

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Departamento de Engenharia Nuclear  
Programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares

Mariana de Oliveira Reis

**SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS MAGNÉTICAS VISANDO  
ADSORÇÃO DE URÂNIO**

Belo Horizonte

2021

Mariana de Oliveira Reis

**SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS MAGNÉTICAS VISANDO  
ADSORÇÃO DE URÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares – PCTN, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares na área de concentração Ciências das Radiações, subárea Aplicações das Radiações ao Meio Ambiente.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista

Belo Horizonte

2021

R375s      Reis, Mariana de Oliveira.  
Síntese de micropartículas magnéticas visando adsorção de urânio  
[recurso eletrônico] / Mariana de Oliveira Reis. - 2021.  
1 recurso online (114 f.: il., color.) : pdf.

Orientadora: Adriana de Souza Medeiros Batista.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 108-114.  
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Urânio - Teses. 3. Estireno - Teses.  
4. Magnetita - Teses. I. Batista, Adriana de Souza Medeiros. II.  
Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES



## FOLHA DE APROVAÇÃO

# Síntese de micropartículas magnéticas visando adsorção de urânio

MARIANA DE OLIVEIRA REIS

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 15 de março de 2021, pela banca constituída pelos membros:

  
Prof. Adriana de Souza Medeiros Batista - Orientadora  
PCTN - IMA/UFMG

  
Dra. Ana Claudia Queiroz Ladeira  
CDTN

  
Prof. Ricardo Geraldo de Sousa  
Departamento de Engenharia Química - UFMG

  
Prof. Francisco Guilherme Esteves Nogueira  
Departamento de Engenharia Química - UFSCAR

Belo Horizonte, 15 de março de 2021.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, que me permite encontrar forças quando essas se esgotam.

À minha família que sempre se fez presente em minha jornada pelo conhecimento, e ao incentivo que meus pais e irmão me proporcionaram desde a infância, me motivando como exemplos de esforço e dedicação.

Aos meus amigos de longa data e aos mais recentes, pelas informações trocadas, pelo diálogo e pelos bons momentos, sem os quais a caminhada seria muito mais custosa e bem menos divertida.

Aos meus professores por todo o conhecimento passado, atenção e zelo na formação de bons profissionais e para além, boas pessoas.

Agradecimento especial a cada uma das pessoas do Departamento de Engenharia Nuclear e parceiros que tive o privilégio de conhecer nesse tempo em que estive como aluna de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares, pelo carinho e ambiente acolhedor proporcionado.

À minha orientadora Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista, pela parceria, apoio e acompanhamento nesse processo.

Ao professor Dr. Ricardo Geraldo de Sousa, do Departamento de Engenharia Química da UFMG, que possibilitou a realização da parte experimental desse trabalho, confiando o acesso e utilização dos recursos do LCTP – Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), à Dra. Ana Maria Matildes dos Santos (CDTN), ao Dr. José Domingos Ardisson (CDTN) e ao técnico Me. Sérgio Carneiro dos Reis (CDTN) pela disponibilidade e contribuições na caracterização dos materiais.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo trabalho prestado, à FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pela bolsa de pesquisa concedida, e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo recurso destinado ao projeto de pesquisa.

*“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade.”*

*(Marie Skłodowska Curie)*

## Resumo

Algumas espécies químicas, mesmo em baixas concentrações no ambiente, geram preocupação quanto ao risco à saúde devido a sua toxicidade. O urânio é um elemento associado a possíveis danos a sistemas urinário, esquelético, nervoso na população do entorno de minas, por meio da contaminação da água e vegetação, motivando o estudo das águas subterrâneas nessas regiões. Visando a recuperação do urânio presente em baixas concentrações, sintetizou-se 3 resinas poliméricas sulfonadas de estireno-divinilbenzeno (sem magnetita – Sty-DVB, com magnetita nanoestruturada não revestida – Sty-DVB/Mag, com magnetita nanoestruturada revestida por ácido oléico – Sty-DVB/Mag-AcOI) com o objetivo de obter um material adsorvente magnetizável com potencial na captura de cátions de urânio. Estudou-se a disponibilidade química do urânio por meio de simulações no software PHREEQC considerando a degradação de matéria orgânica (MO) e desconsiderando-a, para diferentes condições experimentais. Os dados de concentração dos elementos de entrada foram fornecidos pela parceria com Universidade de Salamanca e Universidade de Extremadura. Dentre os resultados obtidos pelo planejamento fatorial realizado por eles ( $3^k$ , com  $k=4$ , levando-se em conta teor de umidade, tempo de incubação, pressão de sucção e tamanho de partícula do solo), que constituem 81 amostras de água que estavam em contato com o solo da mesma região de mina (Villar de la Yegua, Salamanca, Espanha), selecionou-se as 5 de maior teor de urânio para realizar a exploração das espécies químicas presentes por meio da simulação. Os resultados mostraram que desconsiderando a MO as espécies predominantes são de U(VI), com destaque para as concentrações de  $\text{UO}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ; considerando a MO a espécie predominante passa a ser  $\text{U}(\text{OH})_4$  e ocorre a supersaturação da Uraninita. Os resultados possibilitaram propor uma solução ideal para estudo da influência do pH (valores 3, 5 e 7) nas espécies de urânio, destacando-se a predominância de cátions em  $\text{pH}=3$  e de ânions em  $\text{pH}=7$ . Para as resinas sintetizadas foram feitos testes de troca iônica com solução de  $\text{NaOH}$  0,1N,  $\text{MnCl}_2$  0,05M e  $\text{CuSO}_4$  0,05M, repetindo o mesmo procedimento com resina comercial Dowex MSC-1. Os resultados mostraram que para Sty-DVB, Sty-DVB/Mag-AcOI e Dowex MSC-1 os valores em  $\text{NaOH}$  são similares, de 4meq/g resina seca, ao passo que para Sty-DVB/Mag o resultado é de 6meq/g. Para  $\text{MnCl}_2$  obtém-se valores similares para todas as resinas testadas, de 1,2meq/g, o mesmo acontecendo para  $\text{CuSO}_4$  (0,6meq/g). A caracterização das resinas sintetizadas foi feita quanto a distribuição do tamanho médio de partícula (de  $41\mu\text{m}$  a  $64\mu\text{m}$  antes da sulfonação), densidade aparente, área superficial (os materiais sintetizados são mesoporosos, e a área específica aumentou com a adição de magnetita, variando de  $0,41\text{m}^2/\text{g}$  (Sty-DVB) a  $1,86\text{m}^2/\text{g}$  (Sty-DVB/Mag-AcOI)), microscopia óptica (evidenciou a morfologia esférica das partículas e foi possível visualizar o óxido de ferro nas resinas polimerizadas), espectroscopia Mössbauer (forneceu dados comparativos para as estruturas de óxido de ferro presentes na resina com e sem ácido oléico), e Difração de Raios X. Para trabalhos futuros propõe-se a repolimerização das partículas com magnetita e exploração de outras funcionalizações (aniônica) para a resina, além de testes de adsorção/dessorção com urânio.

Palavras-chave: Urânio. PHREEQC. Estireno-divinilbenzeno. Magnetita.

## Abstract

Some chemical species, even in low concentrations in the environment, raise concerns about the health risk due to their toxicity. Uranium is an element associated with possible damage to the urinary, skeletal, nervous systems in the population surrounding the mines, through the contamination of water and vegetation, motivating the study of groundwater in these regions. In order to recover the uranium present in low concentrations, 3 sulfonated polymeric resins of styrene-divinylbenzene (without magnetite - Sty-DVB, with uncoated nanostructured magnetite - Sty-DVB/Mag, with nanostructured magnetite coated with oleic acid - Sty-DVB/Mag-AcOI) were synthesized in order to obtain a magnetizable adsorbent material with the potential to capture uranium cations. The chemical availability of uranium was studied through simulations in PHREEQC software considering the degradation of organic matter (OM) and disregarding it, for different experimental conditions. The concentration data for the input elements was provided by the partnership with the University of Salamanca and the University of Extremadura. Among the results obtained by the factorial planning carried out by them ( $3^k$ , with  $k = 4$ , taking into account moisture content, incubation time, suction pressure and soil particle size), which constitute 81 water samples that were in contact with the soil of the same mine region (Villar de la Yegua, Salamanca, Spain), the 5 with the highest uranium content were selected to explore the chemical species present through simulation. The results showed that disregarding the OM, the predominant species are U (VI), with emphasis on the concentrations of  $\text{UO}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ; considering the OM, the predominant species becomes  $\text{U}(\text{OH})_4$  and Uraninite is supersaturated. The results made it possible to propose an ideal solution for studying the influence of pH (values 3, 5 and 7) on uranium species, highlighting the predominance of cations in pH=3 and anions in pH=7. Ion exchange tests were carried out for the synthesized resins with 0.1N NaOH, 0.05M  $\text{MnCl}_2$  and 0.05M  $\text{CuSO}_4$  solution, repeating the same procedure with commercial Dowex MSC-1 resin. The results showed that for Sty-DVB, Sty-DVB/Mag-AcOI and Dowex MSC-1 the values in NaOH are similar, of 4meq/g dry resin, whereas for Sty-DVB/Mag the result is 6meq/g. For  $\text{MnCl}_2$ , similar values are obtained for all resins tested, of 1.2meq/g, the same happening for  $\text{CuSO}_4$  (0.6meq/g). The characterization of the synthesized resins was made regarding the distribution of the average particle size (from 41 $\mu\text{m}$  to 64 $\mu\text{m}$  before sulfonation), apparent density, surface area (the synthesized materials are mesoporous, and the specific area increased with the addition of magnetite, ranging from 0.41 $\text{m}^2/\text{g}$  (Sty-DVB) to 1.86 $\text{m}^2/\text{g}$  (Sty-DVB / Mag-AcOI)), optical microscopy (showed the spherical morphology of the particles and it was possible to visualize the iron oxide in the polymerized resins), Mössbauer spectroscopy (provided comparative data for the iron oxide structures present in the resin with and without oleic acid), and X-ray Diffraction. For future work, it is proposed to repolymerize the particles with magnetite and explore other functionalities (anionic) for the resin, in addition to adsorption/desorption tests with uranium.

Keywords: Uranium. PHREEQC. Styrene-divinylbenzene. Magnetite.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação da diferença entre os íons (fixos e deslocáveis) em matriz de trocadores catiônicos e aniônicos .....	20
<b>Figura 2</b> – Esquema da síntese de resina catiônica .....	22
<b>Figura 3</b> – Esquema da síntese de resina aniônica .....	23
<b>Figura 4</b> – Estrutura da magnetita. (a) Modelo poliédrico com camadas octaédricas e tetraédricas alternadas. (b) Modelo esfera-linha para delineamento de célula unitária. (c) Modelo esfera-linha do arranjo de octaedros e tetraedros. ....	27
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de modificação da superfície de magnetita por ácido oleico. ....	28
<b>Figura 6</b> – Representação da morfologia de microesferas poliméricas magnéticas: (a) casca-núcleo, com um núcleo magnético dentro da microesfera; (b) estruturas nas quais as nanopartículas são uniformemente distribuídas por toda a matriz polimérica; (c) núcleo polimérico com uma camada superficial de nanopartículas magnéticas. ....	29
<b>Figura 7</b> – Separações de Th, U e Terras Raras em resina catiônica .....	31
<b>Figura 8</b> – Separação de U-VI em resinas aniônicas .....	32
<b>Figura 9</b> – Simulação de espécies de uranila em função do valor de pH medido; as linhas sólidas correspondem às quantidades relativas de espécies uranila modeladas enquanto as tracejadas representam o intervalo de incerteza de cada. .	37
<b>Figura 10</b> – Esquema da metodologia utilizada para a síntese das resinas e análise de troca iônica. ....	39
<b>Figura 11</b> – Esquema do aparato utilizado para lavagem de cada um dos monômeros, montado em capela de exaustão.....	41
<b>Figura 12</b> – Fotografia do reator automatizado utilizado na polimerização .....	42
<b>Figura 13</b> – Diagrama dos estágios do experimento em reator de polimerização. ....	43
<b>Figura 14</b> – Fotografia mostrando o material após polimerização (sem magnetita) ainda no recipiente do reator.....	44
<b>Figura 15</b> – Fotografia mostrando o polímero com magnetita após filtração à vácuo. ....	45
<b>Figura 16</b> – Fotografia mostrando o aparato experimental utilizado para sulfonação .....	46
<b>Figura 17</b> – Fotografia mostrando a separação das micropartículas do meio de sulfonação: gotejamento com água destilada .....	47
<b>Figura 18</b> – Esquema da metodologia utilizada nas simulações .....	52
<b>Figura 19</b> – Visualização em Mapa do local referente às coordenadas geográficas aproximadas do ponto de coleta das amostras .....	53
<b>Figura 20</b> – Esquema geológico e situação das anomalias uraníferas na área de Villar de la Yegua. ....	54
<b>Figura 21</b> – Gráfico da variação do pH das soluções conforme o tempo experimental .....	58
<b>Figura 22</b> – Gráfico da variação do pH da amostra Sty-DVB/Mag-AcOI conforme o tempo experimental, obtida pelo software iControl.....	59

<b>Figura 23</b> - Fotografias das amostras dos polímeros sintetizados:	
(a) Sty-DVB; (b) Sty-DVB/Mag; (c) Sty-DVB/Mag-AcOI .....	60
<b>Figura 24</b> - Fotografias das amostras dos polímeros sintetizados e sulfonados:	
(a) Sty-DVB; (b) Sty-DVB/Mag; (c) Sty-DVB/Mag-AcOI .....	60
<b>Figura 25</b> – Esquematisação das análises de caracterização realizadas para os materiais sintetizados .....	61
<b>Figura 26</b> – Gráfico da distribuição granulométrica para as partículas Sty-DVB (a) polimerizada antes da sulfonação, (b) sulfonada e (c) sulfonada após a troca iônica .....	65
<b>Figura 27</b> – Gráfico da distribuição granulométrica para as partículas Sty-DVB/Mag-AcOI (a) polimerizada antes da sulfonação, (b) sulfonada e (c) sulfonada e após a troca iônica sob agitação do meio .....	66
<b>Figura 28</b> – Gráfico da distribuição granulométrica para as partículas Sty-DVB/Mag polimerizadas e antes da sulfonação .....	67
<b>Figura 29</b> - Os cinco tipos de isotermas de adsorção, I a V, na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), juntas com o Tipo VI, a isoterma escalonada .....	70
<b>Figura 30</b> – Isotermas (Adsorção/Dessorção) obtidas pelos valores medidos e calculados de volume de gás adsorvido em função da variação de pressão pelo analisador para as amostras (a)Sty-DVB, (b)Sty-DVB/Mag e (c)Sty-DVB/Mag-AcOI	71
<b>Figura 31</b> – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 10x) para a amostra polimerizada sem magnetita Sty-DVB, antes da funcionalização.....	72
<b>Figura 32</b> – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 20x) para a amostra polimerizada com magnetita e sem ácido oleico Sty-DVB/Mag, antes da funcionalização.....	73
<b>Figura 33</b> – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 10x) para a amostra polimerizada com magnetita e com ácido oléico Sty-DVB/Mag-AcOI, antes da funcionalização.....	74
<b>Figura 34</b> – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 20x) para a amostra polimerizada com magnetita e com ácido oléico Sty-DVB/Mag-AcOI (a) após a funcionalização e (b) após a funcionalização e troca iônica sob agitação do meio...	75
<b>Figura 35</b> – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 50x) para a amostra polimerizada com magnetita Sty-DVB/Mag-AcOI após funcionalização e troca iônica com agitação do meio .....	75
<b>Figura 36</b> – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 20x) para a amostra polimerizada sem magnetita Sty-DVB (a) após a funcionalização e (b) após a funcionalização e troca iônica sem agitação do meio .....	76
<b>Figura 37</b> – Espectros Mössbauer de <sup>57</sup> Fe obtidos a temperatura ambiente para as amostras polimerizadas com presença de magnetita Sty-DVB/Mag (A-03) e Sty-DVB/Mag-AcOI (A-05), antes da sulfonação .....	77
<b>Figura 38</b> – Estruturas cristalinas das fases de óxido de ferro $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e FeO e indicação das reações de oxidação-redução nas transições de fase.....	78
<b>Figura 39</b> – Difratograma obtido para a amostra Sty-DVB/Mag (a) diretamente pelo equipamento DRX (b) tratado por software de comparação de bases cristalográficas .....	80
<b>Figura 40</b> – Difratograma para poli(Sty-co-DVB) magnético .....	81

<b>Figura 41</b> – Capacidade total vs. %Divinilbenzeno para resinas sulfônicas ácidas na forma H <sup>+</sup> .....	82
<b>Figuras 42</b> – Gráfico da variação da EC para as resinas em MnCl <sub>2</sub> em função do tempo de experimento.....	88
<b>Figura 43</b> – Variação da EC para as resinas em CuSO <sub>4</sub> em função do tempo de experimento.....	88
<b>Figura 44</b> – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para amostra GE21, (a) com degradação de MO e (b) sem degradação de MO.....	96
<b>Figura 45</b> – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para amostra GE38, (a) com degradação de MO e (b) sem degradação de MO.....	97
<b>Figura 46</b> – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para teste em pH3, (a) sem degradação de MO e (b) com degradação de MO.....	102
<b>Figura 47</b> – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para teste em pH5, (a) sem degradação de MO e (b) com degradação de MO.....	102
<b>Figura 48</b> – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para teste em pH7, (a) sem degradação de MO e (b) com degradação de MO.....	103
<b>Figura 49</b> – Concentração das formas U(IV) e U(V) em função da temperatura para pH7 desconsiderando a degradação de MO: Linha de tendência e equação com ajuste R <sup>2</sup> .....	103
<b>Figura 50</b> – Diagrama de Piper para as cinco amostras analisadas e solução ideal proposta .....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes de distribuição (Kd) para íon uranila ( $UO_2^{2+}$ ) em resina catiônica para diferentes meios ácidos. ....	25
Tabela 2 – Coeficientes de seletividade em troca iônica.....	26
Tabela 3 – Recursos recuperáveis de urânio por país em 2019. ....	35
Tabela 4 - Diâmetro médio de partícula determinado para os polímeros sintetizados e incerteza associada.....	62
Tabela 5 – Densidade aparente determinada para os polímeros sintetizados e incerteza associada.....	67
Tabela 6 – Área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume total de poros para todas as amostras polimerizadas antes da sulfonação, e para a amostra Sty-DVB polimerizada após sulfonação e troca iônica. ....	68
Tabela 7 - Parâmetros hiperfinos obtidos à temperatura ambiente para as amostras polimerizadas antes da funcionalização Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI.....	79
Tabela 8 – Parâmetros utilizados na determinação e valores obtidos para capacidade de troca iônica das resinas .....	84
Tabela 9 – Valores de concentração real para as soluções de $MnCl_2$ e $CuSO_4$ preparadas. ....	86
Tabela 10 – Valores de pH medidos para água destilada em contato com a resina em $t=0$ e após 24h.....	86
Tabela 11 – Valores de pH medidos correspondentes ao tempo de contato da solução com a resina. ....	86
Tabela 12 – Valores de capacidade de troca iônica obtidos para os testes em soluções 0,05mol/L de $MnCl_2$ e de $CuSO_4$ para as resinas, em meq/g de resina seca. ....	87
Tabela 13 – Características das 5 amostras contendo urânio cujos dados de concentração foram utilizados para simulação no software PHREEQC .....	91
Tabela 14 – Concentrações dos elementos e íons em solução utilizadas como dados de entrada para as simulações em software PHREEQC, juntamente com o teor de matéria orgânica, utilizado nas simulações considerando a degradação de MO.....	91
Tabela 15 – Concentração em molalidade de $U(4+)$ e $U(6+)$ e das espécies mais relevantes obtidas pelas simulações (GE10, GE21, GE25, GE38 e GE42) para urânio tetra e hexavalente tanto na ausência de reação de degradação de matéria orgânica (S/MO) quanto considerando a reação de degradação (C/MO). ....	93
Tabela 16 – Valores de Índice de Saturação (SI) para os minerais supersaturados obtidos com base na simulação das amostras considerando a degradação de matéria orgânica (MO) .....	94
Tabela 17 – Valores de Índice de Saturação (SI) para os minerais supersaturados obtidos com base na simulação das amostras desconsiderando a degradação de matéria orgânica (MO) .....	95
Tabela 18 – Elementos constituintes e respectivas concentrações na solução ideal proposta. ....	98
Tabela 19 – Classificação das águas para as amostras analisadas em laboratório e para a solução ideal proposta segundo Diagrama de Piper.....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcOI – Ácido Oleico

BET – Método de Brauner-Emmet-Teller (Teoria de Adsorção Multimolecular)

BPO – Peróxido de Benzóila

EC – Capacidade de Troca Iônica em meq/g de resina seca

EDTA – Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

DTP – Distribuição do Tamanho Médio de partícula

DVB – Divinilbenzeno

DRX – Difractometria de Raios-X

ETRS89 – Sistema de Referência Terrestre Europeu 1989

FA – Fase Aquosa

FO – Fase Orgânica

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

IC – Cromatografia de Íons

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICRP – Comissão Internacional de Proteção Radiológica (1X)

$K_A^B$  – Coeficiente ou Quociente de Seletividade

$K_d$  – Coeficiente de Distribuição

LLNL – Laboratório Nacional Lawrence Livermore

IAEA - Agência Internacional de Energia Atômica

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

Mag – Magnetita

MO – Matéria Orgânica

OpM – Microscopia Óptica

pH<sub>PZC</sub> – pH do Ponto de Carga Zero

(S) – Resina Sulfonada

SI – Índice de Saturação

SDS – Dodecil sulfato de sódio

Sty – Estireno

TG – Termogravimetria

T.I. – Troca Iônica

TR – Metais Terras Raras

UTM – Sistema de Coordenadas Universal Transverse Mercator

$\rho_{ap}$  – Densidade Aparente

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	16
2 - REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
2.1 - Resinas De Troca Iônica .....	19
2.1.1 - Adsorção .....	19
2.1.2 - Materiais Trocadores De Íons .....	20
2.1.3 - Estireno-Divinilbenzeno .....	21
2.1.4 - Seletividade .....	24
2.1.5 - Óxidos De Ferro Nanoestruturados .....	26
2.1.6 - Resinas Magnéticas .....	28
2.1.7 - Troca Iônica Na Indústria Nuclear .....	30
2.2 - Urânio .....	33
2.2.1 - Propriedades Gerais .....	33
2.2.2 - Depósitos De Urânio .....	34
2.2.3 - Riscos Inerentes À Exposição Ao Urânio .....	35
2.2.4 - Software PHREEQC .....	36
3 - OBJETIVOS .....	38
3.1 – Objetivos Gerais .....	38
3.2 – Objetivos Específicos .....	38
4 - METODOLOGIA .....	39
4.1 – Experimental .....	39
4.1.1 - Síntese das Resinas .....	40
4.1.1.1 – Polimerização .....	40
4.1.1.2 – Sulfonação .....	46
4.1.2 – Testes de Troca Iônica .....	48
4.1.2.1 – Solução de NaOH .....	48
4.1.2.2 – Solução de Cloreto de Manganês e Sulfato de Cobre .....	49
4.1.3 – Caracterização das Micropartículas .....	50
4.1.3.1 – Distribuição do Tamanho Médio de Partícula (DTM) .....	50
4.1.3.2 – Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) .....	50
4.1.3.3 – Área Superficial Segundo Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) .....	51
4.1.3.4 – Microscopia Óptica (OpM) .....	51
4.1.3.5 – Espectroscopia Mössbauer .....	51

4.1.3.6 – Difractometria de Raios-X (DRX) .....	52
4.2 – Simulação .....	52
4.2.1 – <i>Mina em Estudo</i> .....	53
4.2.2 – <i>PHREEQC</i> .....	56
4.2.3 – <i>QualiGraf</i> .....	56
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
5.1 – Resinas Sintetizadas.....	57
5.1.1 – <i>Procedimento de Síntese</i> .....	57
5.1.2 – <i>Aspectos Visuais Gerais das Amostras</i> .....	59
5.1.3 – <i>Caracterização das Micropartículas</i> .....	61
5.1.3.1 – Distribuição do Tamanho Médio de Partícula (DTM).....	62
5.1.3.2 – Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) .....	67
5.1.3.3 – Área Superficial Segundo Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	68
5.1.3.4 – Microscopia Óptica (OpM).....	72
5.1.3.5 – Espectroscopia Mössbauer .....	77
5.1.3.6 – Difractometria de Raios-X (DRX) .....	79
5.1.4 – <i>Capacidade de Troca Iônica</i> .....	82
5.1.4.1 – Solução de NaOH.....	82
5.1.4.2 – Solução de Cloreto de Manganês e Sulfato de Cobre.....	85
5.1.5 – <i>Síntese dos Resultados Experimentais Obtidos</i> .....	88
5.2 – Simulação .....	90
5.2.1 – <i>PHREEQC</i> .....	90
5.2.1.1 – Amostras Com Maior Teor de Urânio .....	90
5.2.1.2 – Solução ideal proposta .....	97
5.2.2 – <i>QualiGraf</i> .....	104
5.2.3 – <i>Síntese dos Resultados Simulados Obtidos</i> .....	105
6 - CONCLUSÕES .....	107
REFERÊNCIAS.....	109

## 1 - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, nota-se uma crescente preocupação com formas eficazes de reduzir o impacto ambiental causado por processos industriais. O aumento da produção e consumo revelam um cenário alarmante caso não sejam tomadas providências para mitigar esse problema, conforme revela o sexto Panorama Ambiental Global (GEO-6), principal avaliação periódica da Organização das Nações Unidas (ONU) em relação à situação do meio ambiente (GEO-6, 2019).

Desse modo, o desenvolvimento de pesquisas na área ambiental visando contribuir para essa melhoria se configura de grande importância, seja pelo desenvolvimento de novos equipamentos para controle de poluição, métodos de descontaminação ambiental ou mesmo adaptações em processos já existentes.

Quando se trata de efluentes industriais, existem várias técnicas que podem ser aplicadas para tratamento de rejeitos, o que depende do tipo de rejeito, do destino e da condição em que se encontra. Alguns exemplos são a biorremediação (TOMASSONI *et al.*, 2014) e o emprego de processos oxidativos avançados (ARAÚJO *et al.*, 2016), que visam a degradação do poluente, ou o emprego de adsorventes tais como carvão ativado, sílica, zeólitas (COSTA, 2018), ou como no caso que será explorado nessa pesquisa, uma matriz polimérica de Estireno-Divinilbenzeno, em que o resíduo de interesse do meio pode ser recuperado.

Em regiões próximas a minas de urânio, a concentração desse elemento em águas subterrâneas pode ser expressiva, indicando a necessidade de recuperação de forma a reduzir a sua concentração no ambiente. Sabe-se que o urânio pode causar danos à saúde dos trabalhadores de minas em caso de falta de treinamento adequado ou mesmo proteção insuficiente, e que a forma como esse urânio é tratado depois, mesmo anos após a exploração, é vital para garantir a proteção da população vizinha à região, visto que fora dos limites aceitáveis o urânio pode estar relacionado a problemas em diversos sistemas do organismo humano, principalmente urinário (rins) e esquelético (ossos), ou mesmo sistemas reprodutor e nervoso (CRAFT *et al.*, 2004; BRUGGE&BUCHNER, 2011; ABU-QARE&ABOU-DONLA, 2002).

A extração seletiva por meio de resinas de troca iônica é um processo amplamente conhecido e utilizado para tratamento de efluentes industriais, quando se

objetiva a descontaminação e recuperação de íons presentes em baixa concentração (CUNHA *et al.*, 2015). O desafio é a escolha da resina cujas propriedades atendam ao objetivo, ou seja, que apresentem afinidade com o íon de interesse em detrimento de outros componentes do meio em que será utilizada. Para tanto, um estudo preliminar do meio em que se encontra o produto de interesse (componentes, concentração, pH, temperatura, dentre outras variáveis) bem como a forma como ele está disposto no ambiente em termos de espécies químicas, permitem avaliar a seletividade e a funcionalização adequada da resina a ser empregada, aspectos de suma importância para definir as características do material adsorvente.

Visando obter não somente um material que recupere urânio de regiões próximas a uma mina desativada, mas pensando em otimizar o processo de recuperação do adsorvente utilizado após o tratamento - por meio de sua separação facilitada do meio reacional devido às propriedades magnéticas associadas à ele -, propôs-se esse estudo de uma resina em matriz polimérica com magnetita, visto que a aplicação de campos magnéticos permitiria controlar melhor tanto o arraste dessas partículas adsorptivas quanto viabilizar sua separação do meio aquoso quando na presença de outros sólidos em suspensão. A separação de materiais adsorventes do meio reacional, após o tratamento para remoção de contaminantes pode não ser um procedimento fácil, onerando o processo, sendo a combinação de óxidos de ferro a adsorventes que apresentem características específicas para recuperação do contaminante alvo uma alternativa interessante (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008).

Sabe-se que a separação magnética ocupa uma posição importante na concentração de minérios de ferro e, portanto, a aplicação de separadores de diferentes especificações já é utilizada, permitindo uma separação seletiva desde materiais fortemente magnéticos até fracamente magnéticos (GONZAGA, 2014). A magnetita, que será usada com o intuito de conferir propriedades magnéticas às partículas sintetizadas, é caracterizada por forte magnetismo.

Desse modo, o desenvolvimento de um material que combina tanto as características para uma boa adsorção (elevada área superficial específica, afinidade química pelo composto de interesse) permitindo captar seletivamente o urânio da água, quanto para sua recuperação do meio líquido de modo eficiente (propriedades magnéticas) visando posterior reuso do adsorvente, pretende reduzir os custos

inerentes à operação e minimizar os poluentes secundários gerados. Por meio da análise da área estudada é possível não somente apontar de forma mais assertiva quais as espécies químicas presentes e qual o impacto na qualidade da água, como prever as propriedades da resina a ser desenvolvida.

O presente estudo tem parte de seu desenvolvimento como fruto de parceria com grupo de pesquisa espanhol da Universidade de Salamanca e Universidade de Extremadura. Os trabalhos conjuntos foram iniciados em 2013, com financiamento da CAPES para participação brasileira e Ministério da Educação e Ciência do governo espanhol.

Nesse trabalho, serão inicialmente apresentados aspectos teóricos importantes ao entendimento da temática abordada, separada em dois itens principais 2.1 – *Resinas de Troca Iônica*, com conceitos relacionados à adsorção, seletividade, materiais trocadores de íons, o papel dos óxidos de ferro e a operação de troca iônica na indústria nuclear; e 2.2 – *Urânio*, apresentando as propriedades gerais do urânio, como é encontrado, os riscos inerentes à exposição e o detalhamento da mina em estudo, bem como informações do principal software usado nas simulações. Posteriormente, os objetivos do trabalho e a metodologia utilizada serão fornecidos. A metodologia também foi separada em dois temas gerais, em 4.1 – *Experimental*, onde toda a parte de produção da resina, análises e caracterizações podem ser vistas, e 4.2 – *Simulação*, que explica sobre as simulações realizadas. A discussão dos resultados obtidos é realizada separadamente para os materiais produzidos (5.1 – *Resinas Sintetizadas*), focando nas análises das caracterizações feitas para os polímeros e testes de troca iônica; e resultados obtidos por meio das simulações (5.2 – *Simulação*). Por último, as conclusões globais da pesquisa e referências utilizadas para compor esse trabalho são apresentadas.

## 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 - Resinas De Troca Iônica

#### 2.1.1 - Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa no qual certos compostos sólidos apresentam a habilidade em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação de componentes desses fluidos. Denomina-se adsorvato ou adsorbato a espécie que se acumula na interface do material, ao passo que a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada adsorvente ou adsorbente.

Classifica-se a adsorção em dois tipos diferentes quanto à intensidade dependendo da natureza das forças envolvidas: adsorção física, que envolve uma interação relativamente fraca atribuída às forças de Van der Waals; e a adsorção química, que ocorre com a troca ou partilha de elétrons, e, portanto, uma reação química entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. No entanto, cabe ressaltar que apesar de os conceitos serem distintos, os mecanismos não são completamente independentes, mas para que ocorra a adsorção química é necessário a presença de sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, o que não acontece na adsorção física, que é inespecífica.

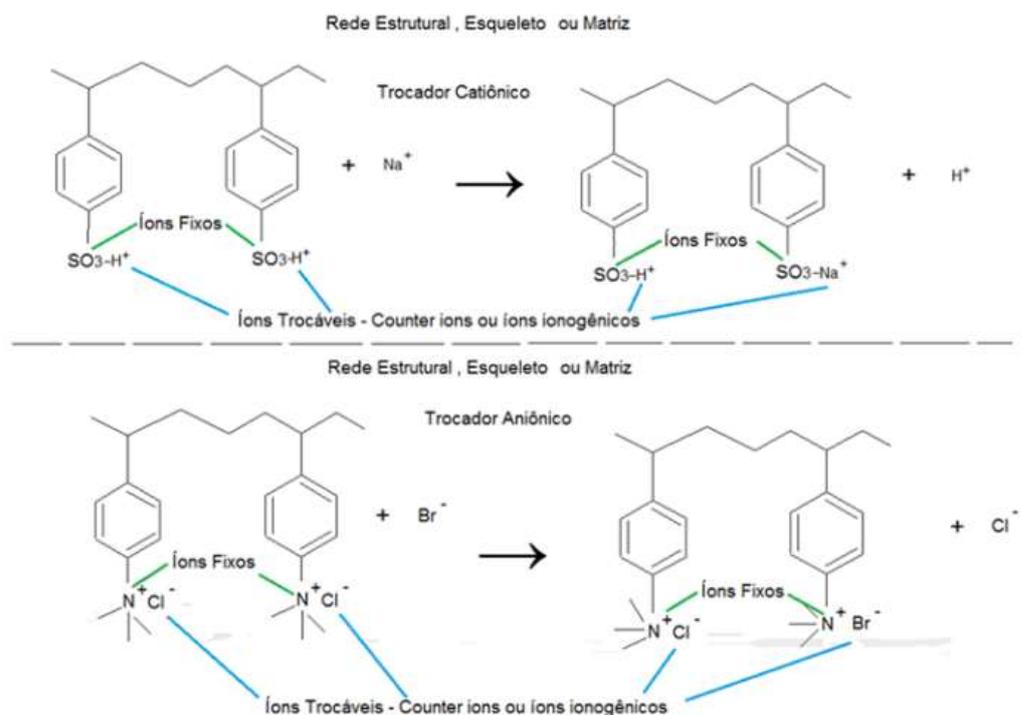
Existem diversos fatores que influenciam na adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Já que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, é esperado que quanto maior essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável a adsorção, o que justifica inclusive o fato de geralmente os adsorventes serem porosos. Além da área superficial específica e da porosidade, os grupos funcionais presentes na superfície também exercem grande influência no processo. Quanto ao adsorvato, resalta-se o tamanho da espécie a ser adsorvida e a polaridade, bem como a solubilidade no meio em que se encontra. Quanto às condições operacionais pode-se destacar a temperatura, o pH e a natureza do solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Adsorventes com diferentes especificações se encontram hoje em desenvolvimento e modificação, visto que, conforme citado, as características do meio e do material que se deseja adsorver irão determinar as especificações do sólido a ser utilizado. Dentre os adsorventes comercialmente utilizados pode-se citar o carvão-ativado, as zeólitas (peneiras moleculares), sílica gel e a alumina ativada (SANTOS, 2007).

### 2.1.2 - Materiais Trocadores De Íons

Muitas substâncias naturais e artificiais apresentam propriedades trocadoras de íons, ou seja, são materiais que contém uma matriz em que íons são fortemente fixados. De forma a manter a neutralidade elétrica, o trocador iônico deve conter íon móveis/deslocáveis de carga oposta. Assim, quando os íons fixos da matriz são negativos, os íons deslocáveis devem ser positivos (trocador catiônico), e caso contrário, para íons fixados positivos, os trocáveis devem ser negativos (trocador aniônico). Na Figura 1 está representada essa diferença.

**Figura 1** – Representação da diferença entre os íons (fixos e deslocáveis) em matriz de trocadores catiônicos e aniônicos



Fonte: ABRÃO, 2014.

