



AVALIAÇÃO DAS MEDIDAS DE PH E CONDUTIVIDADE PARA ESTUDO DA ADSORÇÃO DE LÍTIU POR RESINA DE TROCA IÔNICA

BATISTA, A.S.M¹, ANTEQUERA, J.C.²

¹Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Anatomia e Imagem, Faculdade de Medicina. e-mail: adriananuclear@yahoo.com.br

²Universidad de Salamanca (USAL), Departamento de Ingeniería Química y Textil, Facultad de Ciencias Químicas.

RESUMO

A separação isotópica do lítio é essencial para suas aplicações voltadas à engenharia nuclear demandando estudos para melhoria das técnicas já conhecidas. O presente trabalho apresenta um estudo da adsorção de lítio por resina de troca iônica do tipo gel, caracterizando o uso das medidas de variação do pH das soluções de cloreto de lítio (LiCl) antes e após contato com a resina, para construção de isoterma de adsorção. Foram utilizados trocadores iônicos do tipo Dowex. As medidas de pH foram obtidas com pHMeter GLP21 Crison. Dados de condutividade foram utilizados para acompanhar as medidas de pH, avaliando a coerência dos resultados obtidos. Observou-se a efetividade da resina para adsorção de lítio e as medidas de pH para demonstrá-la. Os resultados contribuem no desenvolvimento metodológico do processo de adsorção seletiva de isótopos de lítio, simplificando tanto na extração pela resina, como na possibilidade de avaliar previamente a efetividade da adsorção, para então realizar verificação da fração isotópica prevalente com técnicas mais sofisticadas.

PALAVRAS-CHAVE: Lítio, Resina de troca iônica, Adsorção, Separação isotópica.

ABSTRACT

Isotopic separation of lithium is essential for its applications to nuclear engineering requiring studies to improve techniques already known. The present work presents a study of the lithium adsorption by ion exchange resin of the gel type, characterizing the use of the pH variation measurements of lithium chloride (LiCl) solutions before and after contact with the resin, for adsorption isotherm construction. Dowex type ion exchangers were used. The pH measurements were obtained with GLP21 Crison pHMeter. Conductivity data were used to follow the pH measurements, evaluating the consistency of the results obtained. It was observed the effectiveness of the resin for lithium adsorption and the pH measurements to demonstrate it. The results contribute to the methodological development of the selective adsorption process of lithium isotopes, simplifying both the extraction by the resin and the possibility of previously evaluating the adsorption effectiveness, to verify the isotopic fraction prevalent with more sophisticated techniques.

KEYWORDS: Lithium, Ion-exchange resin, Adsorption, Isotopic separation.

1. INTRODUÇÃO

O lítio é considerado um metal estratégico por apresentar forte atividade eletroquímica sendo por isso muito utilizado na fabricação de baterias (Huang, Wang, 2018). Assim mesmo possui aplicações também na área médica como no tratamento de transtornos psiquiátricos, por exemplo (Kessing, Andersen, Ersboll, 2018). Já no campo da Engenharia Nuclear é especialmente importante por estar relacionado à obtenção de energia em reatores de fusão, assim como utilizado para controle de pH em reatores de água pressurizada, do inglês *pressurized water reactor* (PWR), que são reatores de fissão (Graça, 2015; García-Redondo, Castaño-Marín, Gómez-Briceño, 2000). No que se refere especialmente a seu uso em reatores nucleares é relevante diferenciar sua composição isotópica. Ainda que quimicamente os isótopos se comportem igual, no que diz respeito à interação dos mesmos com nêutrons de baixa energia são bem diferentes. Para uso na água refrigerante em reatores PWR é imprescindível que não haja ativação nuclear pelo bombardeamento de nêutrons. Embora a água refrigerante não esteja em contato direto com o núcleo do reator, alguns elementos presentes na composição da parede que separa o refrigerante do interior do núcleo podem ser ativados, liberando outros nêutrons, agora de mais baixa energia, em sua face oposta, ou seja, que estaria em contato com a água refrigerante (García-Redondo, Castaño-Marín, Gómez-Briceño, 2000).

A probabilidade de interação entre um dado feixe de partículas com outras é nomeada em física das partículas por seção de choque, sendo, portanto uma medida de superfície, usualmente medida em metros quadrados ou barns, sendo um barn equivalente a 10^{-24} cm². Isto quer dizer que quando um determinado conjunto de partículas é exposto a um feixe de nêutrons existe uma probabilidade de que aja interação entre o nêutron e a partícula. A ausência de carga do nêutron faz com que sua interação seja a nível necessariamente nuclear, podendo resultar em uma ativação, ou seja, causar excitação nuclear em elementos estáveis (Cegalla, 1982). Este é um fenômeno indesejado e deve ser prevenido, no que se refere à água refrigerante de reatores PWR, para evitar contaminação radioativa do circuito secundário (García-Redondo, Castaño-Marín, Gómez-Briceño, 2000).

As diferenças entre as seções de choque dos isótopos do lítio demanda sua separação isotópica, uma vez que o ⁷Li apresenta uma seção de choque para absorção de nêutrons de baixa energia de 0,037 barn, enquanto o ⁶Li apresenta uma seção de choque de 940 barn (Cegalla, 1982). Assim, resulta na segurança de usar o ⁷Li como constituinte da água refrigerante em reatores PWR, assim como a presença do ⁶Li trazer perigos de contaminação. Por outro lado, em reatores de fusão, tendo como elemento combustível o trítio, este pode ser obtido a partir do ⁶Li, que quando excitado decai em ³H e uma partícula alfa. A geração de trítio através do ⁷Li é possível, porém com nêutrons mais energéticos e através de uma reação endotérmica, ao contrário da que ocorre com o ⁶Li que é exotérmica. Assim sendo a liberação de calor ocorre para reação com ⁶Li e a presença de ⁷Li na composição pode tornar esta reação menos eficiente. Observa-se, portanto, que para aplicações nucleares a separação isotópica do lítio é necessária. Na natureza a abundância relativa destes dois isótopos estáveis são de 92,41% de ⁷Li e 7,59% de ⁶Li (Cegalla, 1982).

Apesar de relevante a tecnologia de separação isotópica do lítio não é completamente dominada no Brasil e, por ser conhecimento estratégico, não é inteiramente compartilhado. Assim sendo o presente trabalho descreve os primeiros resultados do desenvolvimento de uma técnica para separação isotópica do lítio utilizando resina de troca

iônica. O propósito é simplificar os métodos convencionais que utilizam adsorção com auxílio de mercúrio, que além de ser importado, tem sofrido controle rigoroso de seu uso industrial para proteção contra contaminação ambiental (Lacerda, 1997). O estudo das resinas de troca iônica para extração seletiva de isótopos de lítio foi relatada recentemente por Suzuki et al. (2017) em que ressaltou a necessidade de uso de resinas macroreticuladas para aumento da eficiência de adsorção (Suzuki et al., 2017). No entanto, Mikes et al. conseguiu bons resultados com resina do tipo gel, ou seja, sem porosidade permanente. Estes resultados motivaram a presente proposta de avaliar não só a efetividade da adsorção de lítio por resina de troca iônica do tipo gel como também a obtenção de isotermas de adsorção que trará importantes informações acerca das condições de preparo do processo, testando adicionalmente o contato resina/LiCl em recipiente comum, simplificando ainda mais a técnica convencional de extração seletiva com uso de coluna (Mikes, Durisova, Jelinek, 2017).

Trata-se, portanto, de um trabalho prévio de avaliação da efetividade da separação isotópica, focando essencialmente na simplificação dos processos convencionais de adsorção de lítio por troca iônica. Sabe-se que a eficiência da adsorção por coluna é condicionada por alguns fatores, tais como afetada negativamente pelo empacotamento irregular, canalização e tamanho das partículas. No que se refere ao tamanho das partículas, por exemplo, e aí considerando o ${}^6\text{Li}$ como menor que o ${}^7\text{Li}$, seria inicialmente um fator seletivo quando do uso de coluna, no entanto é uma variável limitada pela queda de pressão (Pehlivan, Altun, 2006). Assim se justifica a escolha pelo contato fora da coluna entre a resina e solução de LiCl, onde as amostras permanecem em agitação constante para aumento do contato.

Por outro lado, a avaliação posterior da capacidade de adsorção isotópica seletiva é realizada por técnicas sofisticadas de análise, tais como espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (em inglês: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ou ICP-MS) ou ressonância magnética. Neste sentido, analisar amostras por estas técnicas sem quantificar o efetivo intercâmbio H^+/Li^+ , pode trazer ônus adicional ao processo. Por isso também é proposto uma avaliação simplificada para determinação da troca iônica e construção de isotermas de adsorção em temperatura ambiente com dados obtidos a partir da mensuração do pH, sendo este um resultado voltado, portanto, as definições metodológicas de otimização dos processos. Neste trabalho utilizamos trocadores iônicos do tipo Dowex cujo esqueleto polimérico estrutural é de estireno reticulado com divinilbenzeno e funcionalizado com ácido sulfúrico, proporcionando o local de troca iônica. Elas são fornecidas na forma sódica que é muito estável.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para os experimentos foi utilizado cloreto de lítio (LiCl) na composição de solução aquosa para teste de intercâmbio de íons com resina Dowex 50WX4-200, que apresenta capacidade de intercâmbio iônico de 4,8 meq/g. O primeiro procedimento foi de avaliação da necessidade de secagem das amostras de LiCl antes de misturá-las à água porque é conhecido higroscópico e seu teor de umidade impossibilitaria a preparação das soluções em concentrações determinadas. Amostras de LiCl foram pesadas em recipientes individuais e secas com e sem vácuo por doze horas em forno a 80 °C. A Tab.1 apresenta os resultados em massa das amostras de LiCl antes e após processo de dessecação. Foi

observada uma perda média em massa de 26,6 % na dessecação de LiCl sem vácuo e 26 % em vácuo, confirmando o alto conteúdo em água das amostras e a necessidade da secagem no forno para segurança das proporções estabelecidas.

Tabela 1. Massa das amostras de LiCl antes e após processo de dessecação.

Amostras secas sem vácuo	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% de massa perdida
I	0,9116	0,6689	26,6
II	0,9131	0,6685	26,8
III	0,9159	0,6714	26,7
IV	0,9142	0,6721	26,5
V	3,0803	2,2566	26,7
Amostras secas no vácuo	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% de massa perdida
I	0,0059	0,004	32
II	0,0582	0,0437	25
III	0,0919	0,0694	25
IV	0,5607	0,4435	21
V	0,9	0,6601	27

Assim, ficou definida a perda de aproximadamente 30 % de massa das amostras após dessecação para o preparo das soluções finais para teste de adsorção de lítio por troca de íons com a resina. Novas amostras foram preparadas com LiCl secos em forno e, posteriormente, adicionando 100 ml de água deionizada, garantindo assim a concentração final das soluções. Foram realizadas medidas de pH e condutividade nas soluções com phmetro GLP21 Crison e condutímetro Traceable Fisher Scientific. As resinas foram acondicionadas em recipientes individuais para receber 20 ml da solução prévia de LiCl preparada em 100 ml. Foram utilizadas 0,1 g da resina Dowex 50WX4-200 para cada solução testada. Assim sendo, das soluções de LiCl (100 ml) 20 ml de cada foi utilizada para ser colocada em contato com a resina. A umidade da resina também foi considerada colocando uma amostra de 0,1 g em forno por doze horas. A massa final da resina após o período dessecação foi de 0,037 g, possibilitando o cálculo de porcentagem de resina seca de 36,5 %, dado este necessário ao cálculo de intercâmbio de íons H^+/Li^+ .

As medidas de pH e condutividade foram obtidas das amostras de 20 ml logo após a junção das soluções com a resina, 6 e 24 hs depois, com as mesmas mantidas em agitação mecânica. Este procedimento teve objetivo de garantir que os dados utilizados resultassem de um estado de equilíbrio entre as trocas iônicas. Associação entre os resultados de pH e condutividade possibilitaram a construção de isoterma de adsorção adequado para estudo da adsorção de lítio por resina de troca iônica. Foi construído tendo na ordenada a representação de q que são os moles de íon adsorvido (Li^+ intercambiado, neste caso) por cada g de adsorvente quando se chega o equilíbrio de adsorção. Na abscissa se representa a concentração de íon Li^+ na dissolução quando se chega o equilíbrio de adsorção. Tendo em consideração as gramas iniciais de Li^+ na dissolução inicial, a partir do pH em equilíbrio da adsorção obtemos os moles adsorvidos e por diferença entre os que foram adsorvidos e os que havia inicialmente, calculamos o que sobra na dissolução.

