UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO DE VÁRIOS
ELEMENTOS POR AMINAS DE CADEIAS LONGAS NA
PRESENÇA DE TIOURÉIA COMO AGENTE COMPLEXANTE

ALCÍDIO ABRÃO

3634

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF.DR. PASCHOAL SENISE

São Paulo

- 1971 -

A Hilda

A nossos filhos

A Anice, com saudade

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paschoal Senise, orientador no desenvolvimento desta tese, a nossa gratidão.

Aos mestres Prof. Dr. Simão Mathias e Prof. Dr. Ernesto Giesbrecht, pela colaboração e incentivo à nossa formação universitária.

Ao Prof. Dr. Paulo Krumholz, de quem recebemos valiosa orientação profissional durante cinco anos, com êle adquirindo nossa primeira experiência na indústria.

Ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, de quem recebemos as primeiras lições de radioquímica e orientação durante vários anos naquela Divisão.

Devemos ainda expressar nossos agradecimentos ao Instituto de Energia Atômica e ao seu Diretor, Professor Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pelas facilidades oferecidas para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais, pela edição desta tese e, sobretudo, pelo caloroso e constante estímulo dêle recebido.

À Srta. Maria José Nastasi, da Divisão de Radioquímica do I.E.A., pelo fornecimento de radio-rutênio e outros produtos de fissão.

À Srta. Marilene Fernandes, pelo carinho com que executou o serviço de datilografia.

Ao Sr. Lauro Nakagami, pela confecção dos desenhos.

Ao pessoal da Gráfica do I.E.A., pela trabalho de impressão.

Aos Profs. Drs. H. Rheinboldt e H. Hauptman, nossos primeiros mestres na Universidade, a nossa saudade.

ÍNDICE

	Página
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	1
I.1. Hipótese e objetivo	5
I.2. Estudos realizados	8
I.3. Aplicações possíveis	13
I.4. Revisão bibliográfica	13
<u>CAPÍTULO II</u>	
RESUMO DOS DADOS PUBLICADOS SOBRE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES USAN DO AMINAS DE ALTO PÊSO MOLECULAR	14
II.1. Revisão histórica	14
II.2. Extração de ácidos	17
II.3. Extração de sais metálicos	20
II.4. Sais de amônio quaternário	22
II.5. Formação de terceira fase	25
II.6. Mecanismo de extração	26
<u>CAPÍTULO III</u>	
COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO, COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E PORCEN TAGEM DE EXTRAÇÃO	29
III.1. Expressão matemática para os coeficientes de partição K_D e para os coeficientes de distribuição E_a^O	29
III.2. Porcentagem de extração	32
<u>CAPÍTULO IV</u>	
TIOURÉIA E SEUS COMPLEXOS COM VÁRIOS ELEMENTOS	33
IV.1. Tiouréia e suas propriedades	33
IV.2. Reações da tiouréia com vários elementos	33
IV.3. Natureza dos complexos formados com tiouréia	35
IV.4. Constantes de formação dos complexos com tiouréia	35
IV.5. Comportamento químico dos vários complexos com tiouréia	37
IV.5.1. Bismuto	38
IV.5.2. Chumbo	39
IV.5.3. Cobre	39
IV.5.4. Ferro	39
IV.5.5. Índio e cádmio	40
IV.5.6. Grupo da platina	40
IV.5.6.1. Irídio e ródio	41
IV.5.6.2. Ósmio	42
IV.5.6.3. Platina	43

	página
IV.5.6.4. Paládio	43
IV.5.6.5. Rutênio	44
IV.5.7. Ouro e mercúrio	46
IV.5.8. Prata	46
IV.5.9. Rênio	47
IV.5.10. Selênio	47
IV.5.11. Tálho	47
IV.5.12. Telúrio	48
IV.5.13. Zinco, níquel, cobalto, manganês e crômio ...	48
IV.6. Derivados de Tiouréia	49
IV.7. Tiouréia como gerador de H_2S	49

CAPÍTULO V

REAGENTES, EQUIPAMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS	51
V.1. Reagentes	51
V.2. Traçadores radioativos	51
V.3. Equipamento	54
V.4. Métodos analíticos	54
V.5. Modo operatório para as experiências de extração	54

CAPÍTULO VI

EXPERIÊNCIAS DE EXTRAÇÃO

VI.1. Técnica experimental	56
VI.2. Urânio	56
VI.2.1. Extração de urânio com aminas	56
VI.2.2. Comportamento do íon uranilo com tiouréia ...	57
VI.2.3. Sistema HCl	58
VI.2.3.1. Reagentes	59
VI.2.3.2. Extração de UO_2Cl_2 com TOA diluída em MIC, Xileno, benzeno e varsol..	60
VI.2.3.3. Tempo de extração (equilíbrio) ...	60
VI.2.3.4. Limiar da concentração de HCl na extração de U	61
VI.2.3.5. Capacidade de saturação da fase orgânica em urânio	64
VI.2.3.6. Espectros de absorção molecular para os sistemas UO_2Cl_2 -TOA em MIC, Xileno e benzeno	64
VI.2.3.7. Curvas de calibração para a determinação direta de urânio na fase orgânica	65
VI.2.3.8. Efeito da presença de tiouréia na extração	67
VI.2.3.9. Estabilidade da fase orgânica carregada com urânio (envelhecimento).r.	69
VI.2.3.10. Testes de urânio na fase orgânica .	69
VI.2.4. Sistema HNO_3	69
VI.2.4.1. Extração de nitrato de uranilo em meio HNO_3	72
VI.2.4.2. Espectros de absorção molecular pa-	

	página
ra nitrato de uranilo na fase orgânica TOA-benzeno	73
VI.2.5. Sistema H_2SO_4	73
VI.2.5.1. Concentração ótima da amina	74
VI.2.5.2. Concentração de sulfato na extração com aminas	74
VI.2.5.3. Velocidade de extração	75
VI.2.5.4. Extração do sulfato de uranilo..	75
VI.2.5.5. Capacidade de saturação da fase orgânica em U	79
VI.2.5.6. Curva de calibração para a determinação direta de urânio na fase orgânica	79
VI.2.5.7. Extração de urânio na presença de tiouréia	80
VI.2.5.8. Espectros de absorção molecular para o sistema UO_2SO_4 -TOA-benzeno	80
VI.2.6. Urânio : conclusões	80
VI.3. Ferro	83
VI.3.1. Sistema HCl : extração de ferro e outros elementos	84
VI.3.2. Sistema HNO_3	86
VI.3.3. Sistema H_2SO_4	86
VI.3.4. Comportamento do íon Fe^{3+} na presença de tiouréia	89
VI.3.5. Testes para o sistema Fe-tiouréia com tiocianato e ferrocianeto	89
VI.3.6. Sistema HCl : extração de $FeCl_3$	91
VI.3.7. Reextração de $FeCl_3$ da fase orgânica pela tiouréia	92
VI.3.8. Espectros de absorção molecular para as fases orgânicas $FeCl_3$ -TOA-diluentes (MIC, Xil, Benzeno)	93
VI.3.9. Estabilidade da fase orgânica	96
VI.3.10. Sistema H_2SO_4 -extração com e sem tiouréia..	96
VI.3.11. Sistema HNO_3 : extração de ferro com e sem tiouréia	97
VI.3.12. Conclusões	98
VI.4. Cádmiio	99
VI.4.1. Comportamento dos complexos cádmio-tiouréia	99
VI.4.2. Testes para os complexos cádmio-tiouréia...	99
VI.4.3. Traçador radioativo para cádmio	100
VI.4.4. Extração de cloreto de cádmio com TOA	100
VI.4.5. Espectros de absorção molecular para cloreto de cádmio em TOA-xileno	101
VI.4.6. Conclusões	101
VI.5. Índio	102
VI.5.1. Extração de cloreto de índio com TOA	102
VI.5.2. Separação cádmio-índio por meio de TOA-benzeno	102
VI.5.3. Conclusões	104
VI.6. Zinco	105
VI.6.1. Extração de cloreto de zinco por TOA	105
VI.6.2. Traçador radioativo para zinco	106

	Página
VI.6.3. Extração de cloreto de zinco em função da concentração de HCl	107
VI.7. Cobre	107
VI.7.1. Extração de cloreto de cobre por aminas	107
VI.7.2. Comportamento do íon Cu^{+++} com tiouréia	108
VI.7.3. Extração de cloreto de cobre por TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia	108
VI.7.4. Conclusões	110
VI.8. Cobalto	110
VI.8.1. Extração do cloreto de cobalto	110
VI.8.2. Complexos cobalto-tiouréia	111
VI.8.3. Extração de cloreto de cobalto por TOA-diluentes. Efeito da tiouréia	111
VI.8.4. Conclusões	111
VI.9. Níquel	112
VI.9.1. Extração de cloreto de níquel com aminas	112
VI.9.2. Comportamento de Ni-II com tiouréia	112
VI.9.3. Conclusões	112
VI.10. Manganês	113
VI.10.1. Extração de Mn-II por aminas de alto PM	113
VI.10.2. Extração de Mn-VII por aminas de alto PM ...	113
VI.10.3. Comportamento de Mn-II e Mn-VII com tiouréia	113
VI.11. Crômio	113
VI.11.1. Extração de Cr-III em meio HCl com aminas ..	114
VI.11.2. Extração de Cr-VI por TOA em meio ácido	114
VI.11.3. Comportamento de Cr-III e Cr-IV com tiouréia	114
VI.11.4. Espectros de absorção TOA-benzeno-Cr-VI	114
VI.12. Prata	115
VI.12.1. Extração de prata com aminas	115
VI.12.2. Comportamento de Ag^+ com tiouréia	115
VI.12.3. Extração de Ag^+ em meio HCl por TOA-diluentes	116
VI.12.4. Extração do complexo prata-tiouréia com TOA.	116
VI.12.5. Reextração de Ag da TOA-benzeno com tiouréia	117
VI.12.6. Extração de iodeto de prata por TOA	118
VI.12.7. Traçador radioativo para prata	118
VI.12.8. Conclusões	118
VI.13. Bismuto	119
VI.13.1. Extração de bismuto com aminas	119
VI.13.2. Comportamento de Bi-III com tiouréia. Testes.	119
VI.13.3. Extração de cloreto de bismuto na presença de Tu	120
VI.13.4. Reextração de cloreto de bismuto da F.O. com tiouréia	121
VI.13.5. Conclusões	121
VI.14. Chumbo	123
VI.14.1. Extração de chumbo com aminas	123
VI.14.2. Comportamento dos complexos chumbo-tiouréia. Testes para chumbo	123
VI.14.3. Extração de cloreto de chumbo por TOA-diluentes em função da concentração de HCl	124
VI.14.4. Estudo de reextração do chumbo com tiouréia	125
VI.14.5. Extração de iodeto de chumbo por TOA	127
VI.14.6. Conclusões	128

	página
VI.14.7. Preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso como traçadores. Extração a partir de ThCl_4 com TOA-benzeno	128
VI.14.7.1. Solução de cloreto de tório..	129
VI.14.7.2. Extração de chumbo-212 e bismuto-212 em meio HCl	129
VI.14.7.3. Extração de chumbo-212 e bismuto-212 na presença de KI ..	130
VI.14.7.4. Efeitos de carregador (Pb), Tiourea e KI na extração de chumbo-212 em ThCl_4	132
VI.14.7.5. Extração de tálio-208	133
VI.14.7.6. Método para a preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso como traçadores	134
VI.15. Tálio	134
VI.15.1. Extração de tálio com aminas	134
VI.15.2. Comportamento de tálio com tiouréia	135
VI.15.3. Extração de cloreto de tálio com TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia	135
VI.16. Rutênio	137
VI.16.1. Extração de rutênio com aminas em meio HCl	137
VI.16.2. Comportamento de rutênio com tiouréia ...	138
VI.16.3. Teste para o sistema rutênio-tiouréia ...	138
VI.16.4. Traçador de rutênio-103-106	138
VI.16.5. Extração de cloreto de rutênio e reextração com tiouréia	139
VI.16.6. Extração do complexo rutênio-tiouréia com TOA	139
VI.16.7. Espectros da fase orgânica RuCl_3 -TOA-benzeno	140
VI.16.8. Conclusões	141
VI.17. Ródio	141
VI.17.1. Extração de Ródio com aminas	141
VI.17.2. Comportamento de Rh com tiouréia	141
VI.17.3. Extração de Cloreto de ródio com TOA-benzeno e reextração com tiouréia	142
VI.17.4. Extração do complexo ródio-tiouréia p/TOA	143
VI.18. Paládio	143
VI.18.1. Extração de paládio com aminas	143
VI.18.2. Comportamento de paládio com tiouréia ...	144
VI.18.3. Extração de cloreto de paládio em meio HCl com TOA-benzeno	144
VI.18.4. Traçador de Paládio-109	145
VI.18.5. Reextração de PdCl_2 com tiouréia	145
VI.18.6. Extração de Pd -tiouréia com TOA	146
VI.18.7. Espectros da F.O. PdCl_2 -TOA-benzeno	146
VI.18.8. Sistema HNO_3 . Extração do nitrato de paládio com TOA-benzeno	146
VI.18.9. Reextração do nitrato de paládio da fase orgânica usando tiouréia	147
VI.18.10. Extração de paládio-tiouréia em meio HNO_3	147
VI.18.11. Sistema H_2SO_4 . Extração de paládio com TOA	147
VI.18.12. Reextração de PdSO_4 -TOA com tiouréia	147

	Página
VI.18.13. Extração de paládio-tiouréia em meio H_2SO_4	148
VI.18.14. Conclusões	148
VI.19. Platina	149
VI.19.1. Extração da platina com aminas de alto PM.	149
VI.19.2. Comportamento de platina com tiouréia	150
VI.19.3. Extração de cloreto de platina-IV com TOA.	150
VI.19.4. Reextração do $PtCl_4$ da fase orgânica com tiouréia	150
VI.19.5. Extração dos complexos Pt-tiouréia com TOA benzeno	150
VI.19.6. Conclusões	151
VI.20. Irídio	151
VI.20.1. Extração com aminas de alto peso molecular	151
VI.20.2. Comportamento de irídio com tiouréia	152
VI.20.3. Extração de cloreto de irídio com TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia na extração e na reextração . Conclusões	152
VI.21. Ósmio	153
VI.21.1. Extração de ósmio com aminas	153
VI.21.2. Comportamento de ósmio com tiouréia	153
VI.21.3. Extração de Os-IV por TOA-benzeno em meio HCl	154
VI.21.4. Extração do complexo ósmio-tiouréia	154
VI.21.5. Reextração de ósmio da fase orgânica com tiouréia.	154
VI.22. Ouro	155
VI.22.1. Extração de ouro com aminas de alto PM ...	155
VI.22.2. Comportamento de ouro com tiouréia	155
VI.22.3. Extração de $AuCl_3$ com TOA-diluentes em função da concentração de HCl	156
VI.22.4. Traçador radioativo para ouro	156
VI.22.5. Reextração do $AuCl_3$ -TOA com tiouréia	156
VI.22.6. Extração do complexo Au-tiouréia com TOA-diluentes	157
VI.22.7. Espectros de absorção molecular do cloreto de Au-III em TOA-benzeno	157
VI.22.8. Conclusões	158
VI.23. Mercúrio	158
VI.23.1. Extração de mercúrio com aminas	158
VI.23.2. Comportamento de mercúrio com tiouréia ...	159
VI.23.3. Extração de cloreto de mercúrio com TOA-diluentes	159
VI.23.4. Reextração de mercúrio da fase orgânica com tiouréia	159
VI.23.5. Extração dos complexos Hg-tiouréia	160
VI.23.6. Conclusões	160
VI.24. Estanho	161
VI.24.1. Extração com aminas	161
VI.24.2. Comportamento de estanho com tiouréia	161
VI.24.3. Extração de cloreto de estanho-II com TOA-benzeno	162
VI.24.4. Reextração do $SnCl_2$ da fase orgânica com tiouréia	162
VI.24.5. Extração de Sn-tiouréia com TOA-diluentes.	162
VI.24.6. Traçador radioativo para estanho	163

	Página
VI.24.7. Conclusões	163
VI.25. Antimônio	163
VI.25.1. Extração com aminas de alto PM	163
VI.25.2. Comportamento de antimônio com tiouréia ..	164
VI.25.3. Extração de cloreto de antimônio com TOA-benzeno	165
VI.25.4. Reextração de $SbCl_3$ da TOA-benzeno com tiouréia	165
VI.25.5. Extração de Sb-III-tiouréia por TOA-benzeno	166
VI.25.6. Sistema iodeto : extração com TOA-benzeno.	166
VI.25.7. Traçador radioativo para antimônio	166
VI.25.8. Conclusões	167
VI.26. Resultados gerais das extrações e reextrações no sistema TOA-benzeno-HCl.	167

CAPÍTULO VII

ALGUMAS EXPLICAÇÕES	171
VII.1. Urânio	171
VII.1.1. Separação urânio-cádmio	172
VII.1.2. Separação urânio e índio de cádmio	173
VII.1.3. Separação urânio e ferro de cádmio	174
VII.1.4. Separação urânio-prata	178
VII.1.5. Separação urânio-paládio	179
VII.1.6. Separação urânio-rutênio	179
VII.1.7. Método para a determinação espectrofotométrica de urânio	180
VII.2. Separação ferro-cádmio-índio	183
VII.3. Separação cobre-cobalto	185
VII.4. Prata	185
VII.5. Chumbo e Bismuto	187
VII.5.1. Preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso como traçadores	188
VII.6. Separação cádmio-índio. Preparação de índio-115m livre de carregador	188
VII.7. Separação de cobre de vários elementos	189
VII.8. Cobalto	190
VII.9. Rutênio	190
VII.10. Paládio	191
VII.11. Platina	192
VII.12. Ouro	193
VII.13. Estanho	194
VII.14. Mercúrio	194
VII.15. Determinação de elementos diretamente na fase orgânica amina-diluyente	194
VII.15.1. Determinação de chumbo por absorção atômica	195
VII.15.2. Determinação de prata, cádmio e zinco por absorção atômica	196
VII.16. Separações pela cinética química de complexação com tiouréia	196
VII.17. Separações pela cinética química de reextração com tiouréia	197

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO	198
Reextração	201
Aplicações Gerais	201
Mecanismo	203
Colorimetria na fase orgânica . Determinação espectrofotométrica de urânio	204
<u>RESUMO</u>	206
<u>REFERÊNCIAS</u>	209

FIGURAS

Figura 1. Espectro de absorção UO_2Cl_2 -TOA-benzeno	66
Figura 2. Curvas de calibração para urânio e curvas segundo Ringbom	68
Figura 3. Espectro de Absorção para o Sistema UO_2SO_4 -TOA - benzeno	81
Figura 4. Espectros FeCl_3 -TOA-MIC e FeCl_3 -TOA-Xileno	94
Figura 5. Espectro UO_2Cl_2 - FeCl_3 -TOA-Xileno	95
Figura 6. Espectros de energia gama	103
Figura 7. Separação U-Cd-In	175
Figura 8. Separação U-Cd-In	176

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As aminas de cadeias longas se mostraram excelentes agentes extratores para vários ácidos inorgânicos, muitos ácidos orgânicos e, especialmente, um grande número de complexos aniônicos metálicos. Smith e Page⁽¹⁾ mencionam as propriedades de associação das aminas alifáticas de cadeias longas com ácidos. Estas propriedades de ligação do ácido às aminas dependem do fato de que os sais formados são quase insolúveis em água, mas acentuadamente solúveis em solventes orgânicos como clorofórmio, benzeno, xileno, querosene e muitos outros. De um modo muito simplificado estas reações podem ser escritas como:

onde R é um grupo alifático ou aromático de cadeia longa e A é um ânion simples (como Cl^- , NO_3^- , HSO_4^-) ou um complexo metálico aniônico (como por exemplo $FeCl_4^-$, $UO_2Cl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$). Assim, aminas de alto peso molecular como tri-n-benzilamina (TBA), metil-n-octilamina (MDOA) e tri-n-octilamina (TOA) têm sido usadas na extração de ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico e fluorídrico, como também na extração de muitos ácidos orgânicos, entre eles ácidos acético, fórmico e tricloroacético.

Desde o trabalho pioneiro de Smith e Page⁽¹⁾ um número cada vez maior de trabalhos sobre extração por aminas de alto peso molecular vem aparecendo na literatura, a grande maioria versando sobre a extração de complexos metálicos aniônicos.

Embora poucos autores^(2,3,4) tenham levantado algumas dúvidas

sobre os prováveis mecanismos de extração, é um consenso geral que o mecanismo mais aceito é a transferência do elemento na forma de espécies aniônicas para a fase orgânica. Por exemplo, é bem aceita a hipótese do mecanismo de extração do urânio através da associação de íons entre espécies $\{UO_2(SO_4)_3\}^{4-}$ e aminas terciárias em meio ácido sulfúrico:

ou a extração de prata pela mesma amina terciária em meio ácido clorídrico:

Assim, considerando-se as numerosas combinações de aminas primárias, secundárias, terciárias e os sais de amônio quaternário, os vários diluentes para as aminas, e, principalmente, os numerosos sistemas aniônicos possíveis, a técnica de extração com aminas oferece inúmeras possibilidades para separações químicas. Entre as vantagens oferecidas pelas aminas estão o grau de extração e o controle disponível pela escolha da estrutura da amina e do diluente. Enorme é a possibilidade de extração de cloretos, brometos, iodetos, nitratos, sulfatos, acetatos e muitos outros complexos aniônicos pelas aminas. De muita importância, por serem sistemas mais simples e mais comumente encontrados quer analítica, quer industrialmente, os cloretos, os sulfatos e por último, os nitratos, têm sido mais explorados. Um exemplo típico é a extração do íon urânio (UO_2^{++}) para a concentração de urânio a partir de lixívias de seus minerais de baixo teor ou a sua extração separando-o de outros elementos impurificadores para a preparação de compostos de urânio de elevada pureza química. Urânio pode ser extraído de vários ácidos diluídos como sulfúrico, clorídrico, fosfórico, acético, oxálico, fluorídrico, fórmico e maleico, por muitas aminas de alto peso molecular (PM), por exemplo, com MDOA em xileno⁽⁵⁾, ou extraído de soluções diluídas de sulfato⁽⁶⁾.

As principais variáveis controladoras da extração são aquelas que afetam a formação apropriada de complexos aniônicos, a concentração dos ânions que competem para com a amina, a natureza da amina e o diluente escolhido. O pH da solução aquosa é uma variável de grande importân

cia, influenciando o equilíbrio de hidrólise do íon metálico ou dos ânions complexantes.

As aminas de alto peso molecular podem ser consideradas trocadores iônicos líquidos. Os princípios que governam os trocadores iônicos líquidos são idênticos aos que envolvem os polímeros sólidos trocadores de íons. Como as resinas iônicas sólidas, os trocadores líquidos são também catiônico ou aniônico, dependendo de sua síntese. Um agente responsável pela extração de cátions é o ácido di(-2-etil-hexil)-fosfórico. As aminas líquidas de alto PM representam os agentes extratores aniônicos. Estes compostos são usualmente dissolvidos em diluentes inertes, como hidrocarbonetos.

Industrialmente há duas etapas envolvidas na extração por solventes. Na primeira, a extração propriamente dita, a substância a ser aproveitada migra para a fase orgânica, deixando a solução aquosa, onde está usualmente diluída e acompanhada de impurezas. Na outra etapa, re extração ou reversão, o procedimento é inverso e a substância de interesse passa da fase orgânica carregada para uma nova fase aquosa. O resultado final deste processo de separação seletivo é a conversão de uma solução diluída da substância de interesse num concentrado no qual a substância está essencialmente livre de impurezas indesejáveis. Após a reextração a fase orgânica é reciclada através do sistema. A reversão nem sempre é necessária nos processos analíticos. Um dos requisitos importantes na extração por solventes é o contacto das fases, dele dependendo o sucesso do processo de extração.

Morrison e Freiser⁽⁷⁾ deram excelente tratamento dos princípios de extração líquido-líquido ou extração com solventes, na qual discutem as técnicas gerais envolvidas, uma revisão dos sistemas de extração e uma seleção de procedimentos representativos para os diferentes elementos. Informações pormenorizadas referentes à aplicação de extração com solventes em usinas de reprocessamento de elementos combustíveis são dadas nos Proceedings das Segunda e Terceira Conferência Internacional sobre Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, vol.17 (1958) e vol. 10 (1964), como também pelos autores Bruce⁽⁸⁾, Martin⁽⁹⁾, Stoller⁽¹⁰⁾ e Flagg⁽¹¹⁾.

Entre as vantagens das separações efetuadas pelos processos de extração por solventes incluem-se a distribuição facilmente controlada do elemento de interesse entre duas fases líquidas e a velocidade de equilíbrio suficientemente rápida. Estas duas propriedades, e a facilidade de concentração e repetição tornam possível um processo contínuo de estágios múltiplos, sendo também adequado para controle remoto.

Entre os requisitos para um bom sistema extrator estão:

1. alta capacidade de extração para as espécies desejadas;
2. seletividade em relação às mesmas espécies;
3. facilidade de recuperação (reextração) das espécies extraídas pelo solvente;
4. alta resistência contra radiação
5. alta resistência contra ácidos, trabalhando também em elevadas temperaturas;
6. baixa solubilidade na fase aquosa;
7. separação rápida das fases após a agitação;
8. baixa volatilidade e baixa inflamabilidade;
9. disponibilidade a preços razoavelmente baixos nos casos de aplicações industriais.

Um grande número de compostos orgânicos foram experimentados para a verificação destes requisitos, principalmente após o crescente interesse pelo urânio na indústria nuclear. O éter beta-beta'-dibutoxi dietílico foi usado por muitos anos em Windscale, Inglaterra, para processar urânio irradiado⁽¹²⁾ no processo Butex. O processo Redox, desenvolvido em Hanford, é baseado no uso de hexona (metil-isobutil-cetona, MIC). Um composto organo-fosforado, o fosfato de normal tributila (TBP) tem sido largamente aplicado como agente extrator no processo Purex e processos semelhantes em Hanford⁽¹³⁾, Marcoule⁽¹⁴⁾, Trombay⁽¹⁵⁾, Windscale II⁽¹⁶⁾, Policoro, Kjeller, Mol, Oak Ridge⁽¹⁷⁾, Idaho Falls, Savannah River e Dounreay, sendo usado em concentrações de 20 a 30% em diluentes orgânicos, principalmente hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, enquanto os russos usam tetracloreto de carbono como diluente, como no processo Halex⁽¹⁸⁾.

Estudos sobre efeitos de radiação e estabilidade química dos

diluentes indicaram que as parafinas normais em geral, e alguns poucos hidrocarbonetos aromáticos, como trimetilbenzeno e t-butil-benzeno, so frem degradação desprezível em doses de radiação abaixo de 10^8 Rad (19, 20).

Na tecnologia dos combustíveis nucleares, com a finalidade de melhorar a separação de plutônio do urânio, foram procurados outros compostos orgânicos que pudessem ser usados como agentes extratores. Devido à semelhança entre os átomos N e P, intensa pesquisa de compostos nitrogenados foi iniciada nos laboratórios da Comissão Americana de Energia Atômica, em Oak Ridge. Esta pesquisa revelou que as aminas alifáticas de cadeias longas são mesmo melhores que TBP na sua propriedade de extrair plutônio, como também são mais resistentes aos efeitos de radiação. Os produtos de decomposição induzidos por radiação nas aminas são relativamente inócuos, em nítido contraste à decomposição do TBP, e ainda mais, estes produtos de decomposição são solúveis em meio aquoso, não se acumulando na fase orgânica.

Em muitos laboratórios as aminas de cadeias longas têm sido experimentadas como agentes de extração para vários elementos. Uma revisão das publicações neste campo será dada no Capítulo II, como também durante o desenvolvimento deste trabalho, para cada elemento por nós estudado, serão feitas referências à literatura existente.

De especial importância é mencionar que a alta seletividade das aminas na extração de Pu-IV e a sua estabilidade à elevada dose de radiação, tornaram estes compostos de cadeias longas mais favoráveis como agentes de extração do que o TBP, no que se refere à recuperação do plutônio a partir dos elementos combustíveis queimados.

I.1. Hipótese e Objetivo

Admitamos as aminas de alto PM como sistemas extratores aniônicos líquidos, extraindo apenas espécies aniônicas. Não foi descrito ainda na literatura o uso de um complexante para certos elementos metálicos, transformando seus cátions simples em complexos catiônicos resistentes à ação complexante de ácidos como clorídrico, nítrico,

sulfúrico, iodídrico e possivelmente outros; ou então rompendo complexos aniônicos previamente existentes na solução aquosa e transformando-os em complexos catiônicos que por isso mesmo não podem mais ser extraídos pelas aminas.

Um agente complexante desta natureza é a tiouréia (tu) e seus derivados. Neste trabalho relatamos a formação de vários complexos metálicos com a tiouréia que são parcial ou totalmente impedidos de serem extraídos pelas aminas de cadeias longas dissolvidas em vários diluentes e mostramos as possibilidades que esta propriedade oferece para ampliar os sistemas de separação em química analítica e mesmo, em alguns casos, possíveis aplicações industriais.

Nos dois exemplos anteriormente citados, urânio e prata, a reação (I.2) não seria afetada pela presença de tiouréia, pois o íon UO_2^{++} não forma complexos com ela, assim não impedindo a formação posterior de espécies aniônicas com íons $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^- e outros. Ou então forma complexos tão débeis que ânions como $\text{SO}_4^{=}$, por exemplo, os destruiriam para a formação de espécies aniônicas como $\{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3\}^{4-}$. Como consequência, o trissulfato de uranilo continuaria sendo extraído pela amina. Já a reação (I.3) seria totalmente impedida, pois ocorre imediatamente a formação de um complexo catiônico $\{\text{Ag}(\text{tu})_3\}^+$ muito estável, para o qual não há associação de íons com o cátion da amina, não podendo pois ser extraído. Imaginemos agora uma extração conjunta dos íons UO_2Cl_3^- e AgCl_2^- em meio HCl por aminas de alto PM. Lavando-se a fase orgânica contendo estas espécies aniônicas associadas às aminas protonadas, com uma solução de HCl de mesma concentração da fase aquosa usada para a extração, mas contendo agora tiouréia, apenas a prata seria totalmente reextraída, devido a formação de complexo catiônico com a tiouréia. O urânio permaneceria totalmente na fase orgânica. Fácil é imaginar que a seletividade do sistema amina seria extraordinariamente aumentada pelo uso da tiouréia na fase aquosa de extração ou na lavagem da fase orgânica carregada.

Partimos então do conhecimento de que vários elementos metálicos formam complexos de associação com a tiouréia, de natureza catiônica, conforme os exemplos citados na Tabela 3, Cap.IV. Um número

cada vez maior de trabalhos tem sido publicado reforçando a convicção de que o mecanismo de extração com aminas se baseia na associação de íons, no qual o metal é extraído na forma de um ânion, como são exemplos típicos as extrações das espécies UO_2Cl_3^- , ZnCl_4^{2-} , AgCl_2^- , CdI_4^{2-} , FeCl_4^- e muitas outras, segundo reações cujo mecanismo mais provável permite escrever para prata e urânio, em meio HCl, as equações (I.3) e

Quando a extração for feita após a adição de tiouréia à fase aquosa, naqueles casos onde as espécies catiônicas formadas por adição de moléculas tiouréia ao cátion forem suficientemente fortes, permanecendo como cátions, estes não mais seriam extraídos. Por outro lado, a lavagem da fase orgânica contendo complexos metálicos aniônicos, com uma solução ácida de tiouréia, permitiria muitas reextrações seletivas, pela transformação de muitos destes ânions em espécies catiônicas, não mais retidos pela amina.

Este trabalho tem como objetivo demonstrar na prática a validade da hipótese por nós levantada de que muitos elementos cujos complexos aniônicos são excelentemente extraídos pelas aminas, ao serem convertidos em complexos catiônicos pela tiouréia, ou por ela impedidos de serem transformados em complexos aniônicos, não mais seriam extraídos. Isso porque os complexos formados com a tiouréia têm natureza catiônica.

Dependendo da estabilidade dos complexos catiônicos formados com a tiouréia, um determinado elemento poderia ser parcial ou totalmente impedido de ser extraído pelas aminas. Quando o elemento forma com a tiouréia espécies catiônicas suficientemente estáveis, a sua extração pela amina deveria ser fortemente reprimida. Estariam neste caso ferro, cobre, prata, ouro, mercúrio, tálio, platina, paládio, ósmio e rutênio. Para os elementos que não formam complexos com a tiouréia ou cujos complexos são débeis, a tiouréia não impediria sua extração pelas aminas. Urânio, estanho, cádmio, índio, zinco e cobalto estariam neste caso. Certos elementos teriam sua extração pelas aminas apenas moderadamente afetada pela presença de tiouréia, como antimônio, chumbo e bismuto.

I.2. Estudos Realizados

Os estudos aqui relatados se referem a vários aspectos fundamentais da química de extração por aminas de alto PM, na extração de 24 elementos, em sistemas HCl, H_2SO_4 , HNO_3 e HI. Foi estudada a extração destes elementos na presença de tiouréia como agente complexante. No Capítulo VI são descritos os resultados do efeito da tiouréia como agente complexante, formando espécies de caráter positivo (cátions) e suas conseqüências na extração de vários elementos pelas aminas, ou na lavagem de uma fase orgânica carregada com um determinado elemento, por soluções contendo tiouréia. É mostrado também no Capítulo VI, para cada elemento, o comportamento frente a esta propriedade da tiouréia. A seletividade na extração com aminas é extraordinariamente melhorada, permitindo muitas separações interessantes quando se usa tiouréia. Interessantes aplicações decorrentes da ação complexante da tiouréia, conjugada à ação extratora das aminas, são descritas no Cap. VII.

A parte experimental foi conduzida de modo a extrair com aminas um determinado complexo aniônico de uma fase aquosa na ausência de tiouréia; repetir a extração usando uma fase aquosa de mesma composição a menos da adição prévia de tiouréia como agente complexante, e também, estudar a reextração de um determinado ânion metálico complexo associado à amina na fase orgânica, por tratamento desta com soluções aquosas apropriadas contendo tiouréia.

Preferencialmente foram estudados os sistemas contendo HCl, H_2SO_4 , HNO_3 e HI como agentes complexantes na fase aquosa. A extração, na maioria dos casos, foi feita por meio de tri-n-octilamina (TOA) usando-se metil-isobutil-cetona (MIC), xileno, benzeno e varsol como diluentes. Hexona não é, a rigor, um diluente inerte. Ela atua como um solvente para a extração em vários sistemas, porém, foi usada por nós para a comparação de dados. Hexona tem sido usada como diluente para aminas de alto peso molecular por vários autores. Varsol é um produto comercial usado industrialmente como diluente para solventes. Este diluente tem aproximadamente 42% de hidrocarbonetos parafínicos, 18% de hidrocarbonetos aromáticos e 40% de hidrocarbonetos naftênicos; seu P.E. está na faixa de 160-198°C. Varsol foi por nós experimentado como di

luente para a tri-n-octilamina e pouco usado, pois apresentou o inconveniente de forte tendência de formação de 3ª fase. Xileno e, principalmente, benzeno, foram extensivamente usados neste trabalho como diluentes para a amina.

Os elementos preferencialmente estudados, devido sua facilidade de formação de complexos aniônicos com os ácidos escolhidos, principalmente HCl, foram: urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobre, cobalto, níquel, manganês, cromo, prata, bismuto, chumbo, tálio, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, mercúrio, estanho, antimônio, irídio e ósmio.

O conhecimento do comportamento de extração para vários elementos num determinado sistema, na presença de tiouréia, possibilitou numerosas separações químicas de interesse, descritas mais adiante. Em fase especial foi dada à extração de U-VI (UO_2^{++}) e sua descontaminação de vários elementos, estes sendo total ou parcialmente complexados pela tiouréia e ficando na fase aquosa, com o que a seletividade na extração foi enormemente aumentada. Urânio e vários outros elementos foram determinados diretamente na fase orgânica. É indicado um método para a determinação espectrofotométrica de urânio diretamente na fase orgânica.

Durante a realização deste trabalho tivemos oportunidade de empregar a tiouréia como agente precipitante de sulfetos dos vários elementos aqui estudados. Como o trabalho envolvia o uso de tiouréia como agente complexante para impedir a extração de vários elementos pela amina, ou para reextrair um certo elemento da fase orgânica amina-diluyente, procurou-se também utilizar a hidrólise da tiouréia para a precipitação dos sulfetos como teste para reconhecimento de vários elementos. Assim, foi estudado o comportamento de vários elementos na presença de tiouréia em soluções alcalinas. Foram adaptados testes para a precipitação dos sulfetos de ferro, cádmio, zinco, cobre, cobalto, níquel, manganês, prata, bismuto, chumbo, tálio, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, mercúrio, estanho, antimônio e irídio. Como técnica geral a precipitação do sulfeto é facilmente conseguida adicionando-se tiouréia à solução ácida do elemento e em seguida alcalinizando com NaOH ou NH_4OH , e novamente acidulando levemente quando necessário, como para

TABELA 1. REAÇÕES COM TIOURÉIA EM MEIO ALCALINO

ELEMENTO	REAGENTE	R E A Ç Õ E S		OBSERVAÇÕES
		Temperatura Ambiente	Banho-maria	
U-VI	Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-	-	complexos solúveis
Fe-III	NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3	ppt preto	ppt preto	passa a castanho (hidróxido) c/envelhecimento; volta a preto ao acidificar.
Cd-II	NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	ppt amarelo	ppt amarelo	
Zn-II	NaOH , NH_4OH	ppt branco	ppt branco	
Cu-II	NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	ppt castanho	ppt preto	ppt obtido a frio escurece ao envelhecer.
Co-II	NH_4OH NaOH Na_2CO_3	sol. castanho sol. violeta sol. verde	ppt preto ppt preto ppt verde (2 min)	c/aquecimento mais prolongado, aparece ppt preto
Ni-III	NH_4OH NaOH	sol. azul-esverdeada ppt hidróxido	não precipita ppt preto (sulfeto)	
Ag	NaOH , NH_4OH	ppt preto	ppt preto	
Bi	NH_4OH NaOH	ppt amarelo ppt amarelo, passa a preto c/envelhecimento.	ppt preto ppt preto	

continua

continuação

ELEMENTO	REAGENTE	REAÇÕES		OBSERVAÇÕES
		Temperatura Ambiente	Banho-maria	
Pb	NaOH, NH_4OH	ppt preto	ppt preto	aquecimento prolonga do precipita sulfeto precipitado depois de aquecimento prolongado.
Ru	NH_4OH	solução rósea	sol. amarela	
	NaOH	solução rósea <u>passa</u> do a castanho claro com o tempo.	sol. castanho escuro	
Rh	NH_4OH	ppt castanho claro	ppt castanho escuro	
	NaOH	ppt castanho claro	ppt castanho bem escuro.	
Pd	NH_4OH	ppt castanho	ppt castanho bem esc.	
	NaOH	ppt castanho	ppt preto	
Au	NH_4OH e NaOH	solução amarela	solução amarela	
Cr -III	NH_4OH	ppt amarelo	ppt castanho	
	NaOH	ppt amarelo	ppt verde	
Hg	NaOH, NH_4OH	ppt preto	ppt preto	solução incolor ppt branco
Sn	NaOH	solução incolor	solução incolor	
	NH_4OH	ppt branco	ppt branco	

continua

continuação

ELEMENTO	REAGENTE	REAÇÕES		OBSERVAÇÕES
		Temperatura Ambiente	Banho-maria	
Sb	NaOH	solução incolor	solução incolor	
	NH ₄ OH	ppt branco	ppt branco	
Ir	NH ₄ OH	solução levemente amarelada.	solução levemente amarelada.	
	NaOH	solução amarelo claro.	solução amarelo claro.	
Pt	NH ₄ OH	solução amarela, inicia precipitação. c/envelhecimento.	ppt castanho, passando a preto c/aquecimento prolongado.	
	NaOH	ppt castanho	castanho escuro, passando a preto.	
Tl	NH ₄ OH	ppt branco (Tl-Tu)	sol.violeta claro, precipitando depois Tl ₂ S.	
	NaOH	sol.violeta, precipitando Tl ₂ S.	ppt Tl ₂ S	
OS	NH ₄ OH	solução amarela	ppt escuro	
	NaOH	solução amarela	ppt escuro	

os casos de ferro e rutênio. Em muitos casos a precipitação já se dá à temperatura ambiente. A Tabela I indica os elementos precipitados por esta técnica e as condições em que realizamos a precipitação. Em todos os casos onde se conseguiu a precipitação do sulfeto, esta se mostrou muito cômoda, sem o inconveniente do cheiro de H_2S .

I.3. Aplicações possíveis

Das muitas aplicações que as propriedades complexantes da tiouréia nos sistemas mencionados possam ter, a separação de elementos impurificadores do urânio e sua purificação por meio de extração com aminas, uma vez que ficou demonstrado que o íon UO_2^{++} não forma complexo positivo com a tiouréia e portanto continua sendo bem extraído, é de vivo interesse, quer do ponto de vista analítico, quer contemplando uma aplicação industrial de purificação de compostos de urânio.

Muitas separações analíticas interessantes foram obtidas. Citamos como exemplo a extração seletiva de urânio na presença de tiouréia e sua determinação na fase orgânica por espectrofotometria de absorção molecular. Outras separações de interesse analítico são Cd-Ag, Cd-Cu, Cd-Au, Pb e Bi do Th, separações dos metais do grupo da platina de vários outros elementos e entre si. O Capítulo VII descreve pormenorizadamente algumas aplicações e indica a possibilidade para outras.

I.4. Revisão Bibliográfica

Uma revisão cuidadosa das numerosas publicações versando sobre extração com aminas de alto PM, cobrindo o período 1948 (ano do trabalho pioneiro de Smith e Page) até o final de 1970, revelou que há uma nítida predominância de trabalhos sobre o sistema HCl , seguido do sistema H_2SO_4 e depois do sistema HNO_3 . Apresentamos, para cada elemento por nós estudado, um resumo da literatura corrente sobre a extração com aminas, desde suas primeiras aplicações iniciadas em 1948. No Capítulo IV fez-se uma revisão dos complexos formados pela tiouréia e suas propriedades. Extensa revisão bibliográfica também foi feita para tiouréia e sua ação complexante sobre os elementos estudados nesta tese, formando espécies de caráter positivo. Estas referências bibliográficas estão descritas no Capítulo VI.

CAPÍTULO II

RESUMO DOS DADOS PUBLICADOS SOBRE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES USANDO AMINAS DE ALTO PÊSO MOLECULAR

II.1. Revisão Histórica

O interêsse na extração de ácidos e sais metálicos de suas soluções aquosas por meio de amins de alto PM dissolvidas em diluentes orgânicos está se expandindo muito rapidamente. Discussões dos vários fatores que afetam o equilíbrio de extração como tipo de agente extrator, ácido ou sal metálico, natureza do diluente e influência de água na fase orgânica, juntamente com a composição, dissociação ou agregação, e coeficientes de atividade dos vários complexos, como também muitas outras informações, podem ser obtidas em extensas revisões recentemente publicadas (21, 22, 23, 24).

Esta revisão da literatura procura mostrar mais os aspectos relacionados com o trabalho experimental descrito nos Capítulos IV, V, VI e VII, os quais dizem respeito à extração de 24 elementos, incluindo-se o urânio, de soluções contendo HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HI, por amins de cadeias longas; foi usado, para êste trabalho, quase que com exclusividade, a tri-n-octilamina (TOA), diluida em metil-isobutil-cetona (MIC), xileno, benzeno e varsol. Procurou-se mostrar ao leitor não familiarizado com as técnicas de extração com amins algumas de suas várias possibilidades, como também algumas de suas deficiências como sistemas extratores.

Especialmente desde que Smith e Page⁽¹⁾, em 1948, mencionaram a capacidade de as amins alifáticas de cadeias longas extrai

rem ácidos de suas soluções aquosas, estes compostos têm sido examinados em muitos laboratórios como sistemas extratores para sais metálicos (25 a 35). Com este propósito, várias centenas de compostos orgânicos nitrogenados foram experimentados nos laboratórios de Oak Ridge (ORNL) (36 a 39), concluindo-se que as amins terciárias (PM entre 250-600) eram muito superiores ao TBP. Este era o agente extrator geralmente aplicado naquele tempo para a separação de plutônio e para a extração de íons tetravalentes em soluções de ácido nítrico^(40, 41). As amins apresentam velocidades de extração muito maior que o TBP.

Na Segunda Conferência sobre Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, 1958, as revisões de Brown e colab.⁽⁴⁴⁾ e Coleman e col.⁽⁴²⁾ mostraram as propriedades dos vários tipos de amins. Mais tarde, várias revisões e compilações de dados experimentais sobre extração de metais com amins foram publicados, especialmente para plutônio⁽⁴³⁾ e abrangendo também a extração de muitos outros sais metálicos^(21, 45, 46). Em 1962 Coleman e colab.⁽⁴⁷⁾ consideraram os compostos orgânicos nitrogenados e fosforados como trocadores iônicos líquidos. Algumas revisões recentes sumarizam a utilização de amins para o reprocessamento de elementos combustíveis^(22, 23, 48).

Enquanto as aplicações práticas de amins como sistemas extratores estejam aumentando aceleradamente, o progresso quanto à teoria de extração e seus mecanismos deixam o campo aberto. Este aspecto foi discutido por Siekierski⁽⁴⁹⁾.

A extração com amins em meio ácido envolve vários pontos de interesse como:

- a) natureza e coeficientes de atividade do agente extrator e do complexo metálico extraído;
- b) influência do diluente orgânico na distribuição do metal;
- c) composição da fase aquosa e coeficientes de atividade dos complexos do elemento a ser extraído;
- d) ácido livre extraído pela amina.

Já em 1958, Coleman e colab.⁽³⁷⁾ observaram que a es

estrutura da amina e a natureza do diluente orgânico exercem uma profunda influência na extração. Enquanto a classe das aminas (primárias, secundárias, terciárias ou sais de amônio quaternário) exerce um pronunciado efeito, este efeito é fortemente modificado pela extensão da ramificação dos grupos alquilas da amina e pela natureza do diluente usado. Observou-se que cadeias altamente ramificadas geralmente interferem com a eficiência da extração com diluentes alifáticos devido a efeitos estéricos, mas as aminas ramificadas podem ser mais compatíveis com o diluente polar, e portanto o efeito final da ramificação da cadeia sobre os coeficientes de extração depende da natureza do diluente. Por exemplo a extração de U-VI com aminas secundárias ou terciárias diluídas com clorofórmio está, geralmente, na ordem: cadeia reta > cadeia ramificada; mas usando-se querosene como diluente a ordem é reversa.

Muitos pesquisadores têm comparado os coeficientes de distribuição E_a^O de um íon metálico com algumas características do diluente, como viscosidade, densidade, momento dipolar, índice de refração, polarização molecular e constante dielétrica (31, 49, 50, 51, 52). Contudo, a influência da natureza do diluente sobre os coeficientes de distribuição E_a^O é determinada por ambas interações, diluente-agente extrator e diluente-complexo extraído; portanto, qualquer tentativa de correlacionar o efeito do diluente com apenas uma de suas propriedades não responde satisfatoriamente. Por exemplo, em contraste com CCl_4 como diluente, o efeito global (aumento de E_a^O) para hexano e benzeno é o mesmo, mas a razão para isso é diferente, havendo predominância da interação do agente extrator no primeiro e predominância da interação do complexo extraído para este último diluente (53, 54).

Os coeficientes de atividade do agente extrator, j_E , e do complexo extraído, j_C , podem ser usados como medida das interações diluente-agente extrator e diluente-complexo extraído, respectivamente. Desde que ambas as interações para as n-alquilaminas são do mesmo tipo, elas mais ou menos se compensarão umas às outras, como é ilustrado pelo fato de que a extração do cloreto de Fe-III por tri-n-alquilamina, segundo a equação:

é aproximadamente a mesma quer seja usado um alcano não-polar ou um diluente altamente polar como o-dicloroetano^(50,52).

Investigação da estabilidade de aminas de alto PM frente aos efeitos de radiação alfa e gama intensas revelaram que a extração do metal pelas n-alquilaminas é pouco afetada devido à radiação^(55, 19, 48, 56, 57, 58). Ishihara e colab.⁽¹⁹⁾ experimentaram várias aminas secundárias e terciárias de estrutura química diferente e encontraram apenas leve influência da estrutura. Concluíram êles que para aminas com diferentes radicais substituídos existe um aumento na susceptibilidade à radiação na seguinte ordem: ciclohexil < alquil ramificado < benzil < n-alquil, obviamente em contraste com a opinião aceita de que as n-alquilaminas são as mais estáveis. Quanto aos ácidos, as aminas em meio HNO₃ podem sofrer alguma degradação a quente⁽⁵⁹⁾.

Para as aplicações industriais, contudo, deve-se estar precavido sobre a possibilidade de degradação, os produtos sendo acumulados devido à influência simultânea de ácido nítrico, alto nível de radição e aumento de temperatura, aparecendo sérios problemas operacionais. O ácido nitroso que se forma pela radiólise do ácido nítrico e dos nitratos⁽⁶⁰⁾ é especialmente pernicioso às aminas terciárias^(61,62).

Aminas terciárias em diluentes orgânicos são monoméricas^(63, 64, 65), enquanto seus sais correspondentes^(39, 63, 64) $\{R_3NH\}X$ e seus sais metálicos⁽⁶⁶⁾ formam agregados. Estudos desta natureza estão sendo realizados em vários países, dada sua importância, uma vez que a agregação do agente extrator influencia altamente a eficiência da extração dos metais. A literatura cita que sais de aminas terciárias $\{R_3NH\}X$ em diluentes aromáticos formam principalmente dímeros^(65, 67), podendo formar polímeros em concentrações mais elevadas^(63,64). Porém, todos os dados sobre agregação têm sido coletados para ácidos orgânicos e aminas terciárias, portanto, não são representativos das condições de extração de metais em suas soluções de ácidos inorgânicos.

II.2. Extração de ácidos

Em geral as aminas são agentes extratores básicos. A

determinação da basicidade das aminas alifáticas revelou que aquelas contendo substituintes que apresentam efeitos estéricos pronunciados são, via de regra, bases muito mais fracas que as aminas de baixo PM. Este efeito foi explicado como sendo devido a obstáculo estérico aos fenômenos de solvatação^(68, 69).

Desde o trabalho pioneiro de Smith e Page⁽¹⁾, a extração de ácidos inorgânicos tem sido, e ainda contínua, sendo estudada por vários pesquisadores. Estudos típicos de extração de vários ácidos são referidos por Coleman⁽²²⁾ e Awwal⁽²³⁾. Outras referências são dadas por Gourisse⁽⁷⁰⁾ num estudo sobre extração de ácido nítrico e água por trilaureilamina (TLA).

Para a reação estequiométrica entre aminas terciárias e um ácido inorgânico forte, HX, podemos escrever:

onde os subscritos (a) = aquoso e (o) = orgânico, respectivamente. A quantidade mínima de ácido requerida para a formação do sal depende não só da amina usada (variando com sua classe e estrutura) mas também do tipo do diluente e de natureza do ânion⁽²²⁾.

A formação do par iônico na fase orgânica geralmente envolve uma fraca ligação hidrogênica entre o cátion de amônio e o ânion. Quanto menor e quanto mais básico o ânion, mais forte é a interação, mas a facilidade de extração mostra justamente a ordem oposta, por exemplo, $F^- < HSO_4^- < Cl^- < NO_3^- < ClO_4^-$. Isso é devido a interações dos íons com a fase aquosa em vez da interação com a fase orgânica, a qual prevalece na determinação da sequência. Água é o melhor agente solvatador do ânion e assim os íons deixam a fase aquosa na ordem inversa do aumento da hidratação⁽⁷¹⁾. Com o aumento da concentração do ácido, o sistema amina-diluente é capaz de extrair mais ácido do que a quantidade estequiométrica correspondente à formação do sal na equação (II.2). Esta diferença é usualmente referida na literatura como um "excesso de ácido".

O equilíbrio ácido é de fundamental importância para a extração de sais metálicos envolvendo sais de amina. Estudos quantitativos de extrações de ácidos, feitos por Allen⁽³³⁾, enfatizaram a extra

ção de ácido sulfúrico em relação à recuperação de urânio de lixívias sulfúricas de seus minerais. A atenção mudou depois para o estudo de extração de ácido nítrico, devido a um crescente interêsse no reprocessamento de elementos combustíveis, cuja dissolução é feita preferencialmente com ácido nítrico. Urânio e plutônio são recuperados destas soluções nítricas por meio de amins⁽⁷²⁾.

O "excesso de ácido" extraído por amins n-alquílicas varia consideravelmente com os diferentes ácidos e aumenta na ordem: sais primários < secundários < terciários < quaternários. A extração do excesso de ácido nítrico por amins n-alquílicas terciárias aumenta quase proporcionalmente à concentração da amina e à concentração do ácido na fase aquosa^(26, 63, 73-82), mas parece ser independente da polaridade do diluente e do tamanho dos substituintes alquílicos⁽⁸³⁾.

Skavdalh e Mason⁽⁸³⁾ encontraram, para uma grande variação de soluções ácido nítrico-nitratos, que o excesso de ácido nítrico na fase orgânica era função da atividade de ácido nítrico na fase aquosa. Richter⁽⁸⁴⁾ concluiu que o cubo da relação excesso de ácido nítrico/concentração de TOA em benzeno é proporcional à atividade do ácido na fase aquosa. Por outro lado Knoch⁽⁷⁵⁾ mostrou que para valores acima de 2 para a relação ácido nítrico na fase orgânica/ concentração da amina terciária, o excesso de ácido extraído é proporcional à atividade do HNO_3 na fase aquosa. A extração do "excesso de ácido" nítrico por amins terciárias tem sido, de maneiras diferentes, atribuído à simples distribuição sem formação de complexos^(82, 85), a certos adutos do tipo $\text{R}_3\text{N}(\text{HNO}_3)$ ⁽⁸⁶⁾ e à formação de um aduto definido, como $\text{R}_3\text{NHNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ^(79, 87, 88, 89) seguido por uma solvatação simples do sal da amina por HNO_3 molecular^(75, 89, 81, 87, 88).

No encerramento da Conferência Internacional sobre Química de Extração por Solventes, em Göteborg, 1966, foi manifestado, como sentimento geral, que a água coextraída pelo sal da amina pode influenciar a extração dos sais metálicos. No momento são escassas as informações sobre este assunto, que merece melhor investigação.

Para uma relação de ácido nítrico na fase orgânica

ca/amina terciária $\ll 1$, Vdovenko e colab.⁽⁹⁰⁾ encontraram que o nitrato de tri-n-hexilamina é hidratado com uma molécula de água por íon nitrato em todo o intervalo de acidez estudado. Usando octano como diluente, Høgfeldt⁽⁶³⁾ isolou um composto sólido de composição $\text{TLA.HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1/2}$. A solubilidade de água na fase orgânica contendo amina terciária aumenta acentuadamente com o aumento da concentração de ácido nítrico na fase orgânica. Há, contudo, opiniões diferentes sobre esta extração. Ambas as sugestões de que ácido nítrico poderia existir na fase orgânica como um dímero hidratado⁽⁹¹⁾, $(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ e água, ou como um polímero⁽⁹²⁾ foram opostos por Høgfeldt⁽⁶³⁾ que advogou uma reação de distribuição simples. Mais tarde, Gourisse⁽⁷⁰⁾ outra vez usou o conceito do dímero hidratado para explicar a extração de água.

Pela extração do sal metálico, parte do excesso de ácido e água são expelidos da fase orgânica e a concentração do ácido na fase orgânica diminui linearmente com o aumento do conteúdo do sal metálico na fase orgânica^(66,93).

II.3. Extração de Sais Metálicos

A seletividade das aminas de alto PM na extração de grande número de elementos depende, entre outras coisas, da valência do íon metálico extraído. Para a maioria dos íons dos metais pesados tri e tetravalentes a extratibilidade geralmente diminui na seguinte ordem: sais de amônio quaternário > terciário > secundário > primário.

No sistema nitrato, os actinídeos-IV têm sua extração diminuída na ordem: $\text{Pu} > \text{Np} > \text{U} > \text{Th}$. Os íons dos actinídeos-VI são menos eficientemente extraídos na mesma ordem: $\text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$ ⁽⁹⁴⁾. Este aumento da extratibilidade com o aumento do número atômico é menos pronunciado para os íons tripositivos dos elementos transplutônio, os quais seguem a ordem: $\text{Cm} < \text{Am} < \text{Cf} < \text{Es}$ ^(95, 96).

A extração de U-VI e da maioria dos produtos de fissão aumenta na ordem: amina primária > secundária > terciária > quaternária. Embora a extração dos produtos de fissão: cério, rutênio⁽⁸³⁾ e zircônio+nióbio⁽⁹⁷⁾ varie consideravelmente com a acidez, eles são menos efi

cientemente extraídos do que Pu-IV de suas soluções nítricas e, tanto quanto os fatores de separação publicados representam as condições do processo, a separação de Pu da maior parte dos produtos de fissão com aminas parece ser melhor do que quando se usa TBP^(55,48).

Para interpretar a extração dos íons metálicos todos os autores admitem a formação de complexos. A grande maioria admite a formação de complexos aniônicos^(22, 42, 66, 93, 101, 103-107, 112-121, 128-137). A semelhança entre processos de troca aniônica e extração por sais de aminas é enfatizado por muitos deles^(33, 42, 84, 98, 99, 100).

O exemplo seguinte ilustra a extração de sais metálicos. Os sais de amônio de cadeias longas como agentes extratores estão preponderantemente na fase orgânica. Sua concentração na fase aquosa é menor que 10^{-6} M. Devido sua estrutura polar estas moléculas do agente extrator que estão na interface orientam seus ânions para a direção da fase aquosa. Medidas da tensão interfacial em sistema ácido sulfúrico sugerem que o ânion não é completamente dissociado na interface, mas está fortemente ligado aos íons de amônio⁽¹⁰¹⁾. Em seguida as espécies metálicas se aproximam da interface e podem trocar com os ânions associados ao íon alquilamônio, ou se ligam a estes ânions. O íon metálico poderia então mover através da interface para a fase orgânica durante ou depois de sua associação com moléculas adicionais do agente extrator, as quais podem ser necessárias para formar o complexo final.

Em várias tentativas para elucidar o mecanismo de extrator, o agente extrator^(63, 78, 87, 102), bem como os complexos metálicos extraídos^(22, 66, 93, 94, 103-107) na fase orgânica, têm sido investigados por métodos físico-químicos, principalmente espectroscopia ultra-violeta, infra-vermelho, ressonância nuclear magnética e também por medidas de viscosidade e condutividade. Informações sobre a composição dos complexos extraídos foram obtidas por estudos de extração ou saturação, separação dos complexos e comparação dos espectros^(55,93,104, 108, 109).

Com base termodinâmica alguns investigadores^(31,35,50, 52) calcularam a influência do número de parâmetros na extração de me

tais por aminas, levando em conta as várias complicações possíveis. Outros autores^(33, 64, 84, 110, 111) usaram a variação dos coeficientes de extração como uma expressão para a formação de ânions complexos do metal na fase aquosa sob condições de atividade constante para o ácido ou para o ânion.

Existe uma forte tendência por parte da quase totalidade dos autores em aceitar a formação de espécies aniônicas na fase aquosa, sendo elas transferidas como tais para a fase orgânica, ou então estas espécies aniônicas podem ser formadas na interface aquosa-orgânica. Para complexos formados em meio ácido clorídrico há muitos exemplos citados, como FeCl_4^- (112, 113), ZnCl_4^{2-} (114), CdCl_4^{2-} , PbCl_3^- (115), CoCl_4^{2-} (113, 116), BiCl_4^- (117), BiHCl_5^- (118), InCl_4^- (113), CoCl_4^{2-} (113), GaCl_4^- (113). Complexos do tipo InX_4^- , onde X^- é o ânion dos ácidos HCl , HBr , HI e HCN (neste último caso não foi identificado o complexo extraído) foram extraídos com amina⁽¹¹⁹⁾, sendo também indicada uma espécie InCl_5^{2-} (120, 121); outros autores indicam a extração de InCl_4^- e InCl_6^{3-} (120). Um complexo do tipo $\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ também é extraído⁽¹¹⁹⁾. Também complexos aniônicos formados com ácidos cítrico, tartárico, alfa isobutírico, acético e EDTA foram descritos em trabalhos de extração com aminas⁽¹²²⁾. Nitratos complexos do tipo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ (123-125) e $\{\text{Pu}(\text{NO}_3)_6\}^-$ (126, 127) foram extraídos com aminas. A maioria dos trabalhos mostrando a extração de sulfatos aniônicos é descrita para o caso do sulfato de urânio⁽¹²⁸⁻¹³⁰⁾. Extrações das espécies TcO_4^- (131) e $\{\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}\}^-$ (132), de tiocianatos complexos como $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ (133, 134) também foram descritas. Enquanto as aminas (primárias, secundárias e terciárias), como as resinas aniônicas fracas, são ineficientes em pH elevados, soluções orgânicas de compostos de amônio quaternário, do mesmo modo que as resinas aniônicas fortes, extraem urânio de suas soluções de carbonatos, o complexo $\{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\}^{4-}$ passando à fase orgânica^(42, 135, 136, 137).

II.4. Sais de Amônio Quaternário

Vários trabalhos foram publicados explorando o uso de sais de amônio quaternário. Enquanto as aminas primárias, secundárias e terciárias, como as resinas aniônicas fracas, só extraem em meio áci-

do, os sais de amônio quaternário diluídos em solventes orgânicos podem ser usados tanto em meio ácido como em meio alcalino. A grande maioria dos trabalhos usando sais de amônio quaternário em meio alcalino foi descrita para a extração de carbonatos complexos de urânio^(42,135-137).

A solubilidade de um sal de amônio de cadeia grande na fase aquosa, dependendo do ânion e do tipo de diluente, diminui com o aumento do peso molecular⁽¹³⁸⁾. Por outro lado, a solubilidade destes sais aumenta numa grande variedade de diluentes orgânicos imiscíveis em água. Em benzeno, por exemplo, a viscosidade não é diferente para os nitratos de amônio terciário e quaternário de estrutura comparável⁽⁸⁷⁾.

Vários sais de amônio quaternário de baixo PM têm sido experimentados em diferentes diluentes orgânicos, mostrando-se agentes extratores úteis para muitos íons metálicos^(45, 50, 130, 140, 141). Porém, eles são consideravelmente solúveis em água e, portanto, menos atraentes num processo contínuo de extração, devido às perdas desses compostos relativamente caros.

Dos compostos de amônio quaternário de cadeia longa, os haletos são mais solúveis na fase orgânica do que os nitratos correspondentes. Contudo, sua aplicação em escala piloto pode apresentar sérios problemas de corrosão. Wilson⁽¹⁴²⁾ usando hidrocarbonetos como diluentes orgânicos, observou outra desvantagem para os sais de amônio quaternário, isto é, uma auto-oxidação dos iodetos de tetraheptil-amônio.

Está havendo também, como para as aminas, grande interesse no uso de sais de amônio quaternário de alto PM para a extração de urânio e plutônio, bem como para os elementos transplutônio, em meios nítrico e sulfúrico. Constatou-se por exemplo que a extração de cloreto e nitrato de Pu-IV com sais de amônio quaternário é superior à extração com aminas terciárias.

Goldsmith e colab.⁽¹⁴³⁾ sugeriram, em 1955, o uso de compostos de dialquil-dimetil-amônio para a recuperação de Pu-IV. Horner e colab.⁽⁴⁰⁾ obtiveram resultados promissores usando os sais de amônio

quaternário Aliquat-336 e B-104. Mostraram que a extração de Pu-IV aumenta até HNO_3 8M, em contraste com as aminas terciárias, as quais mostram um máximo na extração de Pu-IV entre HNO_3 3 e 4M. Ao mesmo tempo, trabalhando com nitrato de urânio, Kaplan e colab.⁽¹⁴⁴⁾ estabeleceram a formação de compostos de fórmula geral $(\text{R}_4\text{N})\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$, fácilmente extraídos em solventes orgânicos.

Depois das primeiras extrações com sais de amônio quaternário, em 1955, o número destes compostos colocados à venda comercialmente aumentou bastante, tendo sido usados principalmente em medicina e em diferentes idústrias como emulsificadores e surfactantes. Foi sômente em 1963, entretanto, que as extrações com êstes compostos foram retomadas por Lopes-Menchero e Gehem⁽¹⁴⁵⁾. Eles confirmaram as primeiras observações do alto poder de extração de Pu-IV por nitrato de lauril-dimetil-benzil-amônio em altas concentrações de ácido, comparando os resultados com aminas terciárias. Porém, em HNO_3 de concentração moderada, abaixo de 1M, as aminas terciárias se mostraram melhores agentes extratores. Depois, Koch⁽⁶⁶⁾ investigou a extração de Pu-IV e U-VI em soluções de ácido nítrico usando o sal de amônio quaternário Aliquat-336, enquanto os laboratórios de Kjeller, Noruega, usaram nitrato de metil-trilauril-amônio para o mesmo tipo de extração.

Estudando a extração de Am-III e Cm-III em soluções $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$, van Ooyen⁽¹⁴⁶⁾ poude, satisfatoriamente, descrever a distribuição de Am-III admitindo a formação de complexos $\text{Am}(\text{NO}_3)_4\text{R}_4\text{N}$ e $\text{Am}(\text{NO}_3)_4\text{R}_4\text{N} \cdot (\text{R}_4\text{NNO}_3)$ com o agente extrator livre, isto é, não complexado com ácido nítrico.

Muitas outras publicações se referem ao uso de sais de amônio quaternário na extração de uma variedade de íons metálicos em outros sistemas, especialmente HCl. Clifford e colab.⁽¹⁴⁷⁾ extraíram U-VI de soluções de carbonato complexando o urânio com 8-quinolinol e usando sais de amônio quaternário. Os mesmos autores afirmam que urânio pode também ser extraído quando complexado com benzoina-alfa-oxima, cupferron, peróxido, pirogalol e hidroxilamina.

A extração de complexos por associação de íons entre

U-VI e nitratos de tetrapropilamônio em metil-isobutil-cetona é a base de métodos de separações específicas para U⁽¹²⁴⁾, Np⁽¹²⁶⁾ e Pu⁽¹⁴⁸⁾. Admite-se que o urânio é extraído como trinitrato de U-VI-tetrapropilamônio: $\{R_4N\}^+ \{UO_2(NO_3)_3\}^-$ (123). A extração de Co-II em meio HCl com vários sais de amônio quaternário comerciais, dissolvidos em 1,2- dicloroetano, foi estudada por Wilson e colab.⁽¹⁴⁹⁾.

II.5. Formação de Terceira Fase

Uma das desvantagens dos sais de amônio quaternário e seus complexos metálicos é a limitada solubilidade em diluentes orgânicos. Em geral, os sais de amônio mostram a seguinte ordem de solubilidade: terciários > secundários > primários, e para os ânions: sulfato > cloreto > nitrato⁽³⁶⁾.

Quando a concentração do sal metálico na fase orgânica contendo sais de amônio quaternário atinge um certo limite^(22,150), ocorre separação em duas fases orgânicas, uma leve e outra pesada. Esta separação em duas fases orgânicas geralmente é explicada pela baixa polaridade dos diluentes como os hidrocarbonetos alifáticos. A fase orgânica pesada, também chamada terceira fase, contém quase a totalidade do sal de amônio quaternário e do sal metálico presentes em toda a fase orgânica⁽⁹³⁾.

A estabilidade da fase orgânica pode ser afetada por quase toda variável pertinente ao sistema de extração. Com respeito à escolha do diluente para a amina, a estabilidade de fase é usualmente ajudada pelo aumento do PM da amina, pelo aumento da ramificação, pela variação da classe da amina (de primária para secundária e desta para terciária), pelo aumento da polaridade do diluente, bem como, em alguns casos, pelo aumento da acidez da fase aquosa.

Desde que a escolha da amina e da acidez pode ser feita por outras considerações, o ajuste do diluente é o principal meio de controle para manter a estabilidade da fase. Isso usualmente é conseguido pela adição de um álcool de alto PM e trocando o diluente, de hidrocarboneto alifático para hidrocarboneto aromático. Algumas vezes

o aumento de temperatura aumenta o intervalo de estabilidade de fases (105), mas causa também uma diminuição da extração do metal.

Estudando a formação da terceira fase Talat-Erben⁽¹⁵¹⁾ calculou um valor aproximado no qual a separação ocorre, relacionando uma certa diferença na polaridade entre o soluto e o solvente. Já Rosen⁽⁵⁴⁾, Kertes e Habousha⁽¹⁵²⁾ propuseram uma falha de miscibilidade, enquanto Versteegen⁽⁹³⁾ e Danesi⁽¹⁰⁵⁾ sugerem a formação de agregados do sal metálico na fase orgânica leve e do agente extrator na fase orgânica pesada.

Durante a realização da parte experimental desta tese foi verificada por nós a formação da terceira fase para o sistema TOA-varsol em meio HNO_3 , HCl e H_2SO_4 , na extração de urânio, paládio e platina. A substituição de varsol por benzeno, xileno e metil-isobutil-cetona eliminou completamente a formação da 3a. fase para estes sistemas mencionados.

II.6. Mecanismo de Extração

De um modo bem simplificado as reações de extração com aminas podem ser imaginadas como:

onde R é um grupamento alifático ou aromático de cadeia longa e X é um ânion de um ácido simples (como Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- , Ac^-); ou então um complexo metálico (como FeCl_4^- , AgCl_2^- , UO_2Cl_3^-); os subscritos (a) e (o) indicam as fases aquosa e orgânica, respectivamente.

As extrações pelas três classes de aminas (primárias, secundárias e terciárias) são semelhantes em seus aspectos gerais. Soluções orgânicas da amina livre extraem ácidos de soluções aquosas para formar os sais de alquilamônio, como representado pela equação (II.3). Consideremos, por exemplo, o mecanismo de extração do ácido sulfúrico, que usualmente é empregado na hidrometalurgia de urânio e tório. Forma-se primeiramente o sulfato normal e depois pode ocorrer a extração de mais ácido para formar o bisulfato:

Admite-se que um ânion pode ser prontamente trocado por outro na fase aquosa:

sendo citado que a ordem de preferência para as aminas é semelhante à das resinas aniônicas, por exemplo, $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{F}^-$. Sendo as aminas bases fracas, a reextração do ácido pode ser feita de modo reverso, pelo contacto da fase orgânica com soluções alcalinas, re_ugerando a base livre:

Com carbonato tem-se:

Mesmo soluções neutras podem hidrolisar o sal da amina e reextrair o ácido a ela ligado, na direção oposta da equação (II.3).

A extração com aminas e sais de amônio quaternário admite uma associação de íons. Várias referências sobre os prováveis mecanismos de extração foram indicadas nas secções II.2, II.3 e II.4. Íons metálicos são extraídos em meio ácido quando existem como ânions, como é o caso típico de cromato, dicromato, molibdato, vanadato, ou então quando formam complexos aniônicos, como é o caso bem conhecido de sulfato de urânio e cloreto de ferro-III. No caso do urânio a extração pode ser descrita primeiro para um sulfato normal de urânio, formando, posteriormente, um complexo com o sulfato de amina⁽³⁷⁾:

ou então, como uma troca aniônica do íon sulfato por um sulfato aniônico de urânio, já existente na fase aquosa:

Os resultados finais medidos correspondem aos dois conjuntos de equações. O curso real da extração pode seguir um ou outro.

O urânio extraído é facilmente reextraído na fase orgânica por deslocamento com nitrato ou cloreto, ou por hidrólise do sal da amina:

O mecanismo de extração de ácido sulfúrico e urânio por aminas terciárias foi estudado por Verstegen⁽¹⁵³⁾. Ele interpretou a extração de urânio em soluções contendo sulfato e ácido sulfúrico por aminas diluídas em querosene ou benzeno de modo a envolver a formação de um complexo do tipo $(R_2SO_4)_n \cdot UO_2SO_4$, onde n pode ser 1, 3, 6 ou 12.

Estudos fundamentais do processo de extração por aminas, particularmente para urânio, foram feitos por Allen⁽³³⁾ e McDowell e colab.⁽³⁴⁾, Fomin e colab.⁽¹⁵⁶⁾, Carswell e Lawrence⁽³⁰⁾. Foram publicados estudos de mecanismos de extração para zinco⁽¹¹⁴⁾, ferro^(112, 113) e cobalto^(113, 116) em sistemas cloreto-aminas. Good e colab.^(112, 113) mencionam o mecanismo de extração e a natureza das espécies extraídas para Ferro-III e cobalto-III para o sistema HCl-aminas. A extração de Tc-VII com vários compostos orgânicos nitrogenados é mencionada por Boyd e Larson⁽¹⁵⁴⁾ que acharam ser o mecanismo uma troca iônica. A extração de U-VI em meio HCl por TOA- CCl_4 foi descrita por Bizot e Tremillon⁽¹⁵⁵⁾ que propuseram a formação da espécie complexa extraída como sendo $(R_3NHCl)_2UO_2Cl_2$, onde R_3N é a tri-n-octilamina.

CAPÍTULO III

COEFICIENTE DE PARTIÇÃO, COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO

III.1. Expressão Matemática para os Coeficientes de Partição K_D e para os Coeficientes de Distribuição E_a^O .

A quantidade de sal metálico extraído de uma fase para outra é, em geral, relativamente fácil de ser determinada. A relação de concentração em ambas as fases de um determinado sistema dá, muitas vezes, um valor característico das espécies que estão sendo estudadas.

Em 1872, Berthelot e Jungfleish⁽¹⁵⁷⁾ demonstraram que a razão das concentrações nas fases era uma constante e, conseqüentemente, independente da quantidade total do soluto M. Esta razão é definida como:

$$K_D = \frac{\{M\} \text{ fase 1}}{\{M\} \text{ fase 2}} \quad (\text{III.1})$$

e a equação para K_D é válida somente quando o soluto M tem o mesmo peso molecular em ambas as fases e contanto que as concentrações possam ser admitidas como iguais ou pelo menos proporcionais às atividades.

Pela lei das fases de Gibbs, $P + V = C + 2$ ($P=2$, $C=1$), onde P representa o número de fases, V o número de graus de liberdade e C o número de componentes presentes, temos, para uma dada pressão e temperatura, um único grau de liberdade para a partição de um soluto entre duas fases. Isso significa que para uma dada concentração previamente escolhida para o soluto em uma das fases, a concentração na outra

fase é fixada.

Se o estado molecular, isto é, o pêso molecular do soluto, é inalterado em ambas as fases, então, do ponto de vista termodinâmico, o equilíbrio à temperatura e pressão constantes é atingido, com relação ao transporte de matéria entre as duas fases, quando os potenciais químicos do soluto em cada fase é igual, isto é:

$$u_{(1)} = \mu_{(2)} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{ou} \quad \mu_{(1)}^0 + RT \ln a_{M(1)} = \mu_{(2)}^0 + RT \ln a_{M(2)} \quad (\text{III.3})$$

$u_{(1)}^0$ e $u_{(2)}^0$ são os potenciais químicos do soluto nos estados padrões para a fase 1 e fase 2, e são constantes em temperatura e pressão constantes; são escolhidos de tal modo que a_M , a atividade do soluto M, é arbitrariamente tomada como a unidade. Então, o coeficiente de partição da substância M é igual a:

$$K'_D = \frac{a_{M(1)}}{a_{M(2)}} = e^{-(\mu_{(1)}^0 - \mu_{(2)}^0)/RT} \quad (\text{III.4})$$

As seguintes relações definem a atividade a_M de uma substância M em solução, em termos de sua concentração $\{M\}$:

$$J_M = \frac{a_M}{\{M\}} \quad (\text{III.5})$$

onde J_M , o coeficiente de atividade, aproxima da unidade quando o sistema tende para o comportamento ideal, isto é, a atividade se torna igual à concentração do soluto quando se aproxima da diluição infinita. Assim, para a partição de M entre uma solução orgânica (o) e aquosa (a), a equação (III.4) pode ser escrita como:

$$K'_D = \frac{j_{M(o)} \{M\}_{(o)}}{j_{M(a)} \{M\}_{(a)}} \quad (\text{III.6})$$

Da equação (III.6) observa-se que os coeficientes de atividade $j_{M(o)}$ e $j_{M(a)}$ podem influenciar fortemente a relação $\{M\}_{(o)} / \{M\}_{(a)}$. Por tanto, a regra simples de Berthelot e Jungfleish ⁽¹⁵⁷⁾ (equação III.1) pode valer apenas quando $j_{M(o)}$ e $j_{M(a)}$ são constantes, ou pelo menos

sua relação deve ser constante.

A distribuição estequiométrica global do componente de interesse, M, entre as duas fases, é de muito maior significação na prática do que os valores termodinâmicos K_D' . Portanto, uma quantidade mais prática, definida como o coeficiente de distribuição ou coeficiente de extração, $E_a^O(M)$, ou simplesmente E, é introduzido para descrever a extratibilidade. Esta é a razão estequiométrica, incluindo tôdas as espécies (convertidas em átomos-grama do elemento) do mesmo componente M em relação às fases. O coeficiente de distribuição é definido como:

$$E_a^O(M) = \frac{\{M\}_{(o)}}{\{M\}_{(a)}} = \frac{\text{concentração total de M na fase orgânica}}{\text{concentração total de M na fase aquosa}} \quad (\text{III.7})$$

Existe ainda na literatura alguma confusão sobre a terminologia de extração, especialmente entre os coeficientes de distribuição ou coeficientes de extração e coeficientes de partição, sendo eles muitas vezes usados com o mesmo significado.

Para a extração de sais metálicos onde a formação de espécies extraíveis envolve reação entre o metal e o agente extrator, podem ser derivadas equações para E_a^O , nas quais o comportamento de extração é descrito em função dos parâmetros experimentais. O soluto M, como também o agente extrator, pode, contudo, ser envolvido em reações em ambas as fases, como por exemplo, associações, dissociações, interações como outros componentes ou reagentes do sistema. Para estas interações podem ser aplicadas correções avaliando o efeito que elas podem ter na concentração (ou atividade) das espécies que se distribuem⁽³¹⁾.

Para a derivação das fórmulas foram feitas as seguintes considerações:

- 1) a lei de ação (termodinâmica) de massa é válida em tôdas as circunstâncias,
- 2) a relação de fases, $v_{(o)}/v_{(a)} = 1$, isto é, relação dos volumes da fase orgânica e da fase aquosa é unitária.

III.2. Porcentagem de Extração

De muito interêsse em química de extração por solventes é a expressão que relaciona a porcentagem de extração (% Extr.) com os coeficientes de distribuição (E_a^O), dada pela equação:

$$\% \text{ Extração} = \frac{100 E_a^O}{E_a^O + (v_a/v_o)} \quad (\text{III.8})$$

onde v_a e v_o são os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

CAPÍTULO IV

TIOURÉIA E SEUS COMPLEXOS COM VÁRIOS ELEMENTOS

IV.1. Tiouréia e suas propriedades

Tiouréia ou tiocarbamida (no texto às vezes abreviada como tu), $S=C(NH_2)_2$, P.M. 76, 12, é um composto cristalino branco que funde a aproximadamente $180^{\circ}C$, solúvel em água e em álcool, mas pouco solúvel em éter. Solução aquosa de tiouréia apresenta reação neutra. Apresenta pronunciada propriedade de formar compostos por coordenação, formando, com os íons metálicos, complexos do tipo amin, em solução acida. Mesmo cátions como Cs^+ , K^+ , NH_4^+ e Tl^+ , com fraca tendência para a formação de complexos, adicionam quatro moléculas de tiouréia.

Tiouréia forma compostos com os seguintes elementos: prata, bismuto, cádmio, cobre, mercúrio, chumbo, ferro, irídio, ósmio, paládio, platina, rutênio, antimônio, telúrio, ouro, tálho, ródio, rênio. Reage com soluções ácidas de Ce-IV, descorando-as, por reduzir o cério a Ce-III. Soluções ácidas de selenitos e selenatos são também por ela reduzidos, a redução levando a selênio elementar. Soluções acidas de Cr-VI ($Cr_2O_7^{=}$) são reduzidas a Cr-III e soluções ácidas de Mn-VII (MnO_4^-) são reduzidas a Mn-II.

IV.2. Reações da Touréia com Vários Elementos

Tiouréia reage com numerosos cátions e ânions para dar soluções coloridas de importância em química analítica. Um resumo destas reações, investigadas por Yoe e Overholser⁽¹⁵⁸⁾ é dado na Tabela 2.

Vários dos produtos obtidos pela reação com tiouréia

TABELA 2

REAÇÕES DE TIOURÉIA COM ÍONS METÁLICOS (158)

ÍON	MEIO	REAÇÃO
Ag^+	neutro	precipitado pardo
Ag^+	amoniacal	precipitado preto
Bi^{3+}	ácido	côr amarela brilhante
Ce^{4+}	ácido	descora
Cu^{++}	amoniacal	precipitado castanho
Cu^{++}	ácido	precipitado branco
Fe^{3+}	ácido	côr rósea fraca
Hg_2^{2+}	ácido	precipitado cinza
IrCl_6^-	ácido	descora
OsO_5^-	neutro	côr castanho
OsO_5^-	ácido	côr vermelha
OsO_5^-	amoniacal	côr cinza
Pd^{++}	ácido ou amoniacal	côr amarela
PtCl_6^-	amoniacal	côr castanho
RuCl_4	ácido	côr azul-esverdeada
Sb^{3+}	ácido	côr amarela pálida
SeO_3	ácido	precipitado vermelho
Tl^+	neutro	precipitado branco
Tl^+	ácido	precipitado branco

são incolores e em alguns casos são pouco solúveis, como para prata, mer-
cúrio, chumbo e tálio em suas soluções ácidas, relativamente concentra-
das no elemento. Entre os elementos que formam produtos coloridos em
solução ácida estão bismuto (amarelo), telúrio (amarelo) (159) e rutênio
(azul). Selênio-IV é reduzido à forma elementar, vermelho. Antimônio
dá uma coloração amarelo fraca e paládio dá coloração amarelo forte. Re-
nio desenvolve coloração amarela na presença de cloreto estanoso.

Tiouréia é um agente redutor relativamente forte. Em

meio ácido é oxidada ao dissulfeto de formamidina, $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{S-S-C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$, que existe como um sal (íon) em solução. A oxidação da tiouréia ao dissulfeto, pela ação de agentes oxidantes fortes como cloratos, cromatos e bromatos, pode ser usada para a sua determinação⁽¹⁶⁰⁾.

As propriedades básicas da tiouréia são extremamente fracas, como foi demonstrado⁽¹⁶¹⁾ por uma insignificante mudança no pH de uma solução diluída de ácido forte à qual foi adicionada tiouréia (constante de ionização básica provavelmente menor que 10^{-15} em solução aquosa).

Tiouréia é estável em solução aquosa à temperatura ambiente, mas decompõe lentamente em altas temperaturas. Um dos produtos de hidrólise é H_2S .

IV.3. Natureza dos Complexos formados com Tiouréia

Os complexos formados pela tiouréia são, na sua quase totalidade, de natureza catiônica. Reunimos na Tabela 3 as principais espécies conhecidas e mencionadas na literatura. As espécies formadas com ósmio (Os-VIII e Os-IV) são $\{\text{Os}(\text{tu})_6\}^{+++}$, onde o ósmio foi reduzido a Os-III⁽¹⁶¹⁾. Por outro lado, é mencionado na literatura que Ru-III e Ru-IV formam complexos nos quais um -H do grupo $-\text{NH}_2$ é substituído por um átomo de metal dando as espécies $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHCSNH}_2)\}^{++}$ e $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHCSNH}_2)_3\}$ ⁽¹⁶²⁾. Em condições analíticas bismuto reage com tiouréia na relação 1 Bi : 3 tiouréias, formando um cátion $\{\text{Bi}(\text{tu})_3\}^{+++}$.

IV.4. Constantes de Formação dos Complexos com Tiouréia

Muitos dos complexos formados com tiouréia são extraordinariamente estáveis. A Tabela 4 dá as constantes de formação para alguns destes complexos. Os complexos solúveis formados pela tiouréia com Cu-I, Hg-II e Ag-I são tão estáveis que tiouréia pode ser usada como um reagente mascarador para estes elementos, como por exemplo no caso da determinação de zinco ou cádmio com quinaldinato de sódio⁽¹⁶⁴⁾. De u'a maneira análoga ela pode ser usada às vezes como agente com

TABELA 3

PRINCIPAIS COMPLEXOS METAL-TIOURÉIA CONHECIDOS

ELEMENTO	ESPÉCIE	REFERÊNCIA
Os-III	$\{\text{Os}(\text{tu})_6\}^{+++}$	(161)
Ru-III, IV	$\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHCSNH}_2)\}^{++}$	(162)
	$\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHCSNH}_2)_3\}$	(162)
Bi-III	$\{\text{Bi}(\text{tu})_3\}^{+++}$	
	$\{\text{Bi}(\text{tu})_6\}^{+++}$	(254)
Cu-I	$\{\text{Cu}(\text{tu})\}^+$	
Cu-II	$\{\text{Cu}(\text{tu})_3\}^{++}, \{\text{Cu}(\text{tu})_4\}^{++}$	(254)
Pb-II	$2 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11 \text{ CS}(\text{NH}_3)_2$	(172)
	$\{\text{Pb}(\text{tu})_6\}^{++}$	
	$\{\text{Pb}(\text{tu})_3\}^{++}$	(254)
Cd-II	$\{\text{Cd}(\text{tu})\}^{++}, \{\text{Cd}(\text{tu})_2\}^{++}, \{\text{Cd}(\text{tu})_3\}^{++}$	(254)
Pt-II	$\{\text{Pt}(\text{tu})_2\}^{++}$ e $\{\text{Pt}(\text{tu})_4\}^{++}$	(190, 191)
Ag-I	$\{\text{Ag}(\text{tu})_3\}^+$	(254)
Hg-II	$\{\text{Hg}(\text{tu})_2\}^{++}, \{\text{Hg}(\text{tu})_3\}^{++}, \{\text{Hg}(\text{tu})_4\}^{++}$	(254)
Re-V	$\{\text{ReO}_2(\text{tu})_4\}^+$	(197)
Tl-I	$\{\text{Tl}(\text{tu})_4\}^+$	(198)

plexante para cobre, evitando a interferência deste elemento em vários métodos colorimétricos. Cobre-II é reduzido a Cu-I e o complexo $\{\text{Cu}(\text{tu})\}^+$ formado é incolor. Por outro lado, na Tabela 4, são mencionados complexos de Cu-II com 3 e 4 tiouréias.

A cor amarela do complexo formado com antimônio em meio

TABELA 4

COMPLEXOS COM TIOURÉIA (254)

COMPLEXO	TEMP. °C	FORÇA IÔNICA	K	pK
$\text{Ag}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3^+$	ambiente	0,01	$7,0 \times 10^{-14}$	13,14
$\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_6^{+++}$	ambiente	1,0	$1,1 \times 10^{-12}$	11,94
$\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)^{++}$	25	0,2	$2,63 \times 10^{-2}$	1,58
$\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2^{++}$	25	0,2	$2,3 \times 10^{-3}$	2,63
$\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3^{++}$	25	0,1	$1,2 \times 10^{-3}$	2,92
$\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3^{++}$	ambiente	0,01-0,03	$1,5 \times 10^{-13}$	12,82
$\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4^{++}$	25	0,1	$4,1 \times 10^{-16}$	15,39
$\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2^{++}$	25	1,0	$1,2 \times 10^{-22}$	21,9
$\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3^{++}$	25	1,0	$3,2 \times 10^{-25}$	24,6
$\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4^{++}$	ambiente	0,01	$1,1 \times 10^{-28}$	27,96
$\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4^{++}$	25	1,0	$3,2 \times 10^{-27}$	26,3
$\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3^{++}$	25	0,1	$1,7 \times 10^{-2}$	1,77

ácido é destruída pela ação de fluoreto, mas a cor amarela do complexo com bismuto não é afetada. West e Tokos⁽¹⁶⁵⁾ estudaram o efeito de vários íons no teste de bismuto com tiouréia, encontrando os seguintes resultados: Sb^{+++} , Pd^{++} , VO_3^- e TeO_3^- são interferências positivas; Hg^+ (preto), SeO_3^- (vermelho), SeO_4^- (vermelho), Os-VIII (castanho a róseo) e íons coloridos como Cr^{+++} , Cr_2O_7^- , MnO_4^- , Rh^{+++} e Pt^{4+} interferem ou produzindo cor ou por já serem coloridos.

IV.5. Comportamento Químico dos Vários Complexos com Tiouréia

Para melhor compreensão em nossos estudos dos sistemas de extração de vários elementos em meio ácido pelas aminas de alto PM,

nos quais foi estudada a influência da tiouréia como agente complexante, fizemos um levantamento dos trabalhos relacionando todos os elementos envolvidos nesta tese e sua interação com tiouréia. Um resumo deste levantamento é apresentado em seguida.

IV.5.1. Bismuto

Bismuto forma com tiouréia, em soluções ácidas, um complexo amarelo, solúvel. Esta reação tem sido aplicada diretamente na determinação de bismuto (centésimos de %) em ligas à base de chumbo e à base de estanho⁽¹⁶⁶⁾. Estanho e antimônio têm sua precipitação evitada se previamente complexados com ácidos tartárico e cítrico. O complexo bismuto-tiouréia é medido em 435 mμ. Outro procedimento⁽¹⁶⁷⁾ emprega separação prévia para obter melhores resultados: estanho, antimônio e arsênio são volatilizados como brometos e bismuto é separado como oxícloreto, antes de sua determinação final como complexo com tiouréia.

O espectro de absorção do complexo bismuto-tiouréia varia com os ânions presentes. Usualmente se emprega ácido nítrico para acidificar. Variação na concentração do ácido nítrico de 0,5 a 1,7 M tem pouco efeito na intensidade da cor. A lei Lambert-Beer é obedecida e a cor é estável pelo menos um dia. A intensidade da cor diminui com a temperatura. Ag-I, Hg-II, Pb-II, Cu-II, Cd-II, Tl-I e Sn-II dão precipitados brancos com tiouréia, em meio ácido, se presentes em consideráveis quantidades, mas não são precipitados se sua concentração é baixa; cobre é descorado. Mahr⁽¹⁷²⁾ indica que tais precipitados podem ser filtrados e o bismuto determinado no filtrado, sem erro. Mas Leutwein⁽¹⁶⁸⁾ mostrou que o precipitado de chumbo-tiouréia arrasta bismuto. Antimônio dá coloração amarela fraca, que pode ser destruída pela adição de fluoreto; telúrio também dá cor amarela, enquanto selênio é precipitado na forma elementar.

A determinação de bismuto por titulação complexométrica com ácido etileno-dinitrilo-tetraacético (EDTA) é feita usando-se tiouréia como indicador. O desaparecimento dos últimos traços da cor amarela devido ao complexo bismuto-tiouréia indica o ponto final da

titulação⁽¹⁶⁹⁾. O pH mais indicado para esta titulação é 1,1 - 2,3 (170, 171).

IV.5.2. Chumbo

Em soluções relativamente concentradas de Pb^{++} e acidificadas com ácido nítrico, tiouréia forma um complexo insolúvel cuja fórmula acredita-se ser $2 Pb(NO_3)_2 \cdot 11 CS(NH_3)_2$ ⁽¹⁷²⁾. Este complexo é também referido na literatura com a fórmula $\{Pb(tu)_6\} (NO_3)_2$ e usado para separar chumbo de estanho e antimônio. Chumbo é seletivamente precipitado com tiouréia em meio HCl-HNO₃ a 0°C. O precipitado é separado e dissolvido com água quente, o chumbo sendo titulado com EDTA. A precipitação com tiouréia também pode ser feita em meio HNO₃ 1-2M, no qual o composto que se forma é o indicado acima, com seis moléculas de tiouréia para um Pb.

IV.5.3. Cobre

Existe alguma confusão na literatura quanto às espécies formadas entre cobre e tiouréia em meio ácido. Alguns autores indicam que solução de Cu-II é descorada pela adição de tiouréia, pela redução de Cu-II a Cu-I, seguida da formação do complexo $\{Cu(tu)\}^+$. A Tabela 4 indica as constantes de formação para as espécies $\{Cu(CSN_2H_4)_3\}^{++}$ e $\{Cu(CSN_2H_2)_4\}^{++}$ e existe também a indicação de um composto precipitado pela adição de ferricianeto⁽¹⁷³⁾ a uma solução de cobre complexado por tiouréia, cuja fórmula é indicada como $\{Cu(tu)\}_3\{Fe(CN)_6\} \cdot 2H_2O$, no qual o cobre é monovalente.

Onstott e Laitinen⁽¹⁷⁴⁾ estudaram os complexos de cobre com tiouréia via polarográfica.

IV.5.4. Ferro

Existem poucas referências na literatura. Soluções ácidas de Fe-III adquirem coloração rósea a vermelha quando tratadas com tiouréia. Durante a realização deste trabalho tivemos oportunidade de muitas vezes complexar Fe-III com tiouréia. Observamos que as soluções ácidas de Fe^{+++} adquirem coloração rósea a vermelha, dependen

do da concentração do ferro, à temperatura ambiente, a coloração não persistindo e descorando com o envelhecimento. Dentro de 3 a 15 minutos, dependendo da concentração de Fe-III, da acidez da solução e da quantidade de tiouréia adicionada, a solução se torna incolor. Aquecendo-se a solução, a cor vermelha desaparece entre 30 segundos a 2 minutos. Estas soluções incolores de ferro-tiouréia dão, com o íon SCN^- , uma coloração rósea muito fraca, mas quando tratadas com ferro-cianeto uma coloração verde a azul é observada para soluções diluídas e um precipitado esverdeado é obtido com soluções mais concentradas em ferro. Esta reação pode ser usada como um bom teste para a identificação de ferro complexado por tiouréia, quando SCN^- praticamente falha.

Não encontramos na literatura quaisquer indicações do número de moléculas de tiouréia associadas a um átomo de Fe nem a certeza de que Fe-III é primeiro reduzido a Fe-II pela tiouréia. Entretanto, Fe-III produz em soluções ácidas, após a adição de tiouréia, uma leve turbidez devido à formação de enxofre elementar.

IV.5.5. Índio e Cádmio

Cádmio forma complexos do tipo $\{\text{Cd}(\text{tu})\}^{++}$, $\{\text{Cd}(\text{tu})_2\}^{++}$ e $\{\text{Cd}(\text{tu})_3\}^{++}$, relativamente fracos (vide Tabelas 3 e 4). Federova ⁽¹⁷⁵⁾ estudou as constantes de dissociação dos complexos de Cd e Pd com tiouréia pelo método polarográfico. Sais de cádmio reagem com tiouréia ^(176, 177) e sal de Reineck $\{\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4\}\text{NH}_4$ formando um composto insolúvel $\text{Cd}(\text{tu})_2\{\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CSN})_4\}_2$, o qual pode ser usado para a determinação de cádmio.

Para Índio não encontramos nenhuma referência sobre sua associação com tiouréia.

IV.5.6. Grupo da Platina

Para os elementos do grupo da platina existem descritos na literatura vários trabalhos interessantes nos quais as propriedades dos produtos formados com a tiouréia (e seus derivados) são

mencionados. Para êstes elementos as reações coloridas são exploradas para a sua identificação ou determinação.

Whitmore e Scheneider⁽¹⁷⁸⁾ investigaram o uso de tiouréia como reagente para a detecção microquímica de metais do grupo da platina. Os resultados obtidos quando um fragmento sólido de tiouréia é adicionado a uma solução a 1% dos vários metais do grupo da platina são dados na Tabela 5.

TABELA 5

REAÇÕES DOS METAIS DO GRUPO DA PLATINA COM TIOURÉIA

MATERIAL	DESCRIÇÃO DO TESTE
RuCl_3 RhCl_3	côr azul por evaporação se formam pequenas placas hexagonais, castanho-avermelhadas. Não é um bom teste.
PdCl_2 Na_2OsCl_6	cristais amarelos, romboedros não dá reação aparente
IrCl_4	a solução é descorada. Podem se formar cristais muito pequenos, do tipo roseta, incolores.
H_2PtCl_6 AuCl_3	dendritos compridos, castanho-avermelhados precipitado castanho, gradualmente se torna preto. Às vêzes se formam placas hexagonais incolores.

Geilmann e Neeb⁽¹⁷⁹⁾ investigaram as reações coloridas de oito tiouréias substituídas e tiosemicarbazidas com todos os metais do grupo da platina e deram procedimentos analíticos para a determinação de rutênio com difeniltiouréia e 2,4-difeniltiosemicarbazida.

IV.5.6.1. Irídio e Ródio

Soluções ácidas de IrCl_6^- são descoradas pela ação da tiouréia. Esta propriedade permite, por exemplo, a

determinação colorimétrica de rutênio, que forma com tiouréia compostos coloridos (azuis), na presença de irídio.

Berg e Senn ⁽²⁰⁶⁾ indicam que o complexo Ir-IV-tiouréia se comporta como um ânion e que o complexo Rh-III-tiouréia se comporta como um cátion, propriedade esta que possibilita a separação destes dois elementos.

IV.5.6.2. Ósmio

Tetróxido de ósmio dá com tiouréia um complexo vermelho, solúvel, primeiro descrito por Tchugaev ⁽¹⁶¹⁾. Esta reação serviu mais tarde como base para um excelente método colorimétrico, a cor sendo desenvolvida em ácido sulfúrico diluído ^(180,181). Aparentemente o ósmio neste complexo é trivalente, admitindo-se a composição $\{\text{Os}(\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}_2)_6\}^{+++}$. O intervalo ótimo de concentração é de 8 a 40 partes por milhão (ppm). Ródio, irídio e platina não interferem. Rutênio, porém, é uma interferência séria, formando um complexo de cor azul, solúvel. Paládio forma cor amarela, constituindo-se em leve interferência. Recomenda-se trabalhar em meio ácido sulfúrico onde a cor se desenvolve melhor do que em meio ácido clorídrico.

Gilchrist ⁽¹⁸²⁾ considera que a reação de ósmio com tiouréia é um dos testes mais sensíveis para ósmio, podendo detectar 1 parte de Os em 5.000.000 partes de solução. Para concentrações maiores que 1:2.500.000 se desenvolve uma cor rósea dentro de 15 minutos.

Tchugaev ⁽¹⁸³⁾ isolou um produto cristalino vermelho ao qual atribuiu a composição $\{\text{Os}(\text{tu})_6\}\text{Cl}_3.\text{H}_2\text{O}$. Sauerbrunn e Sandell ⁽¹⁸⁴⁾ mostraram que o ósmio realmente é trivalente neste complexo, no qual existe como o cátion $\{\text{Os}(\text{tu})_6\}^{+++}$ em solução.

Para a determinação colorimétrica de ósmio a acidez e a concentração da tiouréia não são críticos e podem variar num intervalo grande. Embora possa ser determinado em meio HCl, ácido sulfúrico é preferível, evitando-se a formação de complexos mis

tos cloro-tiouréia, que podem ser formados quando a relação $\text{Cl}^-/\text{tiouréia}$ é grande.

Em meio HCl a cor varia com a concentração do HCl. Quando ósmio está presente como OsO_4 em HCl 2-4M a cor é plenamente desenvolvida depois de 5 minutos à temperatura ambiente. Com ácido sulfúrico também a cor é desenvolvida dentro de 5 minutos ou talvez até mais rapidamente. Por outro lado, quando ósmio está presente como cloroosmato em meio HCl, a cor vermelha aparece lentamente, mesmo à temperatura de ebulição. A adição de cloreto estânico produz um desenvolvimento de cor mais rapidamente, neste caso auxiliando a redução do Os-IV a Os-III. A cor é estável por uma semana ou mais. A lei de Lambert-Beer é obedecida até 100 ppm de Os.

Esta reação de ósmio com tiouréia é característica e foi usada por Tschugaev⁽¹⁶¹⁾ e outros^(182, 185-189) para a detecção de ósmio, mas o teste não pode ser aplicado diretamente a soluções contendo grandes quantidades de ácido nítrico, uma vez que nestas condições a tiouréia é decomposta. Contudo, o teste pode ser feito depois de destruir previamente o ácido nítrico com SO_2 .

IV.5.6.3. Platina

Ácido cloroplatínico forma soluções amarelas com tiouréia. Esta foi usada para distinguir entre os isômeros complexos de platina. O pronunciado efeito trans da tiouréia em reações de substituição em compostos do tipo PtA_2S_2 é a base do teste de Kurnakov⁽¹⁹⁰⁾ para distinguir entre isômeros cis e trans. Por exemplo, o composto cis $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ reage com tiouréia para formar $\text{Pt}(\text{Tu})_4\text{Cl}_2$, mas o isômero trans dá $\text{Pt}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ ^(190, 191).

IV.5.6.4. Paládio

Sais de Pd-II em soluções ácidas ou amoniacais reagem com tiouréia dando soluções amarelas. Esta reação é sensível a 5 ppm de Pd⁽¹⁵⁸⁾. Arreghine⁽¹⁸⁹⁾ usou tiouréia para a detecção microquímica de paládio. O teste é mais sensível na presença de

aniões inorgânicos. Agulhas hexagonais são obtidas com cloreto, brometo ou iodeto, enquanto pequenas fôlhas triclinicas amarelas se formam na presença de fluoreto, sulfato, cromato e fosfato. Com esta reação é possível detectar 0,5 microgramos de Pd.

IV.5.6.5. Rutênio

Soluções de rutênio em meio HCl quando tratadas com tiouréia e aquecidas adquirem cor azul. Esta reação tem sido usada para a detecção de 0,003 mg de Ru/ml de solução (186-188, 192). Sandell (193 a) também estudou o uso de tiouréia para a determinação colorimétrica de pequenas quantidades de rutênio. A intensidade da cor formada depende da acidez da solução. Em soluções cuja acidez varia de 0,1 a 4M HCl, a cor varia de esverdeada a azul, com intensidade maior em concentrações ácidas mais elevadas. Em HCl 6M uma cor violeta é produzida. A cor pode ser desenvolvida em soluções cuja acidez varia de 2 a 5M, embora esta última seja preferida. A cor se desenvolve rapidamente com aquecimento e é razoavelmente estável. Soluções contendo 50 microgramos de Ru em 10 ml dão uma turbidez leve ao aquecer com tiouréia, provavelmente devido à baixa solubilidade do produto de reação. Uma solução contendo 25 microgramos de Ru no mesmo volume permanece clara.

Sais de Ru-III e Ru-IV dão cor azul com tiouréia-HCl 1:1 e etanol (181). O complexo é semelhante ao formado com ditioamida, mas a cor não é tão sensível. Dos metais do grupo da platina, apenas ósmio e paládio interferem, dando cor vermelho e amarelo, respectivamente.

Produtos fortemente coloridos são obtidos em meio ácido quando sais de rutênio são complexados a quente com tiouréia e seus derivados do tipo

arila ou NHR_1 . Ósmio também reage com alguns destes compostos. Vários reagentes deste tipo foram estudados qualitativamente por Steiger (194), cujos resultados estão na Tabela 6. Alguns dos produtos formados são pouco solúveis em água, mas podem ser mantidos em solução pela adição

REAÇÕES DE DERIVADOS DA TIOURÉIA COM RUTÊNIO

REAGENTE	CÔR DO PRODUTO	LIMITE DE DETECÇÃO ug Ru/ml
1. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$	azul	0,08
2. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	azul	0,08
3. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$	vermelho	0,13
4. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	violeta	0,13
5. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	vermelho - verde	0,14
6. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	-
7. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	0,025
8. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	violeta	0,017
9. $\text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	0,025
10. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$	vermelho	0,6
11. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	-

Observação: Os compostos de rutênio formados com os reagentes 5, 7 e 8 (e talvez outros) podem ser extraídos com éter. Os não reage com os reagentes 6, 7, 9, 11 (côr verde) mas não reage com 2,3 e 5.

de álcool.

Interessante notar que para o rutênio a literatura indica a possibilidade de formação de compostos catiônicos e compostos neutros com tiouréia. Yaffe e Voigt⁽¹⁶²⁾ encontraram que ambos Ru-III e Ru-IV em soluções de ácido perclórico formam os mesmos complexos azuis $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HNC-SNH}_2)\}^{++}$ e $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HNC-SNH}_2)_3\}$ com tiouréia. Também tiosemicarbazida e 4-fenil-tiosemicarbazida dão espécies do tipo $\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{R}\}^{++}$, onde R representa a tiosemicarbazida menos um H⁽¹⁹⁵⁾; as cores são azul e vermelho.

A intensidade da cor (azul e violeta) produzida com tiouréia e rutênio depende marcadamente da concentração do ácido, do tempo de aquecimento e da temperatura. Ayres e Young⁽¹⁸¹⁾ recomendam o desenvolvimento de cor entre rutênio e tiouréia em meio HCl para evitar a precipitação de produtos coloridos quando a concentração de rutênio é relativamente elevada. Ósmio e paládio interferem seriamente por absorverem no mesmo comprimento de onda (620 mμ) usado para medir a absorbância dos complexos de rutênio. Fe-III, Cu-II, Co-II, Cr-III e, em menor escala, Ni-II, interferem. Ródio, irídio e platina não dão cor nas mesmas condições.

Geilman e Neeb⁽¹⁷⁹⁾ investigaram as reações coloridas para 8 tiouréias substituídas e tiosemicarbazidas com todos os metais do grupo de platina e deram procedimentos para a determinação de rutênio com difeniltiouréia e 2,4-difeniltiosemicarbazida. Também Knight e colab.⁽¹⁹⁶⁾ recomendaram o uso de s-difeniltiouréia para a determinação de rutênio e deram procedimentos nos quais a cor é desenvolvida em solução alcoólica.

IV.5.7. Ouro e Mercúrio

Estes dois elementos formam complexos bem estáveis com tiouréia. As constantes de formação para as espécies com Hg-II e 2,3 e 4 moléculas de tiouréia estão na Tabela 3. Um teste para ouro usando tiouréia é descrito por Whitmore⁽¹⁷⁸⁾.

IV.5.8. Prata

Prata forma um complexo $\{Ag(tu)_3\}^+$ muito estável com tiouréia. Este complexo já é facilmente formado em temperatura ambiente. Durante a realização deste trabalho constatamos que a ação complexante da tiouréia é tão marcante que facilmente se podem dissolver precipitados de AgCl e AgI recentemente preparados, como também TlCl, ou evitar a hidrólise de sais de Bi, Hg, e Sb em meio fracamente ácido, por tratamento com tiouréia. Estas propriedades poderão ser exploradas convenientemente em química analítica.

IV.5.9. Rênio

Tiouréia forma espécies coloridas com sais de rênio em meio ácido, sendo indicada a espécie $\{ReO_2(tu)_4\}^+$ formada na presença de cloreto estânico ou cloreto titanoso. Difeniltiouréia reage de maneira análoga. Estas reações podem ser usadas para determinar pequenas quantidades de rênio ⁽¹⁹⁷⁾.

IV.5.10. Selênio

Tiouréia reduz soluções ácidas de selenitos a selênio elementar em forma coloidal. Ela é um excelente agente redutor para sênio. Instantaneamente libera selênio como um pó vermelho das soluções de selenitos e selenatos em meio ácido clorídrico, mesmo quando apenas traços do elemento estão presentes. Esta reação é capaz de detectar 5 ppm de selenito ⁽¹⁵⁸⁾. Não há outro redutor tão satisfatório para selênio na presença de HCl e vários outros íons. Falciola ⁽¹⁹⁸⁾ fez desta reação a base para um teste de toque para selênio.

IV.5.11. Tálíio

Yoe e Overholser ⁽¹⁵⁸⁾ indicam a formação de um precipitado branco quando soluções de Tl^+ são tratadas com tiouréia em meio neutro ou ácido. Como para o chumbo, tálíio também forma um precipitado com a tiouréia correspondendo à fórmula $TlNO_3 \cdot 4 tu$. O perclorato de chumbo e tiouréia, $\{Pb(ClO_4)_2 \cdot 6 tu\}$ é facilmente solúvel em água, enquanto o correspondente formado com tálíio, $\{Tl(ClO_4)_3 \cdot 4 tu\}$ é dificilmente

solúvel. Assim, é possível uma separação de tálio de vários elementos em meio HClO_4 ⁽¹⁹⁹⁾.

IV.5.12. Telúrio

Ao contrário do selênio, não se forma telúrio elementar quando tiouréia é adicionada às soluções de teluritos ou teluratos. Isso é verdadeiro tanto para soluções diluídas como para as concentradas, quer em meio ácido, quer em meio neutro. Quando a solução de telúrio é concentrada se forma um precipitado cristalino, amarelo, o qual é insolúvel nos solventes orgânicos comuns, exceto etanol. Esta reação com tiouréia é muito sensível, aparecendo coloração amarela já com 1 parte de Te em 500.000 partes de solução. Esta reação pode ser feita sobre um pedaço de papel de filtro, embora bismuto e platina dêem cor semelhante ⁽¹⁹⁸⁾.

A intensa coloração amarela produzida pela reação de telúrio com tiouréia é útil na determinação colorimétrica de Te em soluções moderadamente concentradas em ácidos. Nielsch e Giefer ^(159, 200) estudaram o comportamento espectrofotométrico do complexo com tiouréia em meio ácido nítrico, sulfúrico e fosfórico. Cobre não interfere. Este fato, associado ao efeito de telúrio poder ser determinado em ácido nítrico relativamente concentrado torna o método particularmente útil em análises de cobre. Entretanto, a acidez não deve ser extremamente alta, pois ácido nítrico decompõe a tiouréia.

Elementos que também reagem com tiouréia dando soluções coloridas interferem, como é o caso de Se-IV, Se-VI, Bi-III, Sb-III, Sn-II, Pd-II, Hg-I, Hg-II, Os-VIII, Rh-III e Pt-IV.

IV.5.13. Zinco, Níquel, Cobalto, Manganês e Crômio

Não encontramos referências sobre a formação de complexos destes elementos com tiouréia. Apenas menção de que soluções de Cr-VI oxidam tiouréia passando a Cr-III. Zinco pode ser determinado por precipitação com quinaldina, mas nas condições ordinárias, cobalto,

prata e mercúrio interferem, sendo também precipitados. Porém, com adição de tiouréia, prata, mercúrio e cobre formam complexos estáveis, permitindo a precipitação do zinco com quinaldinato de sódio (163, 164).

IV.6. Derivados da Tiouréia

Yoe e Overholser⁽¹⁵⁸⁾ estudaram várias tiouréias substituídas como reagentes analíticos. Estes derivados da tiouréia reagem de maneira semelhante à própria tiouréia. Steiger⁽¹⁹⁴⁾ estudou as reações para vários derivados da tiouréia do tipo

$$S = C \begin{cases} /N = R_2 \\ \backslash N = R_2 \end{cases} \quad \text{nas}$$

quais $R = H$, radical alquila, radical arila ou um radical - NHR. Muitos destes compostos reagem com rutênio para dar soluções coloridas variando de vermelho a azul e alguns reagem também com ósmio para dar soluções verdes. Um resumo destas reações é dado na Tabela 6.

Tiouréias substituídas e tiosemicarbazidas reagem com ósmio, especialmente na presença de cloreto estânico, dando produtos coloridos, alguns dos quais são extraídos em cloroformio ou outros solventes orgânicos⁽¹⁹⁴⁾. Geilmann e Neeb⁽¹⁷⁹⁾ deram procedimentos para a determinação de ósmio com 0,0' - ditoliltiouréia (côr vermelha) e 1,4-difeniltiosemicarbazida (côr violeta). Paládio, ródio e rutênio dão produtos coloridos com 0,0' - ditoliltiouréia, os quais são extraídos em cloroformio; irídio e platina dão cores muito fracas ou não dão côr, podendo estar presentes em pequenas quantidades.

Soluções de perrenato em meio HCl 5-7M reagem a quente com 2,4-difeniltiosemicarbazida dando produto vermelho extraível em cloroformio⁽²⁰¹⁾. Várias das tiouréias substituídas são mesmo mais sensíveis do que a tiouréia para bismuto e cobre, mas sua baixa solubilidade é uma desvantagem. As reações de várias tiouréias substituídas com os metais do grupo da platina foram estudadas por vários autores^(179,196,194).

IV.7. Tiouréia como Gerador de H₂S

Como já mencionado, tiouréia é estável em solução aquosa

sa à temperatura ambiente, mas pode se decompor lentamente em altas temperaturas, sendo H_2S um dos produtos formados. Como era de se prever, este reagente, como a já divulgada tioacetamida, poderia ser usado para a precipitação de sulfetos "in situ". Poucos trabalhos são mencionados na literatura explorando esta propriedade da tiouréia. Ela já foi usada para a precipitação de cádmio e chumbo⁽²⁰²⁾. Bauer e Wehling⁽²⁰³⁾ recomendam o uso de tiouréia como agente para precipitar sulfetos de metais pesados, indicando que a precipitação é quantitativa e os sulfetos têm composição estequiométrica. Estes autores sugerem a separação de misturas cobre-cobalto, cobre-arsênio, cobre-estanho e chumbo-antimônio, pela precipitação controlada dos sulfetos por meio de tiouréia. Pollard separa irídio de crômio pelo método da tiouréia, precipitando sulfeto de irídio em meio ácido perclórico⁽²⁰⁴⁾.

Tiouréia foi usada para a precipitação de sulfeto de cobre na presença de EDTA⁽²⁰⁵⁾, adicionada ao complexo Cu-EDTA em meio fracamente ácido e em seguida alcalinizando com NaOH e aquecendo. O complexo Cu-EDTA é facilmente rompido, precipitando-se o sulfeto de cobre e possibilitando a recuperação econômica de EDTA em soluções de terras raras fracionadas por meio de EDTA-Cu-Resina Catiônica, em escala piloto. O precipitado é denso, facilmente filtrável e a precipitação não apresenta cheiro de H_2S .

CAPÍTULO V

REAGENTES, EQUIPAMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS

V.1. Reagentes

A amina terciária tri-n-octil-amina (TOA) é de procedência da Koch-Light Laboratories Ltd., Inglaterra, e foi usada sem tratamento adicional, diluída a 5% (volume/volume) em metil-isobutil-cetona, xileno, benzeno, estes diluentes de qualidade P.A., e também diluída em varsol, um solvente comercial fornecido pela Esso do Brasil S.A.. Outros reagentes, como ácidos HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , e sais como KI , NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , e tiouréia eram de grau analítico.

Soluções de sais de urânio foram preparadas a partir dos óxidos UO_3 ou U_3O_8 , provenientes da calcinação de diuranato de amônio de elevada pureza química. Cloreto e nitrato de tório foram preparados a partir de hidróxido de tório de elevada pureza química, purificado por extração com TBP-varsol.

V.2. Traçadores Radioativos

A Tabela 7 indica os radioisótopos usados como traçadores para o desenvolvimento deste trabalho. Com exceção de ferro-59, e cobalto-60 adquiridos dos Laboratórios Abbot, na forma livre de carregador, os demais traçadores foram obtidos por ativação neutrônica no Reator do Instituto de Energia Atômica. De preferência foram irradiados os metais ou os carbonatos.

Radioisótopos descendentes das famílias naturais, como

TABELA 7 - TRAÇADORES RADIOATIVOS USADOS NESTE TRABALHO E SUAS CARACTERÍSTICAS

RADIOISÓTOPO	MEIA VIDA	FORMAÇÃO	DESCENDENTE	ENERGIA GAMA (MeV)
$^{59}_{26}\text{Fe}$	45,6 d.	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	^{59}Co estável	0,143; 0,192; 1,10 e 1,29
$^{115}_{48}\text{Cd}$	53,5 h.	$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)^{115}\text{Cd}$	$^{115m}_{49}\text{In}$ (4,50 h.)	0,33 (^{115m}In); 0,53 (^{115}Cd)
$^{65}_{30}\text{Zn}$	245 d.	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	^{65}Cu estável	1,115 e 0,511
$^{64}_{29}\text{Cu}$	12,8 h.	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$	-	1,511 e 1,34
$^{60}_{27}\text{Co}$	5,263 a.	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	^{60}Ni estável	1,173 e 1,332
$^{56}_{25}\text{Mn}$	2,576 h.	$^{55}_{50}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$	^{56}Fe estável	0,847 ; 1,811 e 2,110
$^{51}_{24}\text{Cr}$	27,8 d.	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	-	0,315
$^{110m}_{47}\text{Ag}$	255 d.	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110}\text{Ag}$	^{110}Ag (29 seg.)	0,658; 0,706; 0,764; 0,818; 0,885 e outros.
$^{212}_{82}\text{Pb}$	10,64 h.	série nat.do Th	^{212}Bi (60,5 min)	0,239 e 0,300
$^{212}_{83}\text{Bi}$	60,5 min.	série nat.do Th	^{212}Po	0,004; 0,288; 0,46; 0,727; 0,785 e 1,62
$^{208}_{81}\text{Tl}$	3,10 min.	série nat.do Th	-	0,511; 0,583 e 0,860

continua

continuação Tabela 7.

RADIOISÓTOPOS	MEIA VIDA	FORMAÇÃO	DESCENDENTE	ENERGIA GAMA (MeV)
$^{204}_{81}\text{Tl}$	3,8 a.	$^{203}\text{Tl}(n,\gamma)$ ^{204}Tl	^{204}Pb estável	raios X
$^{103}_{44}\text{Ru}$	39,8 d.	$^{102}\text{Ru}(n,\gamma)$ e fissão	^{103m}Rh	0,497 e 0,610
$^{106}_{44}\text{Ru}$	368 d.	fissão	^{106}Rh (30 seg.)	0,512; 0,624; 1,050; 1,13 e 1,55 (do ^{106}Rh)
$^{109}_{46}\text{Pd}$	13,6 h.	$^{108}\text{Pd}(n,\gamma)$ ^{109}Pd	^{109m}Ag (39 seg.)	0,088; 0,129; 0,31; 0,41; 0,60 e 0,64
$^{197}_{78}\text{Pt}$	18,0 h.	$^{196}\text{Pt}(n,\gamma)$ ^{197}Pt	^{197}Au estável	0,077 e 0,191
$^{198}_{79}\text{Au}$	2,7 d.	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)$ ^{198}Au	^{198}Hg estável	0,412 e 0,676
$^{203}_{80}\text{Hg}$	46,9 d.	$^{202}\text{Hg}(n,\gamma)$ ^{203}Hg	^{203}Tl estável	0,279
$^{113}_{50}\text{Sn}$	119,0 d.	$^{112}\text{Sn}(n,\gamma)$ ^{113}Sn	^{113m}In (104 min.)	0,26 (^{113}Sn) e 0,365 e 0,389 (^{113m}In)
$^{124}_{51}\text{Sb}$	60,9 d.	$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)$ ^{124}Sb	^{124}Te estável	0,603; 0,644; 0,72; 0,967; 1,310 e 1,690, 1,048.
$^{192}_{77}\text{Ir}$	74,4 d.	$^{191}\text{Ir}(n,\gamma)$ ^{192}Ir	^{192}Pt estável	0,317; 0,468 e 0,613
$^{105}_{45}\text{Rh}$	35,88 h.	$^{104}\text{Ru}(n,\gamma)$ ^{105}Ru (4,5h.) ^{105}Rh	-	0,306 ; 0,319
$^{103}_{76}\text{Os}$	31,5 h.	$^{192}\text{Os}(n,\gamma)$ ^{193}Os	-	0,139; 0,28; 0,32; 0,38; 0,46 e 0,558

Adaptado de : Table of Isotopes, Sixth Edition, C. Michael Lederer, Jack M. Hollander e Isadore Perlman ; John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967.

no caso de chumbo-212, bismuto-212 e tálio-208, foram preparados a partir de soluções de cloreto de tório, também por extração com amina usando um procedimento por nós desenvolvido nesta tese. Pormenores sobre a obtenção dos traçadores serão dados, sempre que necessários, dentro do próprio capítulo que trata do elemento estudado.

V.3. Equipamento

Durante a realização deste trabalho foram usados um analisador de raios gama, monocanal, com cristal de cintilação de NaI(Tl) de 2", tipo poço, provido de unidade registradora, da Nuclear Chicago Corp.; um espectrofotometro Hitachi-Perkin Elmer modelo 139, com registrador e um espectrofotômetro de absorção atômica, de feixe simples, da Jarrel-Ash Co.

V.4. Métodos Analíticos

Na determinação de vários elementos e nas padronizações de várias soluções foram usadas técnicas como gravimetria, volumetria, radiometria (espectrometria de raios gama), espectrofotometria de absorção molecular e de absorção atômica. Por exemplo, soluções de urânio foram tituladas, após redução com cloreto estânico, re-oxidação com Fe-III e titulação do Fe-II com dicromato na presença de difenilamina como indicador⁽²¹⁶⁾. Soluções de cádmio, zinco, cobre, manganês, chumbo e bismuto foram tituladas, quando necessário, por complexometria com EDTA.

V.5. Modo Operatório para as Experiências de Extração

O trabalho foi desenvolvido aplicando-se as seguintes técnicas operatórias:

- a) extração do elemento pela amina a partir de uma fase aquosa na qual não existe tiouréia como agente complexante;
- b) extração do mesmo elemento pela amina a partir de uma fase aquosa de mesma composição em a), mas com adição prévia de tiouréia como agente complexante;

c) lavagem da fase orgânica contendo uma determinada espécie aniônica extraída, com uma solução de mesma composição que a fase aquosa usada para a extração, a menos da presença da espécie extraível e contendo tiouréia como agente complexante;

d) foram estudadas as extrações, para cada elemento, nos sistemas HCl, H_2SO_4 e HNO_3 , procurando-se manter esta seqüência . O ácido clorídrico foi extensivamente usado, para todos os elementos aqui estudados, dada a facilidade de formação de complexos aniônicos com grande número de elementos. Em alguns casos foi estudada a extração na presença de iodeto (Ag, Pb, Bi, Tl);

e) os controles analíticos, como por exemplo a determinação da espécie extraída ou reextraída, foram feitos pelas técnicas radiométricas (traçadores radioativos), absorção atômica, espectrofotometria e titulação complexométrica, dependendo das conveniências em cada sistema. Procurou-se, na medida do possível, usar traçadores radioativos. A tabela 7 reúne os traçadores radioativos usados e suas características. Sempre que possível ou conveniente, uma determinada espécie extraída pela amina foi determinada na própria fase orgânica, por radiometria, ou por espectrofotometria de absorção atômica, neste caso, queimando-se a fase orgânica diretamente.

CAPÍTULO VI

EXPERIÊNCIAS DE EXTRAÇÃO

VI.1. Técnica Experimental

Na grande maioria das experiências, a amina (TOA) foi usada sem nenhum tratamento prévio, não tendo também sofrido contato com ácidos para um pré-equilíbrio. Pré-equilíbrio com ácidos foi feito em alguns casos apenas. Em tôdas as experiências a amina foi dissolvida no diluente apropriado, procurando usar soluções orgânicas da amina recentemente preparadas, para evitar qualquer fenômeno de envelhecimento.

Um procedimento padrão na extração foi agitar as duas fases de modo mais ou menos suave, evitando na maioria dos casos, uma agitação muito enérgica, em tubos de centrífuga com rolha esmerilhada (15 ml de capacidade). A separação das duas fases foi feita após centrifugação, usando micropipeta com bulbo de borracha para a sua transferência.

Na quase totalidade das experiências foi usada uma relação de Fases (O/A) = 1. Em casos contrários, a relação de fases foi indicada na descrição da experiência.

VI.2. Urânio

VI.2.1. Extração de urânio com aminas.

Desde 1952 uma grande variedade de aminas e compostos organo-nitrogenados foram estudados pelo Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., Estados Unidos, com a finalidade princi

pal de aproveitar o urânio e outros íons valiosos em lixívias de seus minerais (36, 136, 207, 208). O chamado processo Amex (extração com aminas) foi desenvolvido durante aquele trabalho e foi instalado para a produção de urânio em várias usinas e para outras aplicações, indo desde hidrometalurgia até aplicações analíticas e radioquímicas.

De várias centenas de compostos organonitrogenados experimentados, os mais favoráveis para as extrações foram quase inteiramente limitados a aminas simples, isto é, compostos com um grupo amino sem outros grupamentos funcionais ou estruturas heterocíclicas. As aminas simples usadas foram limitadas àsquelas de peso molecular entre 250 a 600. Os limites inferiores dos PM foram escolhidos principalmente devido à solubilidade da amina na fase aquosa, solubilidade essa que deve ser baixa. Os limites superiores não são tão definidos e refletem várias limitações menores, como disponibilidade, solubilidade da fase orgânica, efeitos de separação de fases e relação capacidade iônica massa.

VI.2.2. Comportamento do íon uranilo com tiouréia.

Não existe na literatura nenhuma indicação de que o elemento urânio, na forma de seu íon uranilo UO_2^{++} , forme complexos com tiouréia. Foi por nós comprovado que a extração do íon uranilo em meios clorídrico, sulfúrico e nítrico não é afetada pela presença de tiouréia, nem ele pode ser reextraído da fase orgânica por soluções de reextração cuja composição é a mesma da fase aquosa antes da extração, mas sem urânio e contendo tiouréia.

Assim, a seletividade durante a extração é muito melhorada, pela transferência de urânio de uma fase aquosa contendo tiouréia, pois vários elementos que com ela formam complexos catiônicos não são extraídos pela amina, sendo o urânio bem extraído. Para citar um dos elementos mais comuns nas soluções de urânio, mencionaremos o exemplo do ferro que, dependendo do tipo da amina, do seu diluente orgânico e do sistema ácido, é mais ou menos acentuadamente extraído juntamente com o urânio. Neste trabalho ficou demonstrado que o ferro é mantido pela tiouréia na fase aquosa para os sistemas HCl , H_2SO_4 e HNO_3 ,

enquanto o urânio é extraído pela amina. O mesmo foi comprovado para outros elementos, como cobre, prata, tálio, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, mercúrio, irídio, ósmio e selênio.

VI.2.3. Sistema HCl

Uma das primeiras referências de que urânio é extraído por aminas de cadeias longas foi feita por Moore⁽⁵⁾, já em 1952, e observações semelhantes foram feitas depois por Bailes⁽²⁰⁹⁾.

Em contraste com a extração do íon uranilo em meio sulfúrico, onde concentrações relativamente baixas de $\text{SO}_4^{=}$ são suficientes para formar complexos aniônicos apropriados para a extração com amina e, por outro lado, concentrações muito altas de sulfato competem com a extração, esta é muito baixa para soluções diluídas de cloreto (a extração é ainda menos eficiente para nitrato de uranilo), aumentando sensivelmente com o aumento das concentrações destes ânions⁽²¹⁰⁾. Isso porque é necessária uma concentração razoavelmente alta de Cl^- ou NO_3^- para formar o complexo aniônico extraível.

Moore⁽²¹¹⁾ fez uso da extração de urânio em meio HCl usando tri-iso-octil-amina (TIOA)-xileno, para a separação de urânio dos lantanídeos e do tório, uma vez que estes não formam cloro complexos aniônicos. A curva de extração para UO_2^{++} em meio ácido clorídrico mostra que a extração é acima de 90% em HCl 3M e maior que 95% em HCl 4M. Mostra aquele autor também que o equilíbrio é rápido, atingindo em 1 minuto, extraindo acima de 99,2% do U.

Contudo, Moore⁽²¹¹⁾ extrai urânio em meio clorídrico em concentrações a partir de HCl 2M, quando a transferência de urânio para a fase orgânica já é apreciável. Por várias razões, estávamos também interessados na extração de urânio em meio clorídrico, porém, em concentrações ácidas mais baixas. Por isso foram feitas experiências para determinar o limiar da concentração de HCl na qual urânio iniciava a ser extraído.

A separação U, Pa e Th é mencionada por Ichi

kawa e colab. ⁽⁵⁶⁾ como sendo bem mais eficiente em meio HCl do que em H_2SO_4 ou HNO_3 .

Bailes ⁽²⁰⁹⁾ estudou a extração de U-IV e U-VI em meio HCl. Moore ⁽²¹¹⁾ estudou a extração de U com TIOA-xileno e metil-isobutil-cetona (MIC). Sob condições específicas, excelente separação do U pode ser conseguida de tório, alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos, actinídeos-III, zircônio, nióbio, rutênio e muitos outros elementos que não formam clorocomplexos extraíveis. A técnica é aplicável para traços ou macroquantidades. Extraindo-se U em meio HCl 5M, somente Ru e Nb, dos produtos de fissão, são apreciavelmente extraídos. Nióbio pode ser lavado da fase orgânica com HCl 5M. Rutênio permanece na fase orgânica quando o U é reextraído com HCl 0,1 M.

Laux e Brown ⁽²¹²⁾ usaram TIOA-xileno para a separação quantitativa de urânio do zircônio em HCl 4M. Webster e colaboradores ⁽²¹³⁾ usaram TIOA-xileno na separação de U dos produtos de fissão, antes da determinação do urânio-235 por diluição isotópica. Rey nolds e Eldridge ⁽²¹⁴⁾ usaram tri-n-benzilamina (TBA)-clorofórmio para extrair U de HCl 8M antes da determinação de urânio-235 por espectrometria de raios gama. A extração de U-VI em meio HCl com TOA- CCl_4 foi descrita por Bizot e Tremillon ⁽¹⁵⁵⁾. Ichikawa e Urono ⁽⁵⁶⁾ mencionam que a extração de U-VI em meio HCl com a amina secundária Amberlite LA-1 é superior à de outros sistemas ácidos.

A extração de cloreto de uranilo na presença de cloretos metálicos como agentes salificadores é feita por Tikhomirov e colab. ⁽²¹⁵⁾ usando tri-n-octil-amina.

VI.2.3.1. Reagentes

1. Soluções de cloreto de uranilo
foram preparadas por dissolução de diuranato de amônio e UO_3 de elevada pureza química, por adição controlada de HCl até dissolução completa, sem grande excesso de ácido. O urânio foi titulado pelo método do dicromato de potássio-difenilamina, após redução por cloreto estanoso ⁽²¹⁶⁾ e reoxidação com Fe-III.

2. Neste trabalho foi usada a tri-
-n-octilamina (TOA), uma amina terciária bastante recomendada para a extração de urânio e muitos outros elementos. Foram feitas diluições da amina, a 5% (V/V), usando os diluentes escolhidos. A amina não sofreu tratamento prévio.

VI.2.3.2. Extração de UO_2Cl_2 com TOA diluída em MIC, xileno, benzeno e varsol.

Foram feitas extrações de cloreto de urânio em meio HCl, usando-se TOA diluída em metil-isobutil-cetona, xileno, benzeno e varsol. Para estes sistemas foram estudados:

- a) tempo de extração (equilíbrio químico de extração),
- b) limiar da concentração de HCl na qual urânio é extraído,
- c) concentração de urânio na fase orgânica, i.e., capacidade de saturação da fase orgânica em urânio,
- d) espectros de absorção molecular e escolha de um máximo de absorção para a determinação espectrofotométrica de urânio na fase orgânica,
- e) curva de calibração para a determinação de U na fase orgânica,
- f) efeito da presença de tiouréia na extração,
- g) estabilidade da fase orgânica carregada com urânio (envelhecimento).

As extrações foram feitas usando-se uma relação de fases (FO/FA) = 1, à temperatura ambiente. A solução de cloreto de urânio recebeu adição de ácido clorídrico suficiente para a concentração desejada. As extrações foram feitas usando-se 3 a 5ml de fase aquosa e igual volume de fase orgânica com agitação durante um minuto. Quando necessário foi aplicada centrifugação, para melhor separação de fases. A transferência das fases foi feita usando-se u'a micropipeta provida com bulbo de borracha.

VI.2.3.3. Tempo de extração (equilíbrio).

O equilíbrio químico de extração por aminas em meio HCl é atingido rapidamente ⁽²¹⁷⁾. Neste trabalho, para cada íon extraído, foi primeiramente feita uma verificação da veloci

dade de extração para o sistema usado, chegando-se à conclusão que o equilíbrio é atingido em menos de um minuto. Todas as extrações foram feitas agitando-se durante um minuto.

A velocidade de extração para urânio no sistema sulfato é extremamente alta, o equilíbrio é atingido em poucos segundos ⁽⁷⁾, com amina livre ou na forma de sulfato.

VI.2.3.4. Limiar da concentração de HCl na extração de U.

A extração de cloreto de urânio em função da concentração de HCl na fase aquosa pode ser vista na Tabela 8, para TOA-MIC, relação de fase = 1, extração durante 1 minuto, centrifugação durante 1 minuto. A fase orgânica foi transferida para a célula e as leituras foram feitas em 430 mμ. Em cada extração foram usados 10,713 mg de U. Observa-se que para HCl 4M a extração do urânio é completa, em apenas um estágio.

TABELA 8

EXTRAÇÃO DE UO_2Cl_2 POR TOA-MIC, EM f{HCl} 5 ml FA = 10,713 mg U Leituras :430 mμ	
HCl (M)	%U extraído
0,17	desprezível
0,33	4,7
0,50	14,0
1,05	18,7
1,51	28,0
2,01	42,1
2,51	74,8
3,03	88,8
3,52	93,5
4,02	100,0 *
* teste de urânio com ferrocianeto na fase aquosa foi negativo.	

As extrações para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-xileno se mostraram também muito eficientes, quantitativas, quando feitas nas mesmas condições que para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-MIC. Numa experiência preliminar foram extraídos 16,0 mg de U de uma fase aquosa 3,7 M em HCl, FA/FO = 1 (5 ml), não se conseguindo detectar U na fase aquosa com ferrocianeto. Como para MIC, também usando-se xileno como diluente, a separação de fases é excelente, mesmo sem o recurso de centrifugação.

Também para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-XIL foi feita a determinação do limiar de extração do urânio em função da concentração do ácido clorídrico. Pelos resultados na Tabela 9 pode-se observar que a extração é ligeiramente mais eficiente, sendo já práticamente quantitativa em HCl 3M, num so estágio.

TABELA 9

EXTRAÇÃO DE UO_2Cl_2 POR TOA-XIL, em f{HCl} 5 ml FA = 10,713 mg U. Leituras 430 mμ Extração: 1 min. Centrifugação: 1 min.	
HCl (M)	% U extraído
0,15	desprezível
0,30	5,0
0,50	13,6
1,05	27,1
1,51	61,0
2,01	73,1
2,51	86,8
3,01	99,2
4,02	100,0 *
* teste negativo de urânio na fase aquosa com ferrocianeto	

As extrações para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-benzeno também se mostraram muito eficientes quando feitas nas mesmes

mas condições que para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-Xil, os resultados se mostrando muito próximos nestes dois sistemas. Por isso deixamos de apresentar a tabela correspondente. Pode-se, portanto, preferir um ou outro diluente (xileno, benzeno) em função de suas características, por exemplo, preferindo benzeno devido ao seu ponto de ebulição mais baixo ($80,1^\circ\text{C}$), facilitando sua separação da amina por destilação, ou usando xileno ($P... 139-144^\circ\text{C}$), evitando perdas e modificação da concentração da amina por evaporação do diluente.

Em seguida foi estudado o uso de varsol como diluente para a amina. Varsol é um diluente de uso bastante divulgado nas extrações de urânio e tório com TBP, apresentando características que o recomendam como diluente para aquele agente extrator. Seu preço é mais baixo que benzeno, xileno e MIC. É da aquisição fácil e por isso mesmo usado industrialmente como diluente.

A extração do cloreto de urânio se comportou bem para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-varsol, mas apresentou o grave inconveniente da formação da chamada 3ª fase. Todo o urânio é removido da fase aquosa, mas observa-se um anel amarelo na interface. A fase aquosa é isenta de urânio após a extração; a fase orgânica (superior) se apresenta levemente colorida de amarelo pela presença do urânio extraído, mas removendo-se, cuidadosamente, esta fase orgânica superior, se observa, na interface, um anel bem amarelo (3ª Fase), no qual está praticamente todo urânio. Tratando-se este material da fase orgânica inferior, mais densa (3ª Fase), com outro diluente como MIC, xileno ou benzeno, há solubilização completa, formando-se uma nova fase orgânica, homogênea.

Concluiu-se, pois, que a extração do urânio foi completa, porém, com o inconveniente da formação de um anel na interface (3ª fase), estando aí a maior parte do urânio extraído.

Como já indicado na literatura para casos parecidos, foi tentada a modificação da fase orgânica usando-se porcentagem crescente de n-octanol como agente modificador do solvente TOA-varsol. Com 5% de n-octanol (v/v) na fase orgânica, a extração do

urânio se mostrou tão eficiente como nos casos de benzeno e xileno, não mais ocorrendo a formação da 3ª fase. A separação de fases foi muito boa, permitindo assim ótima extração do urânio.

Contudo, do ponto de vista analítico, preferimos o uso de xileno e benzeno, este último tendo sido extensivamente usado durante a realização deste trabalho.

VI.2.3.5. Capacidade de saturação da FO em urânio.

Fazendo-se a extração nas condições consideradas ótimas, isto é, $\{HCl\} = 4M$, $FA/FO = 1$, extração durante 1 minuto, encontrou-se, para uma fase orgânica TOA-MIC, uma saturação equivalente a 7,5-8,0 mg U/ml de fase orgânica. Também para os sistemas UO_2Cl_2 -TOA-xileno e UO_2Cl_2 -TOA-benzeno, fazendo-se as extrações nas mesmas condições, foi encontrada uma saturação da fase orgânica do mesmo nível que para o sistema TOA-MIC, isto é, da ordem de 7,5 a 8,0 mg de U por ml de fase orgânica. Como já mencionado, durante a realização deste trabalho, a amina foi diluída a 5% (v/v) no diluente escolhido.

Tendo deixado de lado o uso de varsol como diluente, não foi determinada a capacidade de saturação para TOA-varsol.

VI.2.3.6 Espectros de absorção molecular para os sistemas UO_2Cl_2 -TOA em MIC, xileno e benzeno.

Os espectros de absorção molecular foram registrados usando-se um espectrofotômetro Hitachi-Perkin Elmer, modelo 139, com unidade registradora. Foram usadas cubas de 1 cm e abertura de fenda em 0,1 mm. A fase orgânica após a centrifugação foi transferida para a cuba por meio de u'a micropipeta provida com bulbo de borracha. Quando se fez necessário, a fase orgânica foi filtrada através de um papel de filtro de alta porosidade (S&S faixa preta) umido com o diluente, diretamente para a cuba. Os espectros foram re-

gistrados usando-se como referência uma fase orgânica que extraiu uma solução aquosa de mesma composição que a solução de cloreto de urânio, mas não contendo urânio.

Foram observados e registrados os máximos de absorção para o sistema $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl-TOA}$ em função do diluente: metil-isobutil-cetona, xileno e benzeno.

Os espectros registrados para o sistema $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA-MIC}$, mostram os seguintes máximos de absorção : 405,0 - 413,0 - 417,0 - 426,0 - 430,0 - 444,0 - 460,0 - 476,5 e 493,0 m μ . Foram feitas curvas de calibração para a determinação de urânio diretamente na fase orgânica, para o sistema $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA-MIC}$, usando-se o máximo de absorção mais intenso, em 430,0 m μ . Urânio pode ser convenientemente determinado nestas condições.

Contudo, deixamos de lado também a metil-isobutil-cetona como diluente para a amina devido ao seu cheiro irritante, por estar sujeita à oxidação (principalmente em meio HNO_3) e também por ser altamente solúvel em ácidos acima de 5M, formando com a fase aquosa uma única fase ⁽²¹⁸⁾, o que representa sério inconveniente para a extração em ácidos mais concentrados.

Em seguida foram registrados os espectros para os sistemas $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA-Xileno}$ e $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA-benzeno}$, observando-se que os máximos de absorção para estes dois diluentes são os mesmos e praticamente se confundem com o espectro do sistema $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA-MIC}$. Não encontramos na literatura nenhuma referência ao registro dos espectros de absorção molecular para $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA}$ diluído com hexona, xileno e benzeno. A Figura 1 mostra o espectro de uma fase orgânica - $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TOA-benzeno}$.

VI.2.3.7. Curvas de calibração para a determinação direta de urânio na fase orgânica.

Sempre que possível, um determina

FIGURA 1. Espectro de Absorção UO_2Cl_2 -TOA-Benzeno

do elemento extraído pela amina foi medido diretamente na fase orgânica, como no caso de urânio. A Figura 2 mostra a curva de calibração para a determinação de urânio diretamente na fase orgânica, para os sistemas UO_2Cl_2 -TOA-MIC e UO_2Cl_2 -TOA-benzeno, o urânio sendo extraído de uma fase aquosa 4M em HCl, relação de fases FA/FO = 1, uma só extração durante 1 minuto. As leituras foram feitas em 430 mμ. A curva cobre o intervalo 0,1 a 7,5 mg U/ml de fase orgânica.

Todos os pontos desta curva de calibração foram verificados, i.e., após cada extração, a presença de U na fase aquosa foi provada pela reação com ferrocianeto, o teste sendo negativo. A curva foi construída usando-se uma só extração, o que corresponde, pois, a uma extração completa do urânio num só estágio.

A Figura 2 mostra a curva de calibração de urânio para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-benzeno, o urânio extraído de uma fase aquosa 4M em HCl, as leituras feitas no máximo de absorção de 430 mμ, também em cuba de 1 cm. As extrações, como no caso anterior, foram feitas agitando-se durante 1 minuto e centrifugando durante 1 minuto. A fase orgânica, quando necessário - ocasionalmente pode ocorrer leve turbidez - poderá ser tratada com 1 gota de n-octanol, MIC, Xileno ou benzeno, ou melhor ainda, filtrada através de um papel de filtro previamente umedecido com o diluente. Também para esta curva de calibração, todas as fases aquosas após a extração foram tratadas com ferrocianeto, mostrando não mais conter urânio e comprovando que a extração em HCl 4M foi completa num só estágio.

VI.2.3.8. Efeito da presença de tiouréia na extração.

As extrações de cloreto de uranilo foram repetidas para os mesmos sistemas (TOA-MIC, Xileno, benzeno), usando-se fases aquosas exatamente de mesma composição, a menos da presença de tiouréia (0,5 ml de solução saturada de tiouréia, aproximadamente - 70 mg Tu). Ficou comprovado que a tiouréia não impede a extração de urânio pela amina. Assim, os espectros registrados se mostraram exata-

mente com o aspecto dos anteriores e as curvas de calibração se reproduziram muito bem quando o urânio foi extraído de uma fase aquosa contendo tiouréia.

VI.2.3.9. Estabilidade da fase orgânica carregada com urânio (envelhecimento).

As fases orgânicas carregadas com cloreto de uranilo apresentaram estabilidade excelente por 24 horas, não apresentando turbidez ou sinais de alteração. Foi acompanhada a estabilidade medindo-se a absorbância para uma mesma fase orgânica guardada no escuro e outra mantida exposta à luz solar. Após 48 horas podem ser observados indícios de alteração da fase orgânica exposta à luz solar, talvez ocorrendo redução do íon uranilo. Pode-se concluir que a estabilidade da fase orgânica é ótima, pelo menos durante 24 horas, o que é importante, do ponto de vista analítico.

VI.2.3.10. Testes de urânio na fase orgânica.

Interessante observar que agitando-se a fase orgânica contendo cloreto de uranilo com uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio, aquela adquire cor castanho, característica do ferrocianeto de uranilo, não ocorrendo reextração do urânio para a nova fase aquosa. A fase orgânica assim colorida pela formação do ferrocianeto de uranilo pode ser medida diretamente, ou então, dependendo da quantidade de urânio, ser diluída com álcool ou acetona, ou os próprios diluentes da amina, com o que resulta uma fase límpida, esta podendo ser medida espectrofotometricamente. Há a possibilidade de se determinar baixo teor de urânio na fase amina. Foram feitos testes usando-se uma fase orgânica TOA-Xileno contendo 0,2 mg de U por ml de FO, revelando-se com ferrocianeto, conseguindo-se soluções bem coloridas e estáveis. Não foram registrados os espectros de absorção molecular, mas esta técnica poderá ser explorada para a identificação e determinação de pequenas quantidades de urânio.

VI.2.4. Sistema HNO_3 .

Soluções orgânicas de nitrato de aminas terciárias

rias, como por exemplo a tri-n-dodecilamina e tri-n-octilamina se comportam como trocadores aniônicos líquidos na extração do nitrato de urânio em soluções aquosas. O mecanismo de extração neste caso é aceito com base na formação de complexos aniônicos do íon urânio na fase aquosa, os quais são extraídos pela amina:

Os coeficientes de extração do urânio aumentam com o aumento da molaridade do HNO_3 na fase aquosa, atingem um máximo em aproximadamente HNO_3 6M, para depois diminuírem. Este comportamento é explicado como sendo devido à presença de diferentes tipos de complexos do íon urânio na fase aquosa. Admite-se que abaixo de HNO_3 6M predominam as espécies extraíveis $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2+n}^{n-}$ e acima de HNO_3 6M prevalecem as espécies complexas $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3$ não extraíveis, como foi indicado por espectros de absorção e comportamento em troca iônica (4).

A extração de urânio em meio nítrico por aminas de alto peso molecular já havia sido observada por Moore (5). A extração de actinídeos, incluindo-se U-IV e U-VI, em meio HNO_3 , com TOA-xileno, foi estudada por Keder e colab. (219) e o mecanismo de extração do nitrato de urânio em meio HNO_3 por aminas de cadeias longas foi estudado por Siddal (220). A extração de nitrato de urânio na presença de produtos de fissão por TIOA, tridecilamina e outras aminas de alto PM foi feita por Zifferero e Baroncelli (221). A recuperação de urânio em resíduos de usinas de fluorização, com o auxílio de aminas terciárias em meio nítrico, foi feita por Coleman e colab. (222). A separação de urânio do protactínio e tório usando-se amina secundária Amberlite LA-1 em meio HNO_3 foi feita por Ichikawa e Urono (56), estes autores achando que a separação em meio HCl é melhor que em meio HNO_3 ou H_2SO_4 . Os coeficientes de distribuição para U-VI, Pu-IV e PuNO_3 -III entre soluções aquosas de HNO_3 e TIOA e tridodecilamina diluídas em querosene e xileno foram determinados por Knoch e Lindner (223). A extração de U-VI em meio HNO_3 6M com TOA-xileno é mencionada por Keder e colab. (224) e com TOA-Amsco D-95 por Coleman e colab. (37). A extração de U-VI com tri-isononilamina em xileno e o correspondente mecanismo de extração foram propostos por Bertocci (74). A extração de U-VI com TIOA 20%-xileno,

em soluções ácido-deficientes de nitrato de alumínio é mencionada por Schults e colab.⁽²²⁵⁾, enquanto a extração de nitrato de uranilo com sais de amônio quaternário foi mencionada por Kaplan e colab.⁽¹⁴⁴⁾, Haefner e colab.⁽¹⁴⁰⁾ e Maeck e colab.⁽¹²⁴⁾.

A identificação das espécies iônicas extraídas em meio ácido nítrico por TOA-xileno foi feita espectrofotometricamente por Keder⁽²²⁶⁾. A extração de nitrato de U-IV por TOA em meio HNO_3 foi estudada por Wilson e Keder⁽²²⁷⁾, sendo os espectros determinados na fase orgânica. A extração de nitratos de uranilo complexos, por associação de íons com sais de amônio quaternário, é mencionada por Maeck e colab.⁽¹²⁴⁾, sendo o mecanismo de extração discutido por Kaplan e colaboradores⁽¹²³⁾. Estudos de extração de vários nitratos, incluindo-se cobre, cádmio, Fe-III e UO_2^{++} , foram feitas por Verstegen⁽⁹³⁾ usando TOA como agente extrator, sendo discutido também o mecanismo de extração. A extração de U-VI com TOA na presença de vários cátions como agentes salificadores em meio HNO_3 foi estudada por Tikhomirov e colab.⁽³⁾, enquanto dados para a extração de U-VI em meio HNO_3 são fornecidos por vários autores⁽²²⁸⁻²³²⁾. O estudo da terceira fase na extração de nitrato de uranilo com TOA-dodecano modificado com n-octanol é feito por Verstegen⁽²³³⁾. Estudos dos complexos formados entre nitrato de uranilo e nitrato de aminas primárias, secundárias, terciárias e sais de amônio quaternário, dissolvidos em vários diluentes orgânicos, foram feitos por meio dos espectros visíveis por Danesi e colab.⁽¹⁰⁵⁾. A determinação dos coeficientes de extração de U-VI em função da concentração do ácido nítrico na fase aquosa, variando de 0,2 a 1,1M, foi feita por Spence e colab.⁽²³⁴⁾; estes coeficientes são relativamente pequenos quando comparados com os sistemas HCl e H_2SO_4 . A extração de urânio em meio HNO_3 1, 2, 4 e 6M com trilaureilamina diluída em éter 710 e dibutilcelosolve (DBC) e também a extração de U-VI em HNO_3 0,5-1,0M por alamina 336-DBC, foi estudada por Jenkins⁽²³⁵⁾, que achou baixos coeficientes de extração nestas condições.

A extração de U-VI em meio HNO_3 6M e HNO_3 0,1M- NaNO_3 6M foi estudada por Sato⁽⁴⁾ usando TOA diluída em vários diluentes. A extração de U-VI por aminas, em meio HNO_3 , tem sido estudada

por vários autores^(229, 236), mostrando que o máximo de extração para urânio ocorre entre 6 e 7M HNO_3 ; abaixo e acima desta concentração a extração diminui. A extração em meio NaNO_3 6M - HNO_3 0,1 M é muito mais eficiente, devido à diminuição da competição do HNO_3 pela amina, conforme previsto por vários autores, entre eles, Sato^(4, 237, 238). Este autor⁽⁴⁾ indica que o tempo para se atingir o equilíbrio no sistema nitrato de uranilo-amina é relativamente grande, cerca de 10 minutos, ao contrário do que ocorre para os sistemas HCl e H_2SO_4 . A extração de nitrato de uranilo em meio HNO_3 é baixa, nas condições ótimas de extração, isto é, em HNO_3 6 a 7M, estando abaixo de 20% para a maioria dos diluentes usados para tri-n-octilamina⁽⁴⁾.

VI.2.4.1. Extração de nitrato de uranilo em meio HNO_3 .

A solução de nitrato de uranilo usada foi preparada por dissolução de diuranato de amônio de elevada pureza química com ácido nítrico, usando-se o mínimo de ácido. A acidez final da solução era 0,08M em HNO_3 .

Com esta solução foram feitas extrações com TOA-xileno e TOA-benzeno, em função de concentração crescente de HNO_3 , e como já mencionado, usando-se relação de fases $\text{FA}/\text{FO}=1$. Verificamos que até 0,5M HNO_3 a extração de urânio é insignificante, porém ocorre a extração do próprio ácido nítrico pela amina, provocando a hidrólise do íon UO_2^{++} na fase aquosa, com precipitação do urânio. Aumentando-se a concentração de HNO_3 até 4M a extração de urânio ainda é ineficiente, quando comparada com as extrações em HCl 4M e H_2SO_4 0,5M. A extração passa por um máximo em HNO_3 7M, conforme indicado na literatura⁽⁴⁾, sendo aproximadamente 15% em TOA-benzeno.

Levando-se em consideração os vários inconvenientes de se fazer a extração em meio HNO_3 muito concentrado (7M), devido a oxidação da amina e da tiouréia (nesta tese é dada ênfase à extração por aminas na presença de tiouréia); a oxidação de vários diluentes orgânicos usados para a amina, principalmente da metil-

isobutil-cetona, e o elevado consumo do ácido nítrico, deixamos de lado a extração de UO_2^{++} em meio HNO_3 para considerar a extração em HNO_3 diluído na presença de nitratos como agentes salificadores. Desta maneira, estudamos a extração de urânio em meio HNO_3 0,1M na presença de NH_4NO_3 , NaNO_3 e LiNO_3 , usando-se cada sal numa concentração de 6M na fase aquosa.

Concluimos que a extração em meio HNO_3 sem agentes salificadores é pobre, bem inferior aos sistemas HCl e H_2SO_4 . Mesmo a extração na presença dos agentes salificadores não é completa num só estágio, sendo bem menos eficiente que para os ácidos HCl e H_2SO_4 diluídos na presença de cloretos e sulfatos como agentes salificadores. Como para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-diluentes, o uso de tiouréia na fase aquosa não altera a extração, não havendo formação de complexos de UO_2^{++} com a tiouréia. Em HNO_3 acima de 2M a tiouréia começa a sofrer oxidação, com evolução de vapores nitrosos.

VI.2.4.2. Espectros de absorção molecular para nitrato de urânio na fase orgânica TOA-benzeno.

Como para o sistema UO_2Cl_2 - HCl -TOA-diluentes, foram registrados os espectros de absorção molecular para o sistema $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TOA-benzeno. São bem nítidos vários máximos de absorção: 406,0 - 414,5 - 426,5 - 440,0 - 454,0 - 469,0, correspondentes aos indicados nos espectros obtidos por Danesi e colab.⁽¹⁰⁵⁾ para sistemas nitrato de urânio-aminas terciárias-benzeno.

VI.2.5. Sistema H_2SO_4

O maior volume de trabalhos publicados no campo de extração com aminas de alto PM em meio sulfúrico foi feito com em fase especial para o urânio. Justifica-se esta escolha o fato de os minerais uraníferos serem lixiviados por meio de ácido sulfúrico e o urânio ser, forçosamente, aproveitado economicamente a partir destas lixívias.

A possibilidade do uso de aminas de cadeias longas para a extração de urânio em lixívias sulfúricas foi indicada por Ross e colab.⁽²³⁹⁾, enquanto o processo Amex (extração com aminas) é indicado como bastante eficiente para a extração de urânio e tório de suas lixívias sulfúricas⁽²⁴⁰⁾. O uso de aminas para a extração de tório e urânio, seguido da extração de elementos das terras raras em soluções sulfúricas provenientes da dissolução da monazita foi indicado por Brown e colab.⁽²⁴¹⁾. Os laboratórios ORNL (Oak Ridge, Tenn., USA) estudaram o uso de aminas de cadeias longas, secundárias e terciárias, para a extração de urânio^(242, 243, 208) e tório⁽²⁴⁴⁾. Urânio pode ser seletivamente extraído em pH 0,86 de soluções aquosas contendo 50 ou mais g/l SO_4^{--} , usando-se aminas diluídas, por exemplo, em querosene.

VI.2.5.1. Concentração ótima da amina

A grande maioria dos trabalhos cita 0,1 M (5% v/v) como concentração escolhida para a amina em querosene ou contendo alguns % de álcool caprílico (ou outro álcool de cadeia longa), a extração de urânio e tório sendo razoavelmente eficiente a partir de suas lixívias sulfúricas. Amina 5% (v/v) em diluente orgânico quase sempre é indicada como concentração ótima⁽⁷⁾. Também em trabalhos de química analítica comumente é recomendada uma concentração de 0,1 M (5% v/v) amina em vários diluentes. Neste trabalho escolhemos esta concentração para a tri-n-octilamina em hexona, xileno, benzeno e varsol.

VI.2.5.2. Concentração de sulfato na extração com aminas.

Urânio é extraído de suas lixívias sulfúricas a partir de soluções contendo 30 g/l em SO_4^{--} , muitos trabalhos recomendando a extração em $\{\text{SO}_4^{--}\} = 1\text{M}$. É mencionado o fato de que a extração de urânio decresce lentamente com o aumento da concentração de SO_4^{--} .

A extração de U-VI em meio ácido sulfúrico diluído é mencionada por Moore⁽⁵⁾ e em soluções diluídas de sul

fato por Brown e colab.⁽⁶⁾ Estudos da extração do sulfato de uranilo em meio $\{\text{SO}_4^{--}\} = 1\text{M}$ e pH 1, como também em H_2SO_4 3M foram feitos por Brown, indicando que a extração diminui com o aumento da concentração de sulfato⁽²⁴⁵⁾. Porém, os coeficientes de extração ainda são elevados (maior que 300) quando se usa N-benzil-heptadecilamina 0,1 M para extrair sulfato de uranilo de uma fase aquosa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 4M, quando a concentração do H_2SO_4 é 0,5 M ou menos, caindo para aproximadamente $E_a^0 = 1$ em concentrações H_2SO_4 3M. Em meio H_2SO_4 acima de 4M as soluções orgânicas de amina se separam em duas fases (fenômeno da 3ª fase).

VI.2.5.3. Velocidade de extração.

Para a extração do sulfato de uranilo, em meio H_2SO_4 ou sulfatos metálicos, a velocidade de extração é extremamente alta, o equilíbrio sendo atingido em alguns segundos, com a amina na sua forma livre ou na forma de sulfato⁽⁷⁾.

VI.2.5.4. Extração do sulfato de uranilo.

Uma grande variedade de aminas e compostos organo-nitrogenados foram estudados pelo Oak Ridge National Laboratory, Tenn., Estados Unidos, a partir de 1952, com a finalidade principal de aproveitar o urânio e outros íons valiosos em lixívias sulfúricas de seus minerais^(136, 137, 207, 208, 209, 246-252). O chamado processo Amex (amine extraction) resultou deste esforço, tendo sido instalado para a produção de urânio em várias usinas e também para outras aplicações, incluindo-se hidrometalurgia e aplicações radioquímicas.

O comportamento geral da extração de sulfato de uranilo por aminas de alto PM é mencionado por Coleman e colab.⁽¹²⁸⁾.

Os principais parâmetros que controlam a extração dos íons metálicos em soluções de sulfatos incluem a concentração do íon SO_4^{--} na fase aquosa, as concentrações de outros agentes complexantes que competem para o íon metálico, as concentrações de outros ânions que competem com a amina, pH da fase aquosa, temperatura,

concentração efetiva do sulfato de amina livre (não associada com a espécie extraída), a concentração do íon metálico nos casos onde ocorrem formações de espécies poliméricas e complexos polinucleares. Sendo descritos na literatura dados relativamente abundantes para a maioria destes parâmetros, neste estudo verificamos a seletividade da extração do sulfato de urânio na presença de tiouréia, fazendo-se a comprovação da hipótese de trabalho levantada inicialmente.

A extração de U-VI de soluções de sulfato mais ácidas que pH 3 não são afetadas pela concentração do U, os E_a^O não são afetados pela variação da concentração de urânio, exceto indiretamente através da concentração de agente extrator livre (amina). Assim, as extrações de urânio neste trabalho, para o sistema sulfato, foram feitas sempre em pH abaixo de 3 e em concentração da amina constante (5% v/v, em vários diluentes). Um excesso de sulfato compete com a extração do íon metálico, no caso UO_2^{++} , mas um pequeno excesso de sulfato é requerido para a extração máxima do sulfato de urânio. Geralmente, é descrita na literatura, a extração do sulfato de urânio em pH 0,5 a 2,0 e concentração de $SO_4^{--} = 1M$. Para fases aquosas de pH 1 a 2 e $SO_4^{--} 1M$, a extração com aminas terciárias revelaram E_a^O entre 50 a 100⁽¹²⁸⁾. Nas concentrações usualmente empregadas, o íon bissulfato (HSO_4^-) compete mais com a amina do que o íon SO_4^{--} , logo, a extração de urânio de cresce com o aumento da acidez.

A extração do sulfato de urânio é ainda considerável em acidez até 3M em H_2SO_4 , usando-se N-benzilheptadecilamina⁽²⁵²⁾. Moore⁽²⁰⁸⁾ faz a extração de U-VI em H_2SO_4 variando a concentração do ácido de 0,25 a 3M e variando a concentração de $(NH_4)_2SO_4$ de 0 a 3,75M, de modo a perfazer em cada extração uma concentração do íon $SO_4^{--} = 4M$, conseguindo-se fatores de extração variando de 1000 a 1 quando o aumento da concentração do H_2SO_4 variou de 0,25 a 3M. Van Cleave e Eager⁽²⁵³⁾ aplicaram um desenvolvimento fatorial para a extração de urânio usando a amina secundária Amberlite LA-1, variando o pH da fase aquosa de 1,0 a 1,8, a concentração de SO_4^{--} de 40 a 80 g/l e a de urânio de 1 a 2 g/l em U_3O_8 e a concentração da amina de 0,10 a 0,15M, encontrando coeficientes de extração acima de 387, com apenas poucos E_a^O caindo

do abaixo de 100. Os mesmos autores investigaram também o uso de tri-iso-octilamina (TIOA) como agente extrator para urânio em lixívias sulfúricas, os resultados destes estudos de equilíbrio indicando ser a TIOA tão boa, ou talvez bem superior, à amina Amberlite LA-1 para extração do sulfato de urânio.

Bhatnagar e colab.⁽²⁵⁴⁾ usaram a amina secundária Amberlite LA-2 para a extração de urânio em meio ácido sulfúrico. Tem sido indicado que a quantidade de urânio extraído pela amina aumenta em função do pH, crescendo a extração no intervalo pH 0,5 a 2,8 mas subindo o pH da lixívia acima de 1,5 observa-se turbidez permanente⁽²⁵⁵⁾. Brown e colab.⁽⁴⁴⁾ indicam que os coeficientes de extração para urânio usando TOA 0,1M-querosene em solução $\text{SO}_4^{=}$ 1M e pH 1 são da ordem de 130 e para TIOA são da ordem de 100. A extração de urânio em meio sulfúrico por aminas de alto peso molecular foi também estudada por Preuss⁽²⁵⁵⁾, Petrow⁽²⁵⁶⁾, Brown⁽²⁴²⁾, Crouse^(136, 243) e Moore⁽²⁰⁸⁾.

Observa-se assim que o uso de aminas de alto PM como agentes extratores para urânio foi concentrado no sistema sulfato. Desde a primeira observação⁽⁵⁾ sobre a extração de U-VI em meio H_2SO_4 , numerosos trabalhos apareceram descrevendo vários sistemas. Uma boa revisão sobre a extração de urânio com aminas foi feita pelos laboratórios ORNL, onde os primeiros estudos foram centralizados nos trabalhos descritos por Coleman⁽³⁷⁾, Brown e Moore⁽²³⁷⁾⁽²⁰⁸⁾. Estes autores selecionaram mais de 200 compostos orgânicos nitrogenados e acharam as seguintes aminas entre os melhores compostos para a extração seletiva de urânio, separando-o de seus contaminantes: tri-n-octilamina (TOA), tri-iso-octilamina (TIOA), trilaúrilamina (TLA), tri-n-benzilamina (TBA), amina 9D-178 (marca registrada), octadecilamina e N-benzilheptadecilamina. O alto poder de extração desta última tem sido usado para concentrar soluções muito diluídas em urânio para a análise deste elemento⁽²⁵²⁾. Já foi mencionado aqui o processo Amex, agora empregado em muitas refinarias de urânio. Este processo utiliza a alta seletividade das aminas secundárias ou terciárias, 0,1M em querosene ou outros diluentes, para extrair sulfato de urânio e produzir concentrados de urânio de boa qualidade, partindo de soluções de sulfato de baixos teores em urânio e altamente contaminadas por outros elementos^(258, 259, 260). Preuss e

Sanders⁽²⁵⁵⁾ selecionaram 50 aminas como agentes extratores de urânio em meio ácido sulfúrico. Consideraram como as mais promissoras: tri-n-octilamina, dodecenil-alquilamina-81, dodecenil-alquilamina JM, Armeen-2-212, dodecenil-lauril-amina, Primene JMR e didocenil-n-butilamina. Estes reagentes extraem urânio satisfatoriamente de lixívias contendo 0,67 g/l em U, numa concentração de SO_4^{--} 40 g/l, na presença de varios contaminantes, entre eles o ferro.

Hassialis e colab.⁽²⁶¹⁾ estudaram a recuperação de urânio dos xistos de Chatanooga, lixiviados com ácido sulfúrico. Acharam que a amina N-benzil-1(3-etilpentil)-4-etoxioctilamina (NBA) diluída em querosene é um reagente altamente eficiente e seletivo para urânio. Petrow e colab.⁽²⁵⁶⁾ estudaram várias aminas comerciais 0,1M em Amsco-125, como extratores para urânio em meio H_2SO_4 0,5M, tendo escolhido como satisfatórias as aminas 9D-178, amina S-24, TIOA, TLA, amina RC-3749, amina D-205, amina 7F-802 e N-benzil-heptadecilamina. Mais recentemente Brown e Crouse⁽²⁶²⁾ mencionaram processos de recuperação de urânio e tório nas lixívias sulfúricas de monazita, obtendo ótima recuperação para U e Th, com vantagens sobre os processos convencionais de precipitação. Tório é extraído no primeiro ciclo usando-se amina primária diluída em hidrocarbonetos e o urânio é extraído no segundo ciclo, usando-se amina secundária ou terciária diluída em hidrocarbonetos.

Estudos de extração de U-VI em meio ácido sulfúrico e na presença de sulfatos como agentes salificadores foram feitos por Tikhomirov e colab.⁽²⁶³⁾, que usaram TOA 0,1M, em meio H_2SO_4 0,05M e adição de sulfatos de lítio, sódio, amônio, magnésio e alumínio de 0,1 a 4M, determinando os E_a^O correspondentes. Estes mesmos autores estudaram a influência dos sulfatos de sódio, magnésio e alumínio na extração de urânio-VI em meio H_2SO_4 1 e 2M, determinando os E_a^O correspondentes.

Neste trabalho fizemos as extrações de sulfato de urânio usando TOA 5% diluída em benzeno e fase aquosa 0,05 a 0,35M em H_2SO_4 , com 11,65 e 21,30 mg de U em 5ml de fase aquosa. As extrações num só estágio, para um mesmo volume de fase orgânica, fo

ram completas, não tendo sido detectado urânio com ferrocianeto na fase aquosa.

VI.2.5.5. Capacidade de saturação da fase orgânica em U.

Foi feita a saturação da fase orgânica TOA-benzeno fazendo-se a extração de urânio de uma fase 0,35M em H_2SO_4 ; a extração foi total em um só estágio. Foi encontrado uma saturação correspondente a 6 mg U/ml de fase orgânica, valor concordante com o indicado na literatura⁽²⁴³⁾. Igualmente foram feitas extrações de sulfato de uranilo na presença de ácido sulfúrico e sulfato de sódio como agente salificador, usando-se H_2SO_4 0,28 a 0,35M na presença de Na_2SO_4 0,35M e relação FA/FO = 1; em todas as experiências o urânio foi extraído completamente. Os mesmos resultados foram encontrados para xileno e benzeno como diluentes da TOA.

VI.2.5.6. Curva de calibração para a determinação direta de urânio na fase orgânica.

Visando uma determinação de urânio na fase orgânica, levando em consideração a determinação de urânio em eluídos da unidade piloto de purificação de urânio por troca iônica da Divisão de Engenharia Química do I.E.A.,⁽³⁰⁶⁾ eluídos estes constituindo misturas de sulfato de amônio e sulfato de uranilo, foi construída curva de calibração de sulfato de uranilo na fase orgânica TOA-benzeno. As absorvâncias foram medidas em 460 mμ. Estas soluções orgânicas de sulfato de uranilo apresentaram também boa estabilidade frente ao envelhecimento, se prestando convenientemente à medida espectrofotométrica.

A curva de calibração da Figura 2 foi obtida extraindo-se o sulfato de uranilo de uma fase aquosa cuja composição é H_2SO_4 0,14M, $SO_4 = 1,64M$, usando-se Na_2SO_4 como agente salificador, relação de fases = 1, extração 1 minuto, usando-se 5 ml de fase aquosa contendo 6,39-12,78 - 19,17-25,26 e 31,95 mg de U, respectivamente, obtendo-se fases orgânicas correspondentes a 1,28 - 2,56 -

3,80 - 5,05 e 6,39 mg/U/ml. Todas as extrações foram controladas, sendo os testes de urânio com ferrocianeto, feitos na fase aquosa após a extração, sempre negativos. A extração de sulfato de uranilo foi, pois, completa em apenas um estágio nas condições mencionadas.

VI.2.5.7. Extração de urânio na presença de tiouréia.

Como para a extração de cloreto de uranilo e nitrato de uranilo, também para a extração de sulfato de uranilo foram feitos estudos na presença de tiouréia. A curva de calibração da figura 2 foi repetida na presença de tiouréia (usando-se 0,5 ml de tiouréia saturada para cada ponto da curva), havendo perfeita reprodutibilidade dos resultados. Concluimos aqui também que a tiouréia não impede a extração do urânio por TOA-benzeno no sistema $\text{UO}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ - TOA-diluentes (benzeno e xileno).

VI.2.5.8. Espectros de absorção molecular para o sistema UO_2SO_4 -TOA-Benzeno.

Como para os sistemas $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ -TOA-benzeno e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ -TOA-benzeno, também foram registrados os espectros de absorção molecular para o sistema $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -TOA-benzeno, cujos máximos de absorção podem ser vistos na Figura 3. São aí observados os seguintes picos de absorção: 409,5 - 432,0 - 445,0 - 460,0 e 475,0 ; podem ser usados para as curvas de calibração e determinação de urânio diretamente na fase orgânica.

VI.2.6. Urânio : conclusões.

Dos estudos precedentes podemos emitir as seguintes conclusões:

1. As extrações de U-VI com amina terciária - (TOA) são bastante eficientes em soluções diluídas de H_2SO_4 (0,05 a 1,0M), requerem acidez consideravelmente maior em meio HCl, o cloreto de uranilo tendo o seu limiar de extração em apro

ximadamente 0,5M (~15% de extração). As extrações são ineficientes em meio HNO_3 livre, quando comparadas com as extrações em meio HCl e H_2SO_4 , não extraíndo mais que 20% de U em HNO_3 6-7M (máximo de extração) para o sistema TOA 5% em benzeno e em xileno.

As extrações de cloreto de uranilo em meio HCl diluído na presença de cloretos metálicos como agentes salificadores, como as extrações de sulfato de uranilo em meio H_2SO_4 diluído na presença de sulfatos metálicos como agentes salificadores, são bastante eficientes; o mesmo não ocorre para o sistema nitrato, onde as extrações melhoram consideravelmente na presença de HNO_3 diluído e nitratos metálicos como agentes salificadores, mas ainda são baixas, quando comparadas com os sistemas cloreto e sulfato.

2. Estando bastante interessados na determinação de urânio diretamente na fase orgânica, foram registrados os espectros de absorção molecular para os sistemas $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl-TOA}$ diluída em hexona, xileno e benzeno; $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-TOA}$ diluída em xileno e benzeno e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-TOA}$ diluída em benzeno e xileno. Estes espectros são muito parecidos entre si, sendo que o sistema cloreto apresenta maior número de máximos de absorção, onde ressaltamos a existência do máximo em 493,0 m μ , que não aparece nos sistemas nitrato e sulfato.

Os três sistemas : HCl , HNO_3 e H_2SO_4 apresentam máximos de absorção bastante pronunciados, podendo o urânio ser facilmente determinado na fase orgânica. A estabilidade da fase orgânica é excelente.

Apenas para o sistema nitrato encontramos referência⁽¹⁰⁵⁾ na literatura, para os espectros na região visível; os valores para os máximos de absorção registrados por nós são correspondentes àqueles.

A Tabela 10 resume os principais máximos de absorção registrados para os três sistemas.

3. Ficou demonstrado que tiouréia não forma complexos com o íon UO_2^{++} , ou se forma os com

TABELA 10

MÁXIMOS DE ABSORÇÃO PARA CLORETO, SULFATO E NITRATO DE URANILO EXTRAÍDOS POR TOA EM HEXONA, XILENO E BENZENO

HCL, MIC-Xil-Benzeno			H ₂ SO ₄ , Xil=Benzeno		HNO ₃ , benzeno	
(1)	A		(2)	A	(3)	A
405,0	mμ	0,106	-	-	406,0	-
412,5		0,188	409,5	0,138	414,5	-
417,5		0,280	-	-	-	-
426,0		0,272	-	-	426,5	0,120
430,0		0,420	432,0	0,215	-	-
444,0		0,380	445,0	0,250	440,0	0,151
460,0		0,141	460,0	0,260	454,0	0,160
476,5		0,169	475,0	0,182	469,0	0,105
493,0		0,146	-	-	-	-

(1) 5,367 mg U/ml de FO. Extração em HCL 4M, completa.

(2) 5,367 mg U/ml de FO. Extração em H₂SO₄ 0,14M+Na₂SO₄ 1,6M, completa.

(3) 53,670 mg U extraídos em (3x3x3ml) de FO e diluídos a 10 ml. Extração incompleta.

A = Absorbância

plexos são muito fracos, não interferindo na extração de U-VI em meio HCL, HNO₃ e H₂SO₄, com TOA dissolvida em vários diluentes orgânicos. Foram encontradas dificuldades na extração de nitrato de uranilo na presença de HNO₃ acima de 2M, na presença de tiouréia, pois ocorre oxidação e destruição da molécula de tiouréia, com evolução de gases, o que interfere na extração.

VI.3. Ferro

Ferro é o elemento mais comumente encontrado junto ao urânio, principalmente em lixívias obtidas por tratamento químico de

seus minerais. Na purificação e concentração de urânio por meio de extração com aminas o íon Fe^{+++} tende a ser extraído juntamente com o urânio; a extração de Fe-III é mais acentuada no sistema cloreto.

Neste trabalho verificamos o comportamento de Fe-III na extração com amina terciária (TOA) diluída em hexona, benzeno e xileno, em meios HCl , HNO_3 e H_2SO_4 . Ênfase especial foi dada à extração de Fe-III na presença de tiouréia como agente complexante.

VI.3.1. Sistema HCl : Extração de ferro e outros elementos.

Estudos de extração de Fe-III, Cr-III, Mn-II, Ni-II, Cu-II, Zn-II e Co-II por aminas terciárias como metil-diocetilamina (MDOA) e tribenzilamina (TBA) foram feitos por Mahlman e colab.⁽²⁶⁴⁾. Todos êstes elementos da primeira série de transição são parcial ou totalmente extraídos, dependendo da concentração do HCl na fase aquosa. Correlacionando a extração dos cloretos dêstes elementos com o cloreto de urânio, por exemplo na concentração ácida na qual a extração do UO_2Cl_2 é máxima, isto é, em HCl 4M, observamos que a extração é a seguinte⁽²⁶⁴⁾: Cr-III (2,12%), Mn-II (1,17%), Fe-III (94,69%), Ni-II (0,34%), Cu-II (38,88%), Zn-II (100,00%), Co-II (7,01%), para um sistema MDOA-tricloroetileno e relação de fases FO/FA = 2.

Durante a realização das experiências dêste trabalho constatamos um paralelismo entre o sistema acima mencionado e os sistemas por nós usados: TOA-MIC, TOA-Xil e TOA-benzeno, isto é, todos aquêles cloretos tendem a acompanhar o cloreto de urânio nas fases orgânicas.

Ferro praticamente só é extraído quando no estado de oxidação III⁽²⁶⁵⁾, sua extração pela amina cai drásticamente - quando reduzido a Fe-II. Os elementos que nas mesmas condições de extração do cloreto de urânio também formam complexos aniônicos com HCl são extraídos pelas aminas terciárias (TTOA) diluídas em xileno^(264,211,266), como Fe-III, Co-II, Zn-II, Zr-IV, Hf-IV, V-V, Nb-V, Pa-V, Cr-VI, Mo-VI, U-VI, Pu-VI, Pu-IV, Np-VI, Np-V, e Np-IV. A extração de Fe-III,

V-V e Cr-VI pode ser diminuída pela redução destes íons.

A extração de U-VI e U-IV em meio HCl foi estudada por Long e colab.⁽²¹⁰⁾, que indicaram ser a extração de urânio, na sua forma reduzida, pelas aminas de alto peso molecular, mais seletiva, uma vez que a extração de outros metais é inibida pela redução. As alquilaminas não extraem urânio apreciavelmente de soluções diluídas em HCl, mas à medida que a concentração do ácido vai aumentando, a extração de ambos, U-VI e U-IV, aumenta, de modo que podem ser extraídos muito bem em meio HCl 3 a 10M. Nestas condições, as aminas extraem vários elementos, entre eles Mo-VI e Fe-III, sendo que a extração destes dois elementos pode ser diminuída por redução.

O mecanismo para a extração de Fe-III em amina para o sistema HCl foi proposto por Good e Bryan⁽¹¹²⁾.

Zinco em meio HCl é bem extraído com MDOA e TBA⁽²⁶⁴⁾, sendo quantitativamente extraído de HCl acima de 2M com MDOA 8% em tricloroetileno ou xileno; esta mesma fase orgânica extrai Fe-III, Cu-II, Mn-II, Cr-III^(264,267). Em meio HCl 2 a 3M zinco é quantitativamente separado de Mn, Co e Ni numa só extração. Pequenas quantidades de Cu-II e Cr-III extraídas podem ser diminuídas por lavagem apropriada da fase orgânica. Fe-III constitui a maior interferência e deve ser removido primeiro ou então reduzido a Fe-II, este sendo bem menos eficientemente extraído. Maeck e colab.⁽²¹⁸⁾ mencionam que a extração dos cloro complexos de Zn-II, Pd-II e Bi-III diminui com o aumento da concentração de HCl na fase aquosa quando se usam sais de amônio quaternário. Wilson e colab.⁽¹⁴⁹⁾ estudaram a extração dos clorocomplexos de Fe-III, Co-II, Zn-II e Tl-III em meio HCl ou LiCl com sais de amônio quaternário.

A separação de traços de zinco em meio HCl por extração com TIOA e sua determinação posterior com ditizona foi feita por Ott e colab.⁽²⁶⁸⁾. Zinco é reextraído para uma fase aquosa na qual o ferro e outros metais pesados, também reextraídos, são complexados antes da determinação com ditizona. Neste trabalho os autores extraíram zinco de uma fase aquosa 2M em HCl e o reextraíram com HNO₃ 0,5M.

Foi analisado níquel eletrolítico por esta técnica para a determinação do conteúdo de zinco; dos elementos que geralmente contaminam o níquel, acredita-se que apenas Fe e pequena porcentagem de cobre e chumbo acompanham o zinco na fase orgânica amina-diluyente.

McClellan e Benson⁽²⁶⁹⁾ estudaram a extração de Al-III, Cr-III, Co-II, Cu-II, Fe-III, Mn-II e Ni-II em meio HCl usando várias aminas alifáticas de alto PM. Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ indicam a excelente extração de cloreto férrico (97,8%) em HCl 1M por TIOA metil-isobutil-cetona.

VI.3.2. Sistema HNO_3

A literatura sobre extração de ferro por aminas de alto peso molecular em meio nítrico é escassa. Moore⁽⁹⁶⁾ estudou a extração de vários lantanídeos e actinídeos em meio ácido nítrico usando um sal de amônio quaternário (Aliquat-336) em xileno, fazendo também o estudo de extração de ferro. Seus resultados indicam que Fe-III é pouco extraído em HNO_3 0,02M (0,7% de extração), caindo para 0,2% em HNO_3 0,2M e, de HNO_3 0,3 a 1,2M, a extração é muito ineficiente, não extraindo além de 0,01% de ferro.

VI.3.3. Sistemas H_2SO_4

Fe-III é parcialmente extraído em meio sulfato por aminas de alto PM, juntamente com o sulfato de urânio. A modificação da fase orgânica amina-diluyente pela adição de 5% de álcool tri-decílico melhora a seletividade⁽²⁴¹⁾ da extração em relação ao ferro, sem diminuir a extração do urânio por aminas como TIOA e di(tridecil P). A extração de Fe-III com aminas depende altamente de sua estrutura^(208, 242). As aminas primárias extraem Fe-III fortemente, as secundárias extraem menos eficientemente, mas a extração ainda é significativa, e a extração pelas aminas terciárias é relativamente baixa.

O efeito do pH na extração de Fe-III mostra que a extração aumenta com o pH para todas as classes de aminas, porém, para aquelas mais seletivas para o urânio, como TOA, o efeito não é sig

nificante⁽⁷⁾. A velocidade de extração para Fe-III em meio sulfato, por aminas de alto PM, é bem alta, porém não tão alta quanto para o urânio⁽⁷⁾.

Fe-III é extraído, em pH 2, por TOA-diluyente já em pequeno excesso de íon $\text{SO}_4^{=}$ (128). A literatura indica⁽²⁷¹⁾ que as espécies de Fe-III extraídas podem ser espécies complexas hidrolisadas ou pelo menos parcialmente dimerizadas como sulfatos complexos, talvez do tipo $(\text{FeOHSO}_4)_2 \cdot 2 (\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$. Na extração de muitos metais há um efeito adicional indireto do pH na extração, através do equilíbrio de hidrólise do íon extraído; por exemplo, os coeficientes de extração para Fe, V e Mo aumentam rapidamente quando o pH sobe para a região de pH 2 (128). A extração de Fe-III com amina primária⁽¹²⁸⁾ apresenta $E_a^0 = 20$, com amina secundária $E_a^0 < 0,1$ e com amina terciária $E_a^0 = 0,01$, as extrações feitas em pH 1 a 2 e $\{\text{SO}_4^{=}\} = 1\text{M}$.

A seletividade na extração com aminas pode ser extraordinariamente alterada pela variação da sua estrutura, podendo-se obter elevados fatores de separação entre muitos pares de metais pela escolha apropriada do tipo de amina. Por exemplo, para o par Th e U-VI pode-se escolher um ou outro elemento a ser extraído, com o uso de amina primária ou terciária. Tório é preferencialmente extraído com amina primária e U-VI com amina terciária. Mudando-se o diluyente também pode afetar a extração de diferentes metais, isto é, há uma alteração da seletividade. Já citamos o exemplo de extração de Fe-III com di(tridecil)amina-querosene, sendo ele apreciavelmente extraído juntamente com o U-VI de suas lixívias minerais, havendo séria interferência no processo de aproveitamento do urânio. Porém, a modificação da fase orgânica pela adição de 5% (v/v) de um álcool de cadeia longa, como o tridecanol, traz como consequência uma diminuição considerável da extração de ferro, havendo efeito muito pequeno sobre a extração de urânio⁽²⁴⁶⁾. Em nossas experiências ficou demonstrado que o uso de tiourea na fase aquosa complexa o ferro de tal modo que a sua extração pela amina é fortemente inibida.

Num processo de purificação de tório por ex

tração com a amina primária⁽²⁷²⁾ Primene JM-T-querosene, em meio sulfato diluído e pH 1,2-2,1, a fase orgânica contaminada com ferro foi lavada com uma solução a 25% de SO_2 , sendo o ferro consideravelmente removido devido à redução a Fe-II.

Certos elementos extraídos pela amina podem ser reextraídos eficientemente por tratamento alcalino da fase orgânica, por exemplo com carbonato de sódio. Estão neste caso vanádio pentavalente e molibdênio, sendo ambos solubilizados pela solução alcalina e eficientemente reextraídos. Outros elementos, como o Fe-III, são precipitados, e podem ser removidos por uma filtração antes da precipitação do urânio⁽⁴⁴⁾.

Dos elementos encontrados nas lixívias dos minerais uraníferos, molibdênio, vanádio-V e ferro-III requerem atenção. A interferência do vanádio pode ser diminuída pela redução a vanádio-IV, não extraível, e a do ferro por redução a Fe-II, também não extraível. Molibdênio não é um contaminante significativo para a maioria dos minerais de urânio e quando está presente nas lixívias poderá ser separado do urânio no ciclo de reextração, como descrito acima, ou então reextraído da fase orgânica juntamente com o urânio e depois separado deste nas operações seguintes. Nossa experiência neste campo, trabalhando com lixívias de minerais brasileiros (mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais), indica que o molibdênio tanto na forma hexavalente como também nas formas reduzidas é eficientemente extraído pelas aminas (principalmente TOA) em meio ácido sulfúrico (pH 0,5 a 2,0), em meio ácido nítrico e em meio HCl.

No processo Amex a di(tridecil)amina tem se mostrado o agente extrator mais aconselhável para a extração do tório, com alto poder de extração para este elemento e apresentando maior seletividade sobre o Fe-III⁽⁴⁴⁾. Estudos de extração de sulfato férrico mostraram que os E_a^0 são da ordem de 40 para as aminas primárias, < 5 para as aminas secundárias e < 0,01 para as aminas terciárias, em meio $\text{SO}_4^{=}$ 1M e pH 1. Várias aminas foram estudadas por Good e colab.⁽²⁷⁴⁾ para a extração de sulfatos complexos aniônicos de Fe, Co e Ni.

VI.3.4. Comportamento do íon Fe^{+++} na presença de tiouréia.

Hã, como vimos, relativamente poucos dados quantitativos publicados sôbre a extração de ferro por amins no sistema sulfato e menos ainda para o sistema nitrato. Indubitavelmente, dada a facilidade com que o íon de Fe-III forma complexos aniônicos em meio clorídrico, êste sistema foi mais explorado, analiticamente, para a extração de ferro com amins.

Na parte experimental dêste trabalho estudámos o comportamento do Fe-III em meio HCl , HNO_3 e H_2SO_4 na presença de tiouréia. Com êstes três ácidos observa-se, inicialmente, uma forte colaboração vermelha logo após a adição da tiouréia, a solução vai descorando com o envelhecimento, até se tornar incolor. A quente ($70-90^\circ\text{C}$) a solução descora rapidamente, dentro de um minuto. Dependendo da quantidade de Fe-III presente pode ocorrer leve turbidez devido à formação de enxofre coloidal ou compostos Fe-Tiouréia menos solúveis; para soluções diluídas isso não é percebido visualmente. O uso da tiouréia para complexar ferro e outros elementos em meio HCl e H_2SO_4 não apresenta nenhuma dificuldade, mas para o sistema HNO_3 , dependendo da concentração do ácido, a tiouréia sofre oxidação, sendo decomposta. Entretanto, foi possível usar tiouréia em baixas concentrações de ácido nítrico, até 1M, ou em HNO_3 diluído na presença de nitratos alcalinos como agentes salificadores.

VI.3.5. Testes para o sistema Fe-Tiouréia com tiocianato e ferrocianeto.

Introduzimos, durante a realização dêste trabalho, três testes para as soluções de Fe-III complexado com tiouréia, tanto para fase aquosa como para a fase orgânica.

Testes na fase aquosa

a) KSCN. As soluções incolores de Fe-tiouréia

dão, com o íon SCN^- , uma coloração rósea muito fraca.

b) Ferrocianeto. As soluções aquosas de Fe-III complexado com tiouréia dão, quando tratadas com solução de ferrocianeto de potássio, uma coloração verde a azul, para soluções diluídas de ferro, obtendo-se um precipitado esverdeado para soluções um pouco mais concentradas. Portanto, esta reação pode ser usada como um bom teste para a identificação de ferro complexado com tiouréia, quando o teste com SCN^- praticamente é negativo. Tem-se uma idéia da sensibilidade deste teste mencionando-se que uma solução aquosa de FeCl_3 em diluição tal que com ferrocianeto dá apenas uma coloração azul (na ausência de tiouréia), quando complexado com tiouréia e tratada com ferrocianeto produz um precipitado esverdeado relativamente volumoso.

c) NaOH. Soluções incolores de Fe-tiouréia quando alcalinizadas com NaOH produzem imediatamente um precipitado preto, de sulfeto ferroso. Com excesso de NaOH, aos poucos o precipitado vai mudando de cor, passando a castanho, pela precipitação do hidróxido de ferro, porém ao acidificar levemente com HCl volta a produzir o precipitado preto de sulfeto. Estas precipitações de sulfetos pesados, como mencionado no capítulo IV, são bastante convenientes, pela simplicidade com que são executadas e pela ausência de cheiro de sulfidreto.

Teste de Ferro na fase orgânica

Em soluções orgânicas de amina (TOA) - diluentes contendo Fe-III extraído, este pode ser identificado assim:

a) KSCN. Agitando-se a fase orgânica com solução aquosa de tiocianato, a amina adquire coloração rósea a vermelha típica, dependendo da concentração do Fe^{+++} extraído. As soluções são geralmente límpidas, podendo ser diluídas com o próprio diluente da amina, como por exemplo foi feito para MIC, benzeno e xileno; esta fase orgânica poderá possibilitar a determinação de ferro.

b) Ferrocianeto. A amina contendo Fe-III adquire, quando agitada com solução aquosa de ferrocianeto, uma coloração azul típica do ferrocianeto férrico, também solúvel na fase orgânica quando a concentração de ferro extraída é relativamente baixa. Esta reação também poderia ser explorada para a identificação e determinação de ferro diretamente na fase orgânica.

c) NaOH-Tiouréia. A fase orgânica amina-diluída contendo Fe-III extraído, quando tratada com solução de tiouréia e depois levemente alcalinizada com NaOH provoca a precipitação de sulfeto de ferro, como já descrito. Este teste poderá ser também usado para outros elementos na fase orgânica.

VI.3.6. Sistema HCL : extração de FeCl_3

Para o sistema clorídrico foram feitas extrações de Fe-III com e sem tiouréia presente na fase aquosa, usando-se TOA 5% diluída em metil-isobutil-cetona (MIC), varsol, xileno e benzeno. Como já descrito para o urânio, MIC foi logo abandonada por ser um diluente de cheiro irritante, miscível em HCl acima de 5M formando uma só fase e por ser de fácil oxidação. Ainda mais, constatamos que dos diluentes por nós usados, a MIC se mostrou o mais eficiente na extração do ferro na presença de tiouréia; isto é, após a complexação do ferro pela tiouréia, a extração com TOA-MIC permite a transferência de algum ferro para a fase orgânica, o que não acontece com os outros diluentes usados.

Varsol, como no caso do urânio, foi abandonado como diluente para a amina na extração de ferro, neste caso também produzindo o fenômeno da terceira fase. Como na extração do sulfato de urânio, todo o ferro extraído estava na terceira fase. Xileno e benzeno se mostraram ótimos diluentes para a TOA, com boa separação de fases, sem ocorrência de formação da 3ª fase, a decantação sendo muito rápida. Estes dois diluentes para a TOA, ao contrário do que aconteceu com a MIC, não contribuíram para a extração parcial de ferro quando complexado pela tiouréia.

As extrações de Fe-III foram feitas em HCl

0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 e 4,0M, com e sem tiouréia como agente complexante. Verificamos que, nas condições habituais de extração para este trabalho, num só estágio, relação de fases (FA/FO) = 1, o Fe-III é eficientemente extraído pela amina já em meio HCl 0,5M, sendo que em HCl 1M a extração é praticamente completa. A extração do cloreto férrico em meio HCl 4M foi escolhida por estar na região de extração máxima do cloreto de urânio, no qual estávamos também interessados. Usando ferro-59 como traçador, comprovamos a excelente extração de Fe-III em meio HCl de 1 a 4M, esta extração podendo ser considerada acima de 99% para os sistemas TOA-MIC, TOA-Xil, TOA-benzeno e TOA-varsol modificado (5% n-ocanol), quando na ausência de tiouréia. Estas experiências foram repetidas na presença de tiouréia como agente complexante para o ferro. Revelaram que para uma fase aquosa contendo 10 mg de Fe e 0,6 ml de solução saturada de tiouréia, a complexação feita a 70-80°C durante 5 minutos, a extração à temperatura ambiente, em HCl 1M, 2M e 4M, FA/FO = 1, apenas 3 a 4% de ferro eram transferidos para as fases orgânicas TOA-Xil, TOA-benzeno e TOA-varsol modificado, mas era bem mais acentuada para a fase TOA-MIC, que extraiu de 23 a 25% de ferro.

Assim, concluímos que para o sistema HCl, no qual o Fe-III é excelentemente extraído pela amina (TOA), a extração sendo praticamente completa a partir de HCl 1M, a presença de tiouréia complexa o ferro formando espécies positivas, de modo que a sua transferência para a fase orgânica é quase totalmente impedida. Dos diluentes usados, MIC é o que melhor favorece a extração de ferro na presença de tiouréia, permitindo uma extração de 23-25%, enquanto benzeno, xileno e varsol modificado extraem de 3 a 4% apenas. Portanto, é notável o efeito de complexação da tiouréia para o ferro, reprimindo drasticamente a sua extração para uma fase orgânica amina-diluyente em meio clorídrico.

VI.3.7. Reextração de FeCl_3 da FO pela tiouréia

As fases orgânicas TOA 5%-diluentes (xileno, benzeno, MIC e varsol modificado) contendo cloreto férrico extraído, foram tratadas com soluções aquosas de mesma concentração em HCl usada durante a extração e contendo agora tiouréia. Constatamos que em todas as experiências não houve reextração de ferro para esta fase aquosa HCl-Tu.

Isso demonstrou que a tiouréia só pode complexar o ferro na fase aquosa, antes da extração. Uma vez transferido o FeCl_3 para a amina, a tiouréia não mais pode complexar o Fe^{+++} , assim não contribuindo para a sua reextração. Esta propriedade poderá ser explorada analiticamente, como mostraremos mais adiante.

VI.3.8. Espectros de absorção molecular para as fases orgânicas FeCl_3 -TOA-diluentes (MIC-Xil-benzeno).

Como para os sistemas cloreto de urânio -TOA-diluentes, também foram registrados os espectros para as fases orgânicas TOA-Xil, TOA-MIC e TOA-benzeno, nas quais fôra extraído cloreto férrico em meio HCl 4M. A Figura 4 mostra os espectros para os sistemas FeCl_3 -TOA-MIC e FeCl_3 -TOA-Xil. O espectro para FeCl_3 -TOA-Benzeno é praticamente idêntico ao do sistema FeCl_3 -TOA-Xil. Nestes espectros pode ser observada uma zona de absorção contínua de 400 a 450 m μ , caindo em seguida, para depois apresentar uma zona de absorção entre 470 a 500 m μ , com um máximo de absorção em 482 m μ . Estes espectros diferem bastante daqueles registrados para o urânio no mesmo sistema, não se observando aqueles máximos de absorção vistos para o urânio, mas absorvendo fortemente na região onde se acham os máximos de absorção mais importantes para o urânio. Assim, admitindo-se a determinação de urânio diretamente na fase orgânica, esta determinação seria prejudicada se o ferro também fôsse extraído. Realmente esta interferência ocorre, como poderá ser visto na Figura 5, na qual uma fase orgânica TOA-Xil tendo extraído uma solução de cloretos de urânio e de Fe-III teve seu espectro registrado. Os máximos de absorção correspondentes ao urânio foram encobertos pela absorção do ferro, podendo ser visíveis apenas os máximos em 476,5 e 493,0 m μ . A determinação de urânio poderia então ser tentada usando estes dois máximos quando se sabe que Fe-III também foi extraído. Contudo, como será mostrado mais adiante, usando-se a propriedade de complexação do Fe-III por tiouréia, será mais conveniente determinar o urânio fazendo sua extração após a complexação do ferro, este ficando retido na fase aquosa original.

VI.3.9. Estabilidade da Fase Orgânica

As fases orgânicas TOA-Xil, benzeno e varsol-modificado, contendo FeCl_3 extraído, são bastante estáveis, a cor se mantendo por vários dias, se guardadas no escuro, e por mais de 24 horas se expostas à luz solar difusa. Esta estabilidade foi seguida medindo-se o máximo de absorção em 480 mμ periodicamente. Em apenas um caso a fase orgânica descorou, após exposição à luz solar direta durante cinco horas, de amarela forte passando o amarelo fraco. Nesta fase orgânica descorada foi feito teste de Fe-III com SCN^- , obtendo-se apenas uma leve coloração rósea; esta, porém, após a adição de água oxigenada se coloriu intensamente de vermelho devido à formação do tiocinato de ferro-III. Para esta experiência pode-se admitir a hipótese de uma redução do ferro a Fe-II na fase orgânica. Foram repetidas várias experiências desta natureza, não mais se constatando a redução do ferro.

VI.3.10. Sistema H_2SO_4 - extração de ferro com e sem tiouréia presente.

Como para o sistema HCl, foi estudada a complexação do íon Fe^{+++} com tiouréia em meio H_2SO_4 . Aparentemente o mecanismo da reação de complexação é o mesmo que para o meio HCl, a solução de Fe-III adquirindo coloração vermelha pela adição de tiouréia, à temperatura ambiente, que vai aos poucos, com o envelhecimento, descorando até incolor, o que ocorre de 3 a 15 minutos. A quente esta complexação é acelerada, a solução descorando em um minuto. Dependendo da quantidade de ferro presente, pode ocorrer leve turbidez, devido à formação de enxofre coloidal ou talvez algum composto ferro-tiouréia menos solúvel. Em soluções diluídas de Fe não se observa esta turbidez.

Foram executadas experiências de extração do sulfato férrico nas condições ótimas de extração do sulfato de uranilo com TOA. Assim, foram feitas extrações de sulfato férrico de soluções aquosas 1M em $\text{SO}_4^{=}$, pH 0,5 a 2,0, relação FA/FO = 1. Em todas as experiências, comprovando os resultados descritos na literatura, a extração de ferro foi baixa. Comprovamos também em meio sulfúrico que a presen

ça de tiouréia reduz pronunciadamente a extração do ferro pela amina.

Extrações de soluções contendo 10 mg de Fe em $\text{SO}_4^{=}$ 1M, pH 0,5, em 3 ml de solução aquosa, a extração com igual volume de TOA 5%-benzeno foi de 6%. Esta mesma experiência repetida após a complexação do ferro com tiouréia a quente, a extração feita à temperatura ambiente, apenas 0,9% de ferro foi transferido para a amina.

Para estas experiências a solução de sulfato férrico foi preparada por oxidação, a quente, de uma solução de sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal), com água oxigenada, na presença de ácido sulfúrico, tendo esta solução recebido adição de Ferro-59 como traçador logo no início de sua preparação, a mistura tendo sido cuidadosamente manipulada de modo a colocar o carregador e o traçador nas mesmas condições de oxidação.

VI.3.11. Sistema HNO_3 - extração de ferro com e sem tiouréia presente.

A complexação de Fe-III em meio HNO_3 até 1M com tiouréia se comporta semelhantemente como para os ácidos clorídrico e sulfúrico, a solução adquirindo coloração vermelha, descorando com o envelhecimento, após alguns minutos, e a quente, no primeiro minuto. Porém, já em HNO_3 1M, pode ocorrer a decomposição da tiouréia pelo aquecimento. Esta decomposição nos pareceu que é mais acentuada quando na presença de ferro.

A extração de nitrato de ferro-III é relativamente pequena para baixas concentrações de HNO_3 . As primeiras experiências revelaram que a extração de Fe-III em meio HNO_3 , para ser significativa, deveria ser feita nas condições próximas ao ótimo de extração do nitrato de uranilo, ou seja, ao redor de HNO_3 6 a 7M. Porém, não foi possível repetir esta extração na presença de tiouréia, pois ocorreu, mesmo à temperatura ambiente, decomposição da tiouréia, com evolução de vapores nitrosos.

Usando-se uma fase aquosa de nitrato férrico

marcada com Ferro-59, em HNO_3 5M, foi feita extração com TOA-benzeno, obtendo-se uma extração consideravelmente alta para ferro: 62,0%. Tentou-se esta mesma extração após a complexação do ferro com tiouréia. A complexação foi feita usando-se 1 ml de tiouréia saturada, aquecendo-se em banho-maria durante dois minutos, esfriando-se rapidamente e logo iniciada a extração. Esta, porém foi interrompida, pois imediatamente foi iniciada evolução de vapores nitrosos no tubo de extração, não podendo mais ser continuada. Esta experiência foi repetida, como acima descrito, porém usando-se apenas 0,25 ml de tiouréia, resfriando-se rapidamente e logo extraíndo. Assim, foi possível executar a experiência, sem evolução de vapores nitrosos. A extração de ferro nesta experiência foi de 20,0%. Isso indicou, que embora tenha sido usado pouca tiouréia, já houve pronunciado rebaixamento da extração de ferro pela presença daquele agente complexante.

Foram feitas também experiências de extração do nitrato férrico na presença de tiouréia, em meio aquoso HNO_3 1M e concentração total de $\text{NO}_3^- = 5\text{M}$, pela adição de nitrato de sódio. A complexação foi feita a frio, esperando-se 15 minutos; a extração com TOA-benzeno feita logo em seguida, revelando uma extração de 6% de ferro para a fase orgânica (60% na ausência de Tu). Estas experiências indicam que é possível fazer a extração em meio nítrico, substituindo o ácido por nitratos como agentes salificadores, podendo o ferro ser complexado pela tiouréia.

Concluindo, pode ser dito que o sistema HNO_3 se mostrou mais difícil de ser conduzido devido à tendência de o ácido nítrico oxidar e destruir a tiouréia. Porém, ficou evidenciado que também na presença de HNO_3 ou HNO_3 -Nitratos, pode ser usada tiouréia, com os devidos cuidados, para complexar o Fe-III, diminuindo sua extração pela amina.

VI.3.12. Conclusões

Fe-III é eficientemente extraído por TOA em meio HCl, relativamente bem extraído em meio HNO_3 5 a 7M e fracamente extraído em meio ácido sulfúrico. A complexação do ferro com tiouréia

inibe fortemente sua extração nos meios HCl, HNO₃ e H₂SO₄. Apenas para o sistema HNO₃ foram encontradas dificuldades devido à tendência de oxidação da molécula de tiouréia.

A natureza do diluente na extração de Fe-III com TOA mostrou efeito pronunciado no caso de metil-isobutil-cetona para a extração de cloreto de ferro complexado com tiouréia, permitindo maior transferência de ferro para a amina do que nos casos de benzeno, xileno e varsol-modificado.

VI.4. Cádmio

As extrações de cádmio em ácidos inorgânicos por meio de aminas são feitas principalmente nos meios HCl e HI, dada a forte tendência de formação de ânions complexos naqueles ácidos.

Neste trabalho verificamos o comportamento do íon Cd⁺⁺ na extração com amina terciária (TOA) diluída em benzeno e xileno, a partir de suas soluções em meio HCl, com e sem tiouréia presente.

VI.4.1. Comportamento dos complexos cádmio-tiouréia.

São descritos os seguintes complexos para cádmio com tiouréia (Tabela 3, Cap.IV) : {Cd(tu)}⁺⁺, {Cd(tu)₂}⁺⁺ e {Cd(tu)₃}⁺⁺, todos relativamente débeis. Ficou evidenciado que tiouréia não impede a extração do cádmio em meio HCl pela TOA-benzeno ou TOA-xileno.

VI.4.2. Testes para os complexos cádmio-tiouréia.

Foi introduzido o seguinte teste para a identificação de cádmio quando na presença de tiouréia:

a) NaOH e NH₄OH. Soluções ácidas de Cd⁺⁺ complexado com tiouréia, quando alcalinizadas com NH₄OH e melhor com NaOH, produzem um precipitado amarelo de CdS, já à temperatura ambiente. A reação é mais rápida a quente. Este teste foi aplicado para um controle qualitativo, tanto em meio aquoso

so como na fase orgânica TOA-benzeno e TOA-xileno, permitindo identificar pequenas quantidades de cádmio (em várias experiências identificamos de 0,3 a 0,5 mg de Cd em 5 ml de solução). Este teste de precipitação de CdS com tiouréia foi também aplicado na presença de urânio, alcalinizado com carbonato de sódio, o urânio permanecendo solúvel.

VI.4.3. Traçador radioativo para cádmio

Para maior facilidade e rapidez para a determinação do cádmio, as experiências de extração com amina foram feitas usando-se cádmio-115 como traçador radioativo. Este foi obtido por irradiação de cádmio metálico no fluxo de neutrons do Reator de pesquisas do I.E.A. Cádmio metálico irradiado foi dissolvido em ácido clorídrico. Foram tomados cuidados para a medida radiométrica, feita por espectrometria gama, considerando que o decaimento radioativo do cádmio-115 gera um outro radioisótopo, o índio-115m. As características destes radioisótopos, bem como dos demais traçadores radioativos usados durante este trabalho se acham na Tabela 7, Capítulo V.

VI.4.4. Extração de cloreto de cádmio com TOA

Foram feitas extrações do cloreto de cádmio em meio HCl 0,05 a 4M, os resultados indicando que a extração dos clorocomplexos de cádmio pela TOA-benzeno e TOA-xileno é bem eficiente. Nossas experiências demonstraram que a presença de tiouréia na fase aquosa não impede a extração de cádmio de soluções HCl 0,1 a 4M. Ficou também evidenciado que a lavagem da fase orgânica contendo cloreto de cádmio, com solução HCl-tiouréia, o ácido na mesma concentração usada na extração do CdCl_2 sem tiouréia, não contribuiu para a reextração do cádmio.

As extrações de cloreto de cádmio foram feitas à temperatura ambiente, relação FA/FO = 1. Estudamos a extração de Cd-HCl 1M, concluindo que a extração já é praticamente completa em HCl 0,25M, num só estágio, com extração acima de 99,5%. Em HCl 1M a extração é 99,7%, mesmo na presença de tiouréia, a complexação tendo sido feita a quente. Nestas experiências foram usados de 1 a 10 mg de Cd em 3 a 5ml

de fase aquosa. Em HCl 0,05 M a extração é incompleta, mas apreciável; em HCl 0,08 M a extração já é da ordem de 99%. A Tabela 11 indica as % de extração para o cloreto de cádmio em TOA-benzeno.

TABELA 11

EXTRAÇÃO DE Cd e In COM TOA-BENZENO EM MEIO HCl

HCl M	Tiouréia	% de extração	
		Cd	In
0,08	-	98,8	0
0,16	-	99,0	0
0,16	-	99,0	0
0,25	-	99,5	5,1
1,00	-	99,7	75,0
2,90	-	99,8	95,0
2,90	sim	99,7	99,5
4,00	sim	99,8	99,7

VI.4.5. Espectros de absorção molecular para cloreto de cádmio em TOA-Xileno.

Foi registrado o espectro de absorção molecular (até 500 mμ) para uma fase orgânica TOA 5%-xileno, contendo 2 mg de Cd/ml de fase orgânica, sendo observado um máximo de absorção em 485,0.

VI.4.6. Conclusões

Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ fizeram a extração de cloreto de cádmio em HCl 1 a 6M usando TIOA-MIC como fase orgânica. Nesta tese verificamos que TOA-xileno extrai cádmio mais eficientemente que TIOA-MIC. Por outro lado, estudamos a extração de cádmio em HCl abaixo de 1 M, verificando que a extração é excelente. Este fato poderá ser explorado em química analítica. O uso de tiouréia como agente comple

xante não impediu a extração do cloreto de cádmio pela amina. A lavagem da fase orgânica TOA-xil contendo cloreto de cádmio com solução HCL-tiouréia não contribuiu para a sua reextração.

VI.5. Índio

Não encontramos nenhuma referência sobre a associação de In-III com moléculas de tiouréia. Como para o cádmio, verificamos neste trabalho que tiouréia não complexa o índio em meio ácido de modo a retê-lo na fase aquosa quando submetido à extração por TOA-diluentes, como também a tiouréia não contribui para a reextração do índio de uma fase orgânica TOA-benzeno. Por ser um sistema de muito interesse, Cd e In podendo ser separados de outros elementos e entre si por extração com aminas, a sua extração com TOA-benzeno foi estudada pormenorizada - mente. A separação Cd-In é de muito interesse em radioquímica e medicina, estando os isótopos cádmio-115 e índio-115m geneticamente ligados. Para as experiências foi usada a solução de cádmio-115-índio-115m obtida como descrita em VI-4-3.

VI.5.1. Extração de cloreto de índio com TOA

Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração de cloreto de cádmio e índio a partir de HCl 1M até 6M. Mostraram que índio é 100% extraído em HCl 1M e 2M, caindo sua extração levemente (99%) em HCl 6M. Como já mencionado para o cádmio, estávamos interessados na extração do índio em HCl de concentrações abaixo de 1M. As experiências por nós realizadas indicaram que cloreto de índio só começa a ser extraído em HCl > 0,20 M. Repetição das experiências na presença de tiouréia indicaram que este complexante não exerce nenhuma influência na extração do índio ou na sua reextração quando a fase orgânica TOA-benzeno é lavada com HCl-tiouréia.

VI.5.2. Separação cádmio-índio por meio de TOA-benzeno

Verificamos que cloreto de índio pode ser extraído com TOA-benzeno somente a partir de HCl 0,20 M, quando nesta concentração praticamente todo cádmio já foi extraído pela amina. Explorá

FIGURA 6. Espectros de energia gama.

A - Padrão $^{115}\text{Cd} + ^{115\text{m}}\text{In}$ em equilíbrio

B - Fase orgânica - ^{115}Cd puro

C - Fase Aquosa - $^{115\text{m}}\text{In}$ puro

D - Fase Aquosa após 7 meias-vidas (escala 1 K)

mos esta propriedade para realizar a separação cádmio-índio. Fazendo-se a extração de uma solução cádmio-115 - índio-115m em HCl 0,08 a 0,20M, relação FA/FO = 1, extração 1 minuto, consegue-se num só estágio a completa separação deste par genéticamente ligado. Cádmio é preferencialmente extraído para a fase orgânica em baixas concentrações de HCl, enquanto índio requer maior concentração. Conseguimos assim uma separação de índio, livre de carregador, do radioisótopo gerador, com muita facilidade. O termo "livre de carregador" significa que todos os átomos do elemento referido são radioativos, isto é, não existem átomos estáveis do elemento considerado.

O controle desta separação foi feito por meio de espectrometria de raios gama. A figura 6A representa o espectro de raios gama de uma solução Cd-In em meio HCl 0,16M, onde se vêem os fotopicos do cádmio-115 (0,335Mev) e do índio-115m (0,523 Mev), antes da separação. Imediatamente após a separação foi registrado o espectro para a fase orgânica (Figura 6B), no qual aparece somente o fotopico do cádmio-115. O espectro da fase aquosa (Figura 6C) mostra apenas o pico do índio-115m. O decaimento radioativo desta fase aquosa foi seguido, tendo-se concluído que nela havia, de fato, somente índio-115m.

Numa outra experiência a solução dos traçadores cádmio-115 -índio-115m foi neutralizada com NH_4OH na presença de alaranjado de metila como indicador, reacidificada com HCl e diluída para ter uma concentração final de HCl = 0,08M. Em seguida foi feita a extração com igual volume de TOA-benzeno. Ficou demonstrado que todo o cádmio foi extraído, não havendo contaminação de índio-115m na fase orgânica; todo índio ficou na fase aquosa, livre de cádmio-115. Assim, conclui-se que em baixa acidez, na faixa de HCl 0,08 a 0,20M o cádmio é quantitativamente extraído, enquanto todo o índio permanece na fase aquosa.

VI.5.3. Conclusões

Demonstramos que tiouréia não impede a extração de índio e de cádmio em meio HCl, nem contribui para a reextração destes dois elementos quando presentes numa fase orgânica TOA-diluyente,

lavando-se esta fase orgânica com solução HCl-tiouréia.

Concluimos também que cádmio é extraído pela amina já em concentrações de HCl tão baixas quanto 0,08M, podendo ser extraído numa grande faixa de concentração do ácido, até HCl 6M ; por outro lado verificamos que índio só começa a ser extraído pela amina a partir de 0,20M HCl. Esta diferença no comportamento de extração permitiu ótima separação dos dois elementos. Esta separação tem muito interesse em radioquímica para a preparação dos traçadores índio-115m e cádmio-115. Ela permite usar a fase orgânica contendo cádmio-115 como um gerador do índio-115m, este radioisótopo podendo ser reextraído por uma simples lavagem da fase orgânica com HCl 0,08 a 0,20M. Em medicina o uso de índio-115m tem muito interesse para diagnósticos.

Para os sistemas nitrato e sulfato não encontramos nenhuma referência sobre extração de índio com aminas de alto PM. Tendo-se em vista que a presença de tiouréia não impede a extração do índio e do cádmio pela amina, deixamos de estudar a extração em meios HNO_3 e H_2SO_4 .

VI.6. Zinco

Como cádmio, índio e ferro, também zinco é bem extraído por TOA-diluyente em meio ácido clorídrico, uma vez que forma clorocomplexos aniônicos. Foram feitas experiências para verificar o comportamento de cloreto de zinco na extração com TOA-benzeno e TOA-xileno, de suas soluções clorídricas, com e sem tiouréia presente.

VI.6.1. Extração de cloreto de zinco por TOA

A extração de zinco em meio HCl 1M(97,6%) até HCl 6M (100,0%) por TIOA-MIC foi estudada por Mirza⁽²⁷⁰⁾. Neste trabalho estudamos a extração de zinco em concentrações de HCl abaixo de 1M, como também acima desta concentração, verificando ainda a influência da tiouréia na extração do cloreto de zinco. Constatamos que tiouréia forma complexos com zinco, impedindo, parcialmente, a extração pela

amina. Os complexos zinco-tiouréia devem ser relativamente fracos, mas já contribuem para impedir a transferência quantitativa do zinco para a fase TOA-benzeno, quando nas mesmas condições, mas sem tiouréia, a extração é completa.

Estudamos a extração de zinco em meio HCl 0,1 a 4,0M, com TOA-xileno e benzeno, observando que a extração já é apreciável em HCl 0,1M. Zinco se assemelha muito ao cádmio quanto ao comportamento de extração com TOA. Em HCl 0,2M a extração é bem pronunciada, sendo acima de 94% em HCl 0,5M (vide Tabela 12).

TABELA 12

EXTRAÇÃO DE Zn COM TOA-BENZENO EM MEIO HCl

HCl (M)	Tiouréia	%Zn extraído	Observações
0,16	-	83,45	-
0,33	-	88,30	-
0,50	-	94,45	-
0,50	-	95,61	-
0,50	-	99,55	2 extrações
0,50	-	99,95	3 extrações
0,66	-	96,21	-
1,0	-	98,13	-
1,0	sim	71,10	complexação a frio
1,0	sim	72,40	complexação a quente
2,0	-	99,10	-
4,0	-	99,80	-
4,0	sim	70,71	-

VI.6.2. Traçador de Zinco

As extrações de zinco foram estudadas usando-se

zinco-65 como traçador. Este foi obtido pela irradiação de zinco metálico no reator de pesquisas do I.E.A. . Zinco irradiado foi dissolvido com ácido clorídrico, evaporado até secar, retomado com ácido clorídrico diluído e colocado a volume. A solução obtida tinha 6,32 mg Zn por ml.

VI.6.3. Extração de cloreto de zinco em função da concentração do HCl.

Foi feita uma série de experiências de extração de cloreto de zinco por TOA-benzeno, em função de concentração de HCl. Nestas experiências foram usados 3,16 mg de Zn em 3 ml de fase aquosa, extraindo-se com igual volume de fase orgânica, durante um minuto, observando-se boa separação de fases. Estas foram separadas após a centrifugação. A tabela 12 apresenta os resultados destas extrações. Concluimos por estas experiências que a extração de cloreto de zinco é eficiente já em HCl 0,5M, num só estágio, e praticamente completa em HCl 2M, confirmando dados da literatura⁽²⁷⁰⁾. Ficou também evidenciado que a complexação com tiouréia, quer à temperatura ambiente, quer aquecida, é praticamente a mesma. A presença de tiouréia na fase aquosa exerce um efeito depressor na extração com TOA-benzeno. Notamos que a presença de tiouréia na fase aquosa, embora não impeça a extração completa do zinco nas condições de extração ótima (HCl 1 a 2M), exerce um efeito depressor, retendo parcialmente o zinco na fase aquosa, como pode ser visto nos resultados da Tabela 12.

Para o zinco deixamos de estudar os sistemas nítrico e sulfúrico.

VI.7. Cobre

VI.7.1. Extração de cloreto de cobre por aminas

Cobre é um elemento da primeira fila de transição que forma complexos aniônicos em meio HCl, possibilitando assim sua extração por meio de aminas de alto PM. Contudo, a extração com aminas só é significativa, segundo McClellan et al⁽²⁶⁹⁾ a partir de HCl 7M. Por

outro lado, cobre é um elemento fortemente complexado pela tiouréia. De mostramos neste trabalho que a extração de cloreto de cobre por TOA, em meio HCl numa concentração ótima para sua extração, é totalmente inibida quando a fase aquosa é tratada com tiouréia suficiente para a complexação do cobre. Demonstramos também que, estando o cloreto de cobre extraído numa fase orgânica TOA-diluyente, esta lavada com HCl de mesma concentração usada na extração mas contendo tiouréia, imediatamente reextrai todo o cobre.

VI.7.2. Comportamento do íon Cu^{++} com tiouréia

Soluções ácidas de Cu^{++} quando tratadas com tiouréia são descoradas imediatamente, à temperatura ambiente, devido à formação de complexos bastante estáveis com a tiouréia. (Tab.3 e 4, Cap.IV). Estas soluções complexadas com tiouréia quando alcalinizadas com NH_4OH , à temperatura ambiente, produzem um precipitado castanho claro, que muito lentamente vai escurecendo; por aquecimento se transforma num precipitado preto, no primeiro minuto. Quando alcalinizados com NaOH, os complexos cobre-tiouréia imediatamente produzem um precipitado castanho, à temperatura ambiente, escurecendo gradativamente; a quente a precipitação do sulfeto de cobre nestas soluções é imediata e quantitativa. Estas propriedades foram usadas como teste para o cobre em solução aquosa e também na fase orgânica.

VI.7.3. Extração de cloreto de cobre por TOA-benzeno . Efeito da presença de tiouréia.

Foram feitas extrações de cloreto de Cu-II em meio HCl 0,5 a 10M, com e sem tiouréia na fase aquosa. Ao contrário do que indica a literatura⁽²⁶⁹⁾ encontramos, para o sistema TOA-benzeno, que as extrações de cobre já são consideráveis em HCl 3M, passando por um máximo em HCl 6,0, para depois diminuir até HCl 10M. As fases orgânicas com TOA-benzeno e TOA-MIC adquirem coloração laranja forte. Repetindo-se estas extrações em meio HCl, mas complexando previamente o cobre com tiouréia, à temperatura ambiente, a transferência do cobre é fortemente inibida, ficando praticamente todo ele na fase aquosa, em todo o

intervalo de concentração de HCl estudado.

Tratando-se as fases orgânicas TOA-MIC e TOA-benzeno, contendo cloreto de cobre extraído, com tiouréia-HCl de mesma concentração usada para a extração, a fase orgânica adquire coloração vermelha, descorando rapidamente e ficando, finalmente, incolor. Praticamente todo o cobre foi complexado pela tiouréia, sendo reextraído para a fase aquosa. Esta fase aquosa tratada com NH_4OH , ou melhor, com NaOH, tem o cobre precipitado na forma de sulfeto, já à temperatura ambiente, e melhor, a quente.

A Tabela 13 indica os resultados destas experiências.

TABELA 13

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE COBRE EM HCl POR TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de cobre-II extraído		% de cobre reextraído das FO da 2ª coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,5	0,6	0,0	98,0
1,0	6,9	0,3	96,0
2,0	17,8	0,4	98,8
3,0	46,0	0,7	99,7
4,0	77,8	0,9	99,0
5,0	82,0	3,8	95,5
6,0	88,3	3,5	96,0
7,5	64,8	3,0	95,9
10,0	55,0	7,4	96,0

Nestas experiências foi usado cobre-64 como traçador radioativo, obtido por irradiação neutrônica de carbonato de cobre.

Foram feitas experiências de extração de nitrato

de cobre, em ácido nítrico 0,5 a 6M, sendo desprezível a extração (menor que 1%). O mesmo aconteceu para a extração de sulfato de cobre em H_2SO_4 0,1 a 1,5M (< 1% cobre extraído).

VI.7.4. Conclusões

Concluimos neste trabalho que para o sistema TOA-benzeno há maior transferência de cloreto de cobre para a fase orgânica do que o indicado pela literatura⁽²⁶⁹⁾ para o sistema TIOA-MIC, a extração sendo já apreciável em HCl 3,0M. Por outro lado, as experiências realizadas permitem concluir que os complexos cobre-tiouréia, muito estáveis, não são extraídos em meio HCl, para a fase orgânica TOA-diluentes (MIC, Xileno e benzeno), todo o cobre permanecendo praticamente na fase aquosa. Constatamos também que a tiouréia remove eficientemente o cobre das fases orgânicas TOA-diluente, na qual fôra extraído como cloreto em meio HCl. Neste particular cobre difere totalmente de ferro, cádmio, índio e zinco. Esta propriedade, como veremos adiante, poderá ser explorada em muitas aplicações analíticas.

As extrações de cobre em meio HNO_3 e H_2SO_4 , de menor interesse, foram estudadas para o sistema TOA-benzeno, constatando-se que as extrações são baixas (menor que 1%) e o pouco cobre extraído é também eficientemente removido pela ação da tiouréia.

VI.8. Cobalto

VI.8.1. Extração do cloreto de cobalto

Cobalto apresenta uma certa semelhança com o cobre no sentido de formar cloro complexos aniônicos em HCl relativamente concentrado, acima de 5M, e podendo também ser eficientemente extraído por aminas de alto peso molecular. McClellan e Benson⁽²⁶⁹⁾ indicaram uma extração de 93% de Co-II em HCl 7,7M com TOA- CCl_4 , enquanto Mirza e colaboradores⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração de cloreto de cobalto em HCl de 1 a 6M com TIOA-MIC, mostrando que a extração começa a ser significativa a partir de HCl 3M (5,8%), sendo 55% extraído em HCl 6M.

VI.8.2. Complexos cobalto-tiouréia

Não encontramos nenhuma referência sobre a formação de complexos de Co-II com tiouréia. Nossas experiências de extração de Co-II em meio HCl 5 a 10M, na presença de tiouréia, como também o estudo de reextração do cloreto de cobalto da fase orgânica TOA-diluentes com tiouréia, indicaram que não houve complexação, ou então os complexos são débeis demais para terem influência na extração e na reextração do Co-II.

VI.8.3. Extração de cloreto de cobalto por TOA-diluentes. Efeito da tiouréia.

As experiências de extração de cloreto de cobalto foram realizadas usando-se uma solução de CoCl_2 de 1 g/l em Co, evaporando-se em banho-maria até secura e retomando-se com HCl de concentração desejada. As extrações foram feitas em relação FA/FO = 1, usando-se TOA-benzeno como fase orgânica, com 3 mg de Co na fase aquosa (3 a 5 ml). A extração do cloreto de cobalto a partir soluções 10M em HCl são praticamente quantitativas, a fase orgânica adquirindo intensa coloração azul. As experiências foram acompanhadas usando-se cobalto-60 como traçador. Foram repetidas tendo-se previamente adicionado tiouréia, concluindo-se que este complexante não exerceu nenhuma influência sobre a extração do cobalto pela amina. Por outro lado, uma fase orgânica TOA-benzeno contendo CoCl_2 extraído de solução HCl 10M, foi tratada com HCl 10M-tiouréia, não havendo nenhuma reextração de cobalto para esta fase aquosa.

VI.8.4. Conclusões

As experiências aqui realizadas permitem concluir que não há formação de complexos cobalto-tiouréia, ou se existem, estes complexos são tão fracos que não impedem a extração do cloreto de cobalto em meio HCl pela amina ou não permitem a reextração do cobalto de uma fase orgânica TOA-diluentes.

Cloreto de cobalto extraído pela amina colore

a fase orgânica de azul, esta reação podendo ser explorada para a determinação espectrofotométrica de cobalto.

Havendo muito pouca tendência de cobalto ser extraído pelas aminas de alto PM em meios HNO_3 e H_2SO_4 , não foram realizadas experiências nestes meios.

VI.9. Níquel

VI.9.1. Extração de cloreto de níquel com aminas

A literatura indica que níquel, em meio clorídrico, não é extraído por aminas de alto peso molecular. A falha se deve à dificuldade de formação de clorocomplexos aniônicos de níquel. McClellan e colab.⁽²⁶⁹⁾ aplicaram várias aminas, incluindo-se TQA e TIOA, para a extração de cloreto⁽²⁶⁴⁾ de níquel, concluindo que não há extração. Mahlman e colab.⁽²⁶⁴⁾ estudaram a extração de níquel em HCl 0,1 a 10M, com MDOA-tricloroetileno, encontrando extração <1% em qualquer concentração do ácido. Sendo o cloreto de cobalto relativamente bem extraído, isso possibilita uma boa separação cobalto-níquel.

Fizemos algumas experiências tentando extrair cloreto de níquel em meio HCl 10M, sendo mínima a extração.

VI.9.2. Comportamento de Ni-II com tiouréia

Não encontramos na literatura nenhuma indicação da existência de complexos de Ni^{++} com tiouréia. Não observamos nenhuma mudança de cor, por exemplo, pela adição de tiouréia à solução ácida de cloreto de níquel. Teste com NH_4OH , a quente, não precipita o sulfeto. As soluções Ni-Tu alcalinizadas com NaOH , a frio, produzem um precipitado verde gelatinoso e a quente precipita NiS .

VI.9.3. Conclusões

Não havendo formação de cloretos aniônicos de

níquel, sendo desprezível a extração em meio HCl para as aminas de alto peso molecular, e por outro lado, não havendo formação de complexos de Ni-II com tiouréia, este elemento poderá ser separado de vários outros que formam clorocomplexos negativos em meio clorídrico e que são extraídos pelas aminas.

VI.10 Manganês

VI.10.1. Extração de Mn-II por aminas de alto PM.

A literatura indica baixa eficiência de extração para Mn-II em meio HCl usando aminas de alto PM. McClellan e colaboradores⁽²⁶⁹⁾ estudaram a extração de Mn-II em meio HCl com várias aminas diluídas em CCl₄, mostrando que realmente é baixa a extração de Mn-II. Por exemplo, eles indicaram que não houve extração em HCl 9,1M usando TIOA-CCl₄, enquanto uma extração relativamente alta (83%) foi observada para isodecilamina-CCl₄ e HCl 8,6M. Mirza e colaboradores⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração de Mn-II em meio HCl, com TIOA-MIC, encontrando baixas extrações em HCl 1 e 2M (0%), 3 e 4M (0,1%), 5M (1,3%) e 6M (4,8%).

VI.10.2. Extração de Mn-VII por aminas de alto PM.

Como era de se esperar, a extração de MnO₄⁻ em meios HCl e H₂SO₄ é considerável, a fase orgânica adquirindo coloração rosa claro. Mas, assim que é extraído, o permanganato oxida a amina, sendo reduzido a Mn-II, muito rapidamente, não sendo, portanto, aconselhável a extração de MnO₄⁻ por deteriorar a amina.

VI.10.3. Comportamento de Mn-II e Mn-VII com tiouréia

Não encontramos referências indicando formação de complexos entre Mn-II e tiouréia. Como era de se esperar, tiouréia reduz soluções ácidas de MnO₄⁻ a Mn-II, que por sua vez não forma complexos com tiouréia e também não é extraído apreciavelmente por aminas em meio HCl, nos sistemas por nós estudados (TOA-MIC, TOA-benzeno e TOA-xileno).

VI.11. Crômio

VI.11.1. Extração de Cr-III em meio HCl com aminas

McClellan e Benson⁽²⁶⁹⁾ estudaram a extração de Cr-III em meio HCl para várias aminas diluídas em CCl_4 , concluindo que Cr-III não é extraído por nenhuma das aminas usadas, incluindo-se TOA e TIOA. Realmente, nesta tese foi por nós confirmado que TOA diluída em MIC, xileno, benzeno e varsol modificado não extraiu Cr-III em meio HCl de 3 a 11M.

VI.11.2. Extração de Cr-VI por TOA em meio ácido

Como para o caso de MnO_4^- , era de se esperar que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ oxidasse a amina, o que realmente ocorre. Foram feitas experiências de extração usando soluções de dicromato de potássio em HCl 1M. A extração de Cr-VI é excelente, a fase orgânica ficando bem amarela e a fase aquosa incolor, completamente isenta de dicromato.

VI.11.3. Comportamento de Cr-III e Cr-VI com tiouréia

Não há nenhuma indicação na literatura sobre formação de complexos Cr-III-tiouréia. Verificamos, por outro lado, como era de se esperar, que soluções ácidas de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ quando tratadas por tiouréia são imediatamente reduzidas a Cr-III, já à temperatura ambiente. Esta propriedade foi usada para a reextração de Cr-VI de uma fase orgânica TOA-benzeno, que, agitada com solução HCl-Tu, imediatamente é descorada de amarelo intenso para incolor, o Cr-III sendo reextraído para a fase aquosa.

Numa experiência observamos que, uma fase orgânica contendo dicromato extraído em meio HCl 2,5M, depois de 30 minutos, ao ser reextraída por meio de tiouréia, apresentou certa dificuldade na redução do Cr-VI. Por não ser aconselhável a extração de MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ pelas aminas, por serem oxidantes enérgicos, não fizemos maior número de experiências, para não correremos o risco de deteriorar a amina.

VI.11.4. Espectros de absorção TOA-benzeno-Cr-VI

Foi observado que a fase orgânica contendo

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ é relativamente mais estável que a correspondente contendo MnO_4^- , permanecendo inalterada por algum tempo. Foi registrado o espectro de absorção molecular, não tendo sido observado nenhum máximo de absorção na região visível.

VI.12. Prata

VI.12.1. Extração de prata com aminas.

O elemento prata, como é bem conhecido, apresenta forte tendência de formar clorocomplexos aniônicos em meio HCl , sendo indicadas as seguintes espécies: AgCl_2^- , $\text{AgCl}_3^{=}$ e AgCl_4^{3-} . Uma revisão da literatura indica que prata é muito bem extraída em meio HCl por aminas de alto PM, já em baixas concentrações de HCl . Seguindo a linha de trabalho por nós proposta, foram feitas extrações de Ag em meio HCl de várias concentrações, com e sem complexação com tiouréia. A re-extração de cloreto de prata da fase amina também foi estudada usando-se tiouréia como agente reextrator.

Mirza e col. (270) estudaram a extração de prata em meio HCl 1 a 6M, com TIOA-MIC, encontrando que é totalmente extraída em HCl 1M a 4M (100%), a extração abaixando em maiores concentrações do ácido: em 5M (91,3%) e em 6M (66,3%). Como para ferro, cádmio, índio e zinco, também para a prata estávamos interessados em conhecer o comportamento de extração por TOA-diluentes em concentrações de HCl menores que 1M, para o que uma série de experiências foi feita. Os resultados poderão ser vistos na Tabela 14. Encontramos valores de extração de prata com TOA-benzeno mais baixos que os indicados por Mirza e colab. para TIOA-MIC, nas concentrações aproximadas de HCl .

VI.12.2. Comportamento de Ag^+ com tiouréia

Prata forma complexos muito estáveis com tiouréia em meio ácido (Tabelas 3 e 4, Capítulo IV). O efeito de complexação da tiouréia sobre o íon Ag^+ é tão pronunciado que constatamos ser AgCl , recentemente precipitado, completamente dissolvido pela adição de tiouréia. Também verificamos que os precipitados de AgBr e AgI , recen-

temente preparados, quando tratados com tiouréia em meio ácido, são totalmente dissolvidos com facilidade. Este fato poderá ser explorado com muita vantagem em Química Analítica.

Soluções ácidas de Ag^+ complexada com tiouréia, tratadas com NH_4OH ou NaOH já precipitam, em temperatura ambiente, o sulfeto de prata. Este teste é muito sensível, podendo ser usado para uma identificação de prata. O teste pode ser aplicado também à fase orgânica contendo cloreto de prata extraído, tratando-a com solução aquosa de tiouréia e em seguida alcalinizando.

VI.12.3. Extração de Ag^+ em meio HCl por TOA-diluentes.

Durante as experiências de extração de Ag^+ com TOA-benzeno em meio HCl observamos que nos casos onde já havia suficiente Ag^+ para atingir o produto de solubilidade, a amina redissolveu o precipitado de AgCl , extraíndo completamente a prata. Experiências com 0,1 mg de Ag em HCl 0,2M, já visivelmente turvas devido a precipitação de AgCl , mostraram que a turbidez desaparece rapidamente durante os primeiros segundos de extração pela amina, a prata tendo sido quantitativamente transferida para a fase orgânica. A separação de fases foi muito boa, não apresentando nenhuma dificuldade. As extrações seguiram o procedimento habitual, relação FA/FO = 1, extração durante 1 minuto, centrifugação durante 1 minuto. Também a extração de Ag^+ em meio HCl 0,2M já é quase completa. Estudamos a extração cobrindo o intervalo de concentração HCl 0,08 a 8,3M. Várias experiências de extração foram feitas em HCl 0,2 - 0,5 - 1,0 e 2,0M; em todas a transferência da prata para a fase orgânica pode ser considerada quase quantitativa num só estágio (Tabela 14).

VI.12.4. Extração do complexo prata-tiouréia com TOA.

Os complexos prata-tiouréia são extremamente estáveis. Solução ácida de Ag^+ em meio HCl tratada com tiouréia imediatamente dissolve o precipitado de AgCl formado, complexando a prata. Estas soluções límpidas de Ag-HCl-tiouréia quando tratadas com TOA-benze-

no permitem uma extração mínima de Ag para a fase orgânica.

Assim, ficou comprovado que tiouréia em meio ácido impede, em todo o intervalo de HCl estudado, a extração de Ag pela amina. Por exemplo, trabalhando-se com 0,2 a 1,0 mg de Ag em HCl 0,2M, onde o precipitado já é visível, a adição de tiouréia dissolve rapidamente o AgCl e a extração com TOA, feita logo em seguida, falha completamente.

VI.12.5. Reextração de Ag da TOA-benzeno com tiouréia

Fases orgânicas TOA-benzeno contendo de 0,2 a 3 mg de prata extraídos em meio HCl, quando tratadas com solução de tiouréia em HCl (qualquer concentração do ácido), imediatamente, formam precipitado branco que, ao agitar é redissolvido, a prata passando totalmente à fase aquosa. A reextração é, pois quantitativa. Neste particular a prata se comporta semelhantemente ao cobre, não sendo extraída pela amina na presença de tiouréia, e quando na amina, é totalmente reextraída por tiouréia em meio HCl. Esta propriedade poderá ser usada com vantagens em Química Analítica.

TABELA 14

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE PRATA EM MEIO HCl.
EFETTO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO (FA/FO) = 1

HCl (M)	% Ag extraída		% Ag reextraída com tu usando as FO da 2ª coluna
	sem tu	com tu	
0,08	96,9	1,0	99,5
0,25	97,3	0,4	98,0
0,50	98,0	1,5	98,7
1,00	96,8	1,5	99,0
2,00	98,0	1,3	99,2
4,16	77,0	1,4	98,0
5,00	39,0	1,9	99,0
8,30	3,2	1,6	99,0

VI.12.6. Extração de iodeto de prata por TOA

Tendo em vista o grande interesse experimental também o sistema iodeto. Prata é excelentemente bem extraída por aminas em sistemas contendo brometo e iodeto. Como para o AgCl, também o precipitado de AgI é completamente solubilizado pela fase orgânica TOA-benzeno, sendo transferido totalmente para a amina. Foram feitas várias experiências em meio HNO_3 (que não permite boa extração de prata pela amina) contendo KI. O precipitado de AgI formado foi imediatamente extraído pela adição da fase orgânica no mesmo tubo de precipitação. A extração foi completa. A fase orgânica, ao contrário do sistema Ag-HCl-TOA-benzeno, se mostrou colorida de amarelo, como era de se esperar.

Como para o sistema Ag-HCl-TOA-benzeno, também foi estudada a reextração do iodeto de prata com HCl-tiouréia e com HNO_3 -tiouréia, a prata sendo reextraída, nos dois casos, completamente, para a fase aquosa. A nova fase aquosa, contendo prata complexada por tiouréia, quando tratada com NaOH ou NH_4OH precipita sulfeto de prata, à temperatura ambiente, melhor a quente. A precipitação é instantânea.

VI.12.7. Prata - 110m como traçador radioativo

Para a parte quantitativa deste trabalho foi usada prata-110m como traçador radioativo. Prata metálica irradiada no reator do IEA foi dissolvida com ácido nítrico, obtendo-se uma solução de nitrato de prata de 108 mg Ag/litro. As contagens foram feitas num espectrometro de raios gama.

VI.12.8. Conclusões

São as seguintes os fatos notórios a ressaltar:

1. prata é excelentemente extraída por TOA-diluentes em meio HCl de 0,08M a 2M, daí para a frente a eficiência de extração diminui.
2. Precipitados de AgCl, AgBr e AgI recente-

mente obtidos são totalmente dissolvidos por meio de TOA-benzeno em meio HCl, devido à excelente extração de prata pela amina.

3. Prata complexada com tiouréia em meio HCl inibe drásticamente a sua extração pela amina, em qualquer concentração de HCl.

4. Precipitados de AgCl, AgBr, AgI, recentemente preparados são completa e facilmente dissolvidos por adição de tiouréia em meio ácido (HCl, HNO₃).

5. Tendo-se cloreto, brometo e iodeto de prata extraídos em TOA-benzeno, quando as fases orgânicas correspondentes são tratadas com soluções tiouréia-HCl ou tiouréia-HNO₃, a prata é totalmente reextraída.

Várias aplicações interessantes serão indicadas no capítulo VII.

VI.13. Bismuto

VI.13.1. Extração de bismuto com aminas

A literatura referente à extração de Bi em meio HCl com aminas de alto peso molecular é relativamente escassa. Shepard e Warnock⁽²⁷⁵⁾ estudaram a extração de bismuto e polônio em meios HCl e HBr com trilaureilamina-xileno, encontrando que a distribuição de Bi e Po em meios HCl é máxima para concentrações mais baixas do ácido, ao redor de HCl 0,2M. Neste trabalho fizemos extrações de bismuto em meio HCl 0,1 a 5,0M usando TOA diluída em MIC, xileno e benzeno, com e sem tiouréia presente na fase aquosa.

VI.13.2. Comportamento de bismuto-tiouréia. Testes.

Bismuto em meio ácido forma com a tiouréia complexos solúveis de cor amarela bastante estáveis. Verificamos que a

cor amarela da solução vai perdendo sua intensidade com o aumento da concentração de HCl, em HCl 3M se apresentando apenas levemente amarelo e em HCl 5M a solução é quase incolor. Aparentemente a diminuição da coloração das soluções de Bi-III com tiouréia já se inicia em HCl 1M, a cor amarela se tornando cada vez mais tênue à medida que aumenta a concentração do HCl.

Estas soluções de bismuto-tiouréia quando alcalinizadas com NH_4OH produzem um precipitado amarelo, que não se altera com o envelhecimento, à temperatura ambiente. Mesmo o precipitado de hidróxido de bismuto obtido pela alcalinização com amônia, com a adição de tiouréia se torna visivelmente mais amarelo. O precipitado obtido pela alcalinização de soluções Bi-Tiouréia com NH_4OH , amarelo à temperatura ambiente, no primeiro minuto passa a preto pelo aquecimento (sulfeto de bismuto). As soluções amarelas bismuto-tiouréia quando alcalinizadas com NaOH produzem um precipitado amarelo inicialmente, que vai escurecendo com o tempo, à temperatura ambiente, ficando totalmente preto após 3 minutos. A quente a precipitação do sulfeto de bismuto é imediata. A reação é bastante sensível e característica, com mudança de cor amarelo citrino para preto.

VI.13.3. Extração de cloreto de bismuto na presença de tiouréia.

Verificamos que devido à complexação do bismuto pela tiouréia em meio ácido, a extração de seus clorocomplexos com TOA-diluentes é bastante reprimida. Foram feitas experiências de extração de BiCl_3 em HCl 0,1 a 5,0M. Já em HCl 0,2M, extraindo-se uma fase aquosa de concentração 1 mg Bi/ml, a extração é elevada, com igual volume de TOA-benzeno e TOA-xileno. Até HCl 0,5M observa-se hidrólise da solução de bismuto, com turbidez na fase aquosa. Ao repetir estas experiências na presença de tiouréia na fase aquosa observamos que a turbidez da solução desaparece completamente devido à formação dos complexos amarelos de Bi-tiouréia, bastante solúveis. Em todas as experiências de extração na presença de tiouréia, a fase orgânica se apresentou incolor, como era de se esperar, devido à extração apenas do cloreto de bismuto. Observamos que com o aumento da concentração de HCl, a extração

do cloreto de bismuto, na ausência de tiouréia, era menos acentuada.

As experiências de extração estando o bismuto complexado na fase aquosa revelaram que a complexação por tiouréia é praticamente independente da temperatura, como ocorrera para os casos de cobre e prata, diferenciando por exemplo de ferro e rutênio, neste particular.

Tiouréia reprimiu a extração do cloreto de bismuto em HCl até 1M, daí para cima a extração foi se tornando mais acentuada, como poderá ser visto pela Tabela 15.

VI.13.4. Reextração de cloreto de bismuto da fase orgânica com tiouréia.

Fases orgânicas TOA-xileno e TOA-benzeno (maior volume de trabalho foi feito usando benzeno como diluente) tendo extraído cloreto de bismuto de HCl 0,1 a 5,0M, foram tratadas com soluções de HCl de mesma concentração usada na extração, porém contendo agora tiouréia. Em todas as experiências constatou-se a formação do complexo amarelo Bi-tiouréia, a fase aquosa se colorindo de amarelo mais intenso para baixas concentrações de HCl e amarelo muito fraco em HCl 5,0M. A reextração se mostrou mais eficiente para as concentrações mais baixas de HCl. Em HCl 0,1 a 1,0M a extração de bismuto na ausência de tiouréia é pronunciada. As fases orgânicas correspondentes, quando lavadas duas vezes com HCl-tiouréia para a mesma concentração do ácido, ficaram praticamente sem bismuto.

VI.13.5. Conclusões

Bismuto é bem extraído por TOA-xileno e TOA-benzeno em meio HCl 0,1 a 5,0M, intervalo de concentração do ácido por nós estudado. A complexação do bismuto pela tiouréia impede acentuadamente a extração do cloreto de bismuto para a fase orgânica, a representação sendo mais eficiente para concentrações menores de HCl. Tiouréia reextraí relativamente bem o bismuto da fase orgânica, principalmente para soluções tiouréia - HCl 0,1 a 2,0M. Concluímos ainda que fazendo-se

a extração de bismuto em meio HCl 0,1 a 1,0M contendo tiouréia, a transferência do bismuto para a fase orgânica é mínima. Algum bismuto que passa à fase orgânica nestas condições poderá ser completamente removido por uma lavagem da fase orgânica usando-se solução HCl-tiouréia ou HNO₃-tiouréia.

A reextração do cloreto de bismuto da fase orgânica poderá ser feita com água. Usando-se, numa experiência, uma fase orgânica contendo 5 mg de bismuto, ao reextrair com água obtivemos uma fase aquosa turva dada a hidrólise do cloreto de bismuto. Repetida esta experiência, mas reextraindo o bismuto com solução aquosa de tiouréia não acidificada, constatamos que a reextração é bem mais conveniente, sendo o bismuto transferido para a fase aquosa formando uma solução límpida.

TABELA 15

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE BISMUTO EM MEIO HCL COM TOA - BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% bismuto extraído		% de Bi reextraído das FO da 2ª coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,1	90,0	1,1	91,0
0,2	93,0	1,5	91,8
0,5	86,0	2,0	92,5
1,0	70,0	7,5	84,0
2,0	67,5	18,0	70,0
3,0	68,0	39,0	57,0
5,0	69,5	57,9	30,4
obs. : os valores são médias de 3 resultados.			

A TABELA 15 apresenta os resultados das extrações e reextrações de bismuto em meio HCl, com e sem tiouréia presen

te. Em algumas experiências o bismuto foi determinado por titulação com plexométrica com EDTA (169, 170, 171) em pH 1,1 - 1,2, usando-se a própria tiouréia como indicador. Porém, na maioria das experiências foi usado bismuto-212 como traçador. Este foi obtido por extração de 50 ml de solução de ThCl_4 de 109 g/l em ThO_2 , 0,5M em HCl, contendo 0,5 g de KI. A fase orgânica foi lavada com água e depois tratada duas vezes com solução de NaOH 1M, para reextração de ^{212}Pb - ^{212}Bi - ^{208}Tl . A solução aquosa contendo aqueles traçadores foram adicionados carregadores de chumbo e de bismuto e EDTA, o bismuto tendo sido precipitado a quente (304), redissolvido com HCl e novamente precipitado com NaOH na presença de EDTA. A pureza radioativa do traçador de bismuto-212 assim ob^{ti}do foi controlada pela determinação da meia vida e através da inspecção da presença do fotopico do chumbo-212 (0,23 Mev). Foram feitas algumas contagens seguidas, durante cinco minutos, para verificar se os traçadores estavam em equilíbrio (devido ao tálio-208).

VI.14. Chumbo

VI.14.1. Extração de chumbo com aminas

Dada a sua tendência de formar cloretos ani^ônicos em meio ácido, chumbo é relativamente bem extraído por aminas de alto PM em meio HCl. Mirza e colab. (270) estudaram a extração de chumbo em meio ácido clorídrico usando TIOA-MIC, encontrando que a extração do cloreto de chumbo em HCl 6M é praticamente constante, aproximadamente 77%. Como já mencionado para outros elementos, estávamos interessados em conhecer a extração em ácido clorídrico abaixo de 1M. Assim, também para o chumbo, foram feitas várias experiências para se conhecer o comportamento de extração por TOA-benzeno e TOA-xileno. Estas experiên^{ci}as foram feitas também tendo complexado o chumbo na fase aquosa, bem como foram feitos estudos de reextração do cloreto de chumbo por meio de tiouréia.

VI.14.2. Comportamento dos complexos chumbo-tiouréia.

Testes para chumbo

Ao contrário do bismuto, os complexos de chum

bo-tiouréia são incolores, e também, consideravelmente mais insolúveis; dependendo da concentração de chumbo podem ser precipitados. Notamos que soluções ácidas de Pb-II em meio clorídrico, nas quais não era atingido o PS do $PbCl_2$, ao adicionar tiouréia ocorreu precipitação de cristais brancos contendo chumbo e tiouréia. Conclui-se assim que o precipitado obtido com Pb-tiouréia é mais insolúvel que o correspondente $PbCl_2$. Aquêl precipitado, bem como soluções de Pb-II em meio HCl (onde não foi precipitado $PbCl_2$) e também em meio HNO_3 , tratados com NaOH, imediatamente precipitam o sulfeto. Numa experiência de precipitação de chumbo com tiouréia, cristais de $PbCl_2$ foram dissolvidos em HCl diluído. A solução foi dividida em duas, numa delas adicionando-se solução (0,5ml) saturada de tiouréia. Neste, em cinco minutos, formou-se o precipitado branco. A outra solução permaneceu límpida, sem precipitação de $PbCl_2$, até o final do teste, interrompido após 24 horas.

O precipitado de chumbo-tiouréia, obtido pela adição do complexante a uma solução de nitrato de chumbo, quando tratado por NH_4OH a frio se transforma num precipitado amorfo; por aquecimento o precipitado vai escurecendo, se tornando totalmente preto (sulfeto de chumbo) no primeiro minuto, as paredes do tubo ficando espelhadas. O precipitado chumbo-tiouréia alcalinizado com NH_4OH , a frio, só muito lentamente vai escurecendo. O mesmo não ocorre com a alcalinização por NaOH; já a frio o precipitado escurece imediatamente, também formando um espelho nas paredes do tubo. Soluções de Pb^{++} alcalinizadas com NaOH (plumbitos) e tratadas com tiouréia, já à temperatura ambiente, formam o sulfeto, um pouco mais demoradamente quando comparado com alcalinização do precipitado Pb-Tu por NaOH, mas em dois minutos a precipitação do PbS é completa.

VI.14.3. Extração de cloreto de chumbo por TOA-diluentes em função da concentração de HCl.

A literatura indica a extração de cloreto de chumbo a partir de HCl 1M. Como no caso de vários elementos aqui estudados (urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, prata, bismuto), também para o chumbo estávamos interessados em conhecer a menor concentração de

HCl na qual êle seria significativamente extraído por TOA-xil e TOA-benzeno.

Numa série de experiências usamos 2,5mg de Pb em 5ml de fase aquosa, extração com igual volume fase orgânica, durante um minuto, à temperatura ambiente, variando a concentração de HCl de 0,1 a 6M. Em nenhum caso ocorreu precipitação de $PbCl_2$. As extrações em HCl 0,1M já são significantes, em HCl 0,5M atingem a extração máxima. Com duas extrações seguidas em meio HCl 0,5M a transferência do chumbo para a fase orgânica é acima de 98%, com 3 extrações é acima de 99%. A situação é praticamente a mesma em HCl 1M. As determinações de chumbo foram feitas por titulação complexométrica com EDTA e também controladas através de chumbo-212 como traçador. Para a determinação de chumbo nas fases orgânicas foram feitas reextrações com NaOH, as condições ajustadas para a titulação complexométrica com EDTA na presença de tri-etanol-amina. A obtenção de chumbo-212 para uso como traçador é descrita mais adiante.

VI.14.4. Estudo de reextração do chumbo com tiouréia.

As fases orgânicas TOA-benzeno e TOA-xil (o comportamento para chumbo é praticamente o mesmo para os dois diluentes), contendo cloreto de chumbo extraído, foram tratadas com soluções de tiouréia em meio HCl de mesma concentração usada para a extração. Observamos que a reextração, em toda faixa de acidez estudada é eficiente, porém, vai diminuindo com o aumento da concentração do HCl. Reextrações com tiouréia-HCl em concentrações mais baixas do ácido são preferíveis. Dependendo também da quantidade de chumbo contido na fase orgânica, a reextração com tiouréia pode provocar precipitação de cristais $Pb-Tu$, estes passando à fase aquosa.

A Tabela 16 indica alguns resultados destes estudos.

Os resultados da Tabela 16 foram obtidos fazendo-se a reextração com igual volume de fase aquosa contendo mesma concentração de HCl e 1ml de tiouréia saturada, agitação 1 minuto, à temperatura ambiente. Na ausência de tiouréia a extração de cloreto de

TABELA 16

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE CHUMBO EM MEIO HCl COM TOA - BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	Chumbo extraído (%)		% chumbo reextraído nas FO da 2ª coluna
	sem tu	com tu	
0,17	75,1	73,0	89,2
0,5	81,6	64,2	84,1
0,75	81,0	53,0	78,0
1,0	82,9	50,2	76,3
1,5	82,5	53,0	69,3
2,0	81,6	57,3	51,4
4,0	81,1	55,0	45,0

chumbo já é boa em aproximadamente HCl 0,2M; de HCl 1M para acima não melhora significativamente, o que concorda com os dados da literatura⁽²⁷⁰⁾ para TIOA-MIC. Observamos que à medida que aumenta a acidez, diminui a reextração do chumbo pela tiouréia. Na extração do chumbo complexado com tiouréia, a complexação foi feita à temperatura ambiente, esperando-se 15 minutos após a adição da tiouréia para depois proceder à extração. Neste caso observamos que com o aumento da concentração do HCl de 0,17 a 1,0M, a extração de chumbo diminui, para depois subir levemente. Todas as extrações e reextrações da Tabela 16 foram feitas num só estágio. Outra observação feita nestes estudos de extração do complexo chumbo-tiouréia é que, quando a quantidade de chumbo na fase aquosa permite a precipitação pela adição da tiouréia, então a extração do chumbo cai drasticamente, quase todo ele ficando nos cristais formados. Nas experiências da Tabela 16 não ocorreu nenhuma precipitação devido à adição de tiouréia na fase aquosa. O mesmo poderá ser dito em relação à reextração. Naqueles casos onde a fase orgânica continha chumbo suficiente para produzir precipitado quando contactada com tiouréia, a reextração se mostrou mais pronunciada.

VI.14.5. Extração de iodeto de chumbo por TOA

Como para a prata, também aqui julgamos conveniente estudar a extração do iodeto de chumbo por TOA-diluyente. Isso por várias razões: os iodetos complexos de chumbo (PbI_3^- e PbI_4^{2-}) têm constantes de formação superiores aos cloretos de chumbo, portanto, a extração destes ânions poderia ser mais eficiente do que os cloretos correspondentes. Segundo, sendo o iodeto de chumbo colorido, também a fase orgânica contendo esta espécie se apresenta colorida de um amarelo vivo, esta propriedade talvez permitindo a determinação de chumbo diretamente na amina por espectrofotometria. Finalmente, porque visávamos também uma preparação de chumbo-212 para uso como traçadores, extraindo-o de soluções de sais de tório; a extração poderia ser mais eficiente em meio HI do que em meio HCl. De fato estas previsões foram confirmadas.

Comparando-se a extração de chumbo em meio HCl 1,0M (82,9%) com a mesma extração após a adição de cristais de KI à solução HCl 1M, a extração de chumbo subiu acima de 99%, num só estágio. Como para a prata, dependendo da quantidade de Pb presente, pode ocorrer precipitação de PbI_2 .

Em experiências usando-se 50 microgramos de Pb (como nitrato) e adicionando-se 0,5ml de solução saturada de KI ajustando-se a concentração final da solução para HCl 0,17M, volume final 3 ml, não se observou precipitação ou cor na fase aquosa. Porém a fase orgânica obtida pela extração com TOA-benzeno se mostrou com intensa coloração amarela.

Experiências como esta, repetidas usando-se 1 a 2mg de Pb (nitrato), ao adicionar solução saturada de KI e tornando o meio 0,5M em HNO_3 , volume final 2 a 3 ml, mostraram precipitação de PbI_2 . A mistura foi extraída assim mesmo, com igual volume de TOA-benzeno, a fase orgânica ficando fortemente colorida de amarelo, enquanto o precipitado de PbI_2 foi completamente dissolvido e transferido para a amina.

As fases orgânicas contendo iodeto de chum

bo foram tratadas com solução tiouréia- HNO_3 0,5M. A reextração se mostrou mais difícil que para o sistema HCl-tiouréia. As fases orgânicas contendo menos de 0,5 mg de Pb não são descoradas e não apresentam precipitado. Como para o sistema HCl, também aqui, as fases orgânicas contendo maior quantidade de chumbo, ao serem tratadas com tiouréia, depois de 30 minutos apresentam precipitado branco, este contendo Pb e tiouréia, pois separado e tratado com NaOH produz precipitado de sulfeto de chumbo. Concluimos assim, que também no sistema HI, a reextração com tiouréia é mais eficiente quando a quantidade de Pb na fase orgânica permite a precipitação de um composto Pb-Tu.

VI.14.6. Conclusões

1. A extração de cloreto de chumbo em meio HCl é relativamente boa, de 0,2M (aprox. 75%) a 4M, não melhorando com aumento da concentração de HCl.
2. Adição de KI melhora bastante a extração do chumbo, sendo superior a 99% em HCl 0,2 e 1 M.
3. Tiouréia chega a precipitar chumbo em condições de concentrações tais que apenas HCl não precipita PbCl_2 , mostrando portanto maior sensibilidade (menor PS para o composto Pb-Tu).
4. Tiouréia na fase aquosa inibe apenas parcialmente a extração do cloreto de chumbo pela amina, a extração caindo drasticamente quando a quantidade de chumbo presente permite a precipitação pela tiouréia.
5. O mesmo pode ser dito em relação à reextração. Tiouréia contribui para a reextração do chumbo da fase orgânica, esta reextração sendo mais eficiente quando a quantidade de chumbo na fase orgânica permite precipitação pela tiouréia.

VI.14.7. Preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para

uso como traçadores. Extração a partir de ThCl_4 com TOA-benzeno.

Fazendo uso dos conhecimentos adquiridos durante a realização deste trabalho, nos valem da técnica de extração com aminas de alto peso molecular para a preparação de chumbo-212 e bismuto-212 a partir de solução de cloreto de tório. Estes traçadores foram úteis no estudo de extração dos próprios elementos. Apresentamos aