuperada da fase aquosa para a fase orgânica.

A etapa de lavagem tem como objetivo a remoção das espécies indesejadas coextraídas (impurezas) para a fase orgânica durante a etapa de extração. Na etapa de reextração ocorre a transferência da espécie de interesse da fase orgânica para uma outra fase aquosa.

E por último a regeneração é a recuperação da fase orgânica através de uma fase aquosa capaz de restaurar as propriedades necessárias para a extração da espécie de interesse (ALVARENGA, 2010; MORAIS, 2014).

PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Posteriormente o urânio é purificado e concentrado pela técnica de precipitação química, é um processo no qual os íons metálicos, inorgânicos solúveis da fase aquosa são convertidos seletivamente em um sólido inorgânico insolúvel através da adição de um agente precipitante apropriado, e assim o metal de interesse pode ser separado e recuperado.

Os principais agentes precipitantes usados são os carbonatos, hidróxidos e peróxidos; a escolha do reagente depende do processo de lixiviação utilizado, do custo, das características do produto desejado e do impacto ambiental do reagente e do resíduo final.

O reagente precipitante mais citado na literatura é o hidróxido de sódio (NaOH) além de atuar como agente precipitante, ele neutraliza compostos ácidos presentes na solução. (MERRIT, 1971 apud SANTOS, 2010). O processo típico de precipitação química envolve as seguintes etapas:

- Adição dos reagentes e/ou ajuste do pH para a formação do precipitado;
- Flocculação;
- Sedimentação;
- Separação sólido-líquido.

Após a separação sólido-líquido (Figura 1) é feita a secagem ou calcinação para remover a umidade do sólido, logo depois da remoção de água, é obtido o sólido concentrado (U_3O_8) e altamente purificado conhecido como *yellow cake*. Esse concentrado é processado e transformado em UF_6 , que por sua vez é usado para produzir o óxido de urânio, UO_2 , utilizado como combustível nuclear enriquecido nas usinas nucleares. (SANTOS, 2010; ALVARENGA, 2010; SANTOS, 2011; MORAIS, 2014).

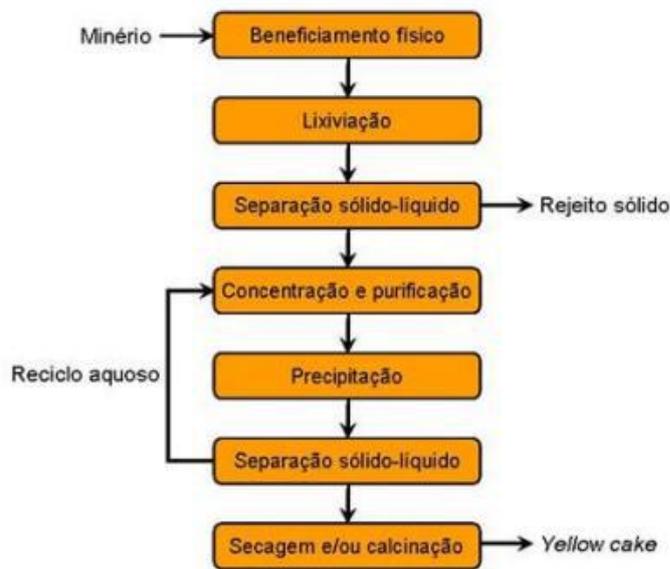


Figura 1: Fluxograma simplificado das etapas do processamento de urânio a partir do minério até a produção do yellow cake. (Santos, 2010)

TROCA IÔNICA

A troca iônica é um processo pelo qual os contraíons da fase estacionária (um sólido poroso e essencialmente insolúvel) são trocados por íons presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido. As propriedades de troca iônica de argilas e zeólitas têm sido reconhecidas e estudadas por mais de um século. As resinas sintéticas trocadoras de íons foram inicialmente produzidas em 1935 e, desde essa época encontram ampla aplicação no amolecimento de água, na deionização de água, na purificação de soluções e na separação de íons. As resinas sintéticas trocadoras de íons são polímeros de alta massa molecular que contêm um grande número de grupos funcionais iônicos por molécula (SKOOG, 2005).

As resinas trocadoras de cátions contêm grupos ácidos, enquanto as resinas trocadoras de ânions possuem grupos básicos. Os trocadores de cátion do tipo ácido forte apresentam grupos ácido sulfônico ($\text{—SO}_3\text{H}$) ligados à matriz polimérica e têm aplicação mais ampla que os trocadores do tipo ácido fraco, os quais devem sua ação a grupos carboxila (—COOH).

De forma similar, os trocadores de ânions base forte possuem grupos hidróxido de tetra-alquilamônio [$\text{—N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$], enquanto os do tipo base fraca contêm aminas secundárias ou terciárias. A troca de ânion do tipo base forte é ilustrada pelo equilíbrio mostrado na Figura 2: em que A^{x-} representa um ânion e R, a parte da molécula da resina que contém um grupo hidróxido de tetra-alquilamônio (SKOOG, 2005).

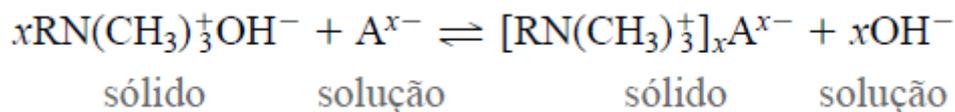


Figura 2: Equilíbrio de troca de ânion do tipo base forte

A seleção de um íon comum como referência (tal como o H^+) permite uma comparação das constantes de distribuição para vários íons em relação a um dado tipo de resina. Esses experimentos revelam que os íons polivalentes são muito mais fortemente retidos do que as espécies monocarregadas. O potencial de troca iônica aumenta com o aumento do número atômico em uma mesma família na tabela periódica, sendo exceção os elementos lantanídeos, em que seus raios de hidratação aumentam com o número atômico, devido à contração lantanídica. Para cátions divalentes, a tendência de adsorção na resina é: $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}$ (SKOOG, 2005).

Uma das principais vantagens das resinas de troca iônica é que, em geral, o processo é reversível, podendo assim realizar-se a regeneração do material, fato que normalmente não ocorre com outros materiais adsorventes (SOBRAL, 2011).

2.2 POLÍMEROS E RESINAS

2.2.1 Polímeros

A palavra polímero (“poly” + “mer”, muitas partes), vem do grego e foi criada por J. Jacob Berzelius (1779-1848) em 1832. É empregada para compostos de massas moleculares ou molares muito elevadas, em oposição a palavra isômero (“isomer”), designado para compostos de mesma massa molar.

Polímeros são macromoléculas - moléculas grandes, com elevada massa molar – orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas, caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas repetidas, ligadas regularmente ao longo da cadeia, denominadas monômeros ou meros.

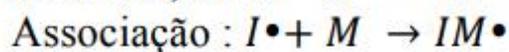
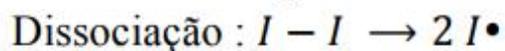
Quando o polímero é formado por apenas um tipo de monômero ele é chamado de homopolímero, e quando ele é formado por dois ou mais tipos de monômeros ele é chamado de copolímero (MANO, 1999).

O método mais aplicado para conversão de monômeros em polímeros, principalmente em escala industrial para a produção de plásticos, é a polimerização em cadeia iniciada por radicais livres (MANO, 1999).

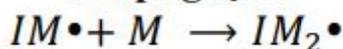
As reações de polimerização em cadeia, requerem a presença de moléculas (iniciadores) que por decomposição formam espécies reativas que atacam um monômero insaturado, dando assim início ao processo de polimerização. As espécies podem ser radicais ou íons e o processo de polimerização é feito por polimerização radicalar ou polimerização iônica (aniônica ou catiônica), respectivamente. As reações em cadeia são caracterizadas por três etapas com diferentes cinéticas: iniciação, propagação e terminação (MENDES, 2011).

A polimerização por radicais livres é um processo reativo, ilustrado pela Figura 3, caracterizado pela existência de três etapas bem definidas. A primeira, a iniciação, é constituída por dois passos, a cisão homolítica do iniciador (I-I) em duas espécies radicalares ($I\bullet$) e a espécie ativa formada ataca imediatamente o monômero (M), gerando um radical livre que inicia a polimerização. A etapa seguinte é a propagação, é considerada a fase mais importante em uma polimerização. É muito rápida e nela ocorre o crescimento da cadeia, em que as moléculas de monômero são continuamente adicionadas aos radicais em crescimento, atingindo a massa molar final. Finalmente, a terminação pode ocorrer por dois processos diferentes: quando duas cadeias em propagação com radicais ativos ($IM_n\bullet$ e $IM_m\bullet$) se combinam (terminação por combinação); ou quando entre as duas cadeias em propagação ($IM_n\bullet$ e $IM_m\bullet$) houver transferência de elétrons (terminação por dismutação) (MANO, 1999; MENDES, 2011).