Os íons trocáveis típicos para trocadores catiônicos são  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $FeCl_2^+$ ,  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  e íons orgânicos  $RNH_3^+$ ,  $R_4N^+$ ; e os típicos para trocadores aniônicos são  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $ZnCl_3^-$  e íons orgânicos  $R-COO^-$  (ABRÃO, 2014).

A modificação química dos adsorventes por meio de tratamentos específicos (funcionalização) pode conferir propriedades benéficas para determinado emprego de um material em específico, devido à alteração no pH do ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ), que é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, ao passo que acima deste valor é negativa. Por exemplo, quando o contaminante a ser removido do fluido é um metal, é importante saber quais as espécies químicas presentes no meio (a distribuição das espécies depende do valor de pH), pois materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies positivas, e materiais com carga superficial positiva terão maior afinidade por espécies negativas. Desse modo, pode-se tratar quimicamente a superfície do material de forma a aumentar a afinidade com as espécies de interesse a se recuperar do fluido (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O trocador iônico deve possuir íons deslocáveis acessíveis, ou seja, difundir para fora da matriz com velocidade tal que o equilíbrio de troca seja atingido em tempo satisfatório à aplicação (ABRÃO, 2014).

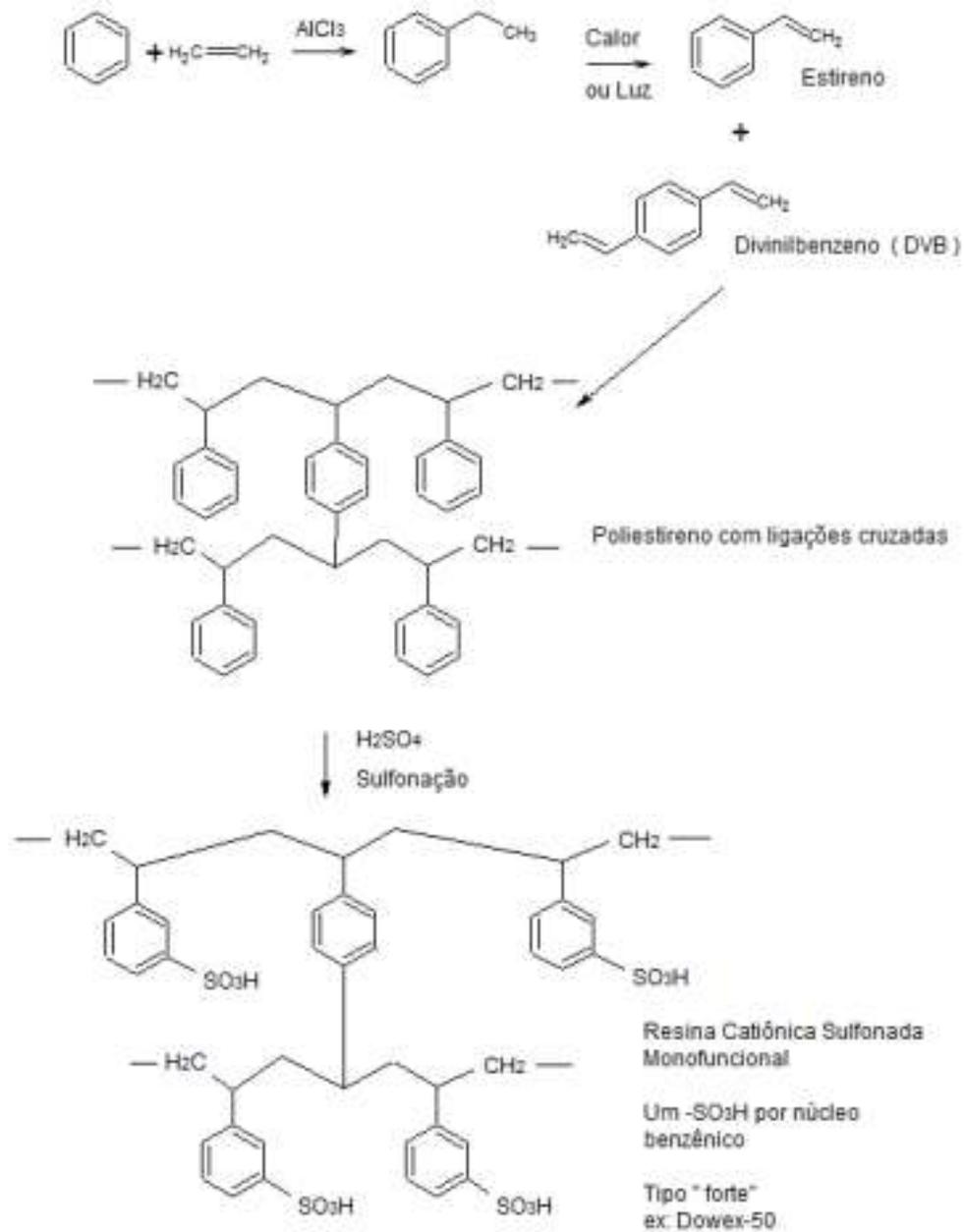
### 2.1.3 - Estireno-Divinilbenzeno

Em 1909, Baekeland, químico industrial de origem belga, apresentava à Sociedade Americana de Química sua pesquisa no que veio a ser o precursor dos plásticos, a baquelite, uma massa resinosa à base de fenol-formaldeído, as primeiras do tipo termoestável produzidas comercialmente (ABRÃO, 2014; “LEO BAEKELAND”. *In*: Encyclopedia Britannica, 2020; MARCOLIN, N., 2006).

Ao longo dos anos outras pesquisas foram realizadas modificando a superfície da resina objetivando aplicações diversas. De forma a conseguir trocadores de íons mais eficientes, outros polímeros foram desenvolvidos, como os polímeros de cadeia cruzada. Em 1944, Gaetano D’Alelio polimerizou estireno (Sty) com divinilbenzeno (DVB), realizando posterior sulfonação com ácido sulfúrico concentrado. Pouco tempo depois, em 1945, a Dow Chemical Co. comercializava essa resina (catiônica do tipo forte) com a marca registrada *Dowex-50*. A primeira resina aniônica bem sucedida, no entanto, surge em 1948 com a marca registrada *Amberlite IRA-400*, da Rohm & Haas

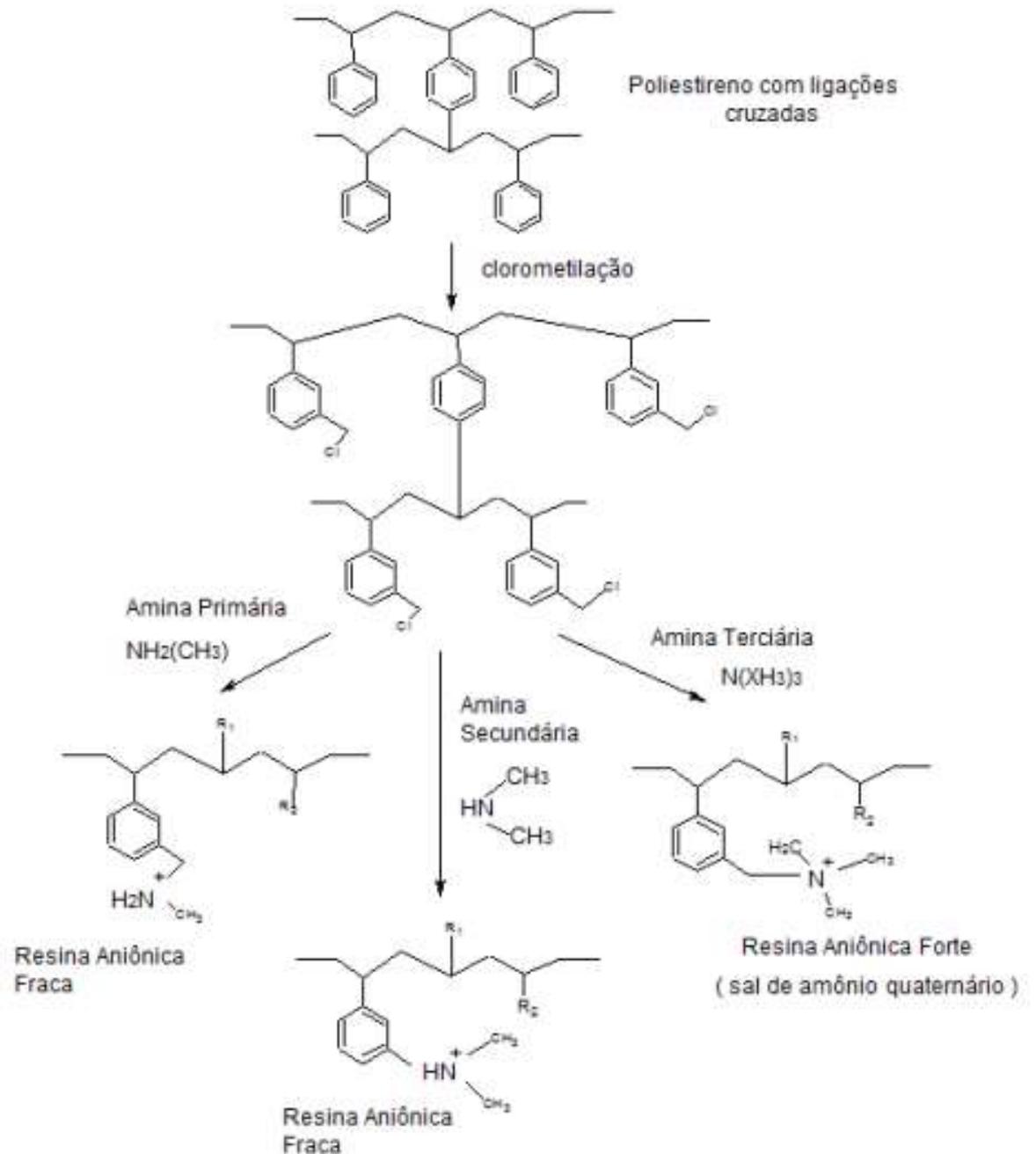
Co., contendo grupos  $-N^+R_3$ , uma resina aniônica do tipo forte (ABRÃO, 2014; WALTON, 2016). Na Figura 2 e na Figura 3 apresentam-se os esquemas das sínteses para resinas catiônica e aniônica tipo poli(estireno-divinilbenzeno).

**Figura 2** – Esquema da síntese de resina catiônica



Fonte: ABRÃO, 2014.

**Figura 3** – Esquema da síntese de resina aniônica



Fonte: ABRÃO, 2014.

As resinas poliméricas modernas são consideradas géis higroscópicos, podendo de acordo com a sua % de DVB absorver de 0,5 a 2,0g de água por grama de resina seca. A porcentagem de DVB introduzida no polímero durante a síntese é um fator importante, porque é esse fator que controla a reticulação (*cross-linkage*) da

resina: aumentando a porcentagem de DVB a solubilidade da resina diminui, bem como sua porosidade e inchamento, mas sua rigidez aumenta. As resinas comerciais possuem de 8 a 12% de DVB (ABRÃO 2014).

### 2.1.4 - Seletividade

As reações de troca iônica, sendo reversíveis, se processam para um estado de equilíbrio no qual as concentrações dos íons trocáveis estão relacionadas a um quociente de equilíbrio, podendo ser representada pela seguinte expressão:



onde A e B representam íons trocáveis monocarregados e a ênfase refere-se a fase resina (NASCIMENTO, 1998).

Duas quantidades práticas que representam a extensão da troca iônica das resinas com o meio são o coeficiente de distribuição  $K_d$ , e o coeficiente ou quociente de seletividade,  $K_A^B$ , ambos determinados experimentalmente.

O coeficiente de distribuição é definido como número de equivalentes do íon fixado na resina por grama de resina seca, dividido pelo número de miliequivalentes deste íon por mililitro da solução, após o equilíbrio (Eq. 1). Já o coeficiente de seletividade se refere a ambos os íons do sistema (solução e resina), e é igual à razão das concentrações dos dois íons na fase sólida dividido por sua relação de concentração na solução, quando em equilíbrio, sendo, portanto, a medida direta da preferência do trocador por um íon em relação a outro (Eq. 2) (ABRÃO, 2014).

$$K_d = \frac{[\bar{B}] \text{ na resina}}{[B] \text{ na solução}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}][A]}{[\bar{A}][B]} \quad (\text{Eq. 2})$$

A expressão para o coeficiente de seletividade deve ser corrigida considerando os coeficientes de atividade das fases solução ( $\gamma$ ) e resina ( $\bar{\gamma}$ ) para um maior rigor no resultado. Assim:

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}]\bar{\gamma}_B[A]\gamma_A}{[\bar{A}]\bar{\gamma}_A[B]\gamma_B} \quad (\text{Eq. 3})$$

Na Tabela 1 pode-se ver os diferentes coeficientes de distribuição do urânio em meio ácido em resina catiônica.

Tabela 1 – Coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) para íon uranila ( $UO_2^{2+}$ ) em resina catiônica para diferentes meios ácidos.

<b>Ácido</b>	<b>Concentração do Ácido (N)</b>				
	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>	<b>4,0</b>
<b>HCl</b>	5460	102	19,2	7,8	3,3
<b>HNO<sub>3</sub></b>	659	69	24,4	10,7	6,6
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	596	29,2	9,6	3,2	1,8

Fonte: Adaptado de ABRÃO, 2014.

A adsorção de um íon dependerá das cargas relativas e raios iônicos dos dois íons participantes do processo de troca. As ordens de seletividade ou forças de ligação de cátions e ânions, em relação a trocadores mais comuns são bem conhecidas para íons de metais alcalinos, alcalino-terrosos e ânions inorgânicos mais simples.

Para os cátions:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ ;  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

Dos metais alcalinos o cézio é sorvido mais fortemente por possuir um raio de hidratação menor; nos alcalino-terrosos isso ocorre com o bário, pelo mesmo motivo. Logo, o potencial de troca iônica aumenta com o número atômico para íons do mesmo grupo do sistema periódico, com exceção dos lantanídeos, já que seus raios de hidratação aumentam com o aumento no número atômico.

Para os íons haletos, a seletividade na troca iônica segue a seguinte ordem:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  (NASCIMENTO, 1998).

Na Tabela 2 pode-se ver os coeficientes de seletividade para alguns íons para trocadores catiônicos e aniônicos fortes em matriz de poliestireno, com 8% de ligações cruzadas.

Tabela 2 – Coeficientes de seletividade em troca iônica.

CÁTIONS		ÂNIONS	Tipo I*	Tipo II*
H <sup>+</sup>	1,0	OH <sup>-</sup>	1,0	1,0
Li <sup>+</sup>	0,85	F <sup>-</sup>	1,6	0,3
Na <sup>+</sup>	1,5	Cl <sup>-</sup>	22	2,3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,95	Br <sup>-</sup>	50	6
K <sup>+</sup>	2,5	I <sup>-</sup>	175	17
Rb <sup>+</sup>	2,6	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	74	12
Cs <sup>+</sup>	2,7	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27	3
Ag <sup>+</sup>	7,6	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,5	0,5
Mg <sup>2+</sup>	2,5	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	24	3
Ca <sup>2+</sup>	3,9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65	8
Sr <sup>2+</sup>	5,0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6	1,2
Ba <sup>2+</sup>	8,7	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27	3
Fe <sup>2+</sup>	2,5	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	85	15
Zn <sup>2+</sup>	2,7	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5	0,5
Co <sup>2+</sup>	2,8	Acetato	3,2	0,5
Cu <sup>2+</sup>	2,9	Fenato	110	27
Ni <sup>2+</sup>	3,0	Salicilato	450	65
Pb <sup>2+</sup>	7,5	Benzeno-sulfonato	500	75

\*Os tipos I e II são trocadores aniônicos com os grupos funcionais -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, respectivamente.

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 1998.

### 2.1.5 - Óxidos De Ferro Nanoestruturados

A magnetita é um óxido de ferro que apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, fortemente magnético, sendo constituída por íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> ocupando sítios octaédricos e tetraédricos (Figura 4). Tal estrutura é favorável à utilização do material como adsorvedor, visto que em solução aquosa apresenta espaços entre as camadas hidratadas e planos cristalográficos com cargas superficiais (os momentos originados pelos sítios octaédricos e tetraédricos contendo Fe<sup>3+</sup> são antiparalelos e se cancelam mutuamente, enquanto o momento resultante é devido aos sítios octaédricos contendo Fe<sup>2+</sup>). Esse fator tende a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positivamente como negativamente (LEAL, 2006; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

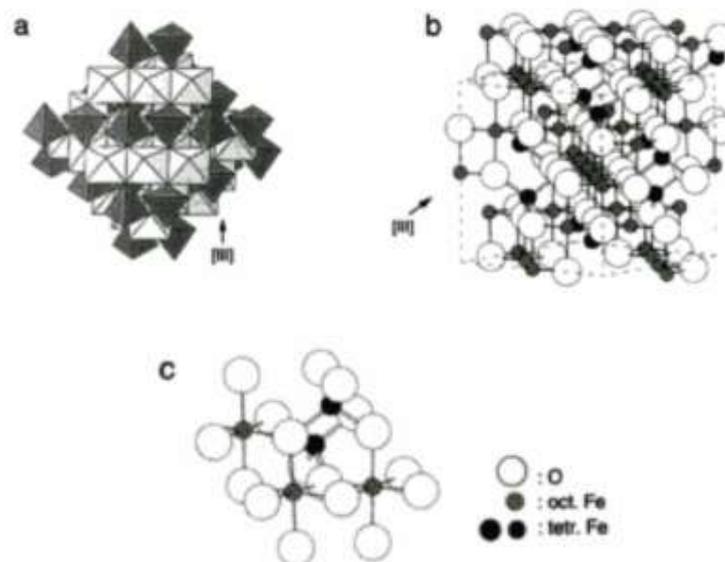
Com base no exposto, a magnetita por si só pode ser considerada um material viável a ser aplicado como adsorvente em processos de tratamento de efluentes contaminados, sendo considerado um mineral quimicamente estável, infusível,

vagarosamente solúvel em ácido clorídrico e insolúvel em água (LEAL, 2006; ORTIZ, 2000).

Existem diferentes óxidos de ferro além da magnetita (goetita, ferridrita, hematita, maghemita, dentre outros), que podem ser também hidróxidos de ferro e óxi-hidróxidos de ferro, todos estes compostos por Fe juntamente com O e/ou OH. Na maioria deles o ferro está no estado trivalente. Além disso, os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos), onde os interstícios são parcialmente preenchidos pelo Fe (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

Devido ao tamanho em escala nanométrica desses materiais resultarem em uma alta razão entre área superficial e volume, além de propriedades como superparamagnetismo, a síntese e utilização de óxidos de ferro nanoparticulados têm sido amplamente estudadas. Como vantagens tem-se a possibilidade de controlar e manipular os materiais devido às propriedades magnéticas, a facilidade de síntese e a opção de usá-los em conjunto com outros materiais (recobrimento com polímeros, por exemplo), além de serem quimicamente inertes e biocompatíveis (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; LEAL, 2006).

**Figura 4** – Estrutura da magnetita. (a) Modelo poliédrico com camadas octaédricas e tetraédricas alternadas. (b) Modelo esfera-linha para delineamento de célula unitária. (c) Modelo esfera-linha do arranjo de octaedros e tetraedros.



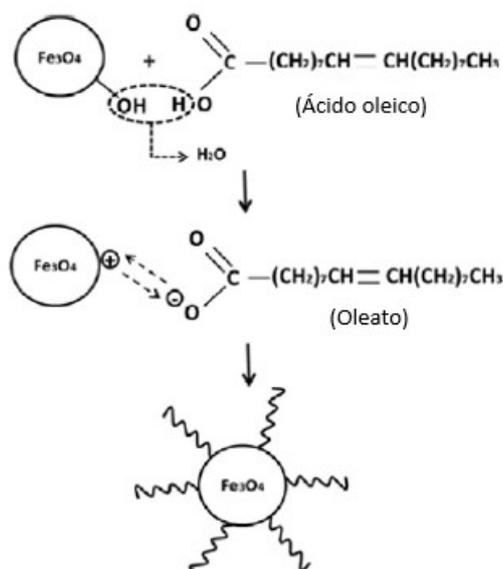
Fonte: CORNELL; SSHWERTMANN, 2003.

### 2.1.6 - Resinas Magnéticas

As primeiras microesferas compostas, obtidas a partir da polimerização de acrilamida na presença de nanopartículas de óxido de ferro magnético, foram sintetizadas em 1975. No entanto, a distribuição de tamanho das partículas obtidas pela suspensão preparada foi bastante ampla, o que inviabilizou seu uso em aplicações médicas e biotecnológicas. Assim, outros trabalhos foram realizados nas décadas seguintes de forma a modificar o método de síntese e viabilizar essas aplicações (GERVALD; GRITSKOVA; PROKOPOV, 2010)

O emprego de moléculas sintéticas como polímeros e ácidos carboxílicos sobre a superfície de nanopartículas magnéticas é um recurso interessante devido à alta reatividade da superfície dessas partículas quando expostas ao oxigênio do ar, implicando em perda do magnetismo, além de favorecer a estabilidade coloidal em meios orgânicos como a fase composta por monômeros em processos de polimerização, visto que os óxidos de ferro são materiais de superfície hidrofílica; logo, a associação dessas moléculas sintéticas gera uma camada protetora enquanto ainda preserva as propriedades magnéticas do material. A preparação das partículas magnéticas por meio do revestimento com moléculas hidrofóbicas de surfactantes, tal como ácido oleico ou oleilamina (Figura 5), facilita a estabilização em solvente orgânicos, sendo amplamente relatada (SILVA, 2015).

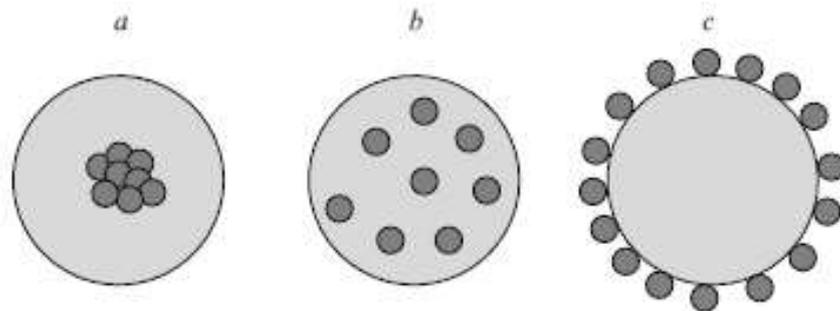
**Figura 5** – Mecanismo de modificação da superfície de magnetita por ácido oleico.



Fonte: Adaptado de BENTO *et al.*, 2017.

De acordo com o encontrado na literatura, microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno já foram sintetizadas, usando a técnica de polimerização em suspensão em duas etapas. Em um primeiro momento, os núcleos poliméricos à base dos três compostos principais citados são preparados (destaque para a modificação da magnetita com ácido oleico), e em seguida os núcleos são previamente inchados em uma emulsão de Sty-DVB e novamente polimerizados. Forma-se assim o tipo de morfologia casca e núcleo, conforme pode ser visto na Figura 6 (a) (FORMIGA; MELLO; COSTA, 2013).

**Figura 6** – Representação da morfologia de microesferas poliméricas magnéticas: (a) casca-núcleo, com um núcleo magnético dentro da microesfera; (b) estruturas nas quais as nanopartículas são uniformemente distribuídas por toda a matriz polimérica; (c) núcleo polimérico com uma camada superficial de nanopartículas magnéticas.



Fonte: GERVALD; GRITSKOVA; PROKOPOV, 2010

Outros trabalhos apontam para a síntese de materiais de matriz polimérica aos quais se adiciona algum composto que irá conferir propriedades magnéticas à resina sintetizada (SCHMIDT, 2007).

A imobilização de óxido de ferro nos poros de polímeros industriais e copolímeros hiper-ramificados de estireno-divinilbenzeno via precipitação química foi estudada por PASTUKHOV (2021). CHANG *et al.* (2018) sintetizaram o copolímero poli(estireno-divinilbenzeno-metacrilato de glicidila) com nanopartículas de magnetita encapsuladas e sulfonado avaliando-o como um catalisador para produção de biodiesel. Ainda, mais especificamente voltado à adsorção de urânio, MAHFOUZ *et al.* (2014) apresentaram a síntese, caracterização e aplicação de adsorventes poliméricos de estireno-divinilbenzeno contendo fosfato de tri-n-butil com adição de partículas finas de magnetita para extração de urânio (VI) de soluções aquosas de nitrato.

Nesse trabalho, um material magnético pela associação de nanomagnetita a copolímero Sty-DVB foi proposto, com posterior funcionalização por sulfonação, visando aplicação na captura de espécies de urânio avaliadas em região de mina.

### 2.1.7 - Troca Iônica Na Indústria Nuclear

O uso de resinas iônicas na indústria nuclear encontra aplicação em reatores nucleares (purificação de água do sistema primário, e do sistema secundário – remoção de contaminação radioativa e outros íons estáveis), no processamento de radioisótopos e disposição de resíduos radioativos.

A aplicação em processamento de radioisótopos compreende separações, concentrações, recuperações e purificações, apresentando a simplicidade de instalação e operação como fatores positivos quanto ao uso de resinas iônicas enquanto operação unitária. Outro fator favorável é o rendimento alto, sendo que se trabalha com quantidades pequenas de produtos estratégicos.

Vários são os radioisótopos que podem ser separados do meio pela aplicação de resinas de troca iônica, como por exemplo, Cádmi-109, Cobalto-58 e Zinco-65, que são retidos em Dowex-1 na presença de HCl, variando a concentração para cada elemento de interesse, e realizando posterior eluição com água.

Quanto à aplicação de resinas para a concentração e separação do urânio de lixívia ácida e alcalinas, os primeiros trabalhos se deram nos anos de 1949-50, desenvolvidos sob contrato da *OAK Ridge, Batelle Memorial Institute* e MIT (*Massachusetts Institute of Technology*).

A separação de urânio de outros elementos actinídeos e de outros grupos é feita, geralmente, por meio do emprego de resinas aniônicas, retendo-o sob a forma de complexos aniônicos do íon uranilo,  $UO_2^{2+}$  (U-VI), com ligantes  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  e  $CO_3^{2-}$ . A formação de complexos com o íon  $SO_4^{2-}$  permite a eluição do urânio de forma seletiva, eluindo juntamente com ele apenas alguns poucos elementos que também formam sulfatos aniônicos.

Também pode ser adsorvido por resina catiônica caso esteja sob a forma  $UO_2^{2+}$ , empregando-se suas soluções diluídas ( $\sim 0,1$  mol/L) em contato com HCl,  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  como meio. Em meio nítrico o urânio pode ser bem fixado em resina catiônica, mas não em resina aniônica, e como muitos outros elementos são fixados nessas condições, a seletividade deixa a desejar.

A existência de complexos estáveis do íon uranilo com fluoreto permite a eluição seletiva do urânio e separação de elementos como Ca, Fe-II, Mg, Mn, Pb, Sr, Cu, Zn, Cd, mas não de Al, Fe-III e Be; o fluoreto de uranilo é eluído da resina catiônica. A formação do ânion uranil-carbonato também permite a separação seletiva do urânio de muitos outros elementos, por meio do emprego de resinas aniônicas fortes. Acetatos também formam complexos aniônicos com íon uranilo, podendo apresentar uma fixação de urânio extraordinariamente elevada ( $K_d=160000$ ), enquanto outros íons como TR (metais terras raras) não são retidos.

Ainda, soluções de urânio na presença de EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético) permitem separações de U de vários outros elementos, porque o íon uranilo não forma complexos com o EDTA (em meio levemente ácido ou neutro).

Vários ácidos orgânicos formam complexos com urânio-VI, podendo ser usados para eluir o íon de resina catiônica ou para fixar o urânio em resina aniônica (ABRÃO, 2014).

Nas Figuras 7 e 8 pode-se ver algumas proposições de resinas catiônicas e aniônicas, respectivamente, para separação do urânio.

**Figura 7** – Separações de Th, U e Terras Raras em resina catiônica

Elementos separados	Resina catiônica	Eluente
U-VI, TR, Sc, Y, Th, Al, Ga, Fe-II, Cd, Fe-III, Be, Mg, Mn-II, Cu-II, Ni, Zn.	Dowex AG 50W -X8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M para U
U-VI, Lantanídeos	Amberlite IR-120	a) HCl 1M para U b) HCl 1,68M para TR
Ti-IV, U-VI	Amberlite IR-120.	a) HCl 2M para Ti b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N para U
U-VI, Fe-III	Levatit S100	HCl 0,8M para U
U-VI, Cu-II	Levatit S100	HCl 0,6M para U
Th, Metais mono e divalentes	Amberlite IR-120	a) HCl 2N para o mono e divalentes. b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6N para Th
Th, TR, Zr, Ti, Fe-II, Fe-III, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, U-VI, Na, K, NH <sub>4</sub> , Sn-II, Rb, Sn-IV, Be, Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Cs, Li	Dowex AG 50-X12	a) HCl 0,5M. b) HCl 4M  para todos os elementos da 1a. coluna, Th fica na resina

**Figura 8** – Separação de U-VI em resinas aniônicas

U - VI Separado de:	Resina	Eluente
Vários elementos, em minerais	Amberlite IRA-400 ou Duolite A-101	a) $H_2SO_4$ pH 1,0-1,5 p/ os outros elementos. b) $HClO_4$ 1 M para U
Vários elementos em minerais	Amberlite IRA-400	a) $H_2SO_4$ 0,05-0,1 M p/ os outros elementos. b) $HClO_4$ 1 M para U
Vários elementos, lixívia de minerais uraníferos Escala industrial	Amberlite IRA-400 ou Dowex-1	a) $H_2SO_4$ pH 1,5-2,1 p/ outros elementos b) $Cl^-$ ou $NO_3^-$ 1 M ou $HClO_4$ , $HNO_3$ , ou $HCl$ 0,25 a 0,5 M para U
Minerais fosfatados	Amberlite IRA-400	a) $H_2SO_4$ pH 1,5 para os outros elementos b) $HCl$ 0,1 a 1 M para U
Th, em monazita, após retirada do fosfato	Dowex-2 x8	a) $H_2SO_4$ pH para as TR b) $H_2SO_4$ 0,25 M para Th c) $HNO_3$ 0,25 M para U
TR, alcalinos, alcalino-terrosos, Zn, Ni, Mn, Cd, Co, Cu, Fe.	Dowex-1	a) $H_2SO_4$ p/ os outros elementos. b) $HNO_3$ 1M para U.
Terras raras	Dowex-1 X8	a) $H_2SO_4$ 0,5% para as TR
Eu e Th	Dowex-1	a) $H_2SO_4$ 0,1 M para Eu. b) $H_2SO_4$ 0,8 M para Th c) $H_2SO_4$ 3 M para U

Fonte: ABRÃO, 2014.

Além disso, há relatos de tratamento de águas ácidas de mina no Complexo Mineiro Industrial do Planalto de Poços de Caldas-MG, CIPC, em que são utilizadas resinas aniônicas para remover o composto de urânio formado em licores de lixiviação de ácido (nesse caso específico como complexo de sulfato), indicando que o processo de remoção de contaminantes por meio da troca iônica já é realizado, sendo necessário buscar melhorias no geral e adequações para a área que será tratada, seja por meio da modificação do procedimento ou do material. É importante destacar que a troca iônica é um dos poucos processos capazes de reduzir drasticamente contaminantes iônicos de efluentes a níveis de concentração estabelecidos pelas normas ambientais (NASCIMENTO, 1998; CUNHA *et al.*, 2015).

## 2.2 - Urânio

### 2.2.1 - Propriedades Gerais

O urânio foi descoberto por Martin Klaproth em 1789, na Alemanha, no mineral pechblenda, uma variedade da uraninita ( $\text{UO}_2$ ), sendo composto parcialmente por  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Contudo, foi somente em 1896 que se teve conhecimento das propriedades radioativas do mesmo, quando Henri Becquerel fazia experimentos para tentar mostrar a relação entre os raios X e a luminescência dos sais de urânio, constatando que mesmo na ausência de luz emitiam raios capazes de interagir com a matéria. Em 1939, com a descoberta da fissão nuclear pelos alemães Otto Hahn e Fritz Strassman, o urânio tornou-se um elemento de grande importância científica e técnica, pois até então seus minérios eram utilizados como fonte de rádio e para cobrir peças de vidro e porcelana (GRENTHE, I. *et al.*, 2008; NASCIMENTO, 1998; HEIDER, 2009).

O urânio ocorre na natureza como uma mistura de três isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , com abundâncias relativas de aproximadamente 99,275%, 0,720% e 0,005%, respectivamente. Isótopos sintéticos do urânio também foram preparados, sendo o  $^{233}\text{U}$  particularmente notável, devido à sua aplicação em reatores nucleares, pois assim como o  $^{235}\text{U}$  sofre fissão com nêutrons lentos (físsil).

Os estados de oxidação mais importantes do urânio em ambientes naturais são +4(IV) e +6(VI). Compostos contendo urânio tetravalente são insolúveis em condições moderadamente ácidas a alcalinas, ao passo que as contendo o íon uranila ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) são altamente solúveis e móveis. Em solução,  $\text{UO}_2^{2+}$  forma complexos solúveis com carbonato, oxalato e hidróxido, é altamente suscetível a adsorção por matéria orgânica, oxi-hidróxidos de Fe ou precipitação com ânions como hidróxido, silicato, vanadato, arsenato e fosfato. Em águas subterrâneas, U(VI) pode ser reduzido a U(IV) caso na presença de um agente redutor eficaz, tal como  $\text{H}_2\text{S}$  ou plantas fósseis. Os minerais de urânio exibem uma ampla variedade estrutural e química, resultado das condições em que foram formados.

O perigo apresentado por antigas minas de urânio e depósitos de resíduos nucleares, para o meio ambiente local e população, evidencia a necessidade de compreensão de processos de sorção e comportamento geoquímico do urânio, e o desenvolvimento de modelos para recuperação do elemento do meio (GRENTHE, I. *et al.*, 2008).

### 2.2.2 - Depósitos De Urânio

Os depósitos de urânio podem ser classificados em 15 tipos segundo a classificação da IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica) de 2016:

- *Tipo 1*: Intrusivo
- *Tipo 2*: Granito-relacionados
- *Tipo 3*: Complexo brecha de óxido de ferro polimetálico
- *Tipo 4*: Vulcânico-relacionados
- *Tipo 5*: Metassomático
- *Tipo 6*: Metamorfito
- *Tipo 7*: Discordância proterozóica
- *Tipo 8*: Tubo de colapso brecha
- *Tipo 9*: Arenito
- *Tipo 10*: Conglomerado paleo-quartzo-seixo
- *Tipo 11*: Superfície da Terra
- *Tipo 12*: Linhita e carvão
- *Tipo 13*: Carbonato
- *Tipo 14*: Fosfato
- *Tipo 15*: Xisto Preto

Eles são listados em ordem de depósitos magmáticos primários profundos a depósitos sedimentares e da superfície da Terra. A maioria dos tipos de depósito são nomeados pelas rochas hospedeiras, exceto para os tipos 3, 7 e 8 (que são relacionados às estruturas) e tipo 5 (que está relacionado à alteração metassomática) (BRUNETON; CUNEY, 2016).

Existem numerosos depósitos de urânio no mundo. Compreender o comportamento geoquímico do urânio nesses locais fornece a base para modelagem preditiva do elemento no meio ambiente e ajuda a criar confiança na viabilidade do isolamento de resíduos geológicos (GRENTHE *et al.*, 2008)

O urânio é um elemento que ocorre naturalmente com uma concentração média de 2,8 partes por milhão na crosta terrestre, sendo mais abundante do que ouro, prata ou mercúrio, similar a estanho e ligeiramente menos abundante do que cobalto, chumbo e molibdênio.

Na Tabela 3 estão apresentados os recursos recuperáveis de urânio (em toneladas de U), por país, no ano de 2019.

Nas concentrações associadas à mineração de urânio, a radioatividade é um perigo potencial à saúde. As precauções tomadas durante a mineração e moagem de minérios de urânio para proteger a saúde dos trabalhadores incluem bons sistemas de ventilação forçada em minas subterrâneas, controle eficiente de poeira e limite a exposição à radiação dos trabalhadores em áreas de minas, moinhos e rejeitos de modo que seja o mais baixo possível (WNA, 2020).

Tabela 3 – Recursos recuperáveis de urânio por país em 2019.

	<b>Toneladas U</b>	<b>Porcentagem do mundo (%)</b>
<b>Austrália</b>	1 692 700	28
<b>Cazaquistão</b>	906 800	15
<b>Canadá</b>	564 900	9
<b>Rússia</b>	486 000	8
<b>Namíbia</b>	448 300	7
<b>África do Sul</b>	320 900	5
<b>Brasil</b>	276 800	5
<b>Nigéria</b>	276 400	4
<b>China</b>	248 900	4
<b>Mongólia</b>	143 500	2
<b>Uzbequistão</b>	132 300	2
<b>Ucrânia</b>	108 700	2
<b>Botsuana</b>	87 200	1
<b>Tanzânia</b>	58 200	1
<b>Jordânia</b>	52 500	1
<b>USA</b>	47 900	1
<b>Outros</b>	295 800	5
<b>Total mundo</b>	6 147 800	

Fonte: Adaptado de WNA, 2020.

### *2.2.3 - Riscos Inerentes À Exposição Ao Urânio*

Os limites de dose pública para exposição de mineração de urânio ou usinas nucleares são geralmente definidos em 1mSv/ano acima da radiação de fundo. A dose máxima permitida atual para trabalhadores de radiação é de 20mSv/ano em média ao longo de cinco anos, com um máximo de 50mSv em qualquer dos anos, acima da exposição relativa à radiação de fundo e excluindo a exposição médica. Esses valores

se originam das recomendações de radioproteção pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP), estando associado ao requisito de manter a exposição tão baixa quanto razoavelmente possível (princípio ALARA – *As Low As Reasonably Achievable*) levando em consideração fatores sociais e econômicos (ICRP103, 2007; WNA, 2020).

O valor limite de concentração do urânio na água potável estabelecido em diretriz provisória da OMS, considerando a toxicidade química, é de 0,03 mg/L (WHO, 2017).

As principais preocupações quanto à exposição ao urânio estão associadas a contaminação de águas subterrâneas e atividades de mineração de urânio, visto que a ingestão de alimentos ou água contaminada, principalmente, a inalação de urânio gasoso, aerossol ou particulado, e o contato dérmico em menor proporção, são formas de contaminação. Os riscos para a saúde são inerentes tanto a toxicidade química quanto radiológica. Apesar de grande parte do urânio ingerido ser excretado pelos rins na urina em uma semana, o acúmulo e retenção da fração remanescente em órgãos ou tecidos pode durar de dias a anos, sendo o principal efeito químico associado à toxicidade renal, seguido por óssea, no fígado, sistema reprodutivo, no pulmão e no sistema nervoso. Nos níveis de exposição tipicamente associados ao manuseio e processamento do urânio, o principal efeito da radiação para a saúde é o aumento da probabilidade de o indivíduo exposto desenvolver câncer durante sua vida. O urânio é conhecido por desencadear toxicidade por meio de estresse oxidativo, dano genético, comprometimento de proteínas, inflamação e distúrbios metabólicos, resultando em danos celulares e morte celular. (MA, M. *et al.*, 2020)

#### **2.2.4 - Software PHREEQC**

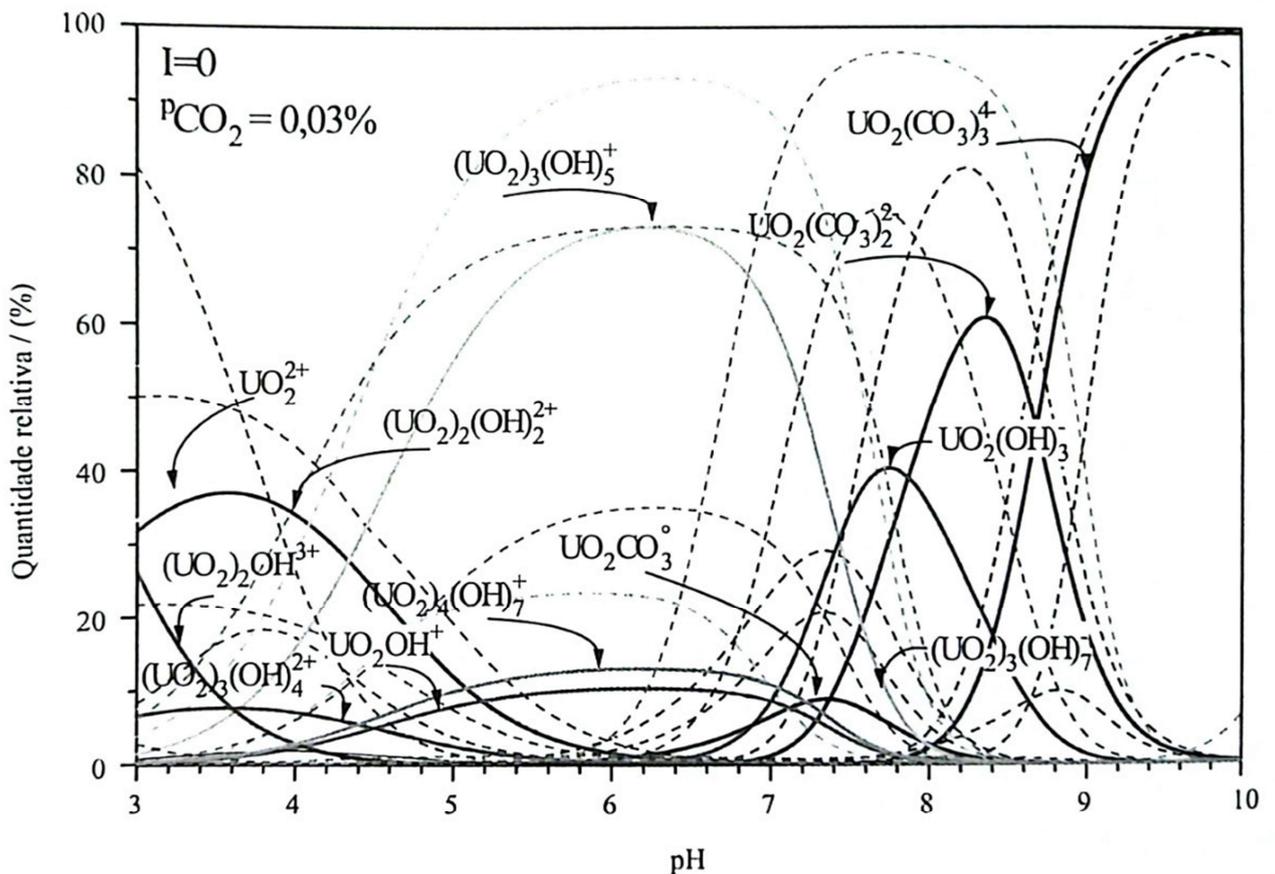
PHREEQC (Versão 3) é um programa de computador escrito em linguagem de programação C++ projetado para realizar uma ampla variedade de cálculos geoquímicos aquosos. É um software gratuito, distribuído livremente, sendo um produto do Serviço Geológico dos EUA, que faz parte do governo dos EUA (USGS, 2020).

O uso de modelos hidrogeoquímicos para compreender a hidroquímica e analisar os impactos naturais e antrópicos em sistemas aquosos foi iniciado nos anos 1960. Tal modelagem requer uma análise detalhada e acurada da água, bem como

de dados termodinâmicos e cinéticos. Dados termodinâmicos como constantes de formação de complexos e produtos de solubilidade são frequentemente fornecidos a partir do banco de dados dos respectivos programas. No entanto, a descrição de reações controladas por superfícies (sorção, troca iônica e complexação superficial) e de reações cujo controle é cinético requer a introdução de dados adicionais. Os problemas típicos aos quais se aplicam modelos geoquímicos são vários, dentre eles a especiação, determinação de índices de saturação, mistura de águas diferentes, sorção, modelagem inversa e transporte reativo.

Na Figura 9 é possível ver uma das aplicações do PHREEQC, para simular diferentes espécies químicas da uranila conforme variação de pH.

**Figura 9** – Simulação de espécies de uranila em função do valor de pH medido; as linhas sólidas correspondem às quantidades relativas de espécies uranila modeladas enquanto as tracejadas representam o intervalo de incerteza de cada.



Fonte: MERKEL; PLANER-FRIEDRICH; NORDSTROM (org.), 2012.

## 3 - OBJETIVOS

### 3.1 – Objetivos Gerais

- Sintetizar micropartículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)/magnetita sulfonadas (resina catiônica) visando a aplicação no tratamento de íons metálicos. Caracterizar esses materiais quanto à estrutura, propriedades magnéticas e capacidade de adsorção.
- Utilização do software PHREEQC para prever a especiação do urânio em águas subterrâneas, decorrentes de diversos processos de disponibilização do radionuclídeo no ambiente.

### 3.2 – Objetivos Específicos

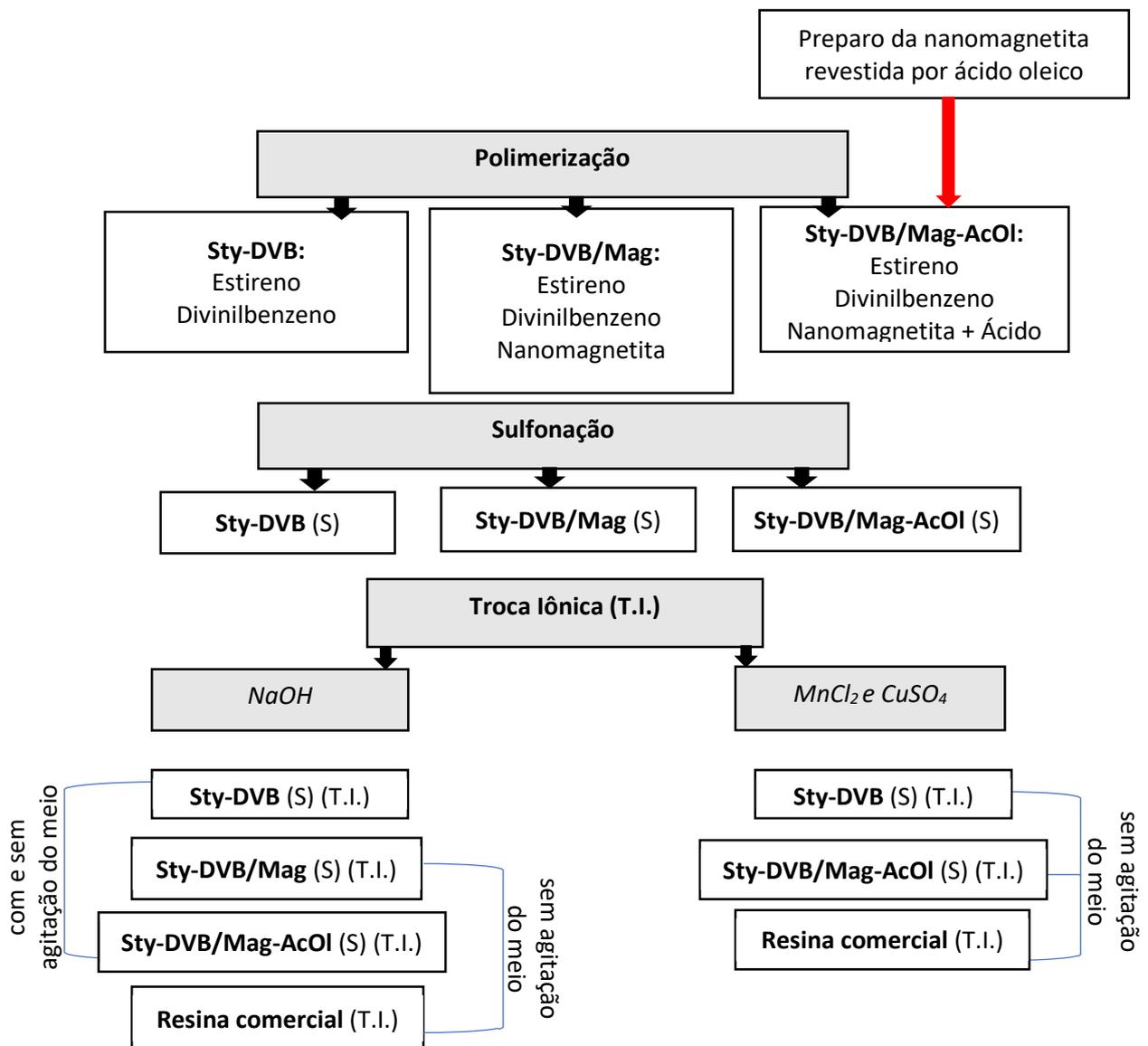
- Síntese, pelo método de polimerização por suspensão, e caracterização de micropartículas poliméricas de poli(estireno-co-divinilbenzeno), com e sem propriedades magnéticas,
  - Uso de nanopartículas de magnetita na síntese de polímero magnetizável.
  - Funcionalização das micropartículas poliméricas por sulfonação visando avaliar a troca iônica com íons metálicos e potencial na captura de urânio.
  - Verificar por meio das simulações realizadas a adequação da resina produzida aos fins a que se destina, observando os parâmetros de preparação do material.

## 4 - METODOLOGIA

### 4.1 – Experimental

Com o objetivo de fornecer um panorama da metodologia experimental utilizada no trabalho para a síntese das resinas poliméricas e análise de troca iônica, é apresentado na Figuras 10 um esquema com a sequência de operações realizadas e amostras analisadas em cada etapa.

**Figura 10** – Esquema da metodologia utilizada para a síntese das resinas e análise de troca iônica.



Fonte: Acervo pessoal.

## 4.1.1 - Síntese das Resinas

### 4.1.1.1 – Polimerização

Para a síntese das resinas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) no reator de polimerização (RODRIGO; TORO; CUELLAR, 2012; RODRIGO; TORO; CUELLAR, 2013), foram utilizados como reagentes:

- Estireno (Sty) Sigma-Aldrich®:  $\geq 99\%$
- Divinilbenzeno (DVB) Aldrich® Chemistry: 55%
- Peróxido de benzoíla (BPO) Vetec: sólido; anidro mín. 65%, água máx. 25%
- Fosfato de sódio Aldrich® Chemistry: 96%
- Cloreto de cálcio Sigma-Aldrich®: anidro, granular,  $\leq 7,0\text{mm}$ ;  $\geq 93,0\%$
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) Sigma-Aldrich®:  $\geq 99,0\%$

Os três primeiros foram utilizados para a formação da fase orgânica (FO), enquanto os três últimos para a formação da fase aquosa (FA).

A proporção de reagentes para a formação de FO foi de 4% de DVB, em volume, de Sty utilizado. Assim, objetivando volume total do meio reacional em 150mL, sendo a proporção em volume de FO para FA de 1:4, aproximadamente, calculou-se 30mL para Sty+DVB+BPO e 120mL de  $\text{Na}_3\text{PO}_4+\text{CaCl}_2+\text{SDS}$ .

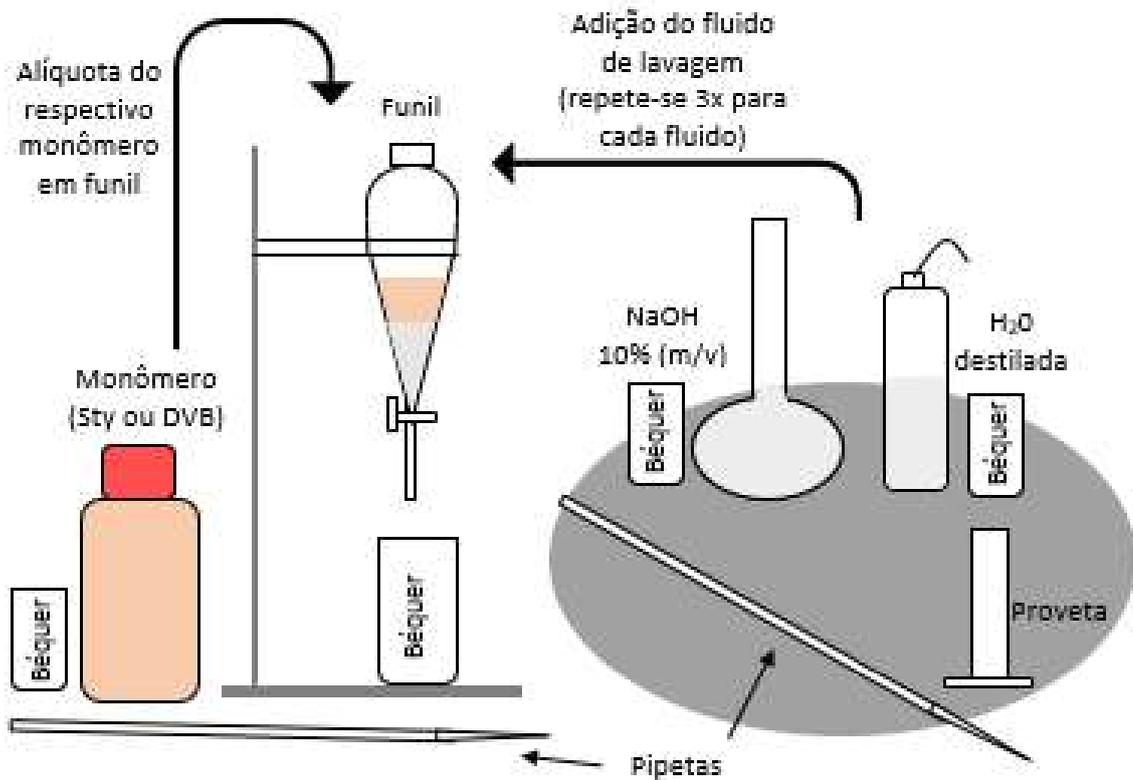
O procedimento iniciou-se pela retirada de alíquota de cada monômero e transferência para funil de decantação de forma a realizar a lavagem tanto do Sty quanto do DVB para retirada do estabilizante, o inibidor 4-terc-butilcatecol.

Pensando em eventuais perdas de material dos reagentes poliméricos devido ao procedimento de lavagem, utilizou-se 36mL de Sty e 1,44mL de DVB (na prática, pipetou-se 2,62mL da solução de DVB (55%) para fazer a lavagem do monômero, de forma a obter esse volume de DVB).

A lavagem foi feita com NaOH 10%(m/v), utilizando proporção em volume de 1:1 para cada reagente colocado em funil de decantação, separadamente, agitando-se e retirando a fase mais densa após a decantação, o que foi feito em triplicata. Após, prosseguiu-se a lavagem com água destilada, que foi feita também em 3 vezes, em

procedimento similar; no entanto, usou-se o dobro do volume de cada reagente por lavagem, ou seja, a proporção em volume foi de 2:1 de água para os monômeros. Por fim, recolheram-se os monômeros lavados. O esquema do aparato utilizado pode ser visto na Figura 11.

**Figura 11** – Esquema do aparato utilizado para lavagem de cada um dos monômeros, montado em capela de exaustão.



Fonte: Acervo pessoal.

Os reagentes  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$  foram utilizados com o objetivo de obter o precipitado  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , em 1,43%(m/v) da FA. Para tanto, pesaram-se 1,85g de  $\text{CaCl}_2$  e 1,82g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  para serem utilizados. Para o iniciador BPO e para o surfactante SDS, as quantidades utilizadas de cada seguiram a proporção de 4%(m/v) da FO e 0,0167%(m/v) da FA, respectivamente. Logo, 1,50g de BPO e 0,02g de SDS foram utilizados.

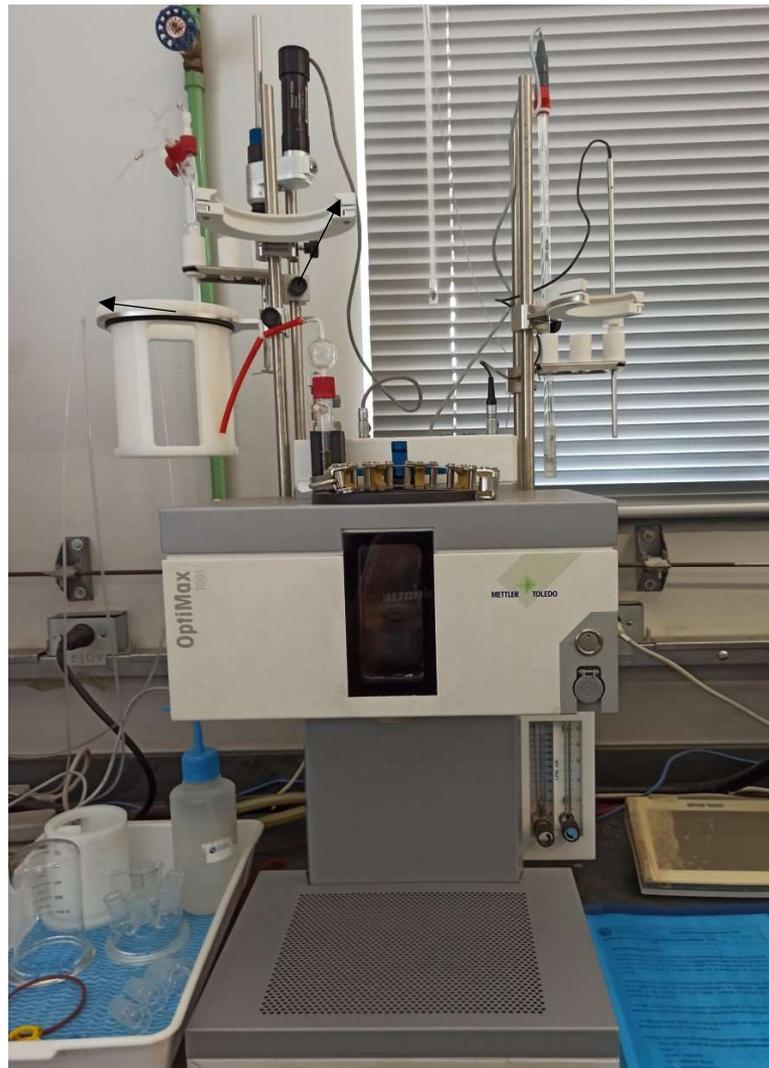
Os sólidos que formarão a fase aquosa ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ) foram solubilizados em água destilada separadamente e depois unidos para se processar a reação de precipitação, sendo o SDS adicionado nesse momento.

Com a FA preparada, juntou-se os monômeros adicionando BPO a eles, para formar a FO, antes de adicioná-la ao reator.

Desse modo, de posse das fases preparadas separadamente, adicionou-se ao recipiente do reator a FO e a FA para se iniciar a polimerização.

Foi utilizado o reator automatizado OptiMax™ 1001 Thermostat, da Mettler Toledo (Figura 12).

**Figura 12** – Fotografia do reator automatizado utilizado na polimerização

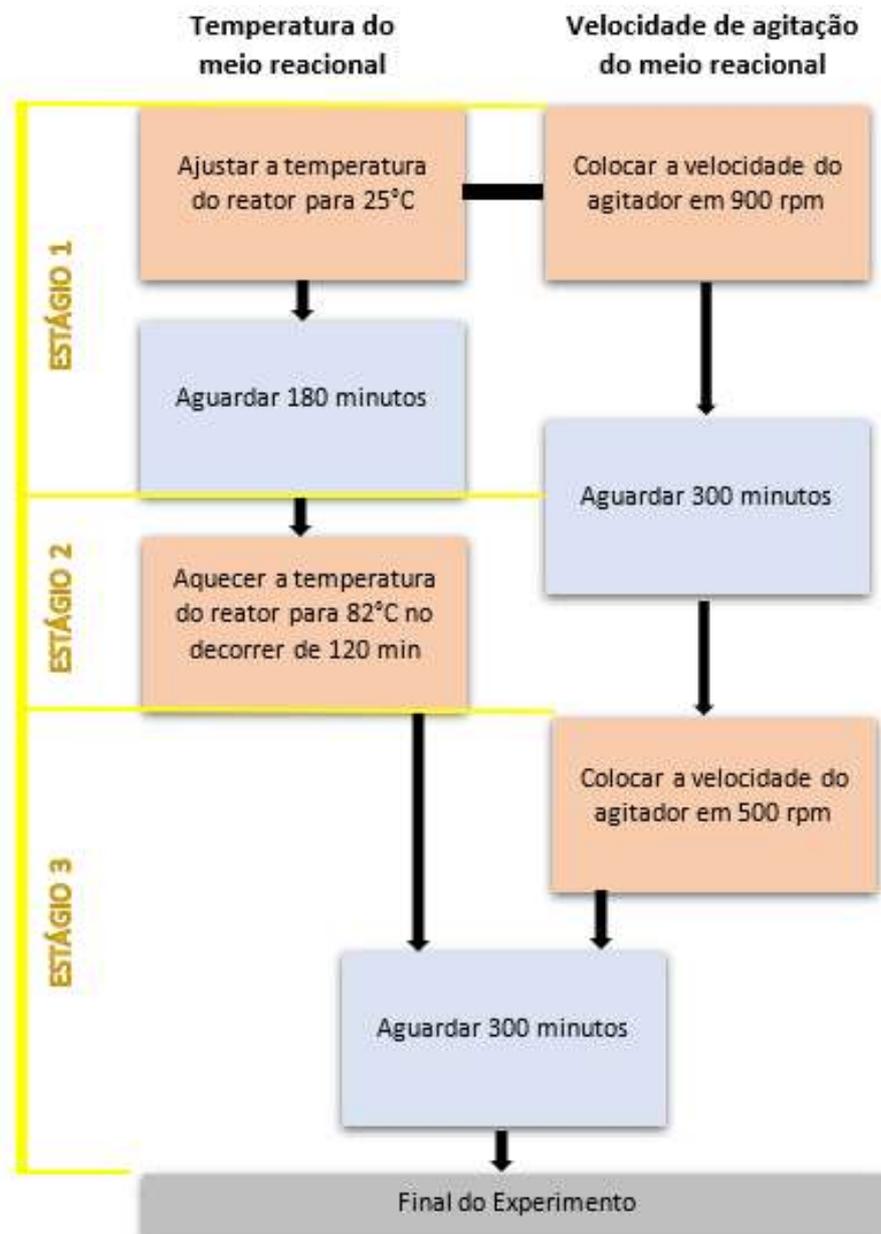


Fonte: Acervo pessoal.

O software que interage com o reator foi programado para a seguinte sequência de operações (Figura 13):

- Estágio 1: 900rpm de agitação, à temperatura ambiente (25°C), durante 3h;
- Estágio 2: Manutenção dos 900rpm de velocidade de agitação do meio, modificando a temperatura para 82°C, durante 2h;
- Estágio 3: Manutenção da temperatura de 82°C do meio reacional, modificando a velocidade de agitação do meio para 500rpm, durante 5h.

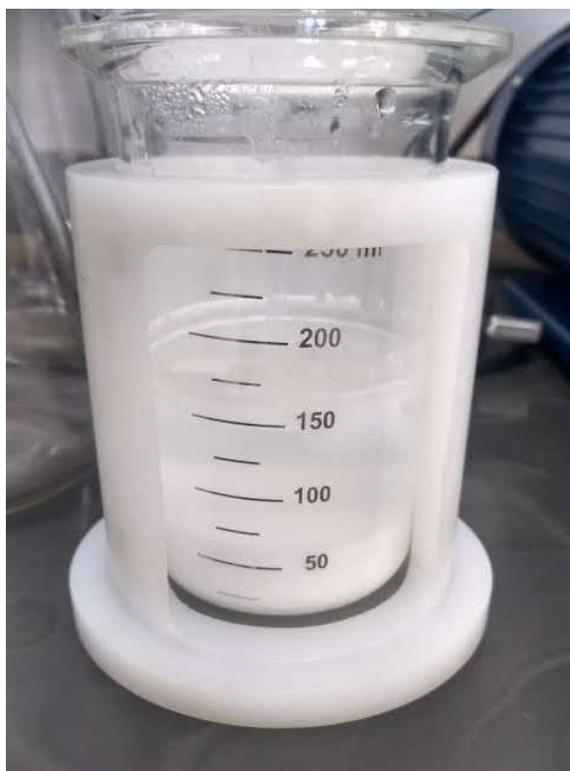
**Figura 13** – Diagrama dos estágios do experimento em reator de polimerização.



Fonte: Acervo pessoal.

Após a polimerização, desligou-se o reator e esperou-se seu resfriamento. Passado esse tempo, o produto da polimerização foi retirado (Figura 14), filtrado à vácuo e lavado com água quente. O material remanescente foi colocado em contato com solução 2N de ácido clorídrico sob agitação magnética durante 1h, e então filtrado. O sólido obtido foi colocado em contato com etanol absoluto por mais 2h, sob agitação, filtrado novamente à vácuo e o sólido obtido agora foi colocado em estufa para secar a 40°C durante 24h.

**Figura 14** – Fotografia mostrando o material após polimerização (sem magnetita) ainda no recipiente do reator



Fonte: Acervo pessoal.

Para a síntese das resinas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)/magnetita utilizaram-se inicialmente ~3,3g (cerca de 10%*m/m* da fase orgânica) de nanopartículas de magnetita (Sigma-Aldrich®: 97%, 50-100nm) diretamente no meio reacional, realizando unicamente a dispersão das partículas em banho ultrassônico durante 3min. Assim, prosseguiu-se com a polimerização conforme já descrito para a

primeira síntese, sem magnetita. Na Figura 15 pode-se ver o polímero com magnetita após filtração à vácuo.

**Figura 15** – Fotografia mostrando o polímero com magnetita após filtração à vácuo.



Fonte: Acervo pessoal.

Em um segundo momento, sintetizou-se as partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)/magnetita realizando uma preparação prévia delas, utilizando ácido oleico (Synth – P.A.) (LEE, 2003; BENTO *et al.*, 2017). Desse modo, foram colocados 150mL de água em balão de fundo redondo sob manta de aquecimento, que foi ajustado a 65°C para se processar o experimento. Então, adicionaram-se 10g de magnetita e verteu-se aos poucos o ácido oleico (50mL). Manteve-se a agitação do meio e aguardou-se 30 minutos. Ao final do processo, para auxiliar na remoção da fase aquosa, misturou-se etanol absoluto ao meio, aguardou a decantação e foi feita posterior separação com filtração do excesso de água. A amostra foi deixada para secar em temperatura ambiente para remover o excesso de água antes de serem usadas na polimerização. Para a terceira síntese, procedimento similar ao detalhado anteriormente foi realizado, utilizando nesse caso 3,3 g da magnetita preparada com ácido oleico.

#### 4.1.1.2 – Sulfonação

O aparato experimental utilizado (Figura 16) foi um balão de fundo redondo de três bocas, sendo em uma delas conectada um condensador, em outra um termômetro, e na terceira um agitador de vidro. O balão estava sob manta de aquecimento de forma a realizar controle de temperatura. Foram utilizados 1g de micropartícula (procedimento realizado separadamente para cada uma das 3 polimerizações), 100mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado (Nox Lab Solutions – 95-97%), 0,02g de sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) (Sigma-Aldrich®  $\geq 99,5\%$ ) e diclorometano (Synth - mín. 99,5%).

**Figura 16** – Fotografia mostrando o aparato experimental utilizado para sulfonação



Fonte: Acervo pessoal.

Inicialmente, colocaram-se gotas de diclorometano (~3mL ao total/g de resina) sobre a alíquota de partículas utilizada, de forma a embebê-las, provocando seu inchamento. Depois, aqueceu-se o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até a temperatura de reação ( $90^\circ\text{C}$ ) e adicionaram-se 0,02g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  que atua como catalisador da reação de sulfonação, dissolvendo-o em 5min sob agitação. Após, colocaram-se as micropartículas (com excesso de diclorometano já evaporado) no meio reacional para que a reação se processasse pelos próximos 90 minutos (AEDO, 2008).

Após, a solução foi vertida em um béquer, sendo ele (apenas a superfície externa), introduzido em um banho de água fria para resfriamento, não permitindo que a água entrasse em contato com o interior onde está a solução.

A separação das micropartículas do meio de sulfonação foi feita por meio do gotejamento de água deionizada na vazão de 1 gota a cada 20 segundos, utilizando-se 500mL de água destilada, aproximadamente (Figura 17). Após, a mistura foi filtrada, lavada com ácido nítrico 1N e água abundante.

**Figura 17** – Fotografia mostrando a separação das micropartículas do meio de sulfonação: gotejamento com água destilada



Fonte: Acervo pessoal.

## 4.1.2 – Testes de Troca Iônica

### 4.1.2.1 – Solução de NaOH

As resinas sulfonadas foram colocadas em contato com HNO<sub>3</sub> 1N durante 24h, e após esse processo foram filtradas e lavadas com água destilada abundante, de forma a certificar que o ácido foi removido (medição com fita de pH). Da quantidade de resina em contato com o ácido, retira-se uma alíquota para que seja determinado o peso de massa seca (colocada em estufa a 100°C durante 24h e depois determinada a massa dessa fração), sendo outra alíquota colocada em contato com NaOH 0,1N durante 24h (AEDO, 2008). O padrão adotado para a troca iônica foi a não agitação da solução de NaOH em contato com a resina; no entanto, em testes para a resina Sty-DVB e Sty-DVB/Mag-AcOI testou-se a agitação da solução durante a troca via agitador magnético para avaliar o efeito sobre a troca iônica e as partículas de polímero.

Após esse período, a solução que estava em contato com a resina foi usada em titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N (fenolftaleína como indicador), para se determinar a quantidade de íons trocados. Assim, o resultado foi expresso em meq/g de resina seca, segundo a Eq. 4:

$$EC - \text{Capacidade de troca iônica} \left( \frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{\left\{ \begin{array}{l} (\text{Volume NaOH total usado na troca iônica (L)} \cdot \text{Concentração NaOH (N)}) \\ - \left[ \left( \frac{\text{Volume NaOH total usado na troca iônica (L)}}{\text{Volume NaOH gasto na titulação (L)}} \right) (\text{Volume H}_2\text{SO}_4 \text{ (L)} \cdot \text{Concentração H}_2\text{SO}_4 \text{ (N)}) \right] \end{array} \right\}}{\text{massa da amostra usada na troca iônica (g)} \cdot \frac{\% \text{sólidos}}{100}} \quad (\text{Eq. 4})$$

É importante destacar que todas as soluções descritas foram padronizadas, sendo os ácidos padronizados com NaOH de mesma concentração, e o NaOH padronizado com biftalato de potássio anteriormente.

Como o biftalato de potássio é um padrão primário, tem-se:

$$n^\circ \text{ mol NaOH gasto na titulação} = \frac{\text{massa biftalato de potássio (g)}}{\text{massa molar biftalato de potássio} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{Concentração NaOH} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{n^\circ \text{ mol NaOH gasto na titulação}}{\text{volume NaOH gasto na titulação (L)}} \quad (\text{Eq. 6})$$

As concentrações das soluções utilizadas estão expressas em normalidade, ou seja, levam em consideração o número de  $H^+$  ou  $OH^-$  ionizáveis em solução.

#### 4.1.2.2 – Solução de Cloreto de Manganês e Sulfato de Cobre

A escolha desses sais se deve não somente ao fato de o manganês e o cobre serem metais pesados tóxicos, mas à valência (2+) dos íons  $Mn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , comparativa à dos íons uranila ( $UO_2^{2+}$ ), que é um íon capaz de formar complexos altamente solúveis e móveis em solução, conforme relatado no subitem 2.2.1 - *Propriedades Gerais* do item 2.2 Urânio, no referencial teórico desse trabalho, mesmo que o tamanho dos íons não seja comparativo.

Para a determinação da troca iônica utilizando esses dois sais, procedimento diferente do adotado no uso do hidróxido de sódio foi definido.

Nesse caso, a resina foi previamente tratada com ácido nítrico 1N de forma a certificar que estava na forma protonada antes da troca iônica (similarmente ao realizado para troca com NaOH). No entanto, a determinação da capacidade de troca iônica foi realizada por meio da medida do potencial hidrogeniônico (pH).

Assim, inicialmente mediu-se o pH da água destilada a ser usada na preparação das soluções. Em seguida, prepararam-se 100mL de soluções 0,05mol/L de cada sal separadamente, em água destilada, e os valores de pH foram medidos logo após o preparo ( $t=0$ ) e 24h após o preparo das soluções, com o objetivo de identificar qualquer variação nesses valores decorrentes da própria dissolução em água. O mesmo foi feito para uma amostra da resina de igual massa a ser adicionada às soluções dos sais, que foi colocada em 100mL de água destilada, acompanhando-se pH em  $t=0$  e 24h.

Após, às soluções já preparadas de cada um dos sais, na concentração de 0,05mol/L, adicionou-se separadamente uma alíquota de cada resina (massa de resina adicionada igual para ambas as amostras), de forma a iniciar o intercâmbio iônico. Mediu-se o pH de cada solução em contato com as respectivas resinas testadas. Nesse caso, medições nos tempos  $t=0$ , 1h, 2h, 19h e 24h.

Desse modo, como a diferença de pH determinada para o  $t=0$  e  $t=24h$  está relacionada à variação na concentração de íons  $H^+$  ( $pH = -\log[H^+]$ ), decorrentes da

troca iônica, pelos cátions  $Mn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  dos respectivos sais, presentes na solução, conseguiu-se determinar a concentração remanescente de metais em solução e o quanto foi adsorvido pela resina.

Para esse teste, as amostras Sty-DVB, Sty-DVB/Mag-AcOI e resina Comercial Dowex® MSC-1 foram utilizadas.

### 4.1.3 – Caracterização das Micropartículas

#### 4.1.3.1 – Distribuição do Tamanho Médio de Partícula (DTM)

A análise de tamanho de partículas foi realizada por difração de laser em equipamento CILAS 1190 Líquido, que possui faixa  $0,04\mu m - 2500,00\mu m / 100$  Classes. Para as determinações utilizou-se água como líquido e ultrassom para realizar a dispersão.

#### 4.1.3.2 – Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ )

Os testes para determinação da densidade aparente foram realizados utilizando-se como base a norma ASTM D1895-17, e adaptando o Método de Teste A (grânulos finos e pós) para as condições experimentais. A incerteza associada a cada um dos valores determinados ( $S_G$ ) foi calculada pela expressão (Eq. 7) para propagação de incerteza em funções do tipo  $G = \frac{x}{y}$ , sendo x e y as medidas de massa e volume, respectivamente, no caso da determinação da densidade, e G o valor de densidade calculado, sendo S os valores para as incertezas associadas às medidas dos subíndices.

$$S_G = G \sqrt{\left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

#### *4.1.3.3 – Área Superficial Segundo Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)*

A área superficial e tamanho de poros para as resinas sintetizadas foram determinadas em analisador por adsorção de nitrogênio Quantachrome Instruments, modelo NOVA®e 2200, à temperatura de 77,40K. As amostras analisadas foram previamente tratadas termicamente a 60°C durante 24h. Os dados foram processados por meio do software NOVA Enhanced Data Reduction Software (versão 2.13) acoplado ao equipamento.

#### *4.1.3.4 – Microscopia Óptica (OpM)*

As imagens de microscopia para as resinas foram obtidas por meio de câmera de captura de imagens acoplada em microscópio óptico Leica Microsystems.

#### *4.1.3.5 – Espectroscopia Mössbauer*

As análises por espectroscopia Mössbauer foram realizadas em um espectrômetro convencional, equipado com um transdutor controlado por uma unidade de comando por função linear, e detectores de radiação do tipo contador proporcional, com câmara de gás com 97% de Criptônio e 3% de CO<sub>2</sub>, na pressão de 1atm. As medidas foram feitas usando geometria de transmissão, aceleração constante e fonte de <sup>57</sup>Co mantida a temperatura ambiente. Os dados experimentais foram ajustados por funções lorentzianas por meio de mínimos quadrados usando o programa NORMOS 90 (R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

Todas as amostras com magnetita em sua composição foram analisadas, tanto logo após a polimerização quanto após a funcionalização (sulfonação), com o objetivo de identificar a presença dos compostos de ferro e seu respectivo teor no material.

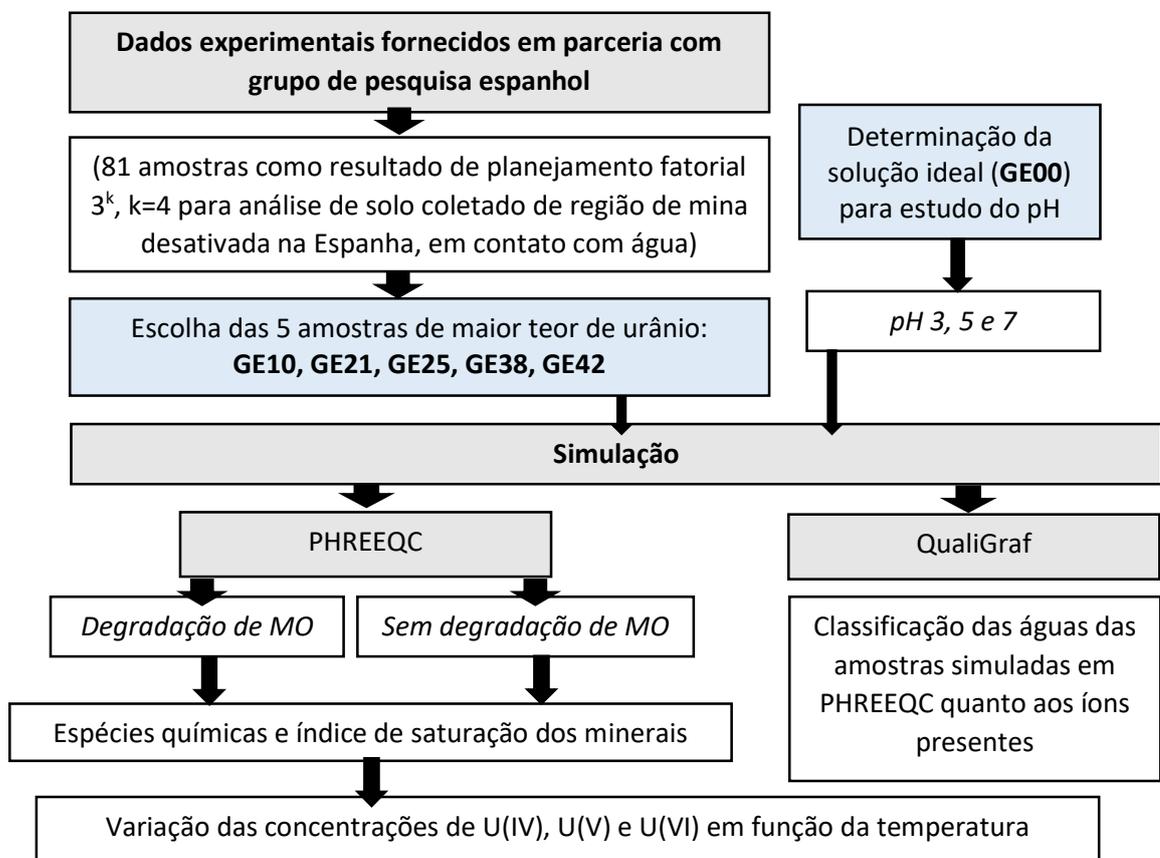
#### 4.1.3.6 – Difractometria de Raios-X (DRX)

Foi utilizado difratômetro Empyrean, da Malvern PANalytical. Os parâmetros utilizados foram: comprimento de onda pretendido  $K\alpha_1$ , com ânodo de Cu (sob tensão de 45kV e corrente 40mA) e espelho híbrido W/Si, monocromador híbrido de Ge e energias compreendidas entre 7,24keV e 8,85keV. O alcance de varredura foi de 10 a  $70^\circ 2\theta$ , com tamanho de passo  $0,0263^\circ$ .

## 4.2 – Simulação

Com o objetivo de fornecer um panorama da metodologia de simulação utilizada no trabalho para avaliar a especiação química do urânio, é apresentado na Figuras 18 um esquema com as condições utilizadas.

**Figura 18** – Esquema da metodologia utilizada nas simulações

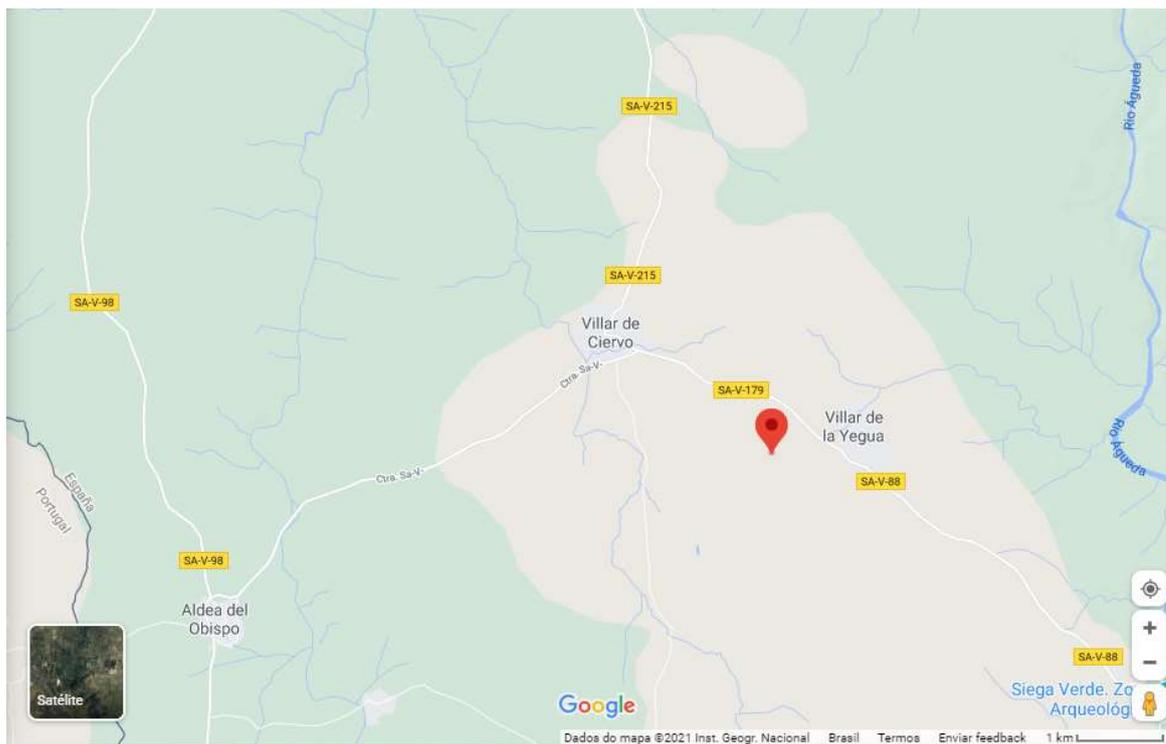


Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.2.1 – Mina em Estudo

Os dados utilizados nas simulações foram provenientes de análises experimentais a partir de amostras de solo anteriormente coletadas. As amostras de solo foram obtidas do município de Villar de la Yegua, localizado na província de Salamanca, comunidade autônoma de Castilla y León, Espanha. As coordenadas geográficas no ponto de coleta são: DATUM ETRS89 - Sistema de Referência Terrestre Europeu 1989: Latitude  $40^{\circ}43'28.86''N$ ; Longitude  $6^{\circ}42'59.96''W$ ; Fuso horário 29 (em coordenadas UTM – Sistema de Coordenadas Universal Transverse Mercator corresponde a: X=692837,36; Y=4510702,63; Altitude: 704,61m). (Figura 19)

**Figura 19** – Visualização em Mapa do local referente às coordenadas geográficas aproximadas do ponto de coleta das amostras



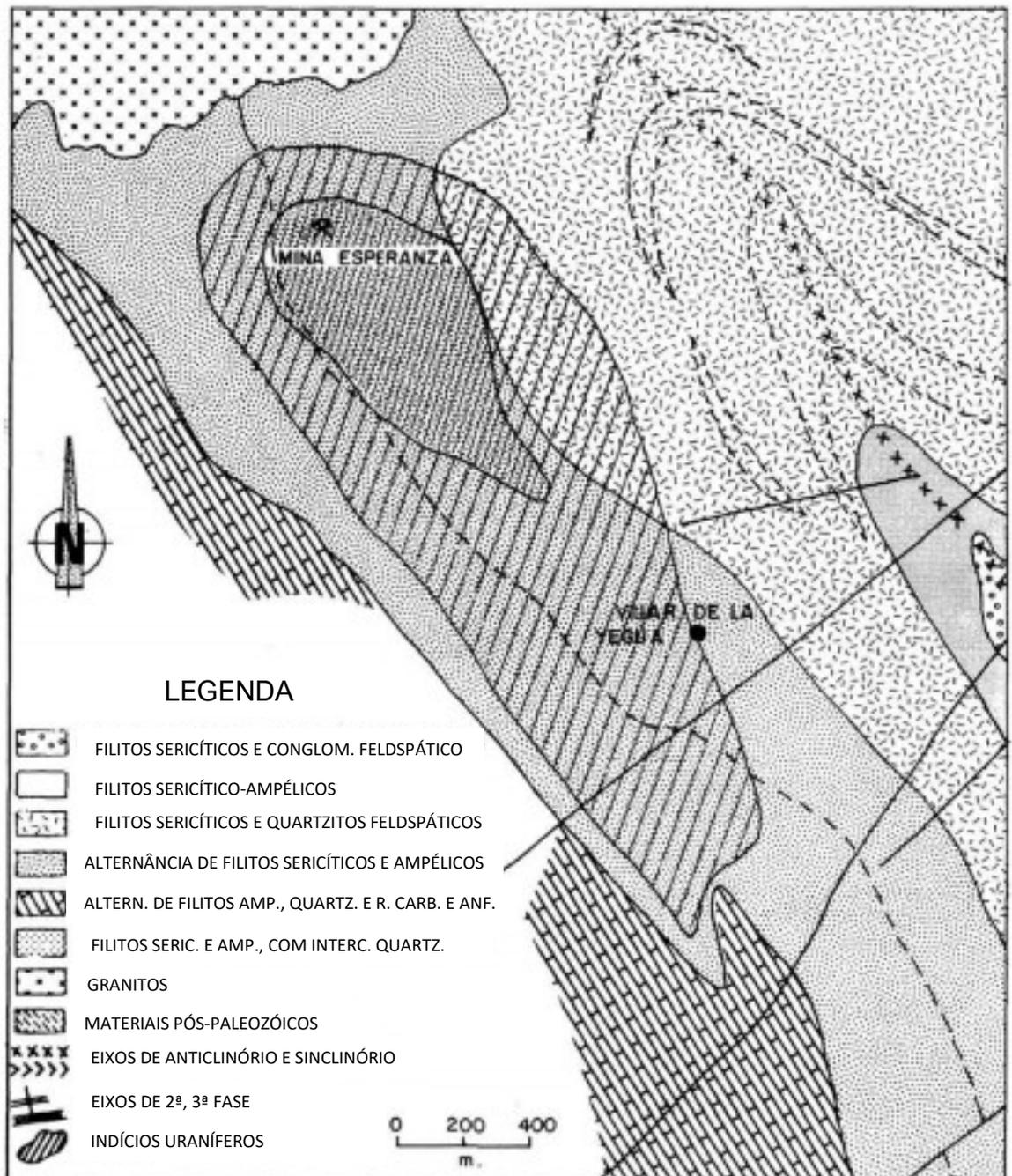
Fonte: GOOGLE MAPS, jan. 2021.

A existência de anomalias radioativas na área metamórfica localizada a oeste da província de Salamanca é conhecida desde 1957, mas somente em 1959 foram encontrados pela primeira vez minerais de urânio primário (pechblenda).

Dentro das áreas a sudoeste de Salamanca, as manifestações de urânio podem ser agrupadas em cinco regiões definidas: Alameda de Gardón, Villar de la

Yegua, Gallegos, Rivera de Azaba e Río Águeda. Em Villar de la Yegua fica a mina Esperanza, uma área já explorada por meio de poços e galerias durante a década de 1960. As anomalias uraníferas nessa região podem ser identificadas na Figura 20.

**Figura 20** – Esquema geológico e situação das anomalias uraníferas na área de Villar de la Yegua.



Fonte: Adaptado de IZARD, 1986.

Todos os depósitos de urânio citados estão localizados em ambientes geológicos semelhantes, tendo muitas características em comum, como o fato de os

reservatórios estarem em metassedimentos, não indicando sinal de anomalia significativa em rochas de granito próximas (IZARD, 1986).

O clima nas regiões de Ciudad Rodrigo e Vitigudino, território de larga extensão que abrange as áreas citadas é sub-úmido, temperado, e seco no verão. A temperatura média anual é de aproximadamente 12°C, com precipitação anual de 500-600mm (SANTOS-FRANCÈS, 2018).

O solo foi trabalhado em laboratório com separação granulométrica (peneiramento a seco), de modo a representar diferentes texturas: areia grossa (0.5-2mm), areia fina (0.067-0.5mm) e silte e argila (<0.067mm).

As amostras foram então umedecidas com diferentes quantidades de água deionizada para estudar a influência do volume de chuvas, mantidas em determinado grau de saturação durante certo período de tempo, sendo três níveis para cada um dos fatores: 50, 75 e 100% de nível de umidade para o primeiro, e períodos de incubação de 1, 7 e 30 dias.

Os extratos da solução do solo foram então obtidos por centrifugação em método adaptado ao experimento e presumiu-se relação direta entre a velocidade de centrifugação e a sucção do solo. Os valores testados foram 2200, 5000 e 12000 rpm, que correspondem às faixas de sucção 32-41KPa, 153-193KPa e 760-938KPa, respectivamente, que se relacionam à origem da água no solo (RODRÍGUEZ *et al.*, 2018; RODRÍGUEZ; LOZANO; TOMÉ, 2019; LOZANO *et al.*, 2020).

De modo a combinar estas variáveis - textura do solo, grau de umidade, tempo de contato do solo com a água e nível de pressão para extração da solução -, foram preparadas um total de 81 amostras, com base em um planejamento fatorial 3<sup>k</sup>. As soluções extraídas, nomeadas com a codificação GE01 a GE81, foram analisadas química e fisicamente, incluindo parâmetros como pH, material orgânico, condutividade, e tiveram as concentrações dos elementos constituintes determinadas por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), sendo os cátions e ânions determinados por Cromatografia de Íons (IC).

Por meio dos resultados foram selecionadas 5 das 81 análises (GE10, GE21, GE25, GE38 e GE42) como base para as simulações. Para escolha desses dados foi utilizado como critério a maior proporção de urânio verificada.

#### 4.2.2 – PHREEQC

Os dados de entrada necessários às simulações de especiação química no software PHREEQC são as concentrações dos elementos presentes, o pH da solução e a temperatura, essa última sendo escolhida como a temperatura padrão de 25°C. Como as amostras apresentavam teor de matéria orgânica, optou-se por simular incluindo a reação de degradação. A base de dados utilizada nas simulações foi do Laboratório Nacional Lawrence Livermore (LLNL), devido à disponibilidade de informações referentes aos elementos presentes nas amostras nessa base.

Assim, obteve-se como principais resultados as espécies químicas prováveis de estarem presentes nas soluções analisadas e suas respectivas concentrações, para as condições simuladas, e o índice de saturação para as fases minerais presentes.

Ainda, estudou-se o comportamento das concentrações das espécies de urânio U(IV), U(V) e U(VI) de acordo com a variação de temperatura, tanto para a condição de degradação e não de matéria orgânica, no intervalo de 15 a 30°C, de forma a avaliar o que pode ocorrer na área estudada, cuja temperatura apresenta ampla variação ao longo do ano.

Em um segundo momento foi realizada a proposta de solução que represente as amostras de maior teor de urânio analisadas, por simplificação de componentes, a partir de estudo bibliográfico e posterior ajuste com os dados obtidos por meio das simulações anteriores. Tal solução ideal busca auxiliar na predição das espécies de urânio com a variação de temperatura do meio, em diferentes pH's (3, 5, e 7).

#### 4.2.3 – QualiGraf

O software gratuito QualiGraf auxilia na parte gráfica de análises de qualidade de amostras de água, e foi utilizado com o objetivo de entender melhor a classificação das águas estudadas quanto aos íons dominantes presentes. Assim, foi feita a construção do Diagrama de Piper utilizando os dados das cinco amostras de maior teor de urânio utilizadas nas simulações com PHREEQC, e também da solução ideal proposta na segunda etapa de simulações.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Resinas Sintetizadas

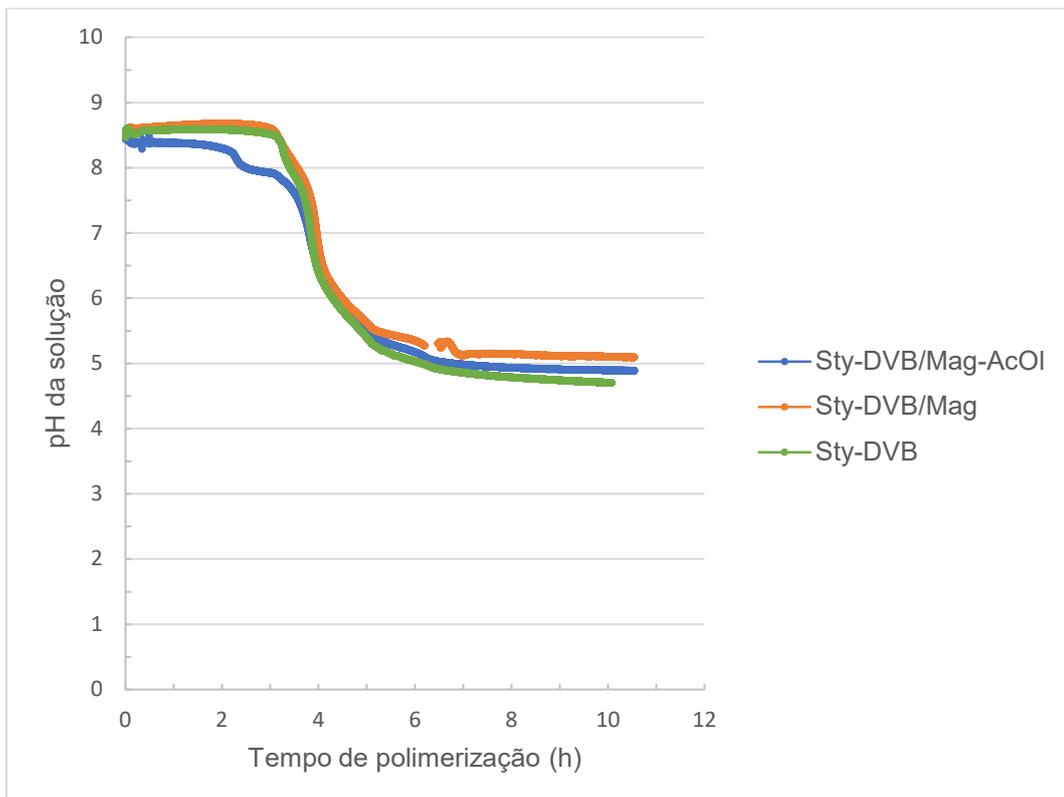
#### 5.1.1 – *Procedimento de Síntese*

Conforme pode ser visto na Figura 21 obtido por meio da plotagem em Excel dos dados de pH em função do tempo de experimento registrados pelo software iControl acoplado ao reator utilizado, o pH do meio sofre grande variação durante o processo de síntese, passando de básico a ácido (de aproximadamente 8,5 para próximo de 5 ao final do experimento), para as diferentes polimerizações realizadas, independente da adição de magnetita. Nota-se que essa inversão acontece no trecho em que a temperatura do sistema aumenta de 25°C para 82°C, o estágio 2, mantendo-se a rotação em 900rpm. Esse estágio, que leva cerca de 120min para ser concluído, corresponde ao período em que a reação de polimerização de fato tem início, sendo o período inicial de 3h sob agitação de 900rpm utilizado para garantir que o tamanho médio das gotículas de monômero atingiria um valor constante (RODRIGO; TORO; CUELLAR, 2012). Trabalhos anteriores (RODRIGO; TORO; CUELLAR, 2013) indicam que a variação do pH do meio pode estar relacionada à decomposição do agente iniciador (BPO), que produz CO<sub>2</sub>, diminuindo o pH do meio. O baixo pH pode causar a dissociação do fosfato tricálcico (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) e sua dissolução no meio de reação, afetando a sua capacidade de efeito protetivo contra a coalescência de gotículas monoméricas/grânulos poliméricos, pois tal efeito é alcançado se ele existe na forma de um pó capaz de aderir às superfícies. De forma a mitigar esse problema, testes utilizando hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) foram feitos, visando manter o pH do meio de reação básico. RODRIGO et al. (2013) analisaram o efeito de fatores que afetam a coalescência/aglomeração de micropartículas durante o processo de polimerização de poli(estireno-co-divinilbenzeno), indicando que um alto valor de concentração de surfactante (da ordem de 0,01%(m/v) em relação à fase aquosa) favorece a formação de micropartículas com uma distribuição de tamanho mais estreita. No entanto, a análise de interação dos fatores (concentração de hidróxido de amônio e surfactante) aponta um efeito negativo para o uso do mesmo nível para ambos. Assim, no presente estudo optou-se por definir o segundo estágio da síntese, que se caracteriza pelo aumento da temperatura de forma a propiciar a polimerização, como uma rampa de

aquecimento, com o intuito de promover uma reação mais lenta visando obter partículas morfologicamente mais similares, e analisar o material obtido quanto à aglomeração, sem uso do hidróxido de amônio e com o surfactante em concentração ligeiramente superior a 0,01%(m/v) da fase aquosa.

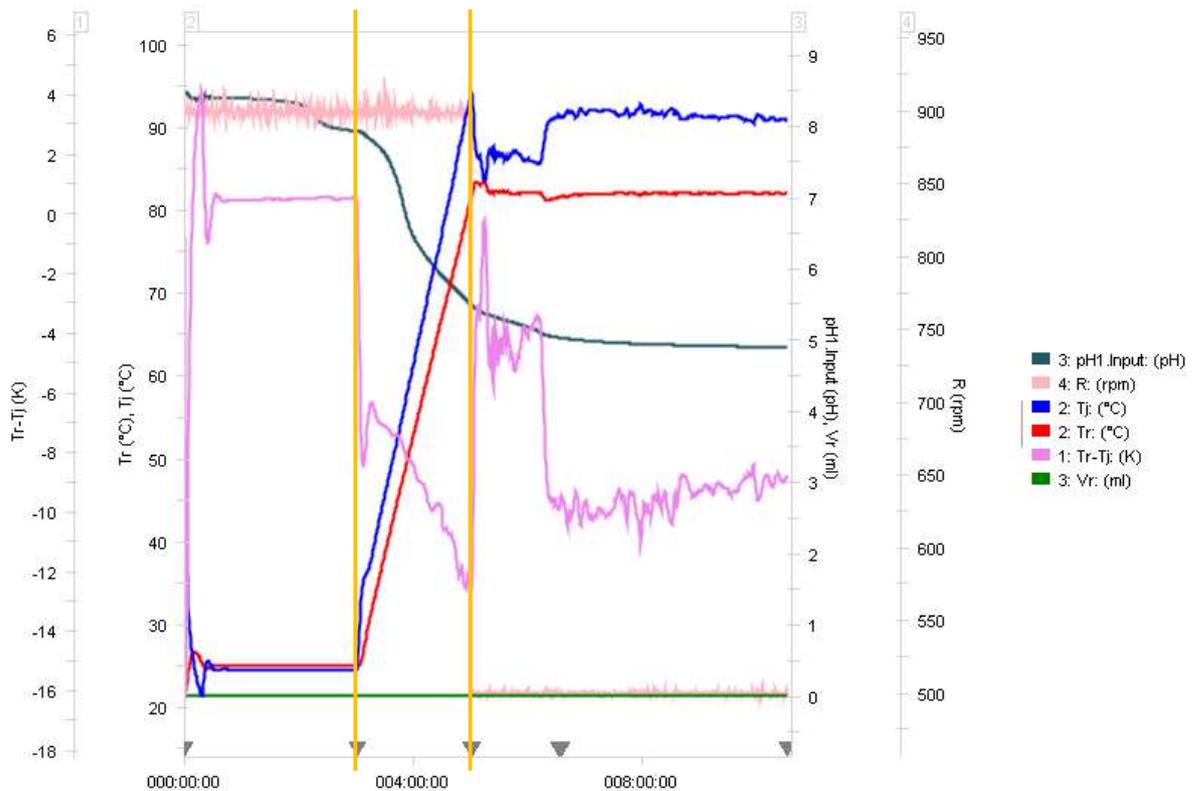
Na Figura 22 destaca-se o momento de mudança no pH durante o processo de síntese (trecho entre as linhas amarelas, entre  $t=3h$  e  $t=5h$ ), evidenciando a condição experimental por meio de imagem retirada do próprio software iControl ligado ao reator em que se processou a polimerização.

**Figura 21** – Gráfico da variação do pH das soluções conforme o tempo experimental



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 22** – Gráfico da variação do pH da amostra Sty-DVB/Mag-AcOI conforme o tempo experimental, obtida pelo software iControl

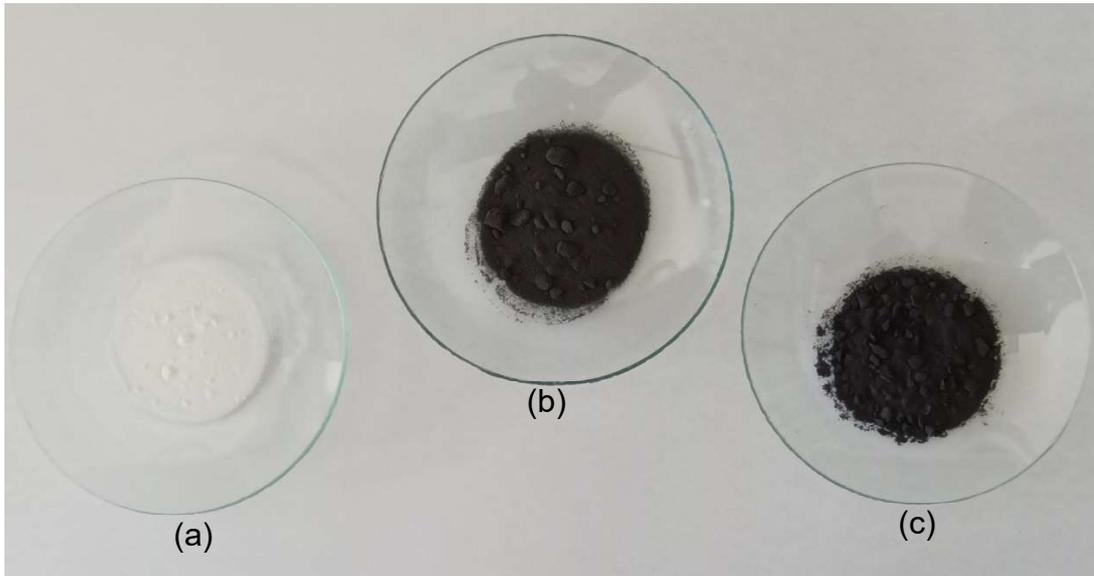


Fonte: Acervo pessoal (software iControl).

### 5.1.2 – Aspectos Visuais Gerais das Amostras

Os polímeros sintetizados são mostrados na Figura 23. Como pode ser observado, o aspecto comum a todos é de um pó fino, sendo (a) correspondente ao polímero Sty-DVB, (b) correspondendo à síntese utilizando magnetita sem tratamento prévio (Sty-DVB/Mag) e (c) a polimerização usando magnetita modificada, com ácido oléico (Sty-DVB/Mag-AcOI). A amostra (a) é um pó branco, sendo (b) e (c) pós de coloração preta com uma pequena diferença de tonalidade entre eles, com (b) mais amarronzado e (c) um tom mais intenso.

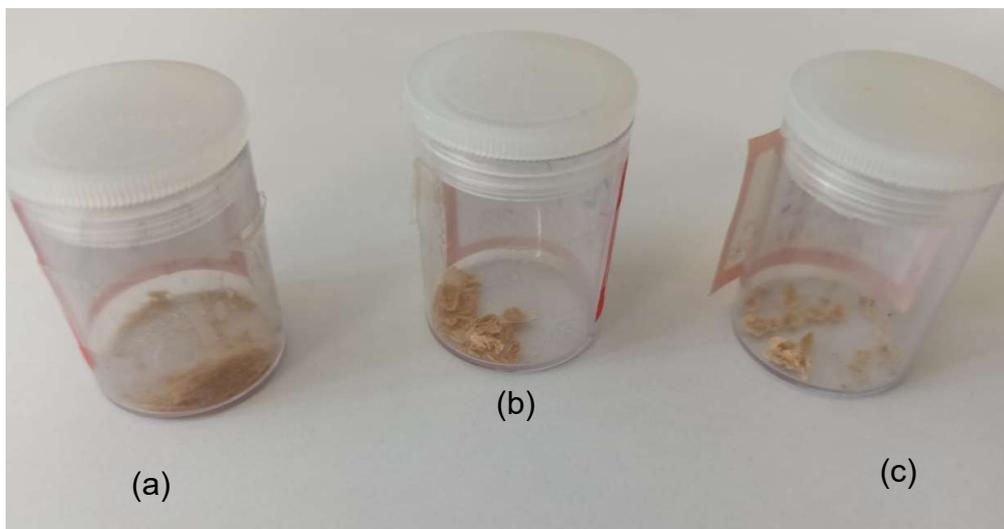
**Figura 23** - Fotografias das amostras dos polímeros sintetizados:  
(a) Sty-DVB; (b) Sty-DVB/Mag; (c) Sty-DVB/Mag-AcOI



Fonte: Acervo pessoal.

As fotografias das amostras de resina após a sulfonação, e secas, podem ser vistas na Figura 24. De forma análoga ao apresentado anteriormente, a amostra (a) é referente à Sty-DVB funcionalizada, (b) à resina Sty-DVB/Mag funcionalizada, e (c) à Sty-DVB/Mag-AcOI funcionalizada. Como pode ser visto, as amostras não diferem consideravelmente segundo aspecto visual.

**Figura 24** - Fotografias das amostras dos polímeros sintetizados e sulfonados:  
(a) Sty-DVB; (b) Sty-DVB/Mag; (c) Sty-DVB/Mag-AcOI

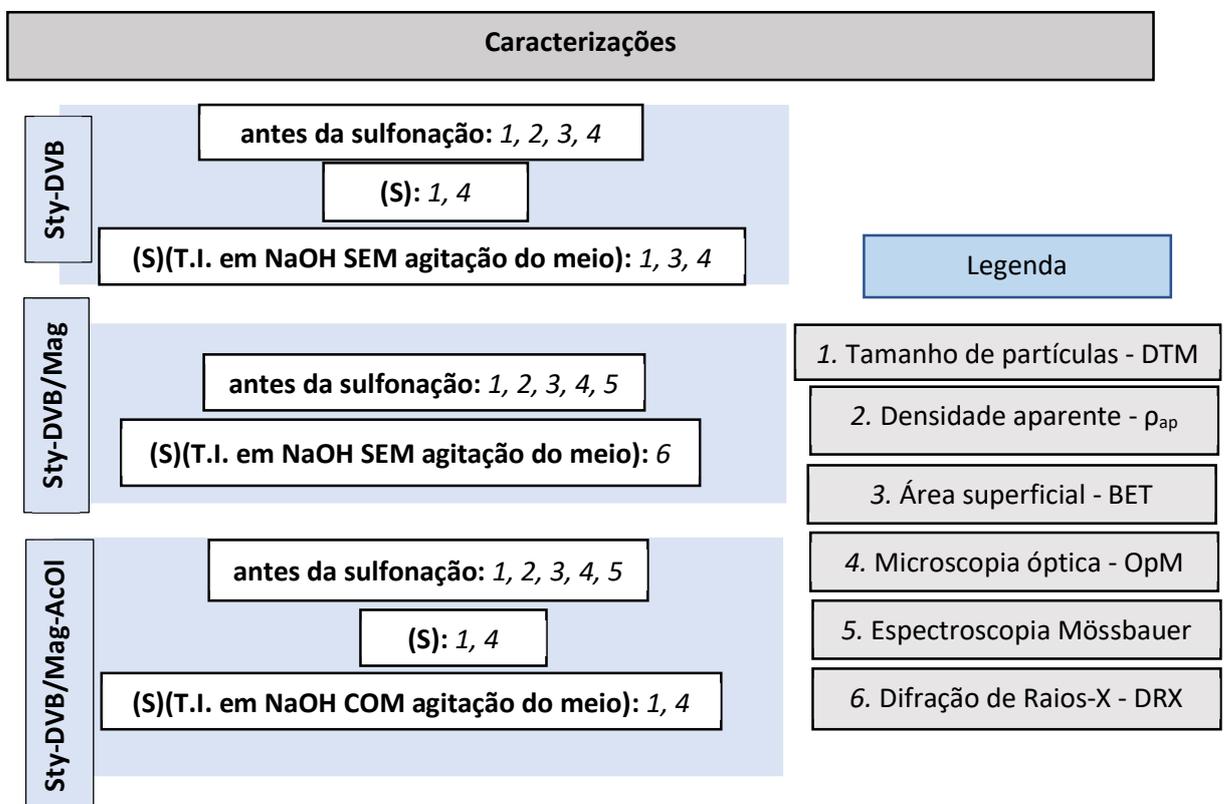


Fonte: Acervo pessoal.

### 5.1.3 – Caracterização das Micropartículas

Com o objetivo de fornecer um panorama das análises de caracterização realizadas para cada amostra, a relação das análises feitas para cada é apresentada na Figura 25.

**Figura 25** – Esquematização das análises de caracterização realizadas para os materiais sintetizados



Fonte: Acervo pessoal.

### 5.1.3.1 – Distribuição do Tamanho Médio de Partícula (DTM)

Na Tabela 4 são apresentados os valores de tamanho médio de partícula obtidos para as amostras Sty-DVB, Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI polimerizadas antes da sulfonação e para as amostras Sty-DVB e Sty-DVB/Mag-AcOI após sulfonação e após sulfonação e troca iônica.

Tabela 4 - Diâmetro médio de partícula determinado para os polímeros sintetizados e incerteza associada.

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio de partícula <math>\pm</math> 3% (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Sty-DVB</b>	64 $\pm$ 2
<b>Sty-DVB (S)</b>	72 $\pm$ 2
<b>Sty-DVB (S) (T.I. sem agitação)</b>	82 $\pm$ 2
<b>Sty-DVB/Mag</b>	41 $\pm$ 1
<b>Sty-DVB/Mag-AcOI</b>	43 $\pm$ 1
<b>Sty-DVB/Mag-AcOI (S)</b>	72 $\pm$ 2
<b>Sty-DVB/Mag-AcOI (S) (T.I. com agitação)</b>	69 $\pm$ 2

Fonte: Informações obtidas por meio do tratamento de dados fornecidos pelo analisador de tamanho de partículas.

Por meio dos dados apresentados, nota-se que para as partículas polimerizadas na ausência de magnetita os valores são, em geral, superiores aos das partículas em que a magnetita foi usada durante a polimerização. O diâmetro médio de partícula para a amostra Sty-DVB é de 64 $\mu\text{m}$ , enquanto os valores obtidos para Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI são de 41 $\mu\text{m}$  e 43 $\mu\text{m}$ , respectivamente. Além disso, o tamanho médio de partícula aumenta comparando-se a partícula Sty-DVB antes da sulfonação, após, e após a troca iônica, nessa ordem, o que era esperado, visto que da primeira para a segunda (Sty-DVB para Sty-DVB (S)) tem-se a adição de grupos sulfônicos na superfície do material, e que da segunda para a terceira (Sty-DVB (S) para Sty-DVB (S) (T.I. sem agitação)) tem-se a troca de íons H<sup>+</sup> por íons Na<sup>+</sup>.

Analisando a evolução do tamanho de partículas para a amostra Sty-DVB/Mag-AcOI, nota-se comportamento similar ao que foi descrito para Sty-DVB em relação ao diâmetro antes e após a sulfonação, mas um decréscimo no diâmetro médio de partícula determinado para a resina sulfonada após a troca iônica em relação à sulfonada. Após a sulfonação o diâmetro médio de partículas se eleva de 43 $\mu\text{m}$  para 72 $\mu\text{m}$ , o que pode ser justificado pelo desprendimento para o meio reacional das

nanopartículas de óxido de ferro que estavam aderidas à matriz polimérica, no decorrer da sulfonação. Assim, o diâmetro médio do material obtido se eleva. Comparando-se o diâmetro médio para a mesma amostra após a troca iônica percebe-se uma diminuição de 72 $\mu$ m para 69 $\mu$ m, que pode estar relacionada à ruptura de partículas devido à agitação do meio, no entanto, devido à margem de erro associada ao instrumento de medida (3%), a diferença entre os valores determinados não é significativa.

Analisando a síntese com magnetita utilizando ácido oleico em comparação àquela sem, percebe-se uma elevação no diâmetro médio de partícula de 41 $\mu$ m (Sty-DVB/Mag) para 43 $\mu$ m (Sty-DVB/Mag-AcOI) pelo recobrimento da magnetita. Novamente, a diferença entre os valores obtidos levando-se em conta a margem de erro não é significativa.

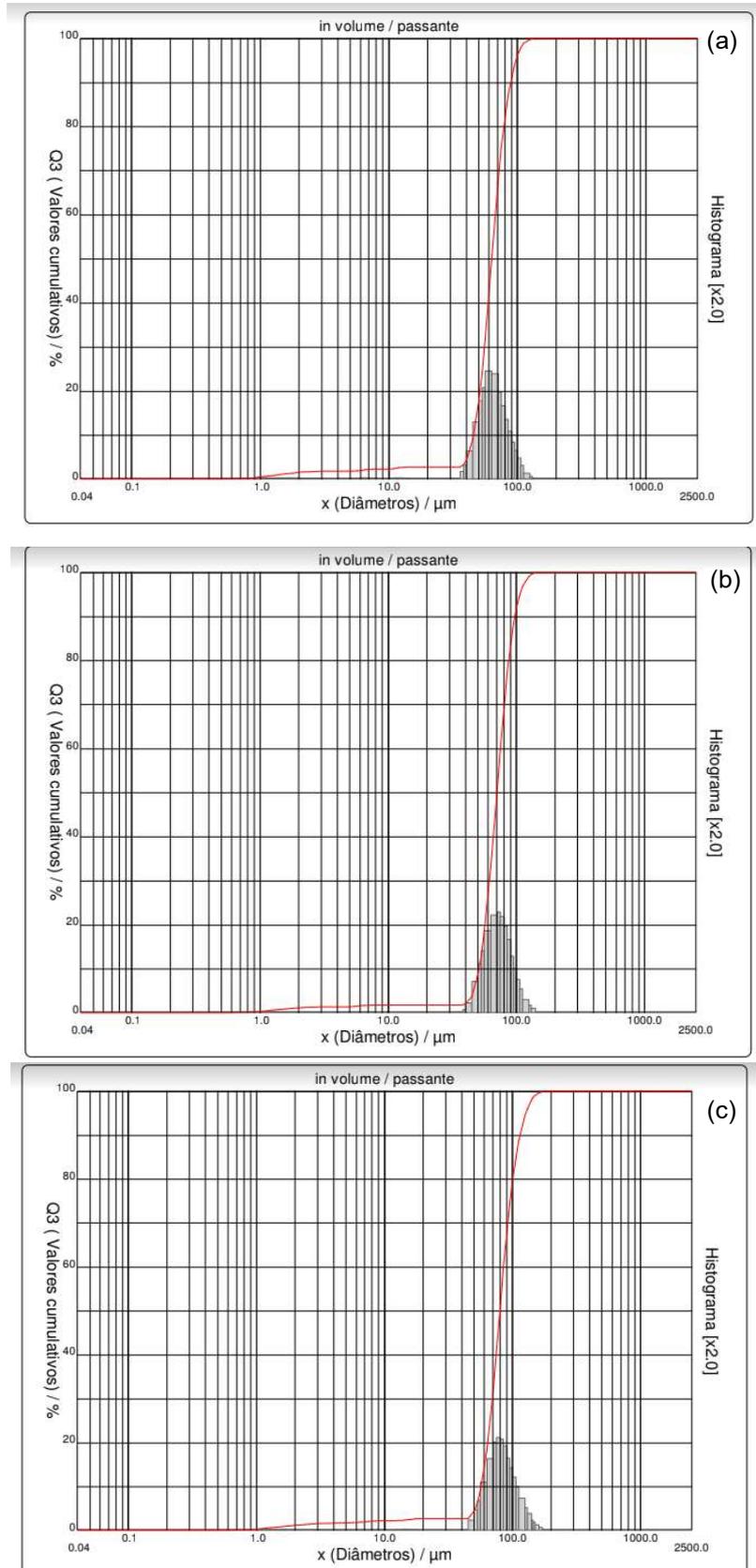
Nas Figuras 26, 27 e 28 é possível visualizar a distribuição do tamanho de partículas para as amostras de Sty-DVB, Sty-DVB/Mag-AcOI e Sty-DVB/Mag, respectivamente.

A faixa estreita de distribuição para as amostras de polímero sem magnetita evidenciam a uniformidade das partículas (Figura 26). Para as amostras com magnetita nota-se comportamento similar entre as amostras, com uma assimetria negativa nas curvas de distribuição granulométrica.

Para as amostras magnéticas polimerizadas antes da sulfonação (Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI), diâmetros entre 30 $\mu$ m e 90 $\mu$ m estão relacionados a uma maior densidade de distribuição, ao passo que, para as amostras Sty-DVB/Mag-AcOI sulfonada e após a troca iônica, a curva de distribuição sofre um deslocamento para valores mais elevados de diâmetro (densidade de distribuição mais elevada entre 50 $\mu$ m e 140 $\mu$ m). Conforme mencionado anteriormente nessa sessão, tal comportamento pode estar relacionado à remoção de partículas de menor tamanho (aglomerados de nanopartículas de óxido de ferro, sendo o tamanho das partículas de magnetita utilizadas compreendidas entre 50-100nm de acordo com o fabricante) que não estavam aderidas à matriz polimérica e foram perdidas para o meio no processo de sulfonação, bem como ao efeito da própria sulfonação no aumento de tamanho das micropartículas pela adição de grupos funcionais.

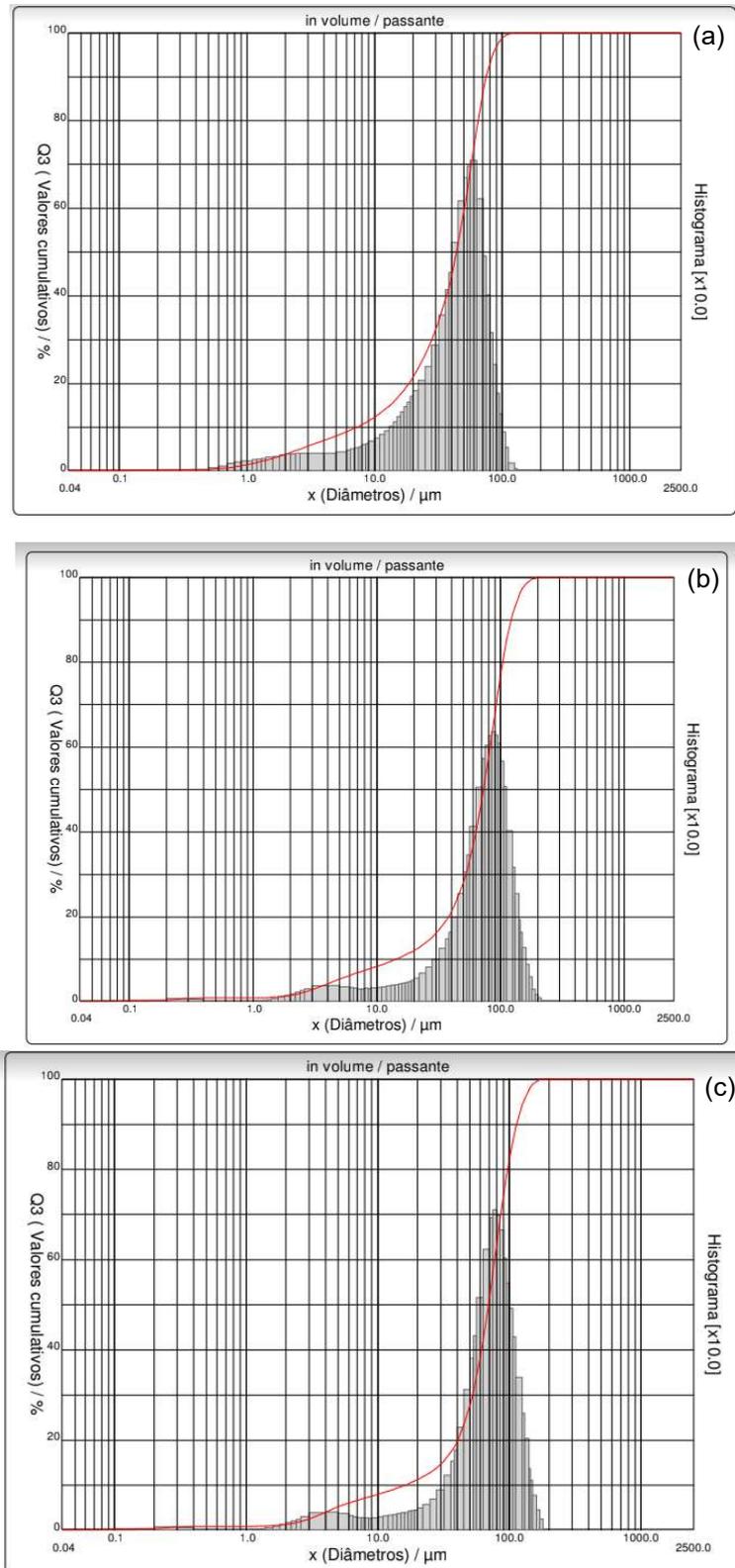
Nota-se ainda que a sulfonação e posterior troca iônica para a amostra de Sty-DVB/Mag-AcOI acentua a formação de um pico entre 4 e 5 $\mu$ m aproximadamente (Figura 27), e que para a amostra de Sty-DVB/Mag, picos de menores diâmetros e densidades de distribuição, em cerca de 2 $\mu$ m e 20 $\mu$ m podem ser identificados, com um terceiro de maior densidade em cerca de 50 $\mu$ m (Figura 28). Esse comportamento pode estar relacionado à remoção de aglomerados de partículas de magnetita com diâmetro entre 2 $\mu$ m e 20 $\mu$ m para as amostras de Sty-DVB/Mag-AcOI sulfonadas e após troca iônica ao se comparar os resultados, apesar de não ser evidente a formação de aglomerados nessa faixa pelo comportamento da curva na Figura 27 (a).

**Figura 26** – Gráfico da distribuição granulométrica para as partículas Sty-DVB (a) polimerizada antes da sulfonação, (b) sulfonada e (c) sulfonada após a troca iônica



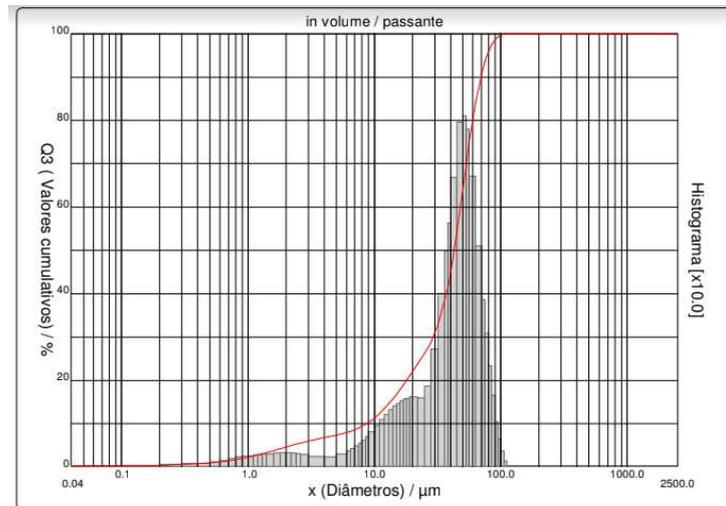
Fonte: Tratamento dos dados obtidos pelo software acoplado ao equipamento de análise do tamanho de partículas

**Figura 27** – Gráfico da distribuição granulométrica para as partículas Sty-DVB/Mag-AcOI (a) polimerizada antes da sulfonação, (b) sulfonada e (c) sulfonada e após a troca iônica sob agitação do meio



Fonte: Tratamento dos dados obtidos pelo software acoplado ao equipamento de análise do tamanho de partículas.

**Figura 28** – Gráfico da distribuição granulométrica para as partículas Sty-DVB/Mag polimerizadas e antes da sulfonação



Fonte: Tratamento dos dados obtidos pelo software acoplado ao equipamento de análise do tamanho de partículas.

### 5.1.3.2 – Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ )

Os valores obtidos por meio do teste de densidade aparente para as amostras estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Densidade aparente determinada para os polímeros sintetizados e incerteza associada.

Polímero	Densidade aparente - $\rho_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )
Sty-DVB	(0,557 ± 0,005)
Sty-DVB/Mag	(0,306 ± 0,003)
Sty-DVB/Mag-AcOI	(0,514 ± 0,005)

Fonte: Acervo pessoal.

Conforme determinado, o material cujo valor de densidade aparente é o maior dentre os três sintetizados é aquele que não contém magnetita em sua composição, sendo o com magnetita não tratada previamente com ácido oleico o que apresenta a menor densidade ( $\rho_{ap} \sim 0,31\text{g/cm}^3$ ). Dentre os materiais com magnetita, o cuja magnetita foi tratada previamente com ácido oleico ( $\rho_{ap} \sim 0,51\text{g/cm}^3$ ) apresenta densidade com valor próximo do sem magnetita ( $\rho_{ap} \sim 0,56\text{g/cm}^3$ ), evidenciando que houve alteração estrutural promovida pelo ácido oleico, visto que o procedimento de síntese e o material base utilizado são os mesmos.

Por meio de análise prévia, esperava-se maior valor de densidade aparente para as partículas com magnetita adicionada (de acordo com dados disponibilizados pela fabricante (SIGMA-ALDRICH®) do produto utilizado, densidade aparente da magnetita =  $0,84\text{g/cm}^3$ , sendo a densidade real entre  $4,8\text{-}5,1\text{g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ ). No entanto, conforme foi constatado pelo experimento,  $\rho_{ap}$  para a amostra Sty-DVB (sem magnetita) é a maior. Comportamento similar evidenciando diminuição da densidade aparente após adição de ferro em copolímero de estireno-divinilbenzeno é relatado por SOUZA *et al.*, 2013. Uma das explicações sugeridas pelo trabalho é que a modificação na morfologia das partículas pode estar associada a um menor empacotamento – a morfologia esférica favorece o empacotamento e diminui os interstícios entre as partículas.

#### 5.1.3.3 – Área Superficial Segundo Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Por meio da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio associada à equação de BET, foi possível a medição de área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume total de poros para os materiais polimerizados Sty-DVB, Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI.

Os valores obtidos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume total de poros para todas as amostras polimerizadas antes da sulfonação, e para a amostra Sty-DVB polimerizada após sulfonação e troca iônica.

Amostra	Área Superficial Específica $\pm$ 5% ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diâmetro Médio de Poro $\pm$ 5% (Å)	Volume total de poros $\pm$ 5% ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Coefficiente de Correlação Multi-point BET
Sty-DVB	$0,41 \pm 0,02$	$71 \pm 4$	$0,00074 \pm 0,00004$	0.946848
Sty-DVB (S) (T.I. sem agitação)	$0,51 \pm 0,03$	$25 \pm 1$	$0,00033 \pm 0,00002$	0.721145
Sty-DVB/Mag	$1,20 \pm 0,06$	$69 \pm 3$	$0,0021 \pm 0,0001$	0,981742
Sty-DVB/Mag-AcOI	$1,86 \pm 0,09$	$96 \pm 5$	$0,0045 \pm 0,0002$	0.999900

Fonte: Valores obtidos por meio de tratamento de dados coletados pelo software acoplado ao equipamento de análise de área superficial e tamanho de poro de partículas.

A adição de magnetita aumenta a área superficial das resinas, o que pode ser justificado pela presença de óxido de ferro externamente à matriz do polímero. Para a síntese sem tratamento prévio da magnetita com ácido oleico esse resultado é menos acentuado, fornecendo um valor de área superficial de 1,20 m<sup>2</sup>/g em comparação à 1,86 m<sup>2</sup>/g do polímero com magnetita que foi tratado com ácido oleico. O diâmetro médio de poro foi maior para a amostra Sty-DVB/Mag-AcOI e menor para a Sty-DVB (S) (T.I. sem agitação) em comparação com as demais (Sty-DVB e Sty-DVB/Mag), que apresentam valor em torno de 70 Å. O volume total de poros, de forma análoga à análise para a área superficial, eleva consideravelmente para as amostras com magnetita, sendo cerca de 3x maior para a Sty-DVB/Mag e 6x maior para Sty-DVB/Mag-AcOI em comparação à Sty-DVB, a síntese sem magnetita. A amostra de Sty-DVB após sulfonação e troca iônica (Sty-DVB (S) (T.I. sem agitação)) se destaca pelos baixos valores de diâmetro médio de poro representando aproximadamente 35% do valor obtido para a amostra logo após polimerização, e diminuição de cerca de 45% no volume total de poros em comparação com a polimerizada antes da funcionalização (Sty-DVB). Esse fato pode ser explicado pela presença de íons ocupando os sítios de troca iônica presentes na resina, o que tende a saturar os poros com Na<sup>+</sup> ligados aos grupos sulfônicos.

Analisando o volume total de poros das partículas com magnetita em associação ao tamanho médio de partículas apresentado na sessão 5.1.3.1 – *Distribuição do Tamanho Médio de Partícula (DTM)*, apesar de os menores valores de diâmetro médio obtidos para elas em relação à Sty-DVB (sem magnetita) indicarem uma maior compactação das partículas polimerizadas com magnetita, o volume total de poros aumenta com a adição do óxido de ferro, o que corrobora a diminuição no valor de densidade aparente constatado em 5.1.3.2 – *Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ )*. A diferença entre os valores de  $\rho_{ap}$  para as resinas Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI pode ser entendida pensando no ácido oleico como um agente estabilizador pela formação de uma camada de revestimento hidrofóbico sobre a magnetita, promovendo uma maior afinidade da rede polimérica formada com o óxido de ferro utilizado.

Os valores de área superficial específica para as amostras são considerados relativamente baixos (< 5 m<sup>2</sup>/g) (GREGG; SING, 1982). Na literatura, reporta-se para

resinas comerciais catiônicas fortemente ácidas os valores de  $53,4\text{m}^2/\text{g}$  para Amberlyst 15 e  $26,6\text{m}^2/\text{g}$  para Lewatit SPC 112 (COUTINHO *et al.*, 2003).

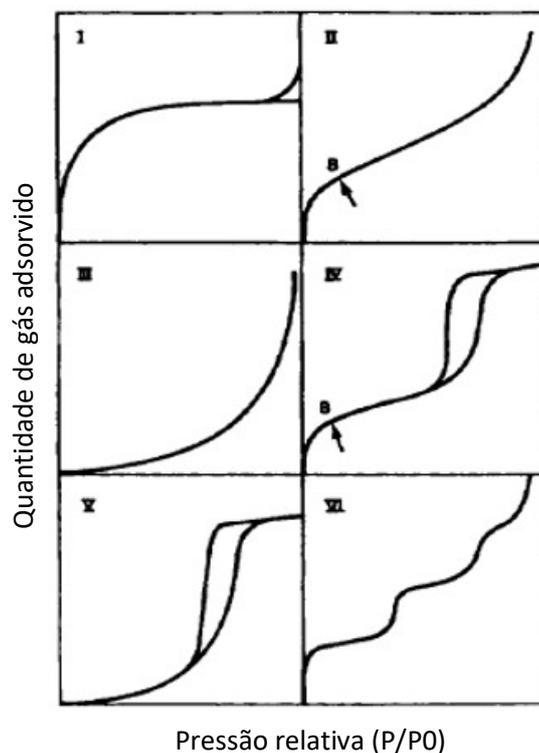
O coeficiente de correlação *multi-point* BET fornece a informação do quão próximo estão os dados experimentais ao modelo proposto pelo método, sendo que, quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste dos dados. Dentre as quatro amostras analisadas, três delas apresentaram coeficiente de correlação acima de 0,90.

Na Figura 29 pode ser visto os seis tipos de isotermas pela classificação aceita pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

As isotermas de adsorção para as amostras polimerizadas antes da funcionalização (coeficiente de correlação acima de 0,90) podem ser vistas na Figura 30.

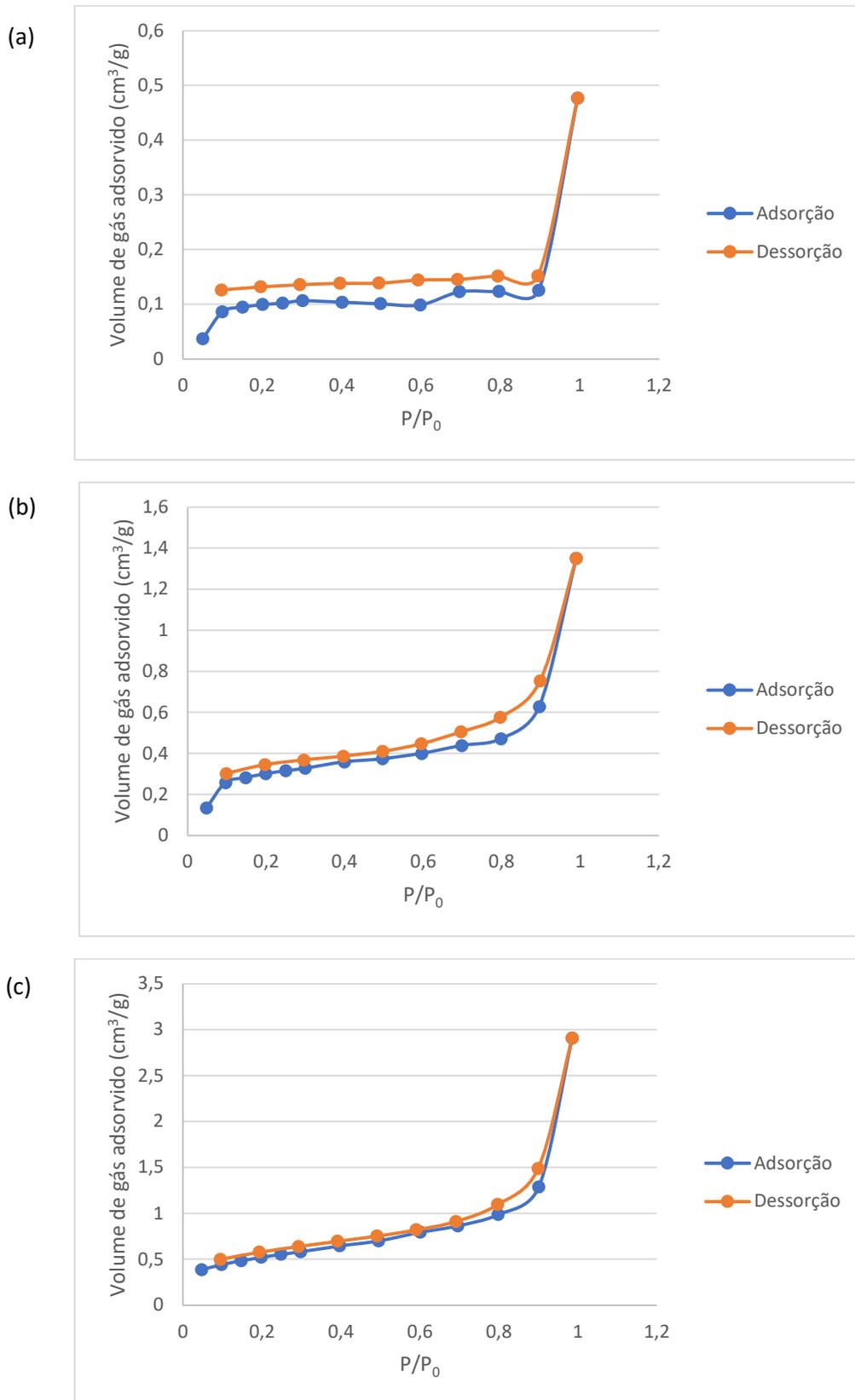
As isotermas obtidas pela análise dos materiais são do tipo IV, características de materiais mesopososos, que segundo o diâmetro de poro estão compreendidos entre  $20\text{Å}$  e  $500\text{Å}$  (GREGG; SING, 1982), o que pode ser confirmado pela Tabela 5.

**Figura 29** - Os cinco tipos de isotermas de adsorção, I a V, na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), juntas com o Tipo VI, a isoterma escalonada.



Fonte: Adaptado de GREGG; SING, 1982.

**Figura 30** – Isotermas (Adsorção/Dessorção) obtidas pelos valores medidos e calculados de volume de gás adsorvido em função da variação de pressão pelo analisador para as amostras (a)Sty-DVB, (b)Sty-DVB/Mag e (c)Sty-DVB/Mag-AcOI



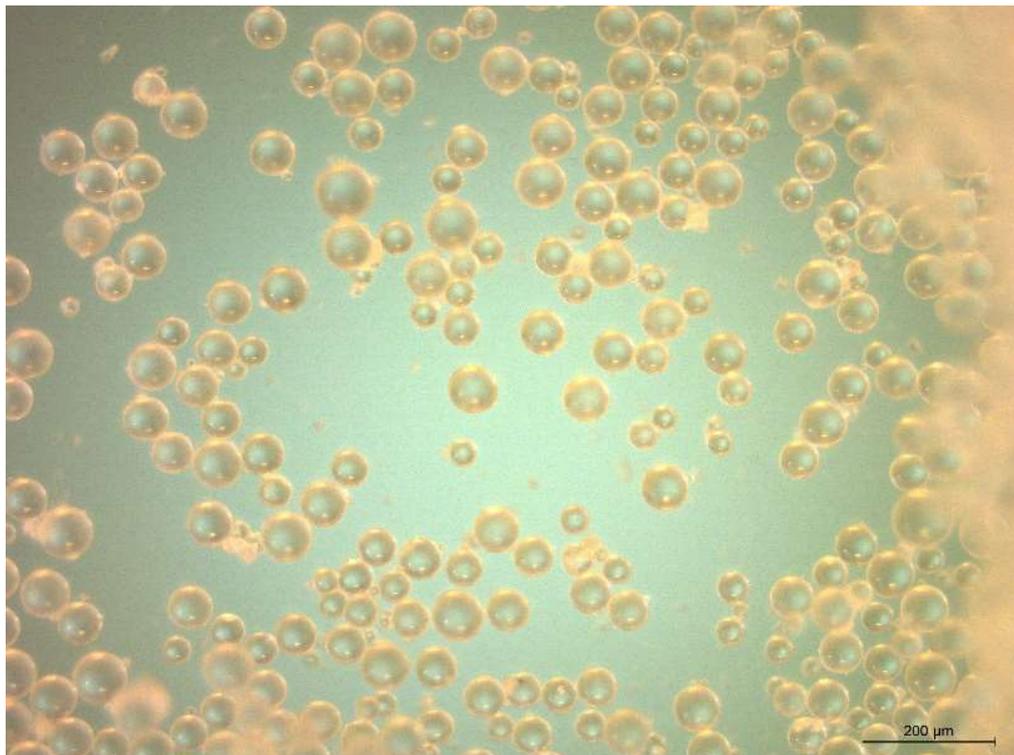
Fonte: Tratamento dos dados obtidos pelo software acoplado ao equipamento de análise de área superficial e tamanho de poro de partículas.

#### 5.1.3.4 – Microscopia Óptica (OpM)

As imagens obtidas por meio de microscópio óptico evidenciam que as resinas sintetizadas são compostas por partículas esféricas. A presença de óxido de ferro em pequenas partículas aderidas às esferas nas amostras que apresentavam magnetita em sua composição também puderam ser observadas.

Na Figura 31 observa-se a imagem obtida pelo microscópio óptico para a amostra Sty-DVB, que corresponde ao polímero sem magnetita e antes de qualquer procedimento adicional. Nota-se que as partículas apresentam morfologia esférica e não há indícios de formação de aglomeração.

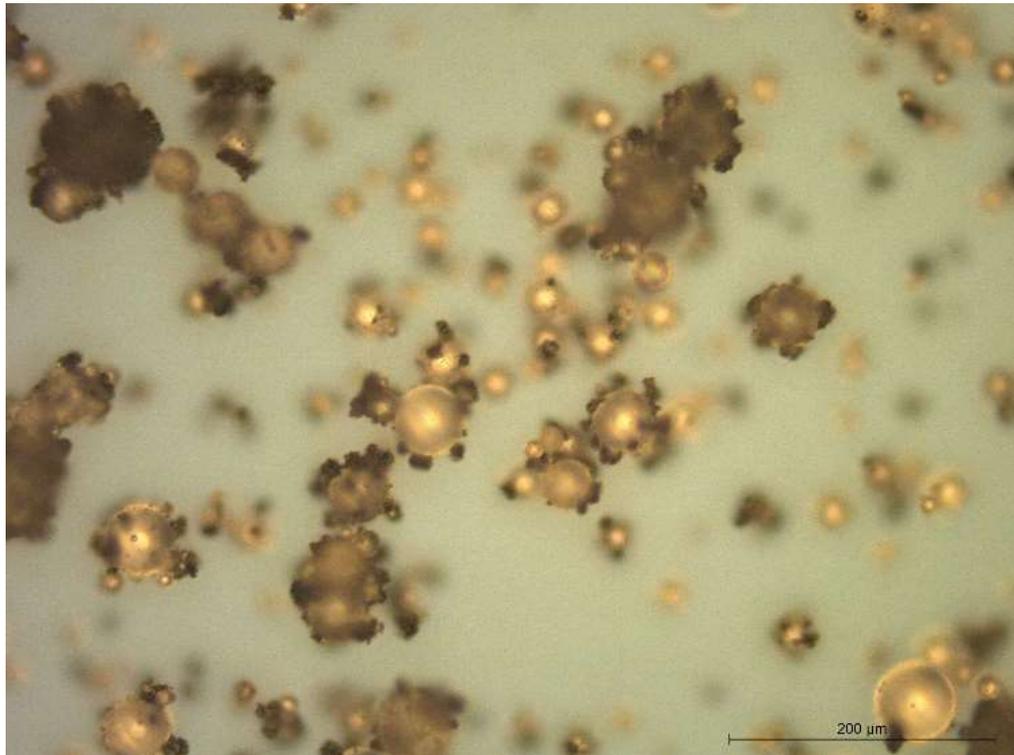
**Figura 31** – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 10x) para a amostra polimerizada sem magnetita Sty-DVB, antes da funcionalização



Fonte: Acervo pessoal (Imagens obtidas por OpM, CDTN).

Na Figura 32, que corresponde à primeira síntese com magnetita, na ausência de ácido oleico, nota-se que as partículas continuam esféricas; no entanto, em torno das esferas há presença de óxido de ferro, indicando que a magnetita não foi encapsulada pela matriz polimérica, mas está aderida externamente.

**Figura 32** – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 20x) para a amostra polimerizada com magnetita e sem ácido oleico Sty-DVB/Mag, antes da funcionalização



Fonte: Acervo pessoal (Imagens obtidas por OpM, CDTN).

Na Figura 33 é apresentada a morfologia de partícula identificada para a amostra de Sty-DVB/Mag-AcOI, cuja magnetita foi tratada com ácido oleico, e é perceptível que as nanopartículas de magnetita ficaram muito mais aderidas ao polímero nesse caso. Não se pode precisar pelas imagens do OpM se há partículas internas à matriz polimérica, formando uma estrutura tipo casca-núcleo, mas há um indicativo de que o óxido de ferro encontra-se mais distribuído na matriz polimérica e não só na superfície, como no caso da Figura 32, em que as nanopartículas aparentam estar predominantemente externas.

A Figura 34 evidencia o aspecto das partículas Sty-DVB/Mag-AcOI (a) sulfonadas e (b) sulfonadas e após troca iônica com agitação do meio. Na Figura 35 pode-se ver a resina Sty-DVB/Mag-AcOI após sulfonação e troca iônica com agitação do meio, sob aumento de 50x.

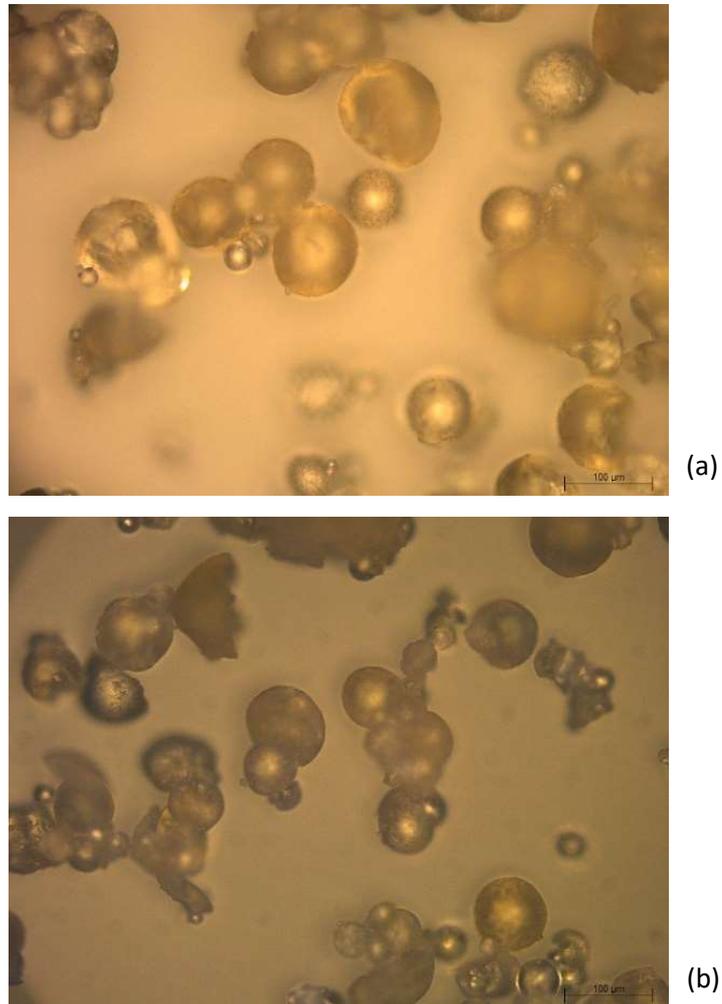
**Figura 33** – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 10x) para a amostra polimerizada com magnetita e com ácido oléico Sty-DVB/Mag-AcOI, antes da funcionalização



Fonte: Acervo pessoal (Imagens obtidas por OpM, CDTN).

Nota-se que grande parte do óxido de ferro aderido ao polímero não está presente após a sulfonação, mas ainda aparecem esferas com nanopartículas aderidas. Quanto à troca com agitação, percebe-se que tal procedimento pode ter danificado algumas partículas pelo atrito, pois na imagem obtida há esferas que não apresentam formato bem definido como anteriormente. Comparando-se as imagens da Figura 33 e Figura 34 (a), nota-se que a própria sulfonação modifica o aspecto das partículas, que se tornam mais rugosas. O mesmo pode ser visto para a amostra de Sty-DVB sem magnetita e após sulfonação, apresentada na Figura 36 (a), em comparação com a Figura 31. Na Figura 36 (b) pode-se ver o aspecto das micropartículas Sty-DVB sulfonadas e após a troca iônica sem agitação do meio, que foi o padrão adotado para as análises de troca iônica descritas nesse trabalho. Como mostrado, as partículas continuam com morfologia do tipo esférica.

**Figura 34** – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 20x) para a amostra polimerizada com magnetita e com ácido oléico Sty-DVB/Mag-AcOI (a) após a funcionalização e (b) após a funcionalização e troca iônica sob agitação do meio



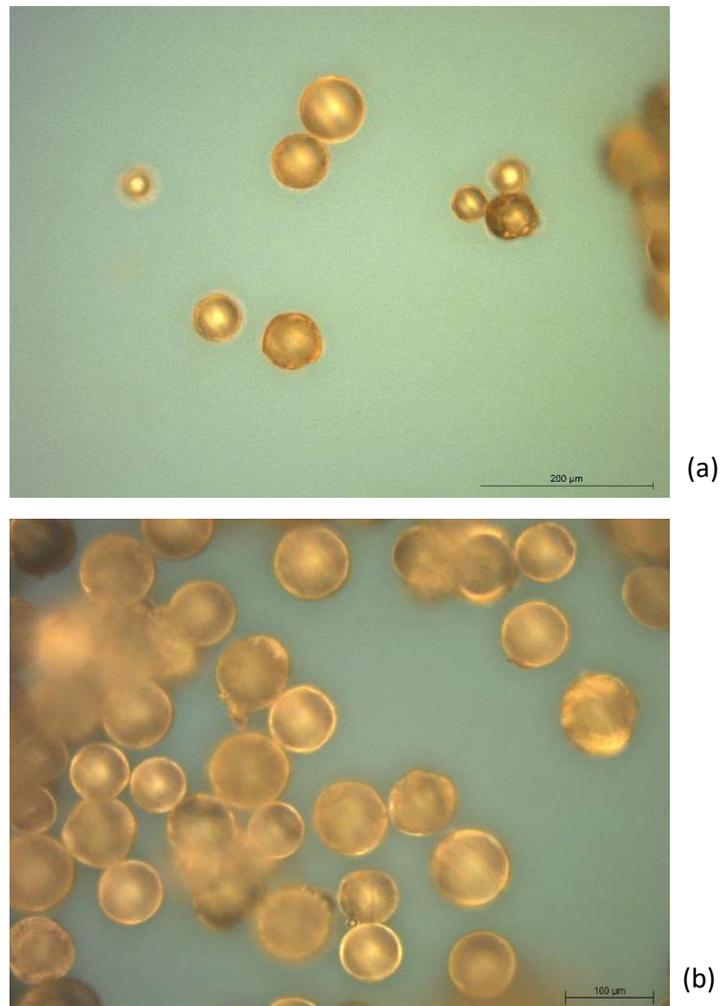
Fonte: Acervo pessoal (Imagens obtidas por OpM, CDTN).

**Figura 35** – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 50x) para a amostra polimerizada com magnetita Sty-DVB/Mag-AcOI após funcionalização e troca iônica com agitação do meio



Fonte: Acervo pessoal (Imagens obtidas por OpM, CDTN).

**Figura 36** – Imagem obtida por microscópio óptico (aumento de 20x) para a amostra polimerizada sem magnetita Sty-DVB (a) após a funcionalização e (b) após a funcionalização e troca iônica sem agitação do meio



Fonte: Acervo pessoal (Imagens obtidas por OpM, CDTN).

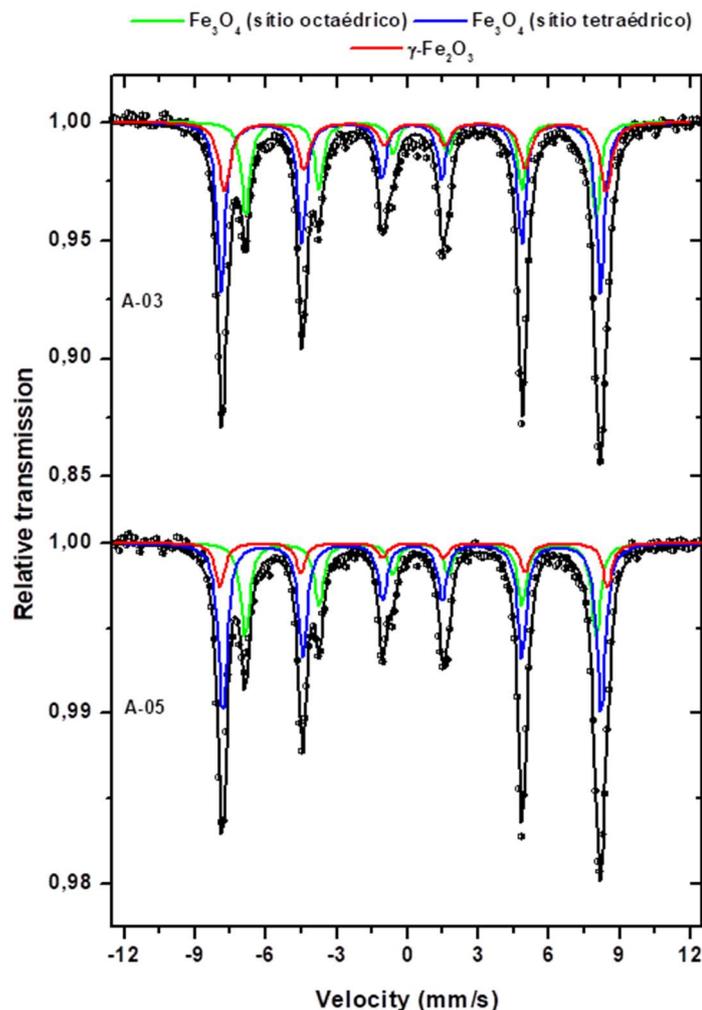
Analisando a Figura 35, em que pode ser vista em maior ampliação uma das partículas obtidas para a polimerização com magnetita Sty-DVB/Mag-AcOI após funcionalização e troca iônica (com agitação do meio), nota-se que a perda das nanopartículas de óxido de ferro pela matriz polimérica podem ter gerado defeitos que vieram a modificar o seu formato, necessitando de um estudo mais aprofundado de parâmetros da velocidade de rotação do meio na troca iônica para analisar a influência dessa variável na deformação das partículas, tendo esse fator apenas caráter exploratório nesse trabalho, não sendo o foco de análise.

### 5.1.3.5 – Espectroscopia Mössbauer

Devido aos baixos teores de ferro nas amostras após sulfonação, não foi possível fazer a determinação do espectro Mössbauer, visto que o teor foi insuficiente para detecção. Dessa forma, serão apresentados apenas os espectros referentes às amostras logo após polimerização e antes da funcionalização: Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI.

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e foram ajustados com três conjuntos de sextos com parâmetros típicos dos óxidos de ferro, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), como mostrados na Figura 37.

**Figura 37** – Espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtidos a temperatura ambiente para as amostras polimerizadas com presença de magnetita Sty-DVB/Mag (A-03) e Sty-DVB/Mag-AcOI (A-05), antes da sulfonação

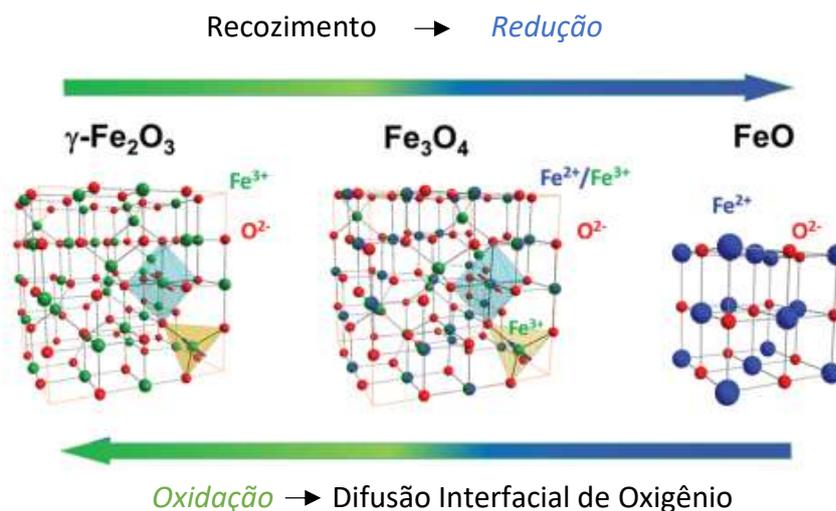


Fonte: Processamento de dados obtidos por Espectrômetro Mössbauer.

Os sextetos identificados na Figura 37 pelas linhas azuis são referentes aos sítios  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos, e os identificados pelas linhas verdes aos sítios ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) octaédricos da magnetita; a linha vermelha foi associada à maghemita.

Os resultados indicam que foram sintetizados polímeros com propriedades magnéticas. Como pode-se observar comparando-se os espectros obtidos, as intensidades relativas dos vales para a maghemita são superiores na amostra cuja magnetita não foi tratada previamente com ácido oléico (Sty-DVB/Mag), o que indica que a modificação por meio desse tratamento prévio teve um impacto sobre a forma do óxido de ferro presente, já que a maghemita é uma forma oxidada em relação à magnetita (HAMED; MUELLER; MÜLLER, 2020). Na Figura 38 podem ser vistas a representação das estruturas cristalinas das fases de óxido de ferro magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com indicação dos processos de oxi-redução nas transições de fase. Desse modo, pode-se dizer que o tratamento com ácido oleico foi eficiente para promover a proteção da magnetita diminuindo a sua oxidação pelo oxigênio presente no ar. A coloração das amostras relatada no item 5.1.2 *Aspectos Visuais Gerais das Amostras* (Figura 23) já indicava essa alteração.

**Figura 38** – Estruturas cristalinas das fases de óxido de ferro  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$  e indicação das reações de oxidação-redução nas transições de fase



Fonte: Adaptado de HAMED; MUELLER; MÜLLER, 2020.

O ajuste de parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela 7 evidencia esse resultado, indicando que os teores de maghemita nas amostras são da ordem de 32%

e 15% para as amostras sem ácido oleico e com ácido oleico, respectivamente. Os teores de magnetita, majoritários nas duas amostras, são de 24% e 44% para os sítios octaédrico e tetraédrico da Sty-DVB/Mag e de 31% e 54% para os sítios octaédrico e tetraédrico da Sty-DVB/Mag-AcOI, respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros hiperfinos obtidos à temperatura ambiente para as amostras polimerizadas antes da funcionalização Sty-DVB/Mag e Sty-DVB/Mag-AcOI.

Amostra	Composto/estado de oxidação	$\delta$ (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	$\Delta/\epsilon$ (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	$B_{HF}$ (T) $\pm$ (0,5 T)	Área relativa $\pm$ (1 %)
Sty-DVB/Mag	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Octaédrico	0.66	0.02	46.1	24
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Tetraédrico	0.24	-0.03	49.8	44
Sty-DVB/Mag-AcOI	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	0.03	50.1	32
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Octaédrico	0.65	0.01	46.1	31
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Tetraédrico	0.24	-0.02	49.7	54
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.03	50.1	15

Fonte: Tratamento dos dados obtidos pela análise em Espectrômetro Mössbauer.

O campo interno sentido pelos átomos em cada sub-rede da fase é indicado na Tabela 7 pela coluna referente à  $B_{HF}$  (interação magnética), o desdobramento quadrupolar, que é uma medida da distorção da simetria cúbica, é apresentado na coluna referente à  $\Delta/\epsilon$ , e a coluna  $\delta$  se refere à contribuição de monopolo elétrico (deslocamento isométrico). Juntos, os três termos compõem o Hamiltoniano da interação hiperfina (DRAGO, 2012).

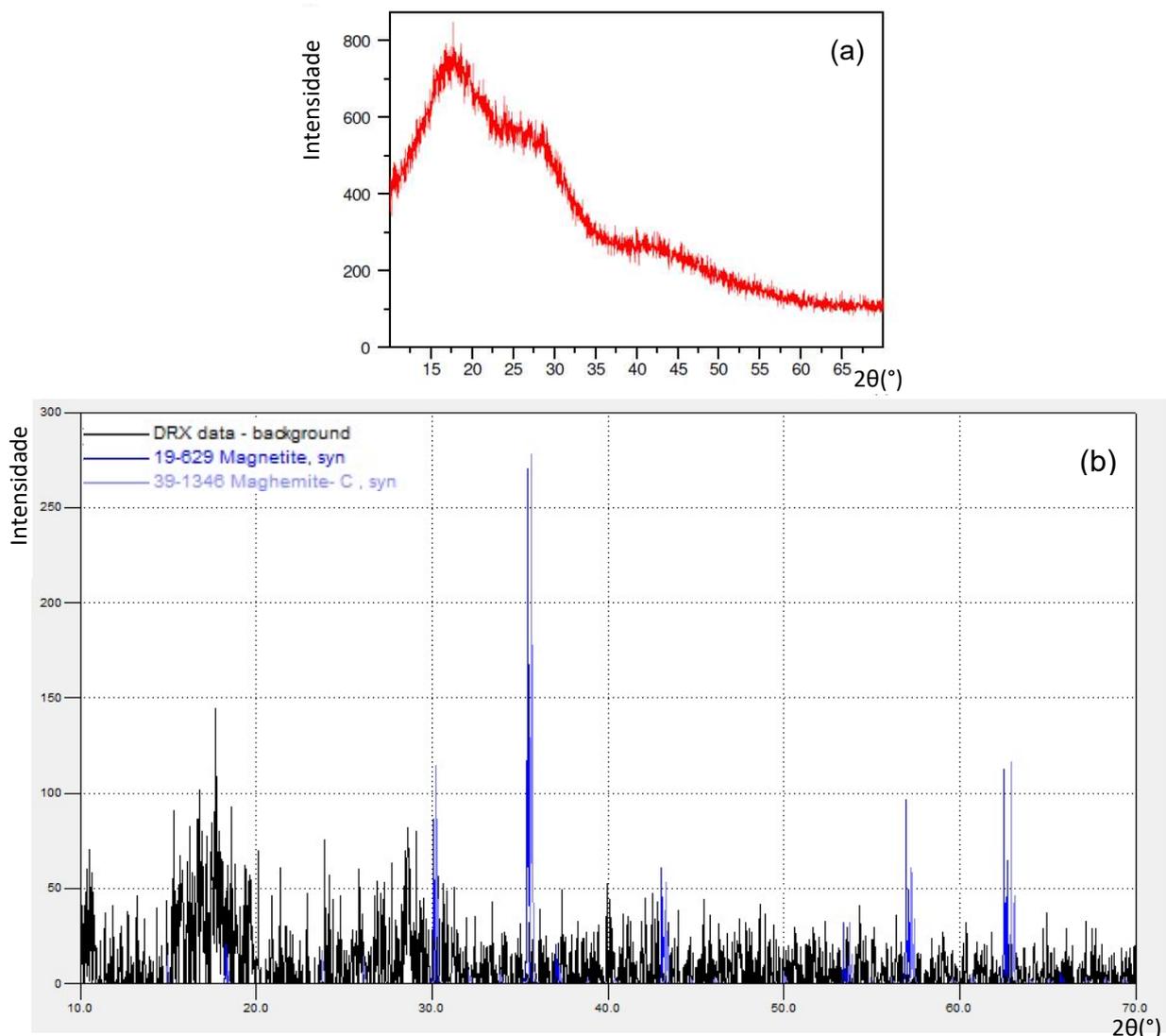
#### 5.1.3.6 – Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise por Difractometria de Raios-X foi realizada para a amostra Sty-DVB/Mag após troca iônica em solução de NaOH, com o objetivo de investigar a presença de magnetita mesmo após esse processo. O difratograma obtido é apresentado na Figura 39 (a).

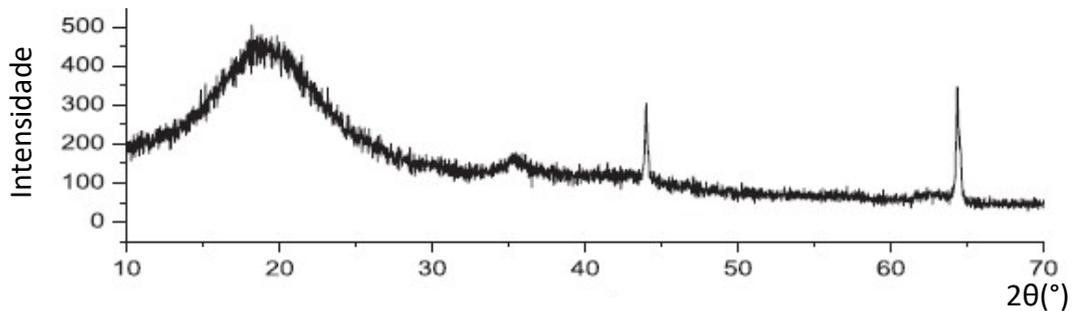
Por meio da análise do resultado obtido é possível verificar que se trata de um material amorfo, conforme esperado, justificado pelo alargamento dos picos em aproximadamente  $18^\circ$  e  $28^\circ$ . Não identificou-se a presença de compostos de ferro na amostra, o que indica que, caso presente, existe na proporção de traços.

Com base na literatura, esperava-se obter uma curva similar à da Figura 40, evidenciando os picos característicos da magnetita. A análise por software específico para comparação de dados de bases cristalográficas forneceu o Gráfico 39 (b), onde podem ser vistos o difratograma da amostra sem *background* e os respectivos cartões JCPDS para Magnetita (19-629) e Maghemita (39-1346).

**Figura 39** – Difratograma obtido para a amostra Sty-DVB/Mag (a) diretamente pelo equipamento DRX (b) tratado por software de comparação de bases cristalográficas



Fonte: Medidas realizadas pelo difratômetro de raios-X e software de bases cristalográficas.

**Figura 40** – Difratoograma para poli(Sty-co-DVB) magnético

Fonte: Adaptado de BENTO *et al.*, 2017.

No caso apresentado no Gráfico 10, a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na matriz polimérica é confirmada pelos picos  $2\theta$  em  $35,5^\circ$ ,  $43,2^\circ$  e  $63,9^\circ$ , correspondendo aos planos cristalográficos (311), (400) e (440) do óxido de ferro (BENTO *et al.*, 2017).

Assim, o resultado obtido pela análise da amostra Sty-DVB/Mag após troca iônica não é conclusivo quanto à presença de magnetita, mas significa que, caso presente, está em quantidade inferior ao limite de detecção da técnica (DRX). Considerando a análise em Espectrometria Mössbauer, que também não foi capaz de fornecer dados certificando a presença de magnetita para a mesma amostra, pode-se presumir que a concentração seja da ordem de traços.

Considerando que essa amostra apresentou resultados superiores às outras quanto à capacidade de troca iônica, que será apresentada no item subsequente (5.1.4 – Capacidade de Troca Iônica; em 5.1.4.1 – Solução de NaOH), pode-se associar a maior eficiência de adsorção à presença de magnetita em quantidade suficiente para alterar as propriedades adsorptivas do material. Desse modo, apesar de a quantidade de magnetita caso presente não ser suficiente para atribuir propriedades magnéticas às micropartículas após sulfonação, não se pode afirmar que é ausente.

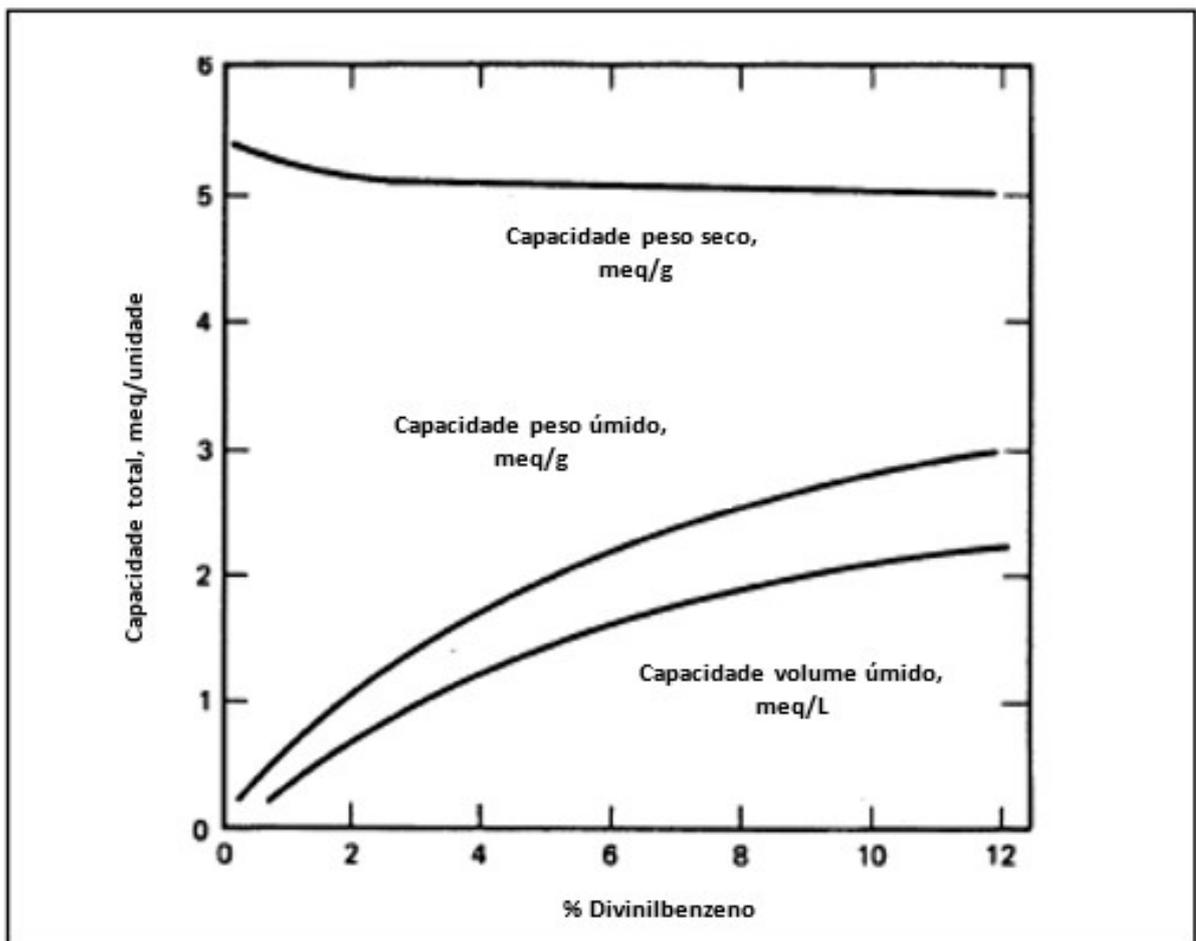
### 5.1.4 – Capacidade de Troca Iônica

#### 5.1.4.1 – Solução de NaOH

Com o intuito de comparar o método empregado na determinação da capacidade de troca iônica a partir de valores já tabelados para uma resina conhecida, utilizou-se a resina comercial macroporosa catiônica fortemente ácida, na forma  $H^+$ , Dowex® MSC-1.

A capacidade total de troca iônica pode ser expressa de diferentes formas. Na Figura 41 é apresentado um gráfico da capacidade total de troca para uma resina sulfônica ácida na forma  $H^+$  em função da porcentagem de DVB, considerando capacidade em peso seco, úmido, e volume úmido.

**Figura 41** – Capacidade total vs. %Divinilbenzeno para resinas sulfônicas ácidas na forma  $H^+$



Fonte: Adaptado de WHEATON; LEFEVRE, 2000.

Coutinho et al. (2003) compara os valores de resinas comerciais com a própria sintetizada de estireno-divinilbenzeno, macroreticular, obtendo-se o valor de 3,8meq/g para a capacidade da troca iônica da Amberlyst® 15, que por dados fornecidos pelo fabricante (SIGMA-ALDRICH®) deve apresentar 4,7meq/g de resina seca; 4,0meq/g foi o resultado obtido para troca iônica para resina sintetizada.

A partir das especificações fornecidas pelo próprio fabricante, a capacidade de troca iônica mínima esperada para a resina Dowex® MSC-1 é de 1,6eq/L (Dow®), o que em termos de meq/g representa aproximadamente 5meq/g (Figura 41), já que considera-se como alto cruzamento %DVB acima de 8% (ABRÃO, 2014).

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos por meio dos testes de troca iônica utilizando resina em solução de NaOH 0,1N com posterior titulação ácido-base do sobrenadante. A capacidade de troca iônica (EC) foi calculada conforme a Eq. 4 da seção 4.1.2.1.

Desse modo, o valor obtido experimentalmente para a resina comercial utilizada (aproximadamente 4,0meq/g), apesar de ser cerca de 20% menor do que o valor obtido pela estimativa pelo gráfico (5meq/g), representa um dado coerente ao esperado.

Por meio dos dados para capacidade de troca iônica das resinas sintetizadas, nota-se que tanto para as resinas Sty-DVB quanto para Sty-DVB/Mag-AcOI, os resultados estão próximos aos obtidos para a resina comercial, em torno de 4meq/g de resina seca.

Tabela 8 – Parâmetros utilizados na determinação e valores obtidos para capacidade de troca iônica das resinas

Amostra	V <sub>NaOH</sub> Solução ± 0,5 (mL)	V <sub>NaOH</sub> Gasto ± 0,05 (mL)	C <sub>NaOH</sub> (N)	V <sub>H2SO4</sub> ± 0,02 (mL)	C <sub>H2SO4</sub> (N)	Massa resina ± 0,0001 (g)	%sólidos	EC (meq/g)
Sty-DVB (1)	100,0	11,27 ± 0,06	0,1014 ± 0,0004	10,00	0,1017 ± 0,0006	0,7205	85,45	1,83
Sty-DVB (2)	250,0	10,83 ± 0,15	0,1014 ± 0,0004	10,00	0,1017 ± 0,0006	1,0241	43,83	4,28
Sty-DVB (3) *	200,0	17,17 ± 0,08	0,1014 ± 0,0004	10,00	0,1017 ± 0,0006	0,6641	74,63	1,80
Sty-DVB (4)	130,0	17,30 ± 0,05	0,0852 ± 0,0006	10,00	0,0988 ± 0	2,7854	32,41	3,98
Sty-DVB (5)	130,0	10,47 ± 0,12	0,0852 ± 0,0006	10,00	0,0988 0	2,7808	32,41	4,05
Sty- DVB/Mag (1)	100,0	33,20 ± 0,57	0,1014 ± 0,0004	10,00	0,1017 ± 0,0006	3,7813	30,69	6,02
Sty- DVB/Mag- AcOI (1) *	200,0	12,77 ± 0,06	0,1014 ± 0,0004	10,00	0,1017 ± 0,0006	2,9090	34,15	4,36
Sty- DVB/Mag- AcOI (2)	130,0	16,85 ± 0,05	0,0852 ± 0,0006	10,00	0,0988 ± 0	2,6063	32,85	4,03
Sty- DVB/Mag- AcOI (3)	130,0	16,78 ± 0,03	0,0852 ± 0,0006	10,00	0,0988 ± 0	2,6063	32,85	4,00
Comercial Dowex MSC (1)	130,0	13,13 ± 0,06	0,0852 ± 0,0006	10,00	0,0988 ± 0	0,4927	69,79	3,77
Comercial Dowex MSC (2)	130,0	13,23 ± 0,06	0,0852 ± 0,0006	10,00	0,0988 ± 0	0,4883	69,79	4,02

\*Para esses testes realizou-se a agitação da solução durante a troca iônica, conforme detalhado na sessão 4.1.2.1 – Solução de NaOH, em 4.1.2 – Testes de Troca Iônica.

Fonte: Acervo pessoal (dados experimentais obtidos em laboratório).

Para as cinco determinações feitas para a resina Sty-DVB, nota-se que três dos valores estão próximos à 4meq/g de resina seca e dois próximos a 2meq/g, ou seja, apresenta comportamento bimodal. No entanto, para as determinações próximas à 2meq/g, é possível identificar na Tabela 8 que a %sólidos é muito superior ao das outras determinações para a mesma resina, e, ainda, para todas as outras sintetizadas, que apresentam porcentagem de sólidos similar, em torno de 30%. Sabendo que esse valor influencia fortemente o valor final obtido para a capacidade de troca iônica (ver Eq. 4 da seção 4.1.2.1), visto que a quantidade de miliequivalentes determinada está relacionada à porcentagem de resina seca utilizada, justifica-se a divergência.

O melhor valor obtido para a troca iônica foi para a resina Sty-DVB/Mag, onde a magnetita não foi tratada com ácido oleico, de 6,02meq/g.

Nota-se ainda que as amostras Sty-DVB (3) \* e Sty-DVB/Mag-AcOI (1) \*, para as quais a troca iônica foi realizada com agitação do meio, não apresentam valores de EC destoantes das outras, dessa forma não justificando afirmar que a agitação foi um fator que influenciou na capacidade de troca iônica da resina, apesar de poder influenciar na morfologia delas, como relatado no item 5.1.3.4 – *Microscopia Óptica (OpM)*.

A inexistência da camada de ácido oleico envolvendo a magnetita, nesse caso, pode ter permitido que a própria magnetita atuasse como adsorvedor de íons, elevando o valor da capacidade de troca iônica da resina.

#### 5.1.4.2 – *Solução de Cloreto de Manganês e Sulfato de Cobre*

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de concentração real para as soluções  $MnCl_2$  e de  $CuSO_4$  preparadas e usadas nos testes com as resinas sintetizadas e comercial, bem como os valores de pH para as soluções dos sais nos tempos  $t = 0$  e  $t = 24h$ . O valor médio para o pH da água medido foi de  $6,5 \pm 0,3$ . Os valores de pH foram determinados à temperatura ambiente.

Tabela 9 – Valores de concentração real para as soluções de  $MnCl_2$  e  $CuSO_4$  preparadas.

	<i>MnCl<sub>2</sub></i>		<i>CuSO<sub>4</sub></i>	
<b>t = 0</b>	pH = 5,962		pH = 4,714	
<b>t = 24h</b>	pH = 6,060		pH = 4,770	
	Concentração (mol/L)	Propagação de erro (mol/L)	Concentração (mol/L)	Propagação de erro (mol/L)
<b>Sintetizadas</b>	0,04995	± 0,00003	0,04995	± 0,00001
<b>Comercial</b>	0,05000	± 0,00003	0,04999	± 0,00001

Fonte: Dados coletados experimentalmente.

Os sais utilizados podem ser classificados como de caráter ácido, e, ao serem dissolvidos em água provocam ligeira diminuição no valor do pH.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de pH de água destilada com resina, atingidos após 24h e medidos em t=0. Os valores de pH medidos conforme o tempo de contato da resina com as soluções de cloreto de manganês e sulfato de cobre estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 10 – Valores de pH medidos para água destilada em contato com a resina em t=0 e após 24h.

Resina	pH em t=0 ± 0,002	pH em t=24h ± 0,002
<b>Sty-DVB</b>	3,074	5,029
<b>Sty-DVB/Mag-AcOI</b>	2,830	4,562
<b>Comercial</b>	5,115	4,939

\*O tempo zero refere-se ao tempo gasto para medição do pH após a adição da resina na água.

Fonte: Dados coletados experimentalmente.

Tabela 11 – Valores de pH medidos correspondentes ao tempo de contato da solução com a resina.

Tempo (h)	pH ± 0,002					
	<i>MnCl<sub>2</sub></i>			<i>CuSO<sub>4</sub></i>		
	Sty-DVB	Sty-DVB/Mag-AcOI	Comercial	Sty-DVB	Sty-DVB/Mag-AcOI	Comercial
0	2,260	2,282	3,488	2,503	2,604	3,623
1	2,300	2,351	2,805	2,487	2,583	3,055
2	2,218	2,326	2,780	2,447	2,619	3,041
19	2,288	2,395	2,805	2,528	2,647	3,069
24	2,272	2,378	2,800	2,611	2,631	3,062

Fonte: Dados coletados experimentalmente.

Os resultados obtidos para os testes de adsorção em solução ~0,05mol/L de cloreto de manganês e de sulfato de cobre para as resinas sintetizadas e comercial podem ser visualizados na Tabela 12. Os valores de capacidade de troca iônica foram

obtidos pela quantidade de íons  $H^+$  trocados, dado pela diferença entre o valor de  $[H^+]$  calculado a partir do pH medido para a solução do respectivo metal e resina e o valor obtido para a resina em água, levando-se em consideração o volume de solução, dividido pela massa de resina seca utilizada (Eq. 8).

$$EC \left( \frac{meq}{g} \right) = \left[ \frac{(10^{-pH} \times 0,100mL)_{solução} - (10^{-p} \times 0,100mL)_{água}}{massa \text{ de resina seca (g)}} \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. 8})$$

Tabela 12 – Valores de capacidade de troca iônica obtidos para os testes em soluções 0,05mol/L de  $MnCl_2$  e de  $CuSO_4$  para as resinas, em meq/g de resina seca.

Tempo (h)	<i>MnCl<sub>2</sub></i>			<i>CuSO<sub>4</sub></i>		
	Sty-DVB	Sty-DVB/Mag-AcOI	Comercial	Sty-DVB	Sty-DVB/Mag-AcOI	Comercial
0	1,52	1,51	0,21	0,87	0,72	0,15
1	1,39	1,29	1,05	0,90	0,75	0,59
2	1,68	1,37	1,11	0,99	0,69	0,61
19	1,43	1,16	1,05	0,82	0,65	0,57
24	1,48	1,21	1,06	0,68	0,67	0,58

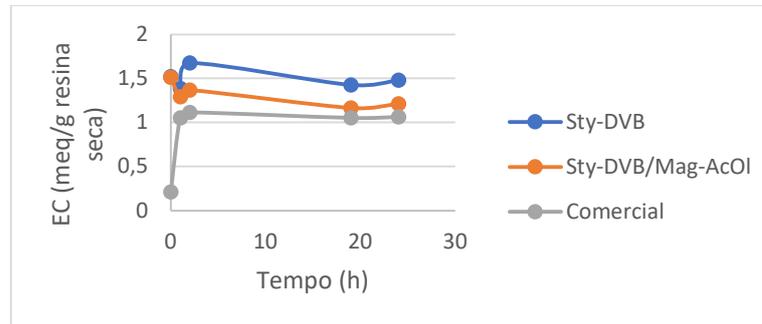
\*O tempo zero refere-se ao tempo gasto para medição do pH após a adição da resina na solução.

Fonte: Tratamento de dados coletados experimentalmente.

Analisando a Tabela 12, é possível perceber que obteve-se valores comparáveis para os resultados de troca iônica nas duas diferentes soluções independente da resina utilizada, já que para o tempo de 24h obteve-se valores de EC para análise em  $MnCl_2$  de 1,48meq/g, 1,21meq/g e 1,06meq/g para as resinas Sty-DVB, Sty-DVB/Mag-AcOI e Comercial, respectivamente, e para análise em  $CuSO_4$  obteve-se para o tempo de 24h valores de 0,68meq/g, 0,67meq/g e 0,58meq/g para as resinas Sty-DVB, Sty-DVB/Mag-AcOI e Comercial, respectivamente. Isso mostra o comportamento similar entre as resinas frente as soluções, e uma maior capacidade de adsorção dos íons  $Mn^{2+}$  em relação ao  $Cu^{2+}$ .

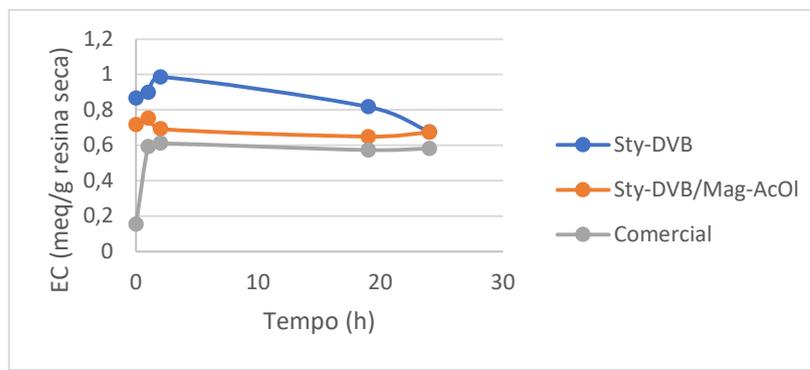
Nas Figuras 42 e 43 podem ser vistos os comportamentos dos valores de capacidade de troca iônica para as resinas calculados conforme o tempo de experimento, para as soluções  $MnCl_2$  e  $CuSO_4$ . Nota-se que para a resina comercial o valor obtido para EC aumenta com o decorrer do tempo, atingindo um valor aproximadamente constante após 2h de experimento. Para as resinas sintetizadas os valores obtidos para EC desde o início do experimento são similares, com uma oscilação maior nos valores obtidos entre 0 e 2h.

**Figuras 42** – Gráfico da variação da EC para as resinas em  $MnCl_2$  em função do tempo de experimento



Fonte: Tratamento de dados experimentais.

**Figura 43** – Variação da EC para as resinas em  $CuSO_4$  em função do tempo de experimento



Fonte: Tratamento de dados experimentais.

A oscilação na curva para as resinas sintetizadas entre  $t=0$  e 2h pode ser explicada pelo comportamento logo após a dissolução em água (Tabela 10), que mostra que o pH da solução sofre um decréscimo logo após a adição da resina (passando de  $pH=6,5$  para água destilada a  $pH\sim 3$  logo após a adição das resinas), e no tempo de 24h o valor de pH se eleva para aproximadamente 5, para ambas, ou seja, as soluções se tornam menos ácidas. Para a resina comercial o valor de pH em  $t=0$  e  $t=24h$  para a resina em água é aproximadamente 5 em ambos os casos.

### 5.1.5 – Síntese dos Resultados Experimentais Obtidos

Foram obtidas micropartículas poliméricas por método de polimerização em suspensão, sem magnetita (Sty-DVB) e com nanopartículas de magnetita adicionadas ao reator, sendo que, àquelas com magnetita foram sintetizadas por dois modos diferentes – uma sem tratamento prévio da magnetita (Sty-DVB/Mag) e outra com magnetita tratada previamente com ácido oleico (Sty-DVB/Mag-AcOI).

Os resultados de caracterização mostraram que as partículas sintetizadas são esféricas, mesoporosas, e apresentam diâmetro médio variando de 41 $\mu$ m (Sty-DVB/Mag) a 64 $\mu$ m (Sty-DVB). O maior valor de área superficial específica foi obtido para a resina Sty-DVB/Mag-AcOI, de 1,86m<sup>2</sup>/g, apresentando também o maior diâmetro médio de poro (96Å). O espectro Mössbauer para ambas as resinas sintetizadas com magnetita evidenciaram a presença de propriedades magnéticas, mostrando que para a resina sem ácido oleico há uma maior proporção de maghemita (teor de 32% frente a 15% da amostra com ácido oleico), sendo a maghemita uma forma oxidada da magnetita. Pelas imagens por microscopia óptica foi possível identificar ainda a presença de óxido de ferro na superfície dos polímeros sintetizados, melhor distribuídos na matriz para as partículas sintetizadas com magnetita revestida por ácido oleico.

As resinas polimerizadas foram funcionalizadas por sulfonação e testadas quanto ao intercâmbio iônico em soluções de NaOH 0,1N, MnCl<sub>2</sub> 0,05M e CuSO<sub>4</sub> 0,05M. O mesmo teste de troca iônica foi feito utilizando uma resina comercial (Dowex® MSC-1), validando o método utilizado. Os resultados mostraram que tanto as resinas polimerizadas Sty-DVB e Sty-DVB/Mag-AcOI quanto a comercial apresentam valores próximos de capacidade de troca iônica, atingindo aproximadamente 4,0meq/g de resina seca em NaOH, 1,2meq/g em MnCl<sub>2</sub> e 0,6meq/g em CuSO<sub>4</sub>. Para a resina Sty-DVB/Mag, testada somente em NaOH, foi obtido valor de 6,0meq/g. Analisando os valores de troca iônica obtidos em soluções de cloreto de manganês e sulfato de cobre, percebe-se que são inferiores aos obtidos na solução de NaOH, e pode não se ter atingido o equilíbrio de saturação das resinas. Por outro lado, pode indicar que para cátions divalentes há menor interação entre adsorvente e adsorbato, justificando menores valores. Isso aponta para a possibilidade de redução na efetividade da resina frente ao íon uranila.

Pela análise de DRX da amostra Sty-DVB/Mag não foi possível identificar a presença de magnetita no material após a troca iônica. A análise por Espectroscopia Mössbauer também não identificou óxidos de ferro nas amostras polimerizadas com magnetita após a troca iônica ou mesmo após a sulfonação, indicando que o composto pode estar presente em concentrações tão baixas que pelo limite de detecção do equipamento não foi possível detectar.

Assim, sugere-se a repolimerização dos polímeros com magnetita antes do processo de sulfonação, de forma a tentar encapsulá-la pela matriz polimérica, preservando as propriedades magnéticas do material obtido.

Ainda, outras técnicas de caracterização além das já realizadas nesse trabalho, com o objetivo de avaliar as propriedades dos materiais sintetizados, podem ser exploradas em pesquisas futuras de forma a quantificar o teor de magnetita após a funcionalização química (utilizando-se, por exemplo, a Termogravimetria (TG)), os grupos funcionais no polímero funcionalizado (por meio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)), e a determinação do ponto de carga zero do adsorvente.

## 5.2 – Simulação

### 5.2.1 – PHREEQC

#### 5.2.1.1 – Amostras Com Maior Teor de Urânio

Conforme descrito anteriormente na metodologia, as cinco amostras escolhidas para análise em PHREEQC são provenientes de um teste com base em um planejamento fatorial  $3^k$ , onde  $k=4$  segundo os parâmetros escolhidos (textura de solo, teor de umidade, tempo de incubação e pressão de sucção da solução de análise). As cinco amostras de água apresentam em comum o mesmo tamanho de partícula do solo com que ficaram em contato (argila, menor nível) e o teor de umidade (100%, maior nível), diferindo quanto ao tempo de incubação, que para as amostras G10, G21 e G25 foram de 30 dias (maior nível) e para as amostras G38 e G42 foram de 7 dias (nível intermediário), bem como quanto à pressão de sucção da água a ser analisada, de maior nível 760-938KPa para a amostra G10, nível intermediário 153-193KPa para as amostras G21 e G38, e menor nível 32-41KPa para as amostras GE25 e GE42 (Ver Tabela 13).

Tabela 13 – Características das 5 amostras contendo urânio cujos dados de concentração foram utilizados para simulação no software PHREEQC

Nome da Amostra	pH	U (µg/L)	Umidade (%)	Incubação (dias)	Pressão (kPa)	Tamanho de partícula (mm)
<b>GE10</b>	6,26	10,88	100	30	760-938	X < 0,067
<b>GE21</b>	6,73	29,24	100	30	153-193	X < 0,067
<b>GE25</b>	6,71	15,47	100	30	32-41	X < 0,067
<b>GE38</b>	6,93	5,82	100	7	153-193	X < 0,067
<b>GE42</b>	7,25	18,70	100	7	32-41	X < 0,067

Fonte: Acervo pessoal.

O valor de pH para as amostras situa-se próximo ao valor da neutralidade, variando de 6,26 a 7,25 para as cinco selecionadas, conforme pode ser visto na Tabela 13.

Na Tabela 14 são apresentadas as concentrações dos elementos e íons nas soluções utilizadas como dados de entrada para a simulação, bem como o teor de matéria orgânica. A concentração de urânio e o valor de pH medido para as cinco amostras não foi incluído, pois as informações já estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 14 – Concentrações dos elementos e íons em solução utilizadas como dados de entrada para as simulações em software PHREEQC, juntamente com o teor de matéria orgânica, utilizado nas simulações considerando a degradação de MO.

COMPONENTE	AMOSTRA				
	GE10	GE21	GE25	GE38	GE42
<b>Li (µg/L)</b>	<0,5	0,07	1,01	0,85	1,02
<b>Na (µg/L)</b>	2072,4	3097,9	4195,7	3832,9	5432,6
<b>Mg (µg/L)</b>	3022,8	7592,5	3911,5	2684,0	5918,6
<b>K (µg/L)</b>	1450,0	1591,4	1513,4	1204,8	2609,2
<b>Ca (µg/L)</b>	5438,2	12928,3	7072,2	4792,3	11080,4
<b>Co (µg/L)</b>	3,23	8,24	4,79	7,17	14,98
<b>Rb (µg/L)</b>	1,12	1,91	1,49	0,99	2,36
<b>Sr (µg/L)</b>	53,03	124,76	67,04	45,77	114,75
<b>Cd (µg/L)</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Sn (µg/L)</b>	2,36	0,97	1,11	<0,5	1,73

*(conclusão)*

COMPONENTE	AMOSTRA				
	GE10	GE21	GE25	GE38	GE42
Ba (µg/L)	31,41	37,30	23,96	14,37	41,67
Hg (µg/L)	ND	ND	ND	ND	2,73
Pb (µg/L)	<0,5	0,66	0,59	ND	<0,5
Al (µg/L)	ND	3,98	12,10	ND	ND
Ti (µg/L)	ND	0,70	0,68	ND	<0,5
Cr (µg/L)	<0,5	5,74	<0,5	ND	<0,5
Mn (µg/L)	5021,9	11927,3	5300,4	3522,4	7374,4
Fe (µg/L)	ND	103,79	94,85	ND	ND
Ni (µg/L)	2,95	7,10	4,06	2,80	5,53
Cu (µg/L)	24,82	20,51	19,10	9,05	11,59
Zn (µg/L)	85,34	158,70	104,28	13,69	25,09
As (µg/L)	0,75	2,24	1,76	0,69	2,18
Se (µg/L)	2,80	1,90	ND	ND	6,03
Mo (µg/L)	<0,5	0,68	0,76	<0,5	4,77
Sb (µg/L)	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoretos (mg/L)	1,014	1,023	1,017	ND	1,000
Cloretos (mg/L)	5,35	6,33	5,18	3,30	4,11
Nitritos (mg/L)	2,19	2,24	2,23	2,27	8,84
Brometos (mg/L)	3,51	3,54	3,50	3,50	3,54
Nitratos (mg/L)	3,37	3,63	3,84	3,50	14,10
Fosfatos (mg/L)	3,29	3,28	3,28	3,29	3,27
Sulfato (mg/L)	11,30	21,40	13,50	3,50	3,90
Amônio (mg/L)	ND	0,26	ND	ND	ND
Matéria Orgânica (mg/L de O <sub>2</sub> )	7,2	14,4	8,8	8,8	12,8
Carbonatos (meq/L CO <sub>3</sub> )	ND	ND	ND	ND	ND
Bicarbonatos (meq/L HCO <sub>3</sub> )	0,6	0,4	0,6	0,4	0,4

Fonte: Dados experimentais fornecidos em parceria com grupo de pesquisa espanhol.

Analisando-se a concentração das espécies de urânio, nota-se que para todas as amostras consideradas a concentração de U(6+) é a maior dentre as espécies

quando não se considera a degradação de MO, destacando-se as concentrações de  $\text{UO}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  da ordem de  $10^{-8}$  em molalidade; o que está de acordo com o encontrado na literatura para condições aproximadamente neutras (BRIGANTI *et al.*, 2017). Considerando a degradação completa da matéria orgânica presente, a espécie predominante de urânio passa a ser  $\text{U}(4+)$  para todas as amostras, mais especificamente  $\text{U}(\text{OH})_4$  (Tabela 15).

Tabela 15 – Concentração em molalidade de  $\text{U}(4+)$  e  $\text{U}(6+)$  e das espécies mais relevantes obtidas pelas simulações (GE10, GE21, GE25, GE38 e GE42) para urânio tetra e hexavalente tanto na ausência de reação de degradação de matéria orgânica (S/MO) quanto considerando a reação de degradação (C/MO).

<b>Concentrações das espécies em molalidade (mol/Kg)</b>											
	<b>GE10</b>		<b>GE21</b>		<b>GE25</b>		<b>GE38</b>		<b>GE42</b>		
<b>ESPÉCIE</b>	<b>S/ MO</b>	<b>C/ MO</b>									
<b><u>U(4+)</u></b>	6,89E-15	4,57E-08	4,66E-15	1,23E-07	2,15E-15	6,50E-08	4,16E-16	2,45E-08	4,64E-16	7,86E-08	
<b>U(OH)<sub>4</sub></b>	6,89E-15	4,57E-08	4,66E-15	1,23E-07	2,15E-15	6,50E-08	4,16E-16	2,45E-08	4,64E-16	7,86E-08	
<b><u>U(6+)</u></b>	4,57E-08	5,58E-16	1,23E-07	5,26E-16	6,50E-08	3,99E-16	2,45E-08	7,51E-17	7,86E-08	6,67E-16	
<b>UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	1,48E-08	1,66E-16	6,06E-08	1,62E-16	2,87E-08	1,22E-16	1,32E-08	3,27E-17	3,77E-08	4,10E-17	
<b>UO<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	1,79E-08	1,20E-16	2,44E-08	5,90E-17	1,22E-08	3,81E-17	3,43E-09	1,17E-17	4,62E-09	1,20E-18	
<b>UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub></b>	3,41E-09	4,19E-17	2,01E-08	5,61E-17	8,47E-09	4,03E-17	4,50E-09	9,85E-18	2,20E-08	7,52E-17	
<b>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup></b>	4,54E-09	1,66E-16	1,06E-08	2,05E-16	1,10E-08	1,68E-16	2,31E-09	1,60E-17	1,08E-08	4,14E-16	

Fonte: Acervo pessoal (simulação em PHREEQC).

Quanto ao índice de saturação (SI), os minerais supersaturados (que apresentaram índice positivo:  $\text{SI} > 0$ , indicando a possibilidade de formação de fase sólida mineral a partir da solução aquosa), variam conforme as amostras, considerando e não a degradação de matéria orgânica (Tabelas 16 e 17).

Tabela 16 – Valores de Índice de Saturação (SI) para os minerais supersaturados obtidos com base na simulação das amostras considerando a degradação de matéria orgânica (MO)

	GE10	GE21	GE25	GE38	GE42
<b>Bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>)</b>		67,92	67,40		
<b>Cattierite (CoS<sub>2</sub>)</b>	8,13	8,70	8,45	7,81	8,03
<b>Chalcocite (Cu<sub>2</sub>S)</b>	23,80	24,39	24,25	22,94	24,62
<b>Chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>)</b>		18,70	18,46		
<b>CoS</b>	0,59	1,27	1,12	1,23	1,75
<b>Covellite (CuS)</b>	12,01	12,25	12,14	11,10	11,79
<b>Cu</b>	5,92	6,28	6,26	5,98	6,97
<b>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>		2,23			
<b>Cuprite (Cu<sub>2</sub>O)</b>	2,02	2,23	2,51	1,76	4,12
<b>Delafossite (CuFeO<sub>2</sub>)</b>		3,99	4,20		
<b>Freboldite (CoSe)</b>					1,08
<b>Heazlewoodite (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)</b>	3,69	7,21	6,36	4,65	10,21
<b>Klockmannite (CuSe)</b>	12,94	12,52			12,94
<b>Krutaitite (CuSe<sub>2</sub>)</b>	12,90	11,72			11,86
<b>Linnaeite (Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)</b>	15,32	17,25	16,69	16,28	17,54
<b>Millerite (NiS)</b>	2,59	3,73	3,41	2,59	4,34
<b>MnHPO<sub>4</sub></b>	3,49	3,99	3,75	3,57	4,11
<b>Penroseite (NiSe<sub>2</sub>)</b>	9,40	9,11			10,33
<b>Polydymite (Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)</b>	17,53	20,81	19,78	16,57	21,52
<b>Umangite (Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>)</b>	36,37	35,90			37,43
<b>Uraninite (UO<sub>2</sub>)</b>	2,03	2,46	2,19	1,76	2,27
<b>Vaesite (NiS<sub>2</sub>)</b>	7,61	8,63	8,22	6,65	8,10
<b>Wilkmanite (Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>)</b>		17,57			21,78

Fonte: Acervo pessoal (simulação em PHREEQC).

\*Os valores de SI não representados indicam que o mineral não se apresenta supersaturado para as condições.

A partir dos dados obtidos, os maiores valores de SI para os minerais considerando a reação de degradação da matéria orgânica é para os que apresentam cobre, níquel e cobalto em sua composição. O mesmo não acontece para a análise desconsiderando a degradação de matéria orgânica, a exceção da amostra GE10, em que a supersaturação ocorre em maior grau para minerais compostos por cobre. Para a amostra GE21 a predominância é de ferro e cromo, para a GE25 é de ferro, para a GE38 o único mineral supersaturado é o MnHPO<sub>4</sub> (único comum a todas as amostras, com SI de magnitude próximo a 4,0), e para GE42, mercúrio. Nota-se ainda que os minerais com SI>0 mais frequentes e de maior magnitude para essa grandeza em todas as análises são predominantemente óxidos, sulfetos ou compostos por selênio. Os minerais compostos por cobre tendem a elevar o valor do SI ao se considerar a degradação de matéria orgânica, indicando uma maior precipitação.

Tabela 17 – Valores de Índice de Saturação (SI) para os minerais supersaturados obtidos com base na simulação das amostras desconsiderando a degradação de matéria orgânica (MO)

	GE10	GE21	GE25	GE38	GE42
<b>Calomel (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>					1,66
<b>Chromite (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>		10,43			
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>		16,07	15,59		
<b>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>		8,43			
<b>Delafossite (CuFeO<sub>2</sub>)</b>		10,22	10,00		
<b>Eskolaite (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>		10,45			
<b>Ferrite-Cu (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>		6,70	6,36		
<b>Ferrite-Zn (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>		6,45	6,03		
<b>Goethite (FeOOH)</b>		4,68	4,57		
<b>Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>		10,35	10,13		
<b>Hg(I)</b>					5,33
<b>Klockmannite (CuSe)</b>	2,07				
<b>Krutaite (CuSe<sub>2</sub>)</b>	0,25				
<b>Magnesiochromite (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>		6,24			
<b>Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)</b>		7,51	7,20		
<b>MnHPO<sub>4</sub> (MnHPO<sub>4</sub>)</b>	3,30	3,96	3,66	3,66	4,04
<b>Tiemannite (HgSe)</b>					4,93
<b>Trevorite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>		7,09	6,61		
<b>Umangite (Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>)</b>	5,54				
<b>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>		17,90			

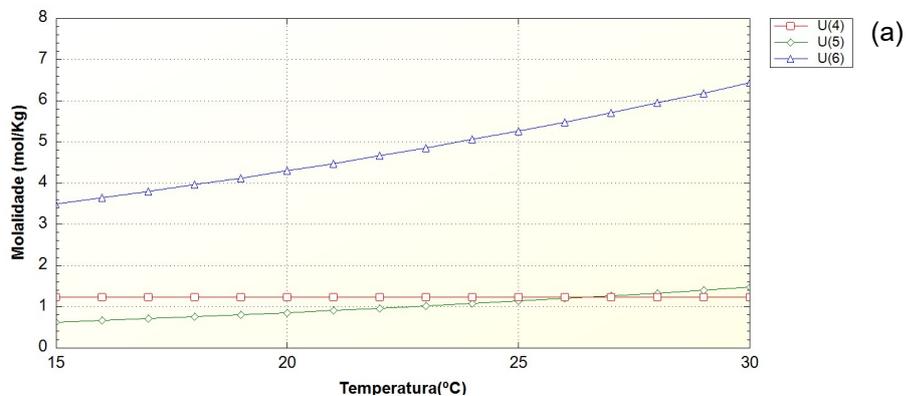
Fonte: Acervo pessoal (simulação em PHREEQC).

\*Os valores de SI não representados indicam que o mineral não se apresenta supersaturado para as condições.

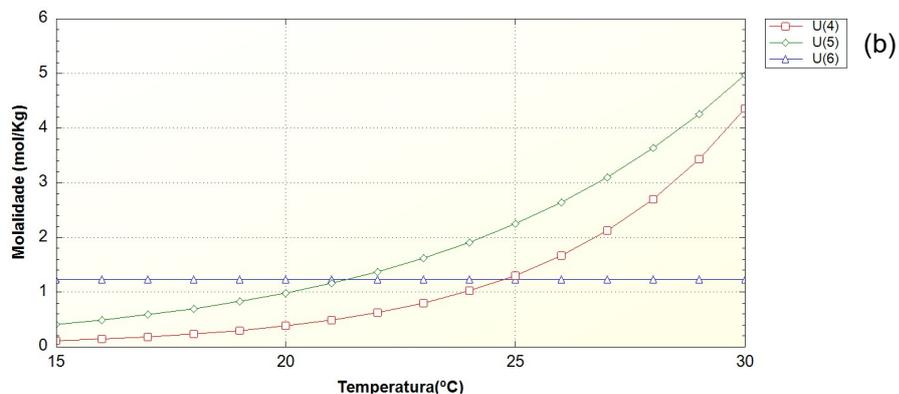
Analisando os gráficos obtidos para GE10, GE21, GE25, GE38 E GE42 contendo as espécies principais de urânio (U(IV), U(V) e U(VI)) em função da variação de temperatura da solução, nota-se que a consideração de degradação de matéria orgânica implica em alteração no comportamento das curvas. Para a espécie U(4+), enquanto o comportamento é aproximadamente constante considerando a degradação de MO, para a análise desconsiderando-a o crescimento da curva é acentuado exibindo comportamento exponencial conforme o aumento de temperatura, Os gráficos plotados para as amostras de maior e menor teor de urânio podem ser vistos na Figura 44 e na Figura 45, respectivamente. Comportamento inverso ocorre para a espécie U(6+), que é praticamente constante na ausência de degradação de MO, e passa a crescer linearmente com o aumento de temperatura quando se considera a reação de degradação. Para a espécie U(5+) o comportamento da curva cresce linearmente considerando a degradação de MO e passa a ter um crescimento mais acentuado, evidenciado pela curva, ao desconsiderá-la.

Além disso, nota-se que a degradação de matéria orgânica faz com que uma das fases do urânio, a Uraninita ( $UO_2$ ), se torne um mineral supersaturado, indicando a possibilidade de precipitação, exibindo valores de índice de saturação de 1,76 (amostra GE38) até 2,46 (amostra GE21), salientando que a amostra de menor teor de urânio dentre as cinco analisadas é a GE38, e a de maior GE21. Os minerais precipitam devido à mudança em suas solubilidades ocasionada pela alteração no ambiente químico. Assim, conforme já evidenciado na literatura (SPIRAKIS, 1996), de particular importância para a química do urânio é o efeito da matéria orgânica nas reações de oxidação-redução de soluções. As espécies de urânio reduzido  $U(4+)$  têm uma solubilidade muito menor do que as espécies de urânio oxidado  $U(6+)$ , e a forte associação de matéria orgânica - que é um poderoso agente redutor - com muitos minérios de urânio, tem sido um mecanismo de precipitação para muitos tipos de depósitos de urânio. O mais comum desses minerais é a uraninita.

**Figura 44** – Gráficos das espécies de urânio  $U(IV)$ ,  $U(V)$  E  $U(VI)$  conforme variação na temperatura para amostra GE21, (a) com degradação de MO e (b) sem degradação de MO



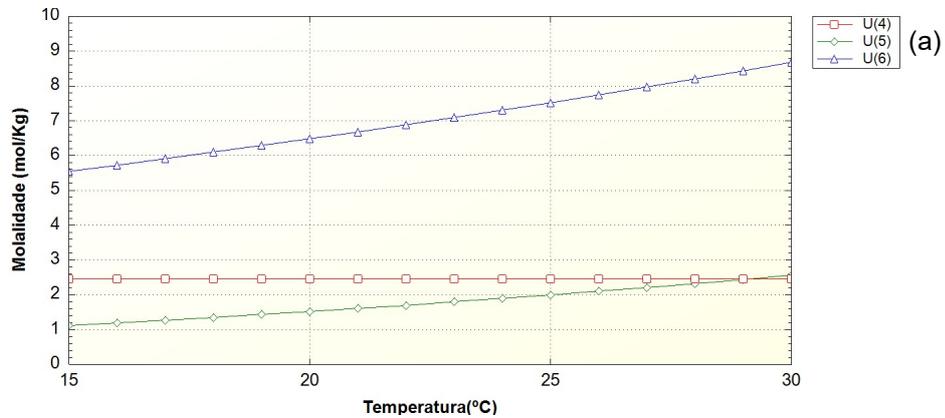
Valores em escala:  $U(4) \cdot 10^7$ ;  $U(5) \cdot 10^{14}$ ;  $U(6) \cdot 10^{16}$ .



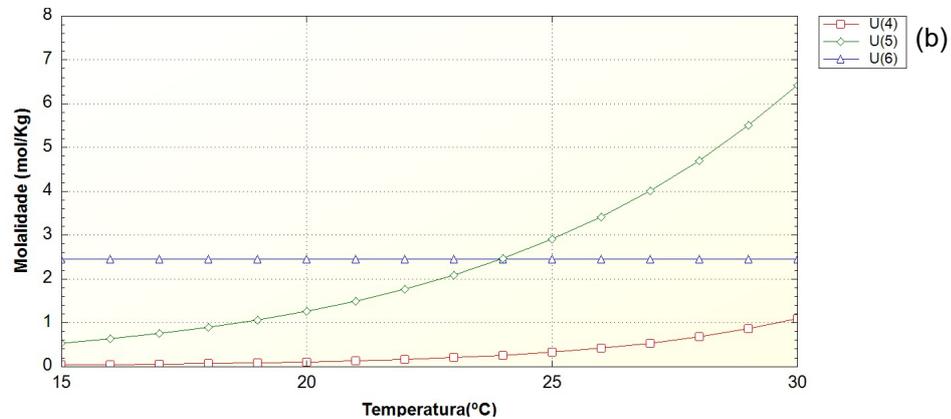
Valores em escala:  $U(4) \cdot 10^{31}$ ;  $U(5) \cdot 10^{22}$ ;  $U(6) \cdot 10^7$ .

Fonte: Acervo pessoal (software PHREEQC)

**Figura 45** – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para amostra GE38, (a) com degradação de MO e (b) sem degradação de MO



Valores em escala: U(4). $10^8$ ; U(5). $10^{15}$ ; U(6). $10^{17}$ .



Valores em escala: U(4). $10^{31}$ ; U(5). $10^{23}$ ; U(6). $10^8$ .

Fonte: Acervo pessoal (software PHREEQC)

### 5.2.1.2 – Solução ideal proposta

A solução ideal proposta para análise da influência do pH em solução de região de mina foi definida a partir da análise das cinco amostras de maior teor de urânio anteriormente estudadas, levando em consideração os valores médios de concentração para as 81 amostras trabalhadas em laboratório e a influência de outras espécies químicas na disponibilidade geoquímica do urânio e seletividade em relação a adsorção em resina de troca iônica (REIS *et al.*, 2019).

A composição da solução pode ser visualizada na Tabela 18.

Tabela 18 – Elementos constituintes e respectivas concentrações na solução ideal proposta.

Constituinte	Concentração*
<b>U</b>	0,020
<b>Na</b>	5
<b>Mg</b>	5
<b>Ca</b>	10
<b>Mn</b>	10
<b>Cl<sup>-</sup></b>	10
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	20
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	15
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	5
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,5
<b>MO</b>	0,00100

\*Concentrações dadas em mg/L, a exceção de **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** e **MO**, fornecidas em meq/L e mol/L de O<sub>2</sub>, respectivamente.

Fonte: Acervo pessoal.

Os valores de pH utilizados para as diferentes simulações buscam evidenciar de que forma a variação dele influencia nas espécies químicas presentes no meio. Sabe-se (ARNOLD, T. *et al.*, 2011) que no intervalo de pH entre 2,5-3,0, a espécie uranila (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) é importante a se considerar, pois se torna dominante, sendo a mesma um cátion característico por ser a forma mais prevalente e termodinamicamente estável do urânio, sendo um contaminante ambiental solúvel e problemático (ARNOLD; LOVE; PATEL, 2009). É sabido que o íon forma complexos estáveis com uma ampla variedade de ligantes, como carbonatos, fosfatos e sulfatos (LADEIRA; GONÇALVES, 2007). Apesar de as condições experimentais da região estudada indicarem um pH ligeiramente ácido, e por isso a escolha dos pH's 5 e 7 para as simulações, a identificação de minas de urânio que apresentam pH fortemente ácido em outras regiões, justifica o estudo das espécies predominantes em pH 3, por isso tal condição também foi escolhida para simulação.

De acordo com a literatura, em pH 4-6 ocorre a hidrólise dos íons uranila, produzindo complexos como UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, que são disponíveis para adsorção. Aumentando o valor de pH para valores próximos a 7 resulta na polimerização das espécies uranila hidrolisadas, como UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>-</sup>, espécies negativas (NEKHUNGUNI; TAVENGWA; TUTU, 2017).

Alguns dados relevantes obtidos por meio do software PHREEQC para valores de entrada descritos na Tabela 18 (solução ideal proposta), considerando ou não a degradação da matéria orgânica, são apresentados em seguida. É importante

destacar que o valor de alcalinidade inserido inicialmente é ajustado pelo programa de forma a estar condizente com o valor de pH inserido, já que a solução ideal proposta é a mesma para todas as simulações.

Ao analisar as espécies químicas, percebe-se que para os três valores de pH estudados, tanto para U(4+) quanto para U(5+), apenas uma espécie apresenta valores de concentração dominantes em cada,  $U(OH)_4$  para o U(4+) e  $UO_2^+$  para o U(5+). Na ausência de degradação de matéria orgânica, as concentrações de ambos não são pronunciadas para nenhum dos pH's analisados. Enquanto o valor da concentração de U(6+) apresenta ordem de grandeza  $10^{-8}$ , para as espécies de U(4+) e U(5+) a ordem de grandeza varia de  $10^{-33}$  (pH 7) a  $10^{-38}$  (pH3), e  $10^{-23}$  (pH7) a  $10^{-24}$  (pH3), respectivamente.

Considerando a degradação de matéria orgânica, U(4+) e U(5+) apresentam valores de concentração na ordem de grandeza  $10^{-8}$ , para o primeiro – U(4+), e variando de  $10^{-10}$  para pH3 a  $10^{-15}$  para pH7, para U(5+). Ou seja, de forma similar ao que ocorre na análise de especiação das cinco amostras de maior teor de urânio simuladas anteriormente, ao se considerar a degradação de matéria orgânica ocorre uma inversão entre U(4+) e U(6+) com relação à concentração no meio. Nesse caso, U(6+) passa a ser a forma de menor concentração, apresentando valores de ordem de grandeza variando de  $10^{-12}$  a  $10^{-17}$  para a solução ideal proposta, obtidos por meio da simulação, o que varia conforme o pH.

Nota-se variação nas espécies de urânio presentes no meio para a forma U(6+). Para pH 3, o íon uranila aparece dentre as duas espécies de maior concentração para a forma destacada, tanto na ausência de degradação de MO quanto na presença. Outro íon importante é o  $UO_2H_2PO_4^+$ , que apresenta concentração muito próxima do íon uranila em ambos os casos. Para pH 5, os íons que aparecem em maior concentração considerando a degradação de matéria orgânica são ânions ( $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  e  $UO_2PO_4^-$ ), sendo que desconsiderando essa reação, cátions aparecem dentre as 5 espécies de maior concentração ( $UO_2H_2PO_4^+$  e  $UO_2^{+2}$ ), e somente o ânion  $UO_2PO_4^-$ . Analisando pH 7 não vemos nenhum cátion de urânio hexavalente como uma espécie predominante. Destacam-se  $UO_2PO_4^-$  e  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ .

**Espécies Urânio pH3 (sem MO inicial)**

U(4+):	U(OH) <sub>4</sub>	4,8*E-38
U(5+):	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6,3*E-24
U(6+):	UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	2,9*E-8
	UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,9*E-8
	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,6*E-8
	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,1*E-9
	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,8*E-9

**Espécies Urânio pH3 (com degradação MO)**

U(4+):	U(OH) <sub>4</sub>	8,4*E-8
U(5+):	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,5*E-10
U(6+):	UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,7*E-12
	UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	9,4*E-12
	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,6*E-12
	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,7*E-12
	UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,9*E-13

**Espécies Urânio pH5 (sem MO inicial)**

U(4+):	U(OH) <sub>4</sub>	8,3*E-35
U(5+):	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4,7*E-23
U(6+):	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6,9*E-8
	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,3*E-9
	UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,2*E-9
	UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,2*E-9
	UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	1,1*E-9

**Espécies Urânio pH5 (com degradação MO)**

U(4+):	U(OH) <sub>4</sub>	8,4*E-8
U(5+):	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,9*E-13
U(6+):	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,5*E-15
	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,8*E-15
	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	1,2*E-15
	UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,1*E-15
	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	1,4*E-16

**Espécies Urânio pH7 (sem MO inicial)**

U(4+):	U(OH) <sub>4</sub>	9,8*E-33
U(5+):	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,9*E-23
U(6+):	UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,8*E-8
	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	1,3*E-8
	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,0*E-8
	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	9,8*E-9
	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,4*E-9

**Espécies Urânio pH7 (com degradação MO)**

U(4+):	U(OH) <sub>4</sub>	8,4*E-8
U(5+):	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4,1*E-15
U(6+):	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	3,8*E-16
	UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,7*E-16
	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	5,4*E-17
	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,8*E-17
	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,3*E-17

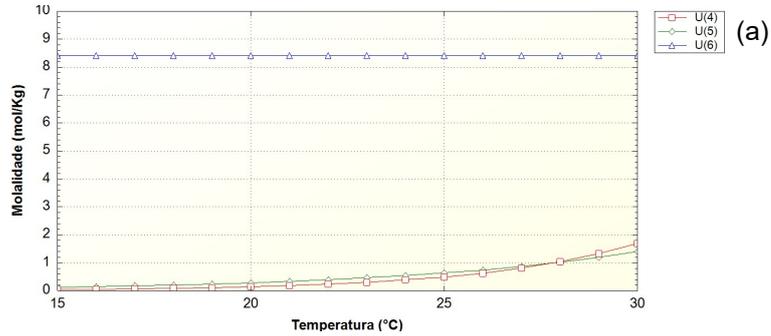
Isso indica que, para captação do urânio presente em solução similar à analisada em pH próximo a 7, como é o caso da solução da mina em estudo, a resina aniônica parece interessante do ponto de vista das espécies químicas presentes. Conforme esperado, para pH mais ácido, uma resina catiônica passa a ser uma opção interessante do ponto de vista das espécies do meio na ausência de íons complexantes.

Gráficos da variação de concentração das formas de urânio U(4), U(5) e U(6) foram plotados de modo a comparar o comportamento das mesmas com o aumento de temperatura, para os três valores de pH estudados, considerando e não a matéria orgânica.

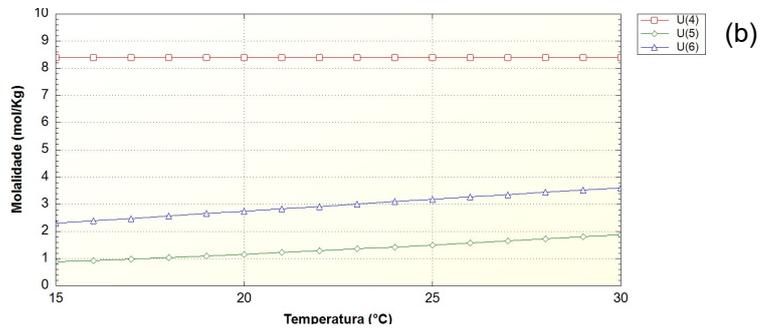
Nas Figuras 46, 47 e 48 pode-se ver o comportamento das curvas plotadas utilizando o PHREEQC por meio dos valores obtidos nas simulações. Comparando-se as curvas, nota-se que não há variações significativas de comportamento das formas de urânio entre os pH's, apenas indicando que o aumento da temperatura influencia mais fortemente a variação nos valores de concentração das espécies conforme o aumento de pH para a faixa estudada.

Para pH7 foi feito ainda análise traçando linha de tendência às curvas obtidas, para o caso desconsiderando a degradação de matéria orgânica, de modo a precisar o comportamento da curva. O resultado obtido pode ser visto na Figura 49. Pode-se notar que o ajuste realizado para as curvas foi do tipo exponencial. A forma U(6+) não apresentou variação para essa análise, e, portanto, não foi plotada no gráfico; resultou em ajuste linear, constante. No gráfico, o eixo principal refere-se à U(4+) e o eixo secundário a U(5+).

**Figura 46** – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para teste em pH3, (a) sem degradação de MO e (b) com degradação de MO



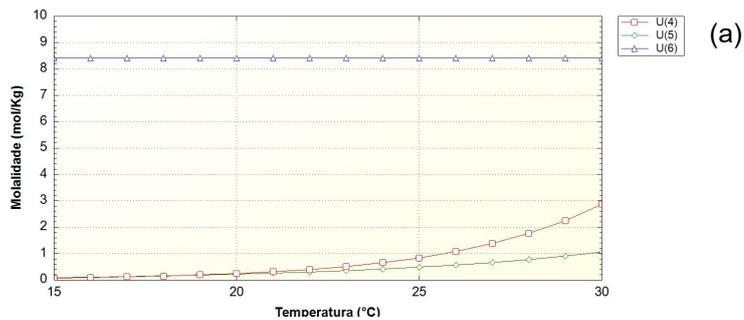
Valores em escala: U(4).10<sup>37</sup>; U(5).10<sup>23</sup>; U(6).10<sup>8</sup>



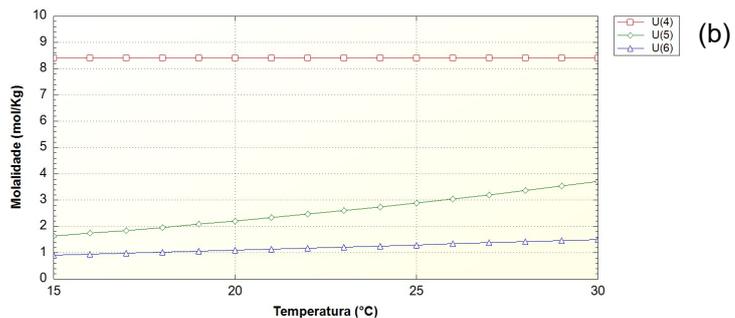
Valores em escala: U(4).10<sup>8</sup>; U(5).10<sup>10</sup>; U(6).10<sup>11</sup>

Fonte: Acervo pessoal (software PHREEQC)

**Figura 47** – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para teste em pH5, (a) sem degradação de MO e (b) com degradação de MO



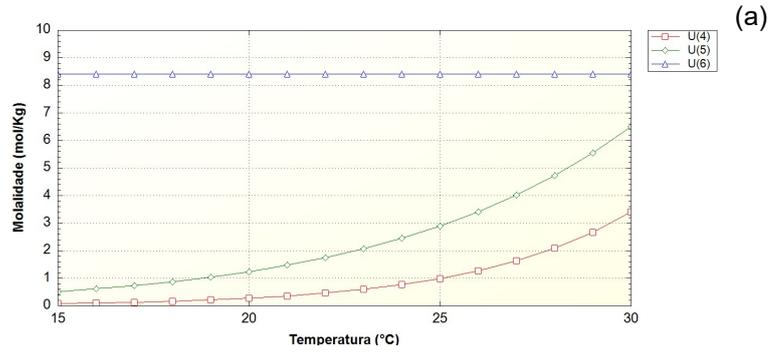
Valores em escala: U(4).10<sup>34</sup>; U(5).10<sup>22</sup>; U(6).10<sup>8</sup>



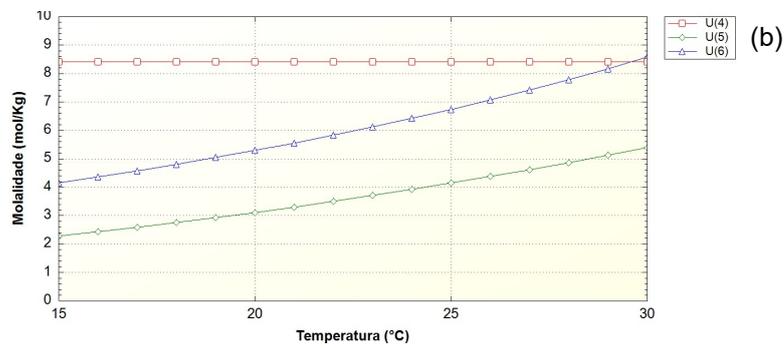
Valores em escala: U(4).10<sup>8</sup>; U(5).10<sup>13</sup>; U(6).10<sup>14</sup>

Fonte: Acervo pessoal (software PHREEQC)

**Figura 48** – Gráficos das espécies de urânio U(IV), U(V) E U(VI) conforme variação na temperatura para teste em pH7, (a) sem degradação de MO e (b) com degradação de MO



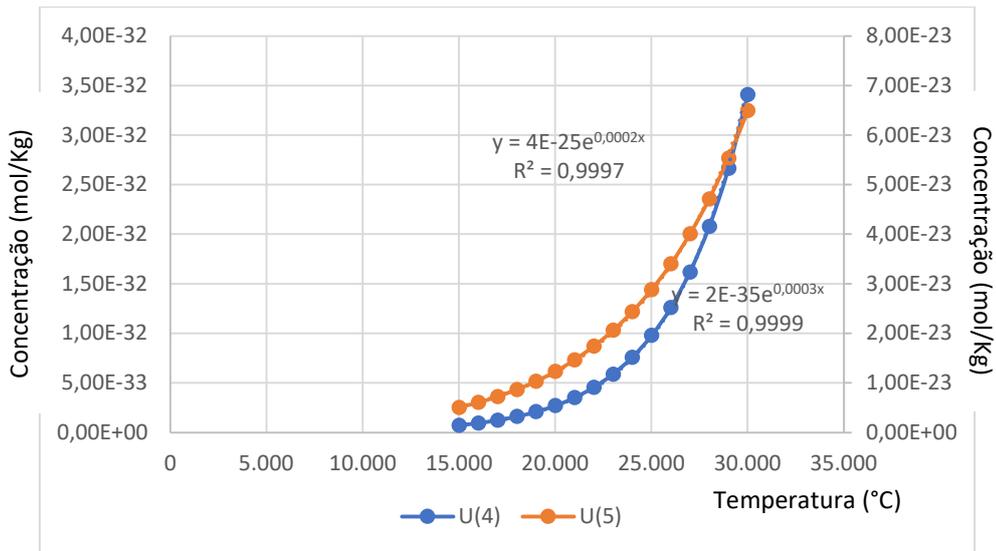
Valores em escala: U(4).10<sup>32</sup>; U(5).10<sup>23</sup>; U(6).10<sup>8</sup>



Valores em escala: U(4).10<sup>8</sup>; U(5).10<sup>15</sup>; U(6).10<sup>16</sup>

Fonte: Acervo pessoal (software PHREEQC)

**Figura 49** – Concentração das formas U(IV) e U(V) em função da temperatura para pH7 desconsiderando a degradação de MO: Linha de tendência e equação com ajuste R<sup>2</sup>

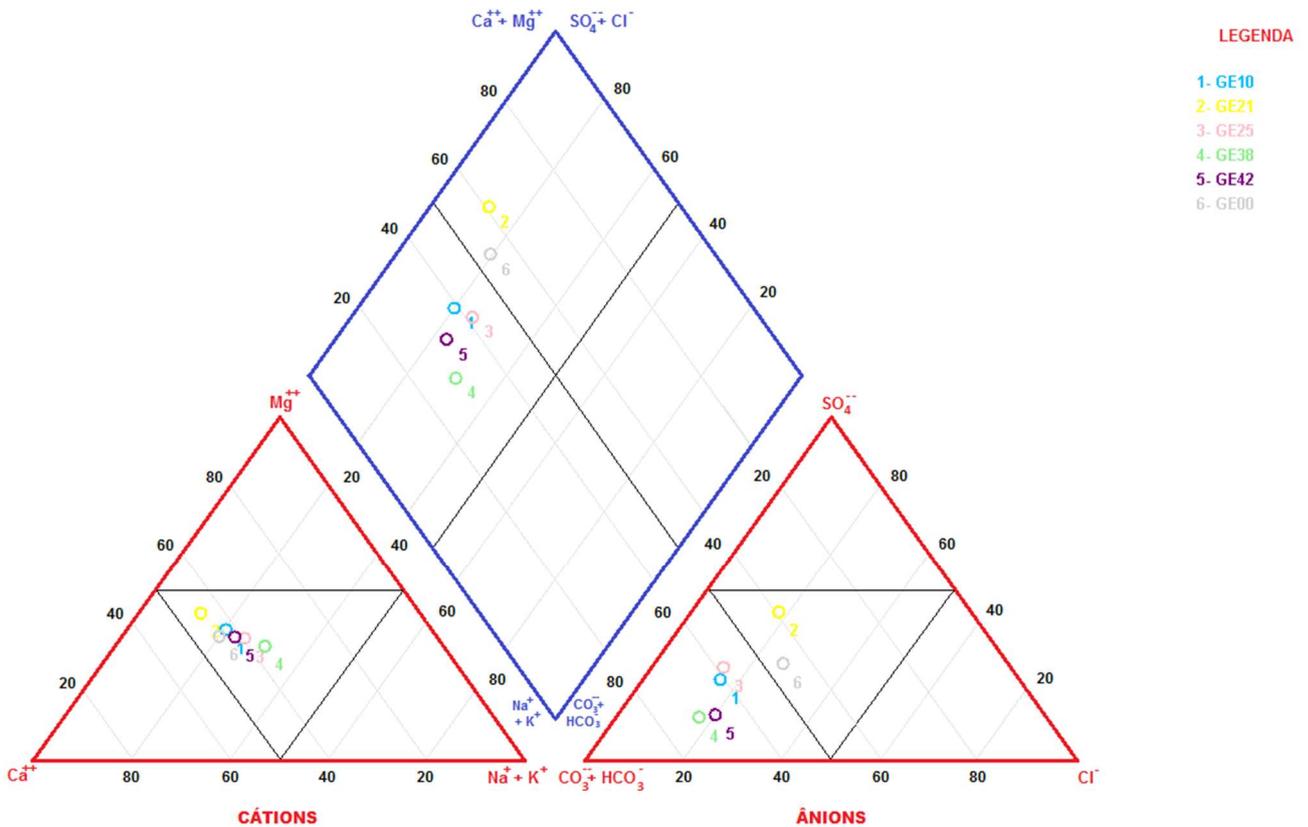


Fonte: Acervo pessoal (software Excel).

### 5.2.2 – QualiGraf

Na Figura 50 pode ser visto o Diagrama de Piper obtido por meio do software QualiGraf, pela inserção e processamento dos dados das cinco amostras de maior teor de urânio e da solução ideal proposta, anteriormente utilizadas para estudo de especiação no PHREEQC. Das 5 amostras analisadas, 4 são classificadas como Mista Bicarbonatada, sendo somente 1 classificada como Mista Mista. A solução ideal proposta também foi classificada como Mista Mista.

**Figura 50** – Diagrama de Piper para as cinco amostras analisadas e solução ideal proposta



Fonte: Acervo pessoal (software Qualigraf).

De acordo com a presença de cátions todas as águas se classificam como mistas, sendo a diferença notada quanto à classificação referente aos ânions. Observa-se que a amostra que apresenta classificação diferente das demais, dentre as cinco cujos dados foram obtidos experimentalmente, é aquela cujo teor de urânio é o mais elevado dentre as cinco, e, portanto, dentre todas as 81 amostras analisadas

previamente. As concentrações dos componentes de interesse das amostras podem ser vistas na Tabela 19.

Tabela 19 – Classificação das águas para as amostras analisadas em laboratório e para a solução ideal proposta segundo Diagrama de Piper.

Nome da Amostra	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	U (µg/L)	Classificação das Águas
GE10	3,52	5,44	3,02	5,35	36,61	11,30	10,88	Mista Bicarbonatada
GE21	4,69	12,93	7,59	6,33	24,41	21,40	29,24	Mista Mista
GE25	5,71	7,07	3,91	5,18	36,61	13,50	15,47	Mista Bicarbonatada
GE38	5,03	4,79	2,68	3,30	24,41	3,50	5,82	Mista Bicarbonatada
GE42	8,04	11,08	5,92	4,11	24,41	3,90	18,70	Mista Bicarbonatada
GE00	5,00	10,00	5,00	10,00	30,51	15,00	20,00	Mista Mista

Fonte: Acervo pessoal.

Dentre as 5 amostras cujos dados de concentração foram obtidos experimentalmente, a de maior teor de urânio representa aproximadamente 156,4% o valor da segunda amostra de maior teor, como pode ser visto na tabela (GE21: 29,24µg/L de U; GE42: 18,70µg/L de U). A amostra de maior teor de urânio difere das demais quanto ao elevado teor de sulfato se comparado às outras quatro; por esse motivo muda a classificação quanto aos ânions (Mista).

### 5.2.3 – Síntese dos Resultados Simulados Obtidos

As simulações realizadas em software PHREEQC permitiram explorar a especiação química do urânio frente a condições diversas. Na análise inicial realizada para as cinco amostras de maior teor de urânio com base em planejamento fatorial para estudo de condições a que pode estar sujeita uma mina de urânio desativada na Espanha (avaliando teor de umidade, tempo de incubação, pressão de sucção da água presente no solo e tipo de solo), comparou-se sob degradação e não de matéria orgânica as principais espécies de urânio com referência em dados de trabalho de campo obtido. Os resultados da simulação mostraram que desconsiderando a

degradação de matéria orgânica as espécies de urânio predominantes para as soluções simuladas são:  $\text{UO}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , da ordem de  $10^{-8}$  em molalidade. Considerando a degradação de matéria orgânica, ocorre a redução das espécies de urânio antes predominantemente na forma U(VI) e agora na U(IV), que por apresentarem menor solubilidade podem precipitar. Identificou-se a supersaturação da Uraninita, com índice de saturação próximo a 2 nessas condições. Outros minerais supersaturados para as simulações também foram identificados.

Com o objetivo de se estudar a influência do pH na espécie de urânio disponível, formulou-se uma solução ideal com base nas amostras analisadas anteriormente, uma solução Mista Mista segundo Diagrama de Piper, sendo as 5 amostras analisadas classificadas como Mista Bicarbonatada (4 delas) e Mista Mista a de maior teor de urânio. Os resultados das simulações mostraram que para pH3 há uma predominância de espécies positivas de urânio, enquanto para pH7 há predominância de espécies negativas. As soluções utilizadas como dados de entrada para as primeiras simulações realizadas apresentam um intervalo de pH medido de 6,26 a 7,25.

Assim, propõe-se o desenvolvimento de resinas não somente catiônicas como a que foi desenvolvida e está descrita na primeira etapa desse trabalho (ver 5.1 – Resinas Sintetizadas), mas também com funcionalização aniônica, visto que as espécies de urânio presentes na água do entorno da mina para a região estudada podem estar sob a forma de ânions, conforme previsto pelas simulações em pH próximo à neutralidade (pH7). Pensando em regiões de maior acidez, no entanto, onde foi observado que as espécies de urânio podem estar predominantemente sob a forma de cátions, a resina catiônica desenvolvida é uma opção melhor.

Testes de adsorção/dessorção de urânio também devem ser feitos para avaliar o potencial de captura experimental dessas espécies especificamente, além de testes de solução mista de íons, visando avaliar a seletividade quando às espécies de urânio em solução.

## 6 - CONCLUSÕES

Foram obtidos três tipos de micropartículas poliméricas: sem magnetita (Sty-DVB), com nanomagnetita sem tratamento prévio (Sty-DVB/Mag) e com nanomagnetita tratada previamente à síntese com ácido oleico (Sty-DVB/Mag-AcOI). Os resultados de caracterização mostraram que as partículas sintetizadas apresentam morfologia esférica e são mesoporosas. Os testes de troca iônica em NaOH resultaram em capacidade de troca iônica similar entre a amostra Sty-DVB e Sty-DVB/Mag-AcOI (e à comercial) de 4,0meq/g de resina seca; para a resina Sty-DVB/Mag o valor obtido foi de 6,0meq/g. No entanto, pelas análises de caracterização DRX e Espectroscopia Mössbauer não foi possível certificar a presença de magnetita após a análise, o que justificaria valores mais elevados de troca iônica, visto que essa amostra não apresenta ácido oleico, e portanto, não apresentaria um impedimento estérico à adsorção pela magnetita. Por outro lado, o tratamento com ácido oleico propiciou menor oxidação da magnetita na amostra em que foi usado, atuando como uma camada protetiva.

Por meio dos resultados experimentais obtidos, sugere-se a repolimerização das resinas com magnetita antes da funcionalização, com o objetivo de encapsulá-las pela matriz polimérica e preservar as propriedades magnéticas do material. Outras técnicas de caracterização, além das já realizadas, podem ser exploradas de forma a avaliar o teor de magnetita após a sulfonação (como Termogravimetria - TG), grupos funcionais no polímero funcionalizado (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR), e determinação do ponto de carga zero do adsorvente.

O estudo da especiação do urânio foi conduzido para adequar as características da resina a ser produzida. As simulações realizadas em software PHREEQC permitiram obter informações sobre as espécies químicas de urânio em diferentes condições. Considerando a degradação de matéria orgânica identifica-se a redução do urânio U(VI) para U(IV), menos solúveis, precipitando a Uraninita. Desconsiderando a degradação de matéria orgânica, as espécies de urânio em maior quantidade são compostas predominantemente por fosfatos, carbonatos, hidróxido e sulfato em combinação com o íon uranila. As análises com variação de pH mostraram

que em pH3 há predominância de espécies positivas de urânio e em pH7 há predominância de espécies negativas.

Assim, como a água do entorno de mina para a região estudada apresenta pH próximo à neutralidade, sugere-se o desenvolvimento de uma resina com funcionalização aniônica para o objetivo de captura de espécies de urânio nessa área.

Por fim, propõe-se testes de adsorção/dessorção de urânio utilizando a resina já sintetizada e novas funcionalizações, modificando os parâmetros conforme mencionado, avaliando o potencial na captura experimental das espécies de urânio e a seletividade, empregando as resinas em solução mista de íons.

## REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. (*in memoriam*) **Operações de Troca Iônica**. São Paulo/SP, Brazil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – CNEN/SP, 2014, 198 p. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/slr/cel/0399>. Acesso em: 12 fev. 2021.
- ABU-QARE, A. W.; ABOU-DONLA, M. B. Depleted Uranium—the Growing Concern, **Journal of Applied Toxicology**, New Jersey, United States of America, v. 22, p. 149-152, Feb. 2002.
- AEDO, Claudio Toro. **Síntesis de resinas intercambiadoras de cationes de poli (estireno-co-divinilbenceno): determinación de la influencia de algunas condiciones de síntesis en la morfología de las resinas, estudio de la cinética de sulfonación y de su aplicación para la adsorción de glutatión**. 2008. 526f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Têxtil. Universidade de Salamanca, Salamanca, Espanha. 2008. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=18487&orden=234688&info=link>. Acesso em: 23 mar. 2021.
- ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais, **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté/SP, Brazil, v. 11, n. 2, p. 387-401, Apr./Jun. 2016.
- ARNOLD, P. L.; LOVE, J. B.; PATEL, D. Pentavalent uranyl complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, Netherlands, v. 253, p. 1973–1978, Mar. 2009.
- ARNOLD, T. *et al.* Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, Netherlands, v. 75, p. 2200–2212, Feb. 2011.
- ASTM International – American Society for Testing and Materials. **ASTM D1895 – 17: Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials**. Pennsylvania, United States of America, p. 1-6, 2017.
- BENTO, H. B.S. *et al.* Magnetized poly(STY-co-DVB) as a matrix for immobilizing microbial lipase to be used in biotransformation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, Netherlands, v. 426, p. 95–101, 2017.
- BRIGANTI, A. *et al.* Understanding uranium behaviour in a natural rock–water system: leaching and adsorption tests on the Tufo Rosso a Scorie Nere ignimbrite (Viterbo area, central Italy), **Environmental Earth Sciences**, Germany, v.76, n.680, p. 1-14, Oct. 2017.
- BRUGGE, D.; BUCHNER, V. Health effects of uranium: new research findings, **Reviews on Environmental Health**, Berlin, Germany, v. 26, n. 4, p. 231-249, Oct. 2011.

BRUNETON, P.; CUNEY, M. 2 – Geology of uranium deposits. **Uranium for Nuclear Power: Resources, Mining and Transformation to Fuel**. World Nuclear Association, London, United Kingdom: Woodhead Publishing, p. 11-52, 2016.

CHANG, J. *et al.* Sulfonated Poly(styrene-divinylbenzene-glycidyl methacrylate)-Capsulated Magnetite Nanoparticles as a Recyclable Catalyst for One-step Biodiesel Production from High Free Fatty Acid-containing Feedstocks. **New Journal of Chemistry**, France, v. 42, p. 13074-13080, 2018.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2<sup>nd</sup> ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

COSTA, Jamerson Willian da Silva. **Utilização das Zeólitas Y e ZSM-5 na Adsorção do 1,2-Dicloroetano**. 2018. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2018. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/4548>. Acesso em: 12 fev. 2021.

COUTINHO, F. M. B. *et al.* Resinas Sulfônicas: *Síntese, Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n.3, p. 141-146, 2003.

CRAFT, E. S. *et al.* Depleted and Natural Uranium: Chemistry and Toxicological Effects. **Journal of Toxicology and Environmental Health: Part B**, v.7, n.4, p. 297-317, 2004.

CUNHA, O. A. A. *et al.* Implantação de Projeto de Descontaminação de Urânio de Águas Ácidas da Mina da INB Em Caldas - MG com Resinas de Troca Iônica, *In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, Poços de Caldas/MG, Brasil, Oct. 2015. Disponível em: <https://www.artigos.entmme.org/>. Acesso em: 12 fev. 2021.

**DOWEX™ MARATHON™ MSC**. A Uniform Particle Size, High Capacity Macroporous Cation Exchange Resin for Industrial Softening and Water Demineralization Applications. DOW®, 2p. Disponível em: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-Marathon-MSC-L.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2021.

DRAGO, Valderes. **Uma Introdução à Espectroscopia Mössbauer para Químicos**. Laboratório de Física Moderna. *Notas de aula*. Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2012. 22p. Disponível em: <https://moderna.paginas.ufsc.br/files/2012/12/MOSSBAUER.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2021.

FORMIGA, W. J. F.; MELLO, I. L.; COSTA, M. A. S. Microesferas Poliméricas Magnéticas à Base de Estireno e Divinilbenzeno com Morfologia Casca e Núcleo. **Polímeros**, São Carlos/SP, Brasil, v. 23, n. 2, p. 262-269, 2013.

GERVALD, A. Y.; GRITSKOVA, I. A.; PROKOPOV, N. I. Synthesis of Magnetic Polymeric Microspheres. **Russian Chemical Reviews**, United Kingdom, v. 79, n. 3, p. 219-229, 2010.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia Magnética como Adsorvente de Contaminantes Orgânicos em Meio Aquoso: Efeito da Temperatura e do pH. **Química Nova**, São Paulo/SP, Brasil, v. 31, n. 3, p. 518-522, Mar. 2008.

GONZAGA, Ligia Mara. **Separação Magnética a Úmido de Minérios de Ferro Itabiríticos**. 2014. 163f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2014. Disponível em: <http://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/-7/2014-2/305--284/file>. Acesso em: 12 de fev. 2021.

GOOGLE MAPS. “40°43'28.86"N 6°42'59.96"W” (Villar de la Yegua, Salamanca, Espanha). Disponível em: <https://goo.gl/maps/2wVPnv8cGsf7MezD9>. Acesso em: 27 jan. 2021.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London, England: Academic Press Inc., 2<sup>nd</sup> ed, 303p., 1982.

GRENTHE, I. *et al.* **Uranium**. In: Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J. (eds) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht, Netherlands: Ed. Springer, v. 1, cap. 5, p. 253-698, 2008.

HAMED, M. H.; MUELLER, D. N.; MÜLLER, M. Thermal phase design of ultrathin magnetic iron oxide films: from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, p. 1335-1343, 2020.

HEIDER, M. Urânio. **Agência Nacional de Mineração**, Brasília/DF, Brasil, Série Estatísticas e Economia Mineral, Cap 2.3, p. 70-92, 2009. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/2-3-uranio>. Acesso em: 13 fev. 2021.

ICRP – International Commission on Radiological Protection. **ICRP Publication 103: The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. *Annals of the ICRP*, Elsevier, v. 37, n. 2-4, Apr/Jun. 2007, 332 p. Disponível em: [https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/ANIB\\_37\\_2-4](https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/ANIB_37_2-4). Acesso em: 13 fev. 2021.

IZARD, A. M. Las Mineralizaciones Uraníferas del CEG en la Provincia de Salamanca. **Stvdia Geológica Salmanticense**, Salamanca, Espanha, v. XXIII, p. 7-59, 1986.

LADEIRA, A. C. Q; GONÇALVES, C. R. Influence of anionic species on uranium separation from acid mine water using strong base resins, **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 499-504, Mar. 2007.

LEAL, Roberto. **Estudo da Magnetita como Material Adsorvedor de Íons Uranilo**. 2006. 72f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo/SP, 2006. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15052012-132433/en.php>. Acesso em: 13 fev. 2021.

LEE, Y.; RHO, J.; JUNG, B. Preparation of Magnetic Ion-Exchange Resins by the Suspension Polymerization of Styrene with Magnetite. **Journal of Applied Polymer Science**, New Jersey, United States of America, v. 89, p. 2058–2067, 2003.

LEO BAEKELAND. *In*: Encyclopedia Britannica. [United States of America: The Editors of Encyclopaedia Britannica], 10 Nov. 2020. Disponível em: <https://www.britannica.com/biography/Leo-Baekeland>. Acesso em: 13 fev. 2021.

LOZANO, J. C. *et al.* A system for obtaining soil solution extracts and soil water retention curves using a bench centrifuge with fixed angle rotors. **Geoderma**. Netherlands, v. 361, n. 114063, 8p., 2020.

MA, M. *et al.* Emerging health risks and underlying toxicological mechanisms of uranium contamination: Lessons from the past two decades. **Environment International**, v. 145, p. 1-15, Sept. 2020.

MAHFOUZ, M. G. *et al.* Synthesis, Characterization, and Application of Polystyrene Adsorbents Containing Tri-n-butylphosphate for Solid-phase Extraction of Uranium (VI) from Aqueous Nitrate Solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Netherlands, v. 301, p. 739-749, 2014.

MARCOLIN, N. A Era do Plástico: Há Cem Anos era Inventada a Primeira Resina Sintética. **Revista Pesquisa Fapesp**, São Paulo/SP, Brasil, Ed. 121, mar. 2006. Caderno Memória, p. 10-11. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/a-era-do-plastico/>. Acesso em: 13 fev. 2021.

MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B.; NORDSTROM, D. K. (org.) **Geoquímica de Águas Subterrâneas: Um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados**. Tradução: Jacinta Enzweiler. 1. ed., Campinas/SP, Brasil: Editora da Unicamp, 1 jan. 2012, 248 p.

NASCIMENTO, Marcos Roberto Lopes do. **Remoção e Recuperação de Urânio de Águas Ácidas de Mina por Resina de Troca Iônica**. 1998. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 1998. Disponível em: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/32/005/32005644.pdf?r=1&r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/005/32005644.pdf?r=1&r=1). Acesso em: 12 fev. 2021.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza/CE, Brazil: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Coleção de Estudos da Pós-Graduação, 2014, 256 p. Disponível em: [http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf). Acesso em: 12 fev. 2021.

NEKHUNGUNI, P. M.; TAVENGWA, N. T.; TUTU, H. Sorption of Uranium(VI) onto Hydrous Ferric Oxide-Modified Zeolite: *Assessment of the Effect of pH, Contact Time, Temperature, Selected Cations and Anions on Sorbent Interactions*. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 571-582, Sept. 2017.

ORTIZ, Nilce. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , em Solução**. 2000. 176f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo/SP, 2000. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-15022002-115714/publico/nilceortiz.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2021.

PASTUKHOV, A. V. Magnetic Sorbents Based on Hypercrosslinked Copolymers of Styrene and Divinylbenzene with Immobilized Iron Oxides. **Reactive and Functional Polymers**, v. 160, 15p., 2021.

REIS, M. O. *et al.* Evaluation of the Soil Conditions to Study for Selectivity of Uranium Adsorption on Ion Exchange Resins. *In: 9<sup>th</sup> International Nuclear Atlantic Conference (INAC) - Nuclear New Horizons: Fueling our Future*, 21-25 October 2019, Santos, SP, Brazil.

RODRIGO, R.; TORO, C. A.; CUELLAR, J. Influence of the Geometric Factors of the Experimental Device Used in Suspension Polymerization on the Properties of Poly(styrene-co-divinylbenzene) Microparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, New Jersey, United States of America, v. 124, p. 1431–1446, 2012.

RODRIGO, R.; TORO, C. A.; CUELLAR, J. Morphological Characteristics of Poly(Styrene-Co-Divinylbenzene) Microparticles Synthesized by Suspension Polymerization. **Powder Technology**, New Jersey, United States of America v. 247, p. 279–288, 2013.

RODRÍGUEZ, P. B. *et al.* Influence of soil conditions on the distribution coefficients of  $^{226}\text{Ra}$  in natural soils, **Chemosphere**, v. 205, p. 188-193, Apr. 2018.

RODRÍGUEZ, P. B.; LOZANO, J. C.; TOMÉ, F. V. I How the distribution coefficient of  $^{238}\text{U}$  in natural soils is affected by the method used to obtain the soil solution and its dependency on structural characteristics, **Chemosphere**, v. 242, p. 1-7, Oct. 2019.

SANTOS, Fernanda Abreu dos. **Uso das Escamas da Pinha da *Araucaria augustifolia* para Biosorção de Metais Pesados de Efluente Industrial de Galvanoplastia**. 2007. 145f. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2007. Disponível em: <https://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3106/1/397936.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2021.

SANTOS-FRANCÈS, F. *et al.* Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 1-11, Jan. 2018.

SCHMIDT, A. M. Thermoresponsive magnetic colloids. **Colloid and Polymer Science**, Germany, v. 285, p. 953–966, Apr. 2007.

SIGMA-ALDRICH. SKU 216380. **Amberlyst® 15 hydrogen form (dry)**. Darmstadt, Germany: Merck KGaA and/or its affiliates. Disponível em: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/216380?lang=pt&region=BR&cm\\_sp=Insite-\\_caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_39389-20-3-\\_srpRecs3-2](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/216380?lang=pt&region=BR&cm_sp=Insite-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_39389-20-3-_srpRecs3-2). Acesso em: 17 fev. 2021.

SIGMA-ALDRICH. SKU 637106. **Iron (II, III) oxide: nanopowder, 50-100 nm particle size (SEM), 97% trace metals basis**. Darmstadt, Germany: Merck KGaA and/or its affiliates. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/637106?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 26 mar. 2021.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalisadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais. **Química. Nova**, São Paulo/SP, Brasil, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SILVA, Silene Pereira da. **Estudo de Nanopartículas Magnéticas Recobertas por Polímeros Derivados de Epóxidos de Ácidos Graxos do Biodiesel**. 2015. 119f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/143864>. Acesso: 13 fev. 2021.

SOUZA, F. S. *et al.* Síntese e caracterização de copolímeros reticulados à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 1, p. 82-90, 2013.

SPIRAKIS, C. S. The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks. **Ore Geology Reviews**, v. 11, p. 53-69, 1996.

TOMASSONI, F. *et al.* Técnica de Biorremediação do Solo. Acta Iguazu, Cascavel/PR, Brazil, v. 3, n. 3, pp. 46-56, Oct. 2014.

UN (United Nations) Environment Programme. **Global Environment Outlook – GEO-6: Healthy Planet, Healthy People**. Nairobi, Kenya, 2019, 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 708 p., 2019. Disponível em: [https://environmentlive.unep.org/media/global\\_assessment/geo6\\_2018\\_final](https://environmentlive.unep.org/media/global_assessment/geo6_2018_final). Acesso em: 13 fev. 2021.

USGS: Science for a changing world. **PHREEQC Version 3**. Washington/D.C., United States of America: U.S. Department of the Interior, 7 Jan. 2020. Disponível em: <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>. Acesso em: 13 fev. 2021.

WALTON, H. F. “Ion-exchange reaction”. *In*: Encyclopedia Britannica. [Boulder/CO, United States of America], 17 Oct. 2016. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/ion-exchange-reaction>. Acesso em: 13 fev. 2021.

WHEATON, R. M.; LEFEVRE, L. J. **DOWEX Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange**. Dow Liquid Separations, 9 p., Jun. 2000. Disponível em: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-Ion-Exchange-Resins-Fundamentals-L.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2021.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality: *Fourth Edition Incorporating the First Addendum***. Geneva: World Health Organization, 2017. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;sequence=1>. Acesso em: 27 mar. 2021.

WNA – World Nuclear Association. **World Uranium Mining Production**. United Kingdom: Dec. 2020. Disponível em: <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>. Acesso em: 13 fev. 2021.