Os moles de íons Li^+ (íon-grama ou Molar – M) adsorvidos foram assim dados diretamente pelo valor de pH das amostras após contato com as resinas. Considerando a relação inversa entre valores de pH e condutividade, é avaliada a coerência das medidas quando mantêm esta relação, ou seja, com a diminuição dos valores de pH se espera um aumento no valor da condutividade, pela maior presença de íons H^+ na solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 2 apresenta os dados relativos às amostras preparadas para o teste de adsorção de lítio e as medidas de pH que foram utilizadas na construção da isoterma.

Tabela 2. Relação entre a concentração das amostras, massa de lítio e pH da solução após contato com a resina de troca iônica

Amostra	Concentração (M)	Massa de Lítio (g)	pH da solução
I	0,005	0,0215	2,58
II	0,025	0,1056	2,37
III	0,1	0,4171	2,29
IV	0,15	0,6361	2,28
V	0,2	0,8177	2,23
VI	0,25	1,0672	2,23
VII	0,3	1,2711	2,23
VIII	0,35	1,5382	2,23
IX	0,4	1,7467	2,19
X	0,45	2,1479	2,17
XI	0,5	2,2827	2,15

O pH inicial das amostras antes do contato com a resina foi medido em 4,19. Assim as soluções são consideradas neutras, como era esperado para as concentrações preparadas. Observando a Tab. 2 é possível perceber que trocas iônicas de H^+/Li^+ provoca o aumento da acidez, com pH variando entre 2,58 para amostra menos concentrada e 2,15 para a mais concentrada. Como a troca é realizada de um para um, cada H^+ presente na solução está diretamente relacionado à adsorção de um Li^+ retirado da mesma no processo de troca. Por isso é possível mensurar a quantidade de H^+ presente nas amostras através da Equação 1, que pode ser também descrita pela Equação 2:

$$pH = \log [H^+] \quad (1)$$

$$H^+ = 10^{-pH} \quad (2)$$

Determinando o valor de H^+ é possível medir diretamente a perda de Li^+ pela adsorção na resina. Assim, por exemplo, para amostra com pH de 2,58 tem-se $7,7 \cdot 10^{-5} \text{H}^+$ presentes na solução após contato de 24 hs com a resina e, para amostra com pH de 2,15 tem-se $0,0021 \text{H}^+$ presentes por intercâmbio com Li^+ da solução. Realizando as conversões

necessárias para apresentar os valores em mol/g e mol/L é possível construir a isoterma apresentada na Fig. 1.

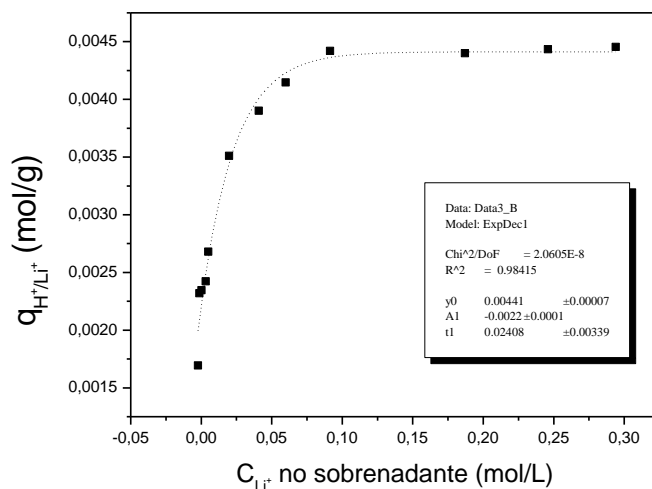


Figura 1. Isotherma de intercambio iônico de H⁺ por Li⁺.

A Fig. 1 mostra a isoterma de adsorção do lítio, construída com os dados de pH para cálculo de H⁺ na solução após contato com a resina. Representando graficamente os dados obtidos é possível observar o patamar de adsorção máxima, que se relaciona com a capacidade de adsorção da resina. Sabemos que a resina utilizada tem uma capacidade de adsorção de até 0,0048 mol/g e assim, observa-se que a isoterma é bastante coerente com a capacidade de intercâmbio iônico da resina utilizada, demonstrando que a metodologia experimentada é adequada para estudos de adsorção. A Fig. 2 apresenta a variação da condutividade das amostras conforme sua concentração após contato com a resina. Considera-se [Li⁺] + [H⁺] em mol/L pela correspondente substituição íon por íon de Li⁺ por H⁺. Assim que os valores de [Li⁺] iniciais são considerados correspondentes a [Li⁺]+[H⁺] no final do intercambio.

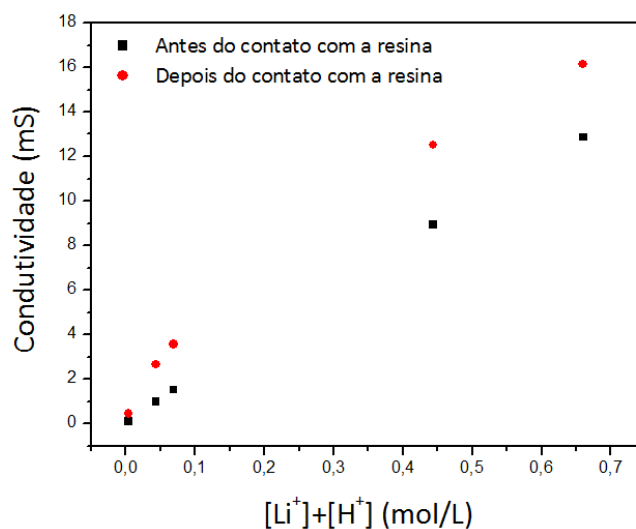


Figura 2. Condutividade das soluções de LiCl frente a concentração.

Observa-se na Fig. 2 que a condutividade das amostras aumenta com o aumento da troca de Li^+ por H^+ na solução, isto porque o íon H^+ conduz mais eletricidade, comprovando a eficácia das trocas iônicas e também da metodologia para avaliarmos o processo. Isto porque os dados de condutividade são consonantes com as medidas de pH, reforçando a confiança nos resultados obtidos.

4. CONCLUSÕES

A utilização de resina de troca iônica para compor o processo de adsorção de lítio foi testada para arranjo experimental fora da coluna e os resultados apresentados em isoterma de adsorção demonstraram que a capacidade de troca da resina foi bem utilizada. A isoterma foi obtida com as medidas de pH, cujos valores estiveram coerentes com medidas de condutividade das mesmas amostras. Assim, a metodologia se mostrou adequada para adsorção de lítio e a valoração por pH, uma forma econômica e prática de comprová-la, de forma a possibilitar o encaminhamento do lítio adsorvido para análise de composição isotópica com segurança em relação a efetiva porcentagem de lítio nas amostras. Esses resultados contribuem na simplificação do processo de fracionamento isotópico do lítio.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos pelo apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. REFERÊNCIAS

- Cegalla M A. Determinação da abundância isotópica e concentração de lítio por espectrometria de massa termoionica. [Tese de Doutorado]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1982.
- García-Redondo M D S, Castaño-Marín M L, Gómez-Briceño D. Comportamiento del acero de baja aleación SA-508 y del acero al carbono A-410b en las condiciones de operación y parada del circuito primario de los reactores de agua ligera tipo PWR. *Revista de Metalurgia* 2000; 36 (2); 88-9.
- Graça N J C. Reactores de fusão: confinamento magnético e confinamento inercial. [Tese de Doutorado]. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2015.
- Huang Y, Wang R. An efficient lithium ion imprinted adsorbent using multi-wall carbon nanotubes as support to recover lithium from water. *Journal of Cleaner Production* 2018; 205; 201-9.
- Kessing L V, Andersen P K, Ersboll A K. Lithium and Dementia—reply. *JAMA psychiatry* 2018; 75; 302-3.
- Lacerda, L D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. *Química nova* 1997; 20(2); 196-9.
- Mikes J, Ďurisova J, Jelinek L. Enrichment of lithium isotope ^6Li by ion exchange resin with specific particle size. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2017; 312(1); 13-8.
- Pehlivan E, Altun T. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of hazardous materials* 2006; 134(1); 149-56.
- Suzuki T, *et al.*. Lithium isotope separation using cation exchange resin with high cross-linkage. *Energy Procedia* 2017; 131; 146-50.