Iniciação



Propagação



Terminação

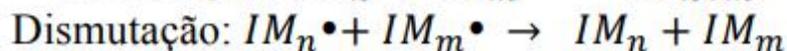


Figura 3: Etapas da polimerização em cadeia via radicais livres (Mendes, 2011)

2.2.2 Técnicas de polimerização

Na síntese de qualquer composto químico, inclusive polímeros, é necessária uma série de condições, que variam caso a caso, para que se atinjam rendimentos satisfatórios dos produtos desejados, com o mínimo de subprodutos. É essencial conhecer as características físicas e químicas do material, para poder avaliar qual a rota sintética e as condições experimentais mais convenientes (MANO, 1999). As propriedades e a utilidade dos polímeros dependem também da técnica de polimerização usada conforme apresentado na Tabela 2. Em relação ao emprego dessas técnicas, os processos mais utilizados hoje são os de polimerização heterogênea: polimerização em emulsão, suspensão e dispersão (MAGALHÃES, 2013).

A polimerização em suspensão é um processo estabelecido para a produção de materiais na forma de pérolas, normalmente, na faixa de 5–1000 μm . Em geral, os outros processos mencionados produzem partículas muito menores, fator determinante para uma boa velocidade de reação.

A polimerização em suspensão emprega, na fase orgânica, monômeros vinílicos, agente de reticulação (monômeros divinílicos), e um iniciador organossolúvel que são dispersos sob a forma de gotas em uma fase aquosa contendo estabilizadores de suspensão, que evitam a coalescência das gotas monoméricas; a reação se passa em meio heterogêneo.

Tabela 2: Principais técnicas de polimerização (Magalhães, 2013)

Polimerização em massa	Emprega monômero e iniciador somente.
Polimerização em solução	Emprega monômero, iniciador organossolúvel e solvente.
Polimerização em lama	Também conhecida como polimerização em solução com precipitação. Forma polímero insolúvel no meio reacional
Polimerização em emulsão	Emprega monômero, iniciador hidrossolúvel, solvente e emulsificante. O agente emulsificante tem como objetivo criar um meio reacional ideal para a formação de micelas
Polimerização em suspensão	Emprega monômero, iniciador organossolúvel, solvente e espessante. A iniciação é feita por agente químico. O objetivo da adição do espessante é criar um meio viscoso ideal para formação de pérolas
Polimerização interfacial	Emprega, normalmente, dois monômeros e dois solventes
Polimerização em fase gasosa	Esse tipo de polimerização é empregado para poliadição de dois monômeros gasosos. Emprega iniciadores de muito alta eficiência (sistemas catalíticos de Ziegler-Natta).

A iniciação é feita por agente químico. Em geral, a temperatura do meio reacional não excede 70 °C e possui agitação mecânica contínua, regular e vigorosa para as dimensões das partículas dispersas ficarem na faixa de 1 a 10 mm (MANO, 1999).

Os processos de polimerização em suspensão apresentam muitas vantagens, como a facilidade de separação, fácil remoção de calor e controle de temperatura, baixos níveis de impurezas e, principalmente, controle do tamanho de partícula e da porosidade do suporte. Por isso, processos de polimerização em suspensão são apropriados para obtenção de produtos para aplicações biotecnológicas e médicas. Observa-se que um grande número de resinas comerciais importantes é produzido por polimerização em suspensão (MACHADO, 2007).

Os monômeros multifuncionais são chamados de agentes de reticulação porque podem se ligar a mais de uma cadeia polimérica linear produzindo polímeros com ligações cruzadas que são insolúveis em qualquer tipo de solvente (MAGALHÃES, 2013).

Uma característica importante dos polímeros obtidos por polimerização em suspensão é estrutura morfológica das suas superfícies interna e externa das pérolas que pode ser influenciada pelo uso de um diluente no monômero, que deve ser um bom ou mau solvente para as cadeias do polímero e que deve ser extraído depois da polimerização. A escolha cuidadosa do diluente, grau de diluição e da concentração/tipo de agente de reticulação produz uma ampla faixa de porosidade nas pérolas (CLARISSE, 2005).

Dois classes principais de copolímeros reticulados, classificados segundo o tipo de porosidade, se destacam como suportes para cromatografia iônica. No primeiro tipo, copolímeros do tipo gel, a porosidade se deve somente à distância entre as cadeias poliméricas quando o gel é inchado em presença de um solvente. No estado seco, esses materiais praticamente não apresentam porosidade, devido ao colapso da rede polimérica após a separação do solvente. Os copolímeros macroporosos constituem uma segunda classe de suportes reticulados onde, em adição à porosidade gel, encontra-se uma porosidade permanente, independente da capacidade de inchamento do copolímero. Ao contrário da resina do tipo gel, que se apresenta como uma fase polimérica contínua, as resinas macroporosas apresentam canais entre aglomerados de microesferas distribuídos aleatoriamente pela estrutura da resina (TEIXEIRA, 2005).

2.2.3 Resinas quelantes

As resinas de troca iônica orgânicas são bem conhecidas por sua uniformidade, estabilidade química e controle das propriedades de troca de íons, bem como suas capacidades características. Resinas contendo grupos funcionais como o ácido iminodiacético, aminofosfato e ácido amidoxima, como comumente referido às resinas quelantes, tem sido amplamente utilizados para recuperar diversos metais de efluentes (METWALLY, 2013).

Resinas quelantes são sólidos orgânicos contendo em sua estrutura grupos ativos capazes de interagir com íons metálicos formando ligações coordenadas. A adsorção de íons metálicos em uma resina quelante leva à formação de complexos.

Esta é a principal diferença entre a atuação de uma resina de troca iônica simples e de uma resina quelante, uma vez que, resinas de troca iônica apresentam apenas interações eletrostáticas com os íons, e algumas vezes íons interferentes são aderidos a resina junto ou preferencialmente ao íon de interesse. Por outro lado, as resinas quelantes apresentam grupos funcionais com elevada seletividade para um determinado íon de uma solução iônica que forma com ela ligações químicas coordenadas, produzindo complexos (SOBRAL, 2011).

Essas resinas têm recebido considerável atenção em alguns campos de aplicação, devido à sua seletividade e capacidade de adsorção de íons metálicos e, especialmente, em aplicações analíticas para concentração de traços de elementos de soluções diluídas, para as quais a determinação analítica convencional não possui sensibilidade (COUTINHO, 1999).

Urânio é um dos metais mais valiosos da água do mar, um dos exemplos mais interessantes da aplicabilidade de resinas quelantes para a concentração de traços de elementos é a recuperação de urânio da água do mar (DAS, 2008).

2.2.4 Resinas quelantes amidoxímicas

As resinas quelantes amidoxímicas podem ser preparadas por uma rota simples e econômica. A sua preparação é baseada na reação de polímeros contendo grupos ciano (CN) com hidroxilamina (NH₂OH) em temperaturas que variam entre 0 e 100 °C, em diferentes intervalos de tempo. As resinas quelantes amidoxímicas têm sido usadas em aplicações analíticas, especialmente para concentração de traços de elementos de soluções diluídas, para as quais a determinação analítica convencional não é sensível (COUTINHO, 1999).

As condições de aminólise são determinantes da proporção das duas formas tautômeras dos grupos amidoxímicos, conforme apresentado na Figura 4.

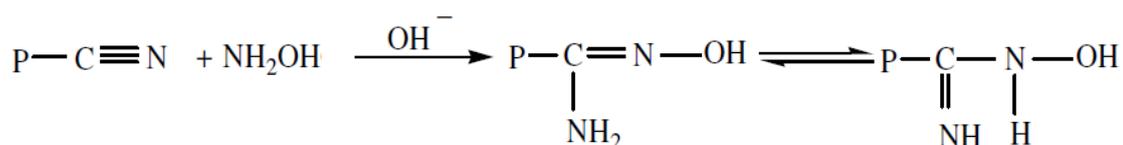


Figura 4: Reação entre o grupamento ciano e a hidroxilamina, formando as duas formas tautômeras dos grupos amidoxímicos

Sobral (2011) realizou um estudo preliminar da recuperação do reagente acetato de uranila de resíduos de laboratório, utilizando uma combinação de técnicas de precipitação química e adsorção em resinas poliméricas amidoxímicas. A pré-etapa de precipitação do urânio utilizando-se peróxido de hidrogênio em meio ácido (pH ~3), seguido de calcinação do precipitado de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\sim 260^\circ\text{C}$, dissolução do UO_3 em ácido acético glacial a quente, e tratamento dessa solução com carbonato de amônio, permitiu obter uma solução de acetato de uranila e de tricarbonatouranato(VI), com elevado teor de pureza da ordem de 99,7% m/m.

Realizando testes da capacidade de adsorção da resina amidoxímica com a solução de acetato de uranila, o autor citado descobriu que em pH 5,0 a resina apresentou a maior capacidade de adsorção para íons uranila (UO_2^{2+}) e que em pH 7,0 a resina apresentou a menor capacidade de adsorção para esses íons em comparação com os principais contaminantes do resíduo laboratorial, os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Foram usadas as soluções tampão compostas por ácido cítrico/citrato de sódio na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eluentes. Foi realizado também o teste da percolação da solução de tricarbonatouranato(VI) usando-se a solução de carbonato de amônio saturado em pH 11 como eluente. Dessa forma o íon UO_2^{2+} seria percolado pela coluna e seus contaminantes (Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) ficariam retidos, obtendo-se assim uma solução de íons UO_2^{2+} mais purificada.

Considerando-se todas as vias de separação analisadas, a que apresentou melhor resultado, foi aquela em que se utilizou, como solução carreadora, a solução de carbonato de amônio saturado. Por meio da percolação dos íons uranila e retenção dos seus contaminantes na coluna, a pureza final do urânio, na forma de íon tricarbonatouranato(VI), alcançou um grau de 99,95%. Os resultados de Sobral (2011) foram promissores, porém, apesar de os íons uranila terem sido perfeitamente separados dos contaminantes, não se conseguiu obter o acetato de uranila sólido nessa mesma pureza pela sua reprecipitação utilizando-se ácido acético glacial. Isso se deve à presença de citrato de sódio e de hidrogenocitratos (componentes do sistema-tampão utilizado).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILA-DIVINILBENZENO

Os copolímeros de acrilonitrila-divinilbenzeno (AN/DVB) foram sintetizados por meio da técnica de polimerização em suspensão aquosa. A aparelhagem e as vidrarias utilizadas na síntese estão apresentados na Figura 5. Foram utilizados um balão de três bocas de fundo redondo de 1 L, equipado com condensador de refluxo e um agitador mecânico Ika Labortechnik, Mod. RW-20, e um banho de óleo aquecido por meio de banho de circulação termostaticado (4) Haake fisons, Mod. DC-3.



Figura 5: Aparelhagem utilizada na síntese dos copolímeros AN-DVB

O primeiro passo foi realizar a purificação dos monômeros AN e DVB através da lavagem com NaOH 5% m/v em funil de decantação (extração ácido-base) até que a solução de lavagem não apresentasse cor vermelha (Figura 6).

Em seguida, os monômeros foram lavados com água deionizada até pH neutro, o que foi avaliado com papel indicador universal Merck. Após a lavagem, os monômeros armazenados separadamente em frascos pequenos no congelador para prevenir sua autopolimerização.

Para a síntese do copolímeros, os monômeros foram misturados, em temperatura ambiente, na seguinte proporção molar: 70% de acrilonitrila (0,35 mol de AN) e 30% de divinilbenzeno (0,15 mol de DVB). A seguir, peróxido de benzoíla, o iniciador da polimerização, foi adicionado na concentração de 1% em relação à soma do número de mols total dos monômeros (0,5 mols). Por fim, adicionou-se tolueno na fase orgânica na proporção de 200 % de diluição do volume total de monômeros, seguido de homogeneização manual.

A fase aquosa foi constituída de uma solução aquosa de poli(álcool vinílico) (PVA) 0,5% m/v, como agente de suspensão, e de cloreto de sódio, agente de *salting out*, 2,5% m/v. O PVA foi dissolvido em separado, adicionando-se vagarosamente, em um béquer já contendo água, a uma temperatura de 40 a 50 °C durante 2 h sob agitação magnética lenta, enquanto o NaCl foi dissolvido em temperatura ambiente em outro béquer. As soluções dos dois béqueres foram então misturadas em uma proveta graduada, e a seguir completou-se com água deionizada até se alcançar o volume total desejado da fase aquosa. A razão entre a fase aquosa e a fase orgânica foi de 3:1 v/v.



Figura 6: Purificação dos monômeros: lavagem com NaOH 5% m/v

Utilizando-se a técnica de polimerização em suspensão aquosa, a polimerização foi realizada, por meio das etapas a seguir.

Adicionou-se a fase aquosa através do uso de um bastão de vidro e um funil ao balão de três bocas. A seguir, a fase orgânica foi adicionada lentamente, sob agitação, e dispersa por um período de 15 min. O balão foi, então, colocado sob temperatura de 60 °C, em um banho de óleo termostaticado, e deu-se início à reação, que durou 24 h sob agitação mecânica de aproximadamente 350 rpm. O copolímero sintetizado nesse trabalho foi obtido por meio de condições de síntese já estudadas anteriormente (TEIXEIRA, 1997; REZENDE, 1999, apud SOBRAL, 2011). A Figura 7 representa a reação de polimerização do copolímero de AN-DVB.

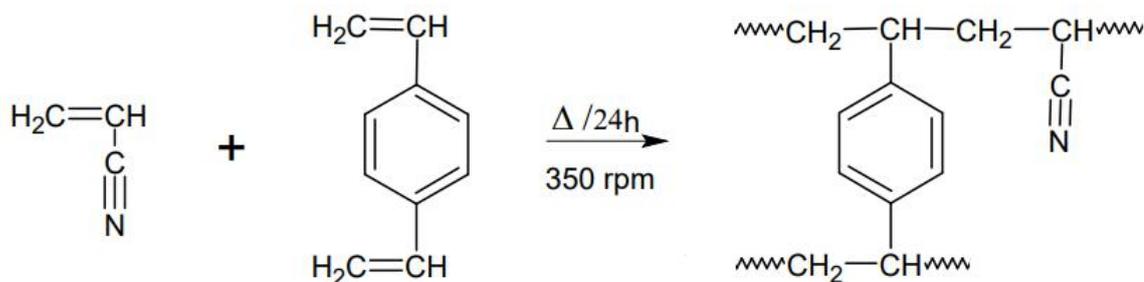


Figura 7: Reação da acrilonitrila com o divinilbenzeno, formando as pérolas de copolímero AN-DVB

Após as 24 h de reação, as pérolas do copolímero formadas foram separadas do meio reacional por filtração à vácuo, sendo colocadas em um béquer. A este foi adicionado água deionizada em volume aproximadamente igual a duas vezes o volume das pérolas e levou-se ao aquecimento a aproximadamente 60 °C por 30 min. A mistura foi filtrada em um funil de Büchner. Esse procedimento foi repetido até que a água de lavagem ficasse transparente. O objetivo da lavagem com água foi a eliminação do estabilizador da suspensão e do cloreto de sódio.

As pérolas dos copolímeros de diferentes faixas granulométricas (Figura 8) foram separadas utilizando-se de um peneirador hidráulico Retsch, Mod. AS-200, composto por um conjunto de peneiras de 25, 45, 80 e 200 mesh, representando aberturas, respectivamente, de 710 μm , 353 μm , 180 μm e 75 μm .

As pérolas na faixa granulométrica entre 45-80 mesh (353 μm - 180 μm) foram purificadas com álcool etílico seguindo o mesmo procedimento realizado com a água destilada. Repetiu-se o procedimento até que o filtrado não ficasse turvo com a adição de água. As pérolas foram acondicionadas em estufa a temperatura de 60 °C por 48 h. Todo o desenvolvimento do trabalho a partir desta etapa ocorreu com as pérolas purificadas com etanol. A lavagem com etanol teve a finalidade de eliminar os monômeros residuais e diluentes dos poros do copolímero.

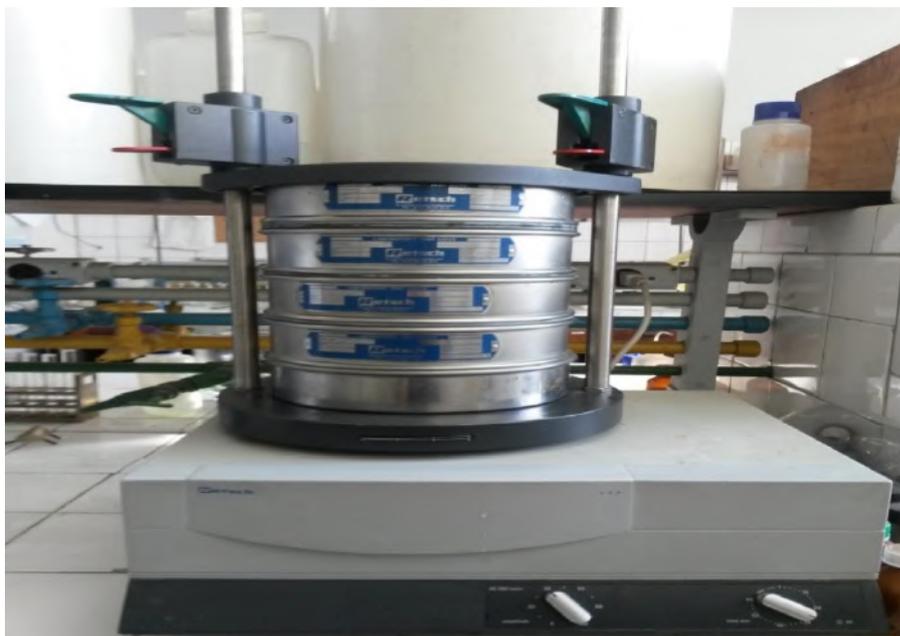


Figura 8: Separação das pérolas do copolímero pelas suas diferentes faixas granulométricas a partir de um peneirador hidráulico

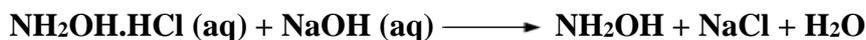
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILA-DIVINILBENZENO (AN/DVB)

A reação de modificação química das pérolas dos copolímeros AN/DVB foi feita pela introdução do grupo funcional amidoxima através da reação com hidroxilamina (NH_2OH) em meio básico, formando assim os grupos quelantes amidoxima.

A hidroxilammina é encontrada principalmente como cloreto de hidroxilamina; ela é mais estável na forma de sal do que de base livre.

A solução de hidroxilamina 1 mol L^{-1} foi preparada a partir da dissolução do seu cloridrato, a quente, em meio binário água/etanol na proporção 1:1 v/v.

Para fornecer a hidroxilamina ao meio, se fez necessário adicionar uma solução de hidróxido de sódio (1 mol L⁻¹) até pH 13, verificado com papel indicador Merck, segundo a reação:



Um excesso da solução de hidroxilamina, foi vertida para um béquer contendo as pérolas do copolímero afim de que houvesse o inchamento da resina polimérica na solução durante um período de 24 h. Após o período de inchamento, deu-se início à reação de modificação sob agitação magnética suave e aquecimento a 90 °C por mais 24 h. Foi utilizado um volume de solução de hidroxilamina correspondente a três vezes o volume do copolímero sólido do béquer. A Figura 9 representa a reação de formação da resina amidoxímica (RA):

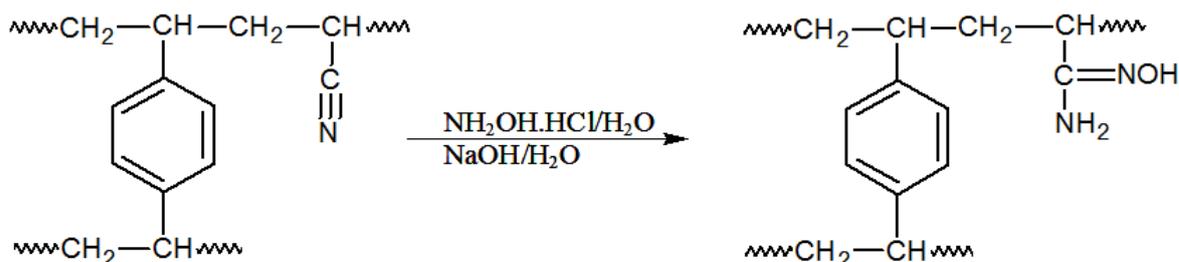


Figura 9: Reação do copolímero com cloridrato de hidroxilamina, obtendo-se, como produto a resina amidoxímica

As pérolas das resinas amidoxímicas foram lavadas e secas conforme explicado para o caso das pérolas do copolímero. A lavagem das pérolas da resina amidoxímica com água teve o objetivo de retirar a hidroxilamina residual e a lavagem com etanol visou à substituição da água contida nos poros pelo etanol, de mais fácil evaporação durante a secagem.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO E DA RESINA AMIDOXÍMICA

A caracterização da estrutura porosa da resina foi realizada por meio da determinação da densidade aparente e do volume de poros. Já a avaliação da reação de modificação do copolímero de AN/DVB foi feita por meio da espectrometria de absorção molecular na região do infravermelho, sendo analisados o copolímero e a resina obtida após a reação com hidroxilamina

3.3.1 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente das pérolas da resina amidoxímica foi determinada utilizando-se uma proveta de 10 mL com graduação de 0,1 mL. A proveta foi pesada em balança analítica antes da adição da resina sólida. Adicionou-se a massa de resina na proveta até cerca de 5 mL e registrou-se a massa novamente. Compactou-se o pó sólido na proveta batendo o suporte da proveta na bancada até que estivesse em volume constante e mediu-se o volume final.

O teste foi realizado três vezes e a densidade aparente foi calculada através da equação abaixo:

$$d_{ap} = \frac{m}{v}$$

d_{ap} = densidade aparente em g/mL

m = massa da amostra

v = volume da amostra (mL)

3.3.2 Determinação do volume de poros

A determinação do volume de poros por meio da retenção de água pelas pérolas da resina amidoxímica foi realizada pelo método desenvolvido por (Rabelo 1993; apud Sobral, 2011). Foi pesado em dois funis de latão A e B uma certa quantidade da resina amidoxímica seca, em balança analítica, até que a quantidade adicionada ficasse perto do meio do funil, o que representou uma massa de cerca de 1 g. Eluiu-se cerca de 40 mL de água destilada pelos funis contendo a massa de resina (Figura 10). Após a eluição, estes funis foram centrifugados por 30 min a 2500 rpm e, novamente, pesados. O volume de 5 mL de metanol foi eluído pelos funis e, novamente, um volume de 40 mL de água, o uso de metanol que possui maior afinidade com a resina, permite que a água entre nos poros desta. Os funis foram centrifugados como mencionado e pesados. A diferença entre a massa de água retida após o tratamento com o metanol e a massa retida antes do uso do metanol define o valor de água retida no interior das pérolas da resina amidoxímica, sendo expresso em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ de resina seca (SOBRAL, 2011).



Figura 10: Ensaio de determinação do volume de poros

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A estrutura química das pérolas do copolímero de AN-DVB e das resinas amidoxímicas foi caracterizada por meio da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr e na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . O espectro de infravermelho é uma ferramenta que possibilita perceber de forma qualitativa se o grupo funcional de interesse está presente na amostra pela absorção da radiação na mesma frequência (MAGALHÃES, 2013).

3.4 TRATAMENTO DO REJEITO LABORATORIAL

O rejeito laboratorial de aulas práticas de análise qualitativa do Departamento de Química Analítica do IQ/UFRJ (derivado do experimento de precipitação do íon Na^+ através do acetato $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi depositado seletivamente em coletores situados em uma bancada de cada um dos laboratórios de ensino do referido Departamento; os frascos eram nomeados como "uranil acetato de zinco"; utilizou-se um volume aproximado de 1 L desse rejeito. Ele foi tratado segundo procedimento desenvolvido por Afonso et al (2005).

Em um béquer contendo 500 mL do rejeito de urânio, uma mistura castanha alaranjada de pH inicial 3, adicionou-se, lentamente, em capela à temperatura ambiente, 50 mL de ácido sulfúrico concentrado até que o pH chegasse a 0. As verificações de pH foram realizadas com papel indicador universal Merck. Após a adição de ácido, o líquido se apresentou como uma solução amarela brilhante. Esta coloração é característica dos íons UO_2^{2+} em meio ácido.

A seguir colocou-se o sistema sob aquecimento a aproximadamente 60 °C por 1 h. Após o tempo de aquecimento certificou-se de que o pH ainda estava em 0. Logo a seguir, foi adicionado, gota a gota e sob agitação manual, amônia aquosa concentrada para ajustar o pH em 3. A adição de 25 mL de peróxido de hidrogênio a 30% m/m levou à precipitação de um sólido amarelo claro (peróxido de urânio (VI), Figura 11), de acordo com a reação:



Pela observação dessa reação, íons H^+ são produzidos na precipitação do urânio e, para neutralizá-los, é necessário adicionar uma pequena quantidade adicional de amônia concentrada para manter o pH em 3. A solução ficou em repouso por um período de 24 h, para permitir a deposição do sólido, que é muito fino. Após esse período o sobrenadante era amarelado devido à presença de íons ferro (III), indicadores ácido-base e dos íons uranila(VI) residuais.

O precipitado foi filtrado em papel de filtro para sólidos finos e lavado com ácido acético 0,05 mol L^{-1} (pH 3). Em seguida, o precipitado foi lavado com água deionizada até pH 7. O precipitado foi então colocado na estufa a 80 °C durante 6 h e conservado em dessecador.



Figura 11: Formação de precipitado amarelo claro de peróxido de uranila no fundo do béquer

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO

O precipitado foi caracterizado pela técnica de fluorescência de raios X. A técnica analítica de fluorescência de raios X (FRX) é não destrutiva e permite identificar os elementos presentes em uma amostra, análise qualitativa, assim como estabelecer a proporção, concentração, análise quantitativa, em que cada elemento se encontra presente na amostra.

A FRX se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada (SANTOS, 2013). Os elementos com número atômico inferior ao do flúor ($Z = 9$) apresentam baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão, portanto são mais difíceis de serem determinados por FRX pelos equipamentos normais (SKOOG et al., 2009).

3.6 REAÇÃO DO PERÓXIDO DE URANILA COM ÁCIDOS ACÉTICO E FÓRMICO

Segundo o trabalho anterior de Sobral (2011), poderíamos ter calcinado o peróxido e transformado-o em óxido (UO_3) e, a partir dele, ter obtido o acetato de uranila pela reação com ácido acético. Optou-se, no entanto, por obter acetato de uranila por um novo método, desenvolvido empiricamente a partir do próprio peróxido de uranila.

Para isso, pesou-se, em um béquer 0,1 g de peróxido de uranila. Em seguida, foram adicionados 50 mL de ácido acético glacial e 15 mL de ácido fórmico a 88% m/m e colocou-se o béquer a 70 °C por cerca de 1 h e 30 min. Após esse tempo, todo o peróxido havia se solubilizado, tornando a solução amarela clara, límpida e homogênea. O ácido fórmico reduz o grupo peróxido:



As reações produziram como saldo final íons uranila, dióxido de carbono e água, obtendo-se assim a solução de acetato de uranila. Esta foi, em seguida, evaporada lentamente a 60 °C, até que se obteve no béquer apenas o acetato de uranila sólido que seria usado posteriormente para os experimentos com a resina amidoxímica. A Figura 12 ilustra o diagrama do tratamento do rejeito laboratorial até a obtenção da solução de acetato de uranila(VI).

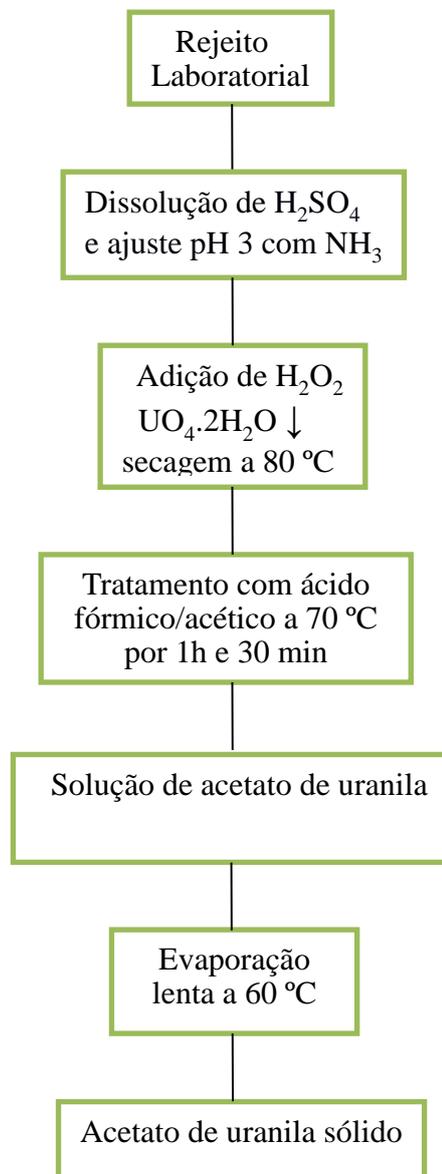


Figura 12: Diagrama do tratamento completo do rejeito laboratorial

3.7 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA RESINA

A resina amidoxímica foi colocada em contato com a solução do acetato de uranila obtido pela rota anterior, a fim de se avaliar a adsorção dos íons uranila pela resina.

Foi preparada uma solução de acetato de uranila $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em tampão pH 5 de ácido acético e acetato de sódio. A seguir, pesou-se em um béquer de 50 mL, cerca de 0,1 g de resina, seguido de adição de 20,00 mL da solução de acetato de uranila. O sistema foi deixado em repouso, em temperatura ambiente, por 48 h, com agitação ocasional.

A reação de formação do complexo entre o grupo amidoxima e os íons uranila é ilustrada na Figura 13. Após esse período, a solução foi filtrada. Lavou-se a resina algumas vezes com pequeno volume do tampão pH 5 e a resina foi seca e armazenada em local próprio. Separou-se uma pequena quantidade para análise pela técnica de FRX.

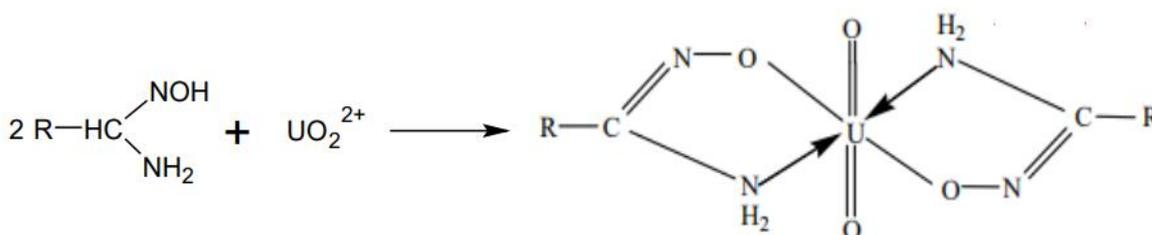


Figura 13: Reação da resina amidoxímica com o acetato de uranila formando o complexo

Para os ensaios de dessorção dos íons uranila da resina amidoxímica, foram pesados 54 mg da resina carregada com urânio em um béquer e adicionou-se 20 mL de ácido acético 1 mol L^{-1} . Os ensaios foram repetidos com ácido acético 3 mol L^{-1} e ácido acético glacial, 17 mol L^{-1} , e depois usando-se ácido clorídrico 1 mol L^{-1} e 3 mol L^{-1} no lugar do ácido acético. As resinas dessorvidas foram analisadas pela técnica de FRX.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILA-DIVINILBENZENO

A polimerização em suspensão aquosa foi escolhida como técnica de polimerização para produzir partículas esféricas do copolímero. Esse formato é ideal para o uso de resinas em colunas cromatográficas.

Para compor o sistema de polimerização, PVA foi utilizado como agente de suspensão do sistema fase orgânica/fase aquosa, desfavorecendo, assim, a junção das gotículas poliméricas. O NaCl foi usado a fim de diminuir a solubilidade dos monômeros na água, causando assim o efeito *salting out*. Essas condições levaram à formação de pérolas na faixa granulométrica entre 45-80 mesh (353 μm - 180 μm), que apresentou o maior rendimento, de aproximadamente 77% (v/v). Essa fração, que se apresentou esférica por observação em microscópio ótico, foi utilizada para os ensaios de adsorção de urânio.

4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE AN-DVB

A fim de produzir o grupo amidoxima no copolímero sintetizado, promoveu-se sua reação com hidroxilamina.

Em relação à acidez do meio reacional, esperava-se que o pH altamente alcalino empregado privilegiasse a formação de grupos amidoxima, já que o meio ácido favorece a formação do grupo ácido hidroxâmico que é menos seletivo para os íons uranila.

A escolha da mistura solvente água e etanol na proporção 1:1 nessa reação de modificação foi feita por duas razões complementares: a solubilidade do cloridrato de hidroxilamina e a capacidade de inchamento da rede polimérica. Pela estrutura do copolímero ser basicamente orgânica, ela terá maior afinidade por solventes orgânicos. A hidroxilamina pode penetrar no interior das pérolas com maior facilidade na presença de etanol. Porém, não se utilizou apenas etanol como solvente pelo fato de o cloridrato de hidroxilamina, apresentar baixa solubilidade em etanol e alta solubilidade em água.

As Figuras 14 e 15 mostram os espectros de FTIR do copolímero antes e após a reação com hidroxilamina, respectivamente, por meio dos quais pode-se comprovar a ocorrência da formação do grupo amidoxima. No espectro de infravermelho do copolímero AN/DVB, observa-se a principal banda do grupo funcional nitrila em 2236 cm^{-1} do estiramento axial da

ligação $C\equiv N$, destaca-se também as seguintes absorções: banda em 2940 cm^{-1} do estiramento axial do metileno ($\nu C-H$ do CH_2), bandas em 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} provenientes do estiramento axial, $C=C$ do anel e a deformação angular fora do plano do anel aromático ($C=C$) em 700 cm^{-1} . No espectro de FTIR da resina amidoxímica podemos perceber uma diminuição de intensidade da banda do grupo funcional nitrila em 2236 cm^{-1} e a banda em 1650 cm^{-1} , que corresponde à deformação do grupo $C=N$, indicando que ocorreu a conversão dos grupos nitrila (CN) em grupos amidoxima ($H_2N-C=NOH$). A banda em 3450 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo NH_2 (NILCHI, 2008).

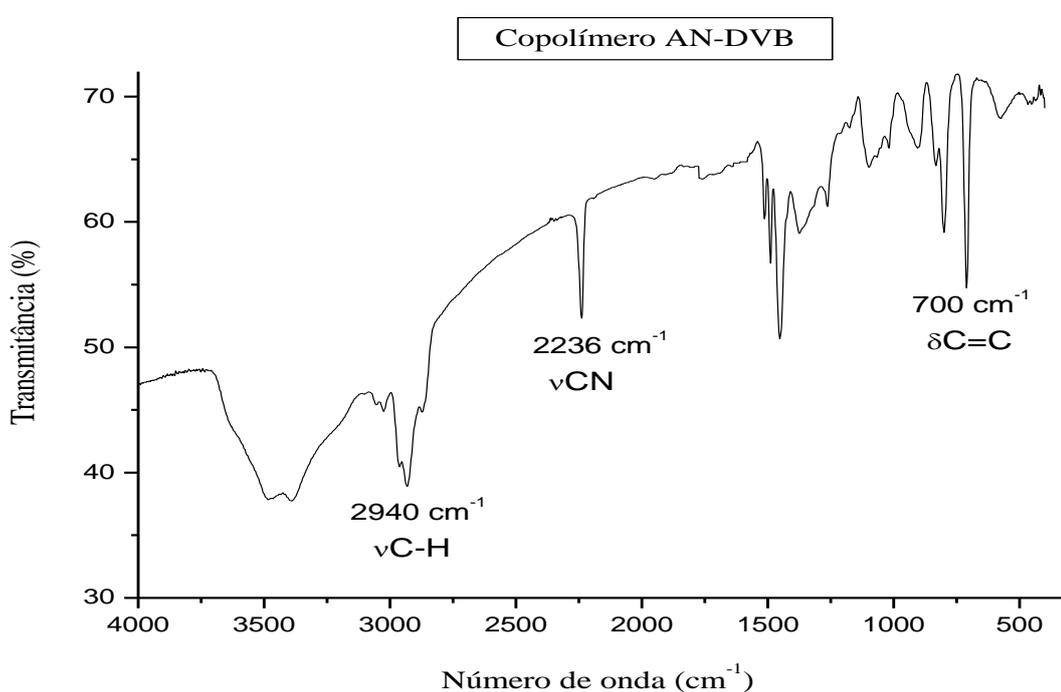


Figura 14 : Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero AN-DVB

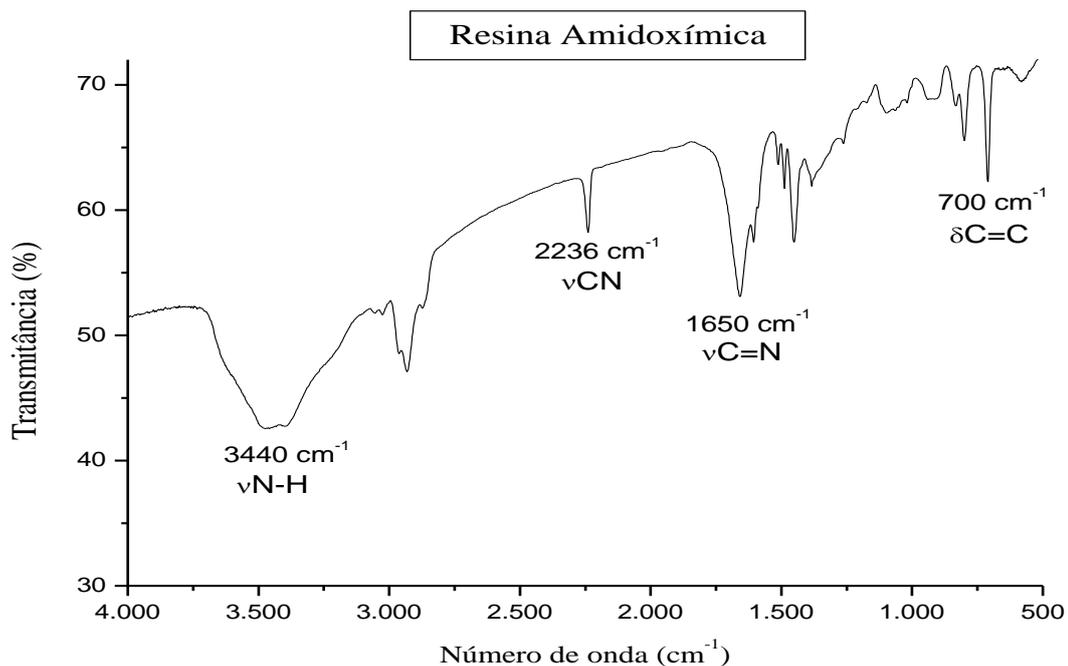


Figura 15 : Espectro de absorção na região do infravermelho da resina amidoxímica

4.3 INFLUÊNCIA DO TIPO DE DILUENTE SOBRE A ESTRUTURA POROSA DA RESINA AMIDOXÍMICA

Os resultados das características físicas da resina amidoxímica obtida após a modificação química do copolímero AN/DVB são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3: Características físicas das resinas amidoxímicas

	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
Resina amidoxímica	0,32	0,42

A densidade aparente dos materiais é uma propriedade que nos permite avaliar se o copolímero apresenta características mais ou menos porosas. Sobral (2011) sintetizou uma resina amidoxímica, nas mesmas condições de síntese aqui estudadas, com densidade de 0,27 g cm⁻³. A resina amidoxímica sintetizada aqui apresentou valor de densidade aparente e de

volume de poros que demonstram possuir característica intermediária entre as resinas macroporosas (poros grandes) e do tipo gel (poros pequenos), sendo possivelmente mesoporosa (poros intermediários). As diferenças apresentadas entre a resina aqui sintetizada e aquela sintetizada por Sobral (2011) se devem provavelmente a diferenças naturais de condições experimentais, como o uso de outro iniciador da polimerização, o AIBN, não representando materiais com porosidades significativamente diferentes.

A estrutura porosa é de grande importância no que diz respeito à seletividade e à eficiência de adsorção das resinas quelantes frente a diversos metais. Logo, a busca por resinas com alta área específica, e um elevado volume de poros, permite obter a máxima eficácia na separação de metais, por meio desse tipo de resina. Entretanto, uma alta área específica reflete a presença de poros pequenos, o que pode prejudicar o acesso dos íons aos sítios ativos e, conseqüentemente, a cinética. Portanto, uma área específica mediana é mais adequada por refletir a presença de poros maiores (SOBRAL, 2011).

A porosidade das pérolas do copolímero sintetizado por polimerização em suspensão foi influenciada principalmente pelo uso do tolueno, usado como diluente dos monômeros, e pelo agente de reticulação, o DVB. A escolha cuidadosa do diluente e da concentração e tipo de agente de reticulação pode produzir pérolas com diversos tipos de características porosas.

A interação polímero-solvente, representada pelo parâmetro de solubilidade (δ) de Hildebrand, é o fator mais importante na previsão da formação da estrutura porosa de polímeros reticulados (CLARISSE, 2005).

Os solventes podem ser classificados, de acordo com sua afinidade termodinâmica por um determinado polímero, em bons, intermediários e maus solventes. De acordo com a teoria de Hildebrand, quanto menor for a diferença entre os parâmetros de solubilidade de um par polímero/solvente melhor é aquele solvente para o polímero em questão (CUNHA, 2008).

Tabela 4: Classificação do solvente em função do $\Delta\delta$

Valor de $\Delta\delta$	Classificação do solvente
$0 < \Delta\delta < 0,5$	Bom solvente
$0,5 < \Delta\delta < 1,5$	Solvente intermediário
$\Delta\delta > 1,5$	Mau solvente

Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand que devem ser considerados aqui são: $8,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ para o tolueno diluente utilizado nesse trabalho; $9,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ para

o polidivinilbenzeno e $12,35 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ para a poliacrilonitrila. Analisando $\Delta\delta$ entre os polímeros e o solvente, vemos que o tolueno é um mau solvente para as regiões de poliacrilonitrila [$\Delta\delta = 3,45 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$] e um bom solvente para as regiões de polidivinilbenzeno [$\Delta\delta = 0,1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$]. Como a constituição da mistura de monômeros que deu origem ao polímero foi de 70 % para a acrilonitrila e 30% para o divinilbenzeno, concluiu-se que o efeito de mau solvente irá prevalecer, favorecendo assim a formação de uma resina com características macroporosas. Isso ocorre porque, quando um polímero se forma na presença de um solvente pelo qual possui uma alta afinidade, as cadeias crescem de forma expandida, fornecendo uma resina com estrutura mais homogênea (resinas do tipo gel ou microporosas). Para um solvente com baixa interação com o polímero, a separação de fases do polímero ocorre mais cedo e em maior extensão e, como resultado, as cadeias poliméricas se tornam mais contraídas, emaranhadas, e precipitam na forma de microesferas, formando resinas com poros verdadeiros (resinas meso ou macroporosas). A presença de um diluente não-solvante impede a compactação das microesferas, produzindo estruturas com poros grandes e, conseqüentemente, baixa densidade aparente. (CLARISSE, 2005; SOBRAL, 2011).

4.4 ANÁLISE DO PRECIPITADO DE PERÓXIDO DE URANILA

Uma grande vantagem deste procedimento é o isolamento direto do urânio dos outros metais identificados no resíduo como (Fe, Mn, Zn). O aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e o calor da diluição do ácido sulfúrico concentrado favorecem a solubilização dos sais de UO_2^{2+} , um processo endotérmico, ou seja, com absorção de calor. O monitoramento do pH em torno de 3 precisa ser feito durante o processo de precipitação de peróxido de uranila. Este pH é o ponto ótimo para a precipitação do peróxido (AFONSO, 2005).

A precipitação por peróxido de hidrogênio visava prevenir a coprecipitação de outros metais, sendo uma técnica de alta seletividade para o urânio. Além da qualidade do produto final ser muito interessante, essa rota evita o uso de amônia como agente precipitante o que causa um sério impacto ambiental. Por isso, peróxido de hidrogênio tem ganhado popularidade na separação de urânio por precipitação (IAEA, 1993).

O sólido precipitado de urânio tinha coloração amarela bem clara, sugestiva do peróxido. A solução residual possuía uma coloração amarela clara, sugerindo a presença de íons uranila residuais em solução. O precipitado após calcinação foi pesado, e foram

produzidos 11,2048 g do sólido amarelo claro pelo tratamento de 1 L do resíduo coletado seletivamente. Uma pequena quantidade foi analisada pela técnica de fluorescência de raios-x, e o resultado confirma que se tratava do composto $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 5).

Tabela 5: Análise pela técnica de fluorescência de raios-x do peróxido de uranila

Composto	% relativa (m/m)	Composto	% relativa (m/m)
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,39	PbO	0,02
P_2O_5	0,36	BaO	0,02
CuO	0,08	SrO	0,02
NiO	0,06	CaO	0,01
Fe_2O_3	0,05	Ag_2O	0,01

Nota-se uma pequena contaminação de vários outros óxidos, devido possivelmente, ao descarte de resíduo no frasco incorreto por parte dos alunos nas aulas experimentais de análise qualitativa. O P_2O_5 , maior constituinte das impurezas, é co-precipitado parcialmente, porque tende a formar complexos relativamente estáveis com U(VI).

4.5 OBTENÇÃO DO ACETATO DE URANILA A PARTIR DO PERÓXIDO

Sobral, (2011) após obter o peróxido de uranila pela precipitação com peróxido de hidrogênio, calcinou o peróxido nas temperaturas de 260, 300 e 500 °C, obtendo três amostras de cores distintas. Ele optou por prosseguir apenas com a amostra vermelho tijolo calcinada a 300 °C pois é a cor característica do UO_3 , óxido de urânio (VI), que reage com ácido acético produzindo o acetato de uranila. A partir da reação desse óxido com ácido acético glacial a quente, a melhor condição de síntese, ele obteve rapidamente uma solução turva amarelada que produziu alto rendimento de acetato de uranila (99,74%). Uma segunda rota usada pelo autor foi reagir o óxido de urânio (VI) com carbonato de amônio saturado em pH 11 formado assim o complexo solúvel tricarbonatouranato (VI), também em alto rendimento (99,76%). Os dois métodos foram, portanto, julgados promissores para a obtenção de íons uranila em solução com um contraíon desejado.

Uma rota inédita, entretanto, foi desenvolvida empiricamente neste trabalho, com o objetivo de evitar a calcinação do peróxido de urânio(VI) para formar o óxido UO_3 . A idéia

era dissolver diretamente o peróxido em solução de ácido acético. Como o peróxido é insolúvel nesse ácido, independente de sua concentração, a decisão foi de reduzir o grupo peróxido com o auxílio de um agente redutor, o ácido fórmico. Após aquecimento por cerca de 1 h e 30 min, ocorreu a redução do peróxido pelo ácido fórmico, formando uma solução límpida amarela. A solução foi evaporada, obtendo-se um sólido amarelo de acetato de uranila. Nessa nova rota contamos com menos uma etapa de síntese, pois não realizamos a calcinação do peróxido a 300 °C (Sobral, 2011). O ácido fórmico substituiu a calcinação.

4.6 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DA RESINA AMIDOXÍMICA

Segundo Sobral (2011), o melhor pH para a adsorção de íons uranila, utilizando-se a resina amidoxímica é 5. Sabendo-se que a razão estequiométrica entre o grupo amidoxímico e o íon com carga +2 é de 2:1 foi utilizado um excesso de íons uranila em relação à massa da resina utilizada, que favorece a reação de complexação.

Após 48 h de contato da resina com a solução de acetato de uranila tamponada, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios x para avaliar a retenção de íons uranila pela resina amidoxímica (Tabela 6).

Tabela 6: Análise pela técnica de fluorescência de raios X da resina carregada com urânio

Composto	% m/m relativa
UO ₃	99,79
P ₂ O ₅	0,19
CuO	0,02

Pelo resultado apresentado nessa tabela, é comprovada a grande seletividade dessa resina para o íon uranila, podendo ser usada com o objetivo de separação e purificação de urânio a partir de soluções iônicas.

A pureza de 99,79 % de íons UO₂²⁺ obtida com a adsorção da resina amidoxímica foi a mesma obtida na dissertação de Sobral (2011) utilizando neste caso, a solução de acetato de uranila 0,01 mol L⁻¹ em tampão pH 7 composto por ácido cítrico/citrato de sódio 0,5 mol L⁻¹ como eluente, por meio da percolação dos íons uranila e retenção dos contaminantes na coluna. Entretanto, a melhor forma de separação, encontrada pelo autor, é aquela em que se utiliza a solução de carbonato de amônio saturado em pH 11 como solução carreadora, a

pureza final do urânio, na forma de íon tricarbonatouranato (VI), alcançou um grau de 99,95 %. O uso de tampão acético usado nesse trabalho não introduz íons contaminantes e, portanto, representa uma rota mais interessante para a obtenção do acetato de uranila com alta pureza do que aquela que utiliza o tampão citrato. Em comparação à rota que se utiliza carbonato de amônio, apesar da mais alta pureza obtida por essa última, a rota com tampão acético dispensa as etapas posteriores de eliminação de íons amônio e carbonato.

Depois de obter a resina adsorvida com urânio, foram realizados os testes de dessorção com ácido acético e ácido clorídrico. Após filtração, foram realizadas análises pela técnica de FRX das resinas para os testes com ácido clorídrico e também das soluções de eluição para os testes com ácido acético a fim de verificar a extensão da dessorção da resina amidoxímica. Pelos resultados observados na Tabela 7, o ácido acético, nas concentrações estudadas, não conseguiu promover a dessorção do urânio a partir da resina. Pôde-se observar que a resina continuou carregada com íons uranila e manteve-se alaranjada durante os ensaios de dessorção com ácido acético. Mesmo o ácido acético glacial (17 mol L^{-1}) não teve acidez suficiente para protonar os grupamentos amidoxímicos e, com isso, dessorver os íons uranila da resina. Uma outra interpretação seria a baixa atividade da água no meio de ácido acético glacial, que não seria suficiente para solvatar os íons uranila e, conseqüentemente, promover a sua dessorção. Entretanto, comparando-se as Tabelas 6 e 8, percebe-se que a solução de ácido clorídrico 3 mol L^{-1} conseguiu dessorver os íons uranila completamente da resina: a resina alaranjada voltou a cor transparente inicial, demonstrando visualmente que ocorreu a dessorção completa do urânio. Portanto, apenas em pH muito ácido, o grupamento amidoxímico tende a ser protonado novamente, liberando assim os cátions UO_2^{2+} adsorvidos. Isso demonstra a grande estabilidade do complexo formado entre a resina e os íons uranila.

Tabela 7: Análise por fluorescência de raios X da solução de eluição com ácido acético glacial 17 mol L⁻¹

Analito	Solução eluente		
	Ácido acético 1 mol L ⁻¹ (ppm)	Ácido acético 3 mol L ⁻¹ (ppm)	Ácido acético 17 mol L ⁻¹ (ppm)
UO ₃	nd	nd	1,45
P ₂ O ₅	0,5	0,7	0,95
CuO	0,5	nd	0,05
Fe ₂ O ₃	1,4	1,6	1,2
CaO	1,1	0,9	0,8
Na ₂ O	46,5	36,7	46,2

Tabela 8: Análise por fluorescência de raios X da resina dessorvida com HCl 3 mol L⁻¹

Analito	% m/m relativa
Cl ⁻	99,65
UO ₃	0,29
P ₂ O ₅	0,06

Devido à dificuldade apresentada pela eluição dos íons uranila da resina com as soluções de ácido acético estudadas, criou-se, dessa maneira, um obstáculo para a obtenção do acetato de uranila, já que o uso de HCl levaria à obtenção do cloreto de uranila, não desejado.

5 CONCLUSÃO

A marcha para o tratamento do resíduo de urânio, usando apenas a técnica de precipitação química com peróxido em pH controlado para concentração do urânio, recupera o acetato de uranila com elevada pureza de 99,39 % no produto final.

Foi comprovada a capacidade de adsorção e a grande seletividade da resina amidoxímica pelos íons uranila, que aumenta a possibilidade de obtenção de um reagente de alta pureza, adequado à prática analítica de identificação qualitativa do sódio.

Combinando as duas técnicas de separação, foi obtido um grau de pureza equivalente à de um reagente PA, ou seja, o íon uranila representa mais de 99% (99,79 %) do total dos metais presentes. Porém, face ao insucesso da eluição dos íons uranila da resina com ácido acético em qualquer concentração, e pela eluição efetiva com HCl 3 mol L⁻¹, obtivemos o cloreto de uranila com elevada pureza, e não o acetato de uranila desejado inicialmente.

Os processos de precipitação química e de troca iônica conjugados, portanto, podem ser usados para separação seletiva e purificação de íons uranila de seus resíduos, e também na síntese de sais de uranila desde que o ácido de eluição seja capaz de remover os íons uranila da resina carregada.

6 BIBLIOGRAFIA

AFONSO, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P.; Freidinger, N.; **Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final.** Quim. Nova, vol. 26, p. 1-16, 2003.

AFONSO, J. C.; Silveira, J. A.; Oliveira, A. S.; **Análise sistemática de reagentes e resíduos sem identificação.** Quim. Nova, vol. 28, n. 1, p. 157-165, 2005.

ALVARENGA. **Estudo da extração líquido-líquido de urânio com alamine 336 a partir de meio sulfúrico na ausência e na presença de íons cloreto.** 2010. Belo Horizonte. Monografia para o grau de mestre em ciência e tecnologia das Radiações, Minerais e Materias. CDTN, 2010.

AMARAL, Suzana T. et al. **Relato de uma experiência: Recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do instituto de química da universidade federal do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

BAKER JR., P. J.; **Hidroxylamine and hidroxylamine salts**, em H. F. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemistry technology. John Wiley & Sons: New York, vol. 11, 1965.

BRASIL. Lei Federal Nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.html. Acesso em julho de 2017.

BRASIL. Política Nacional de Resíduo Sólidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 de agosto de 2010. www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20072010/2010/lei/112305.html. Acesso em julho de 2017.

CLARISSE, Márcia Dórea. **Síntese e caracterização de resinas porosas e avaliação do potencial de utilização no tratamento de água oleosa.** 2005. 192 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA-UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Resolução CONAMA n.º 357/2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasil, 2005. Disponível na Web em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>> acesso em: maio de 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n.º 430/2011. **Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.** Brasil 2011. Disponível na Web em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>> acesso em: maio de 2017.

COUTINHO, F. M. B.; Rezende, S. M.; Barbosa, C. C. R.; **Resinas Quelantes Amidoxímicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 9, p. 129-135, 1999.

CUNHA, Luciana da. **Desenvolvimento de materiais poliméricos reticulados para captação de mercúrio**. 2008. 243 f. Tese (Doutorado) – Pós graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

Curso de Tecnologia Mineral e Meio Ambiente, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2010.

DAS, Sadananda et al. **Chemical aspects of uranium recovery from seawater by amidoximated electron-beam-grafted polypropylene membranes**. *Desalination*, [s.l.], v. 232, n. 1-3, p.243-253, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.019>.

FIGUEIREDO, P. J. M. **A sociedade do lixo, os resíduos, a questão energética e a crise ambiental**. 2. ed. Piracicaba: UNIMEP, 1995.

GAMA, Ednilton Moreira et al. APLICAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS NA SEPARAÇÃO E PRÉ- CONCENTRAÇÃO DE CROMO. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 9, n. 17, p.3228-3243, 2013.

GALKIN, S. **Technology of Uranium (English Translation)**. Jerusalem, Israel: Israeli Program Scientific Translation. 1966.

GIL, Eric de Souza; GARROTE, Clévia Ferreira Duarte; CONCEICAO, EDEMILSON, C. et al. **Aspectos técnicos e legais do gerenciamento de resíduos químicofarmacêuticos**. *Rev. Bras. Cienc. Farm.*, vol. 43, n. 1, p.1-11, 2007.

International Atomic Energy Agency. **Uranium extraction technology**. Vienna: International VIC Library. 1993.

KARPAS, Z. **Analytical chemistry of uranium**. New York: Taylor & Francis Group, LLC. 2015.

Lide, David R. **Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.)**, Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 3–566, 1998.

JARDIM, W. F.; **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa**. *Quim. Nova*, vol. 21, n. 5, p.671-673, 1998.

MANO, E.; B.; Mendes, L.; C. **Introdução a polímeros**. 2º ed, rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 1999. 208 páginas

MARINHO, C. C.; BOZELLI, R. L.; ESTEVES, F. A. *et al.* **Gerenciamento de resíduos químicos em um laboratório de ensino e pesquisa: A experiência do laboratório de limnologia da UFRJ**. *Eclética Química*, vol. 36, p. 85-100, 2011.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L; PINTO, José Carlos. **Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão**. *Polímeros*, vol.17, n.2, p. 166-179, 2007.

MAGALHÃES, Victor Hugo Paes de. **Influência da matriz porosa sobre a capacidade de adsorção de íons cu (ii) em resinas amidoxímicas**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – **Comissão de Políticas de Desenvolvimento Sustentável e Agenda 21 Nacional**. Capítulo 20. Brasília – DF, 1992.

METWALLY, S. S. , R. R. Ayoub & H. F. Aly. **Amidoximation of Cyano Group for Chelating Ion Exchange of Some Heavy Metal Ions from Wastewater**, Separation Science and Technology, 48:12, 1830-1840, 2013.

MENDES, Joana Serra Moura Pacheco. **Síntese de hidrogéis de base acrílica recorrendo a técnicas de polimerização radicalar viva. Potencial aplicação como fármacos poliméricos**. 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.

MORAIS, Carlos A. De, *et al.* **Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola N° 8, p. 9-17, MAIO 2014

NILCHI, A. et al. Adsorption properties of amidoxime resins for separation of metal ions from aqueous systems. **Reactive And Functional Polymers**, [s.l.], v. 68, n. 12, p.1665-1670, dez. 2008. Elsevier BV.

PENATTI, Fábio Eduardo; GUIMARAES, Solange T Lima; SILVA, Paulo Marcos; **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de análises e pesquisa: o desenvolvimento do sistema em laboratórios da área química**. Piracicaba – SP: 2008.

REIS, Patrícia Moreira dos. **Gerenciamento De Resíduos Químicos Nas Universidades Federais Brasileiras**. 2014. 32 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de SÃO João Del-rei, SÃO João Del-rei, 2014.

SANTOS, E. S. *et al.* **Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas**. UFBA, 2013.

SANTOS, Elizangela Augusta dos. **Recuperação de urânio de rejeito de mina por meio de lixiviação alcalina**. 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado).

SANTOS, Juracir Silva. **Estratégias analíticas para determinação de urânio em amostras de águas e efluentes industriais**. 2011. 213 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2011.

São Paulo. (2006). Lei nº 12.300: Estabelece a Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes. Retirado de <http://www.legislacao.sp.gov.br>.

SILVA, Roberta Pereira da. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, UFRN, Rio Grande do Norte, 2010.

SILVA, Thiago Pereira da. **Análise crítica da utilização do urânio enriquecido como combustível energético em reatores nucleares**. 2014. 48f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH Fundamentos da Química Analítica, Editora Thomson, 8ª edição, 2005.

SOBRAL, Wagner Souto. **Recuperação de acetato de uranila de resíduos de laboratório.** 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Pós Graduação em Química Analítica, IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

TEIXEIRA, V.G.; **Síntese e caracterização de copolímeros de estireno-divinilbenzeno para separação de terras raras.** Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

TEIXEIRA, V.G.; **Desenvolvimento de resinas poliméricas para tratamento de águas contaminadas com chumbo.** 2005. 227 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA - UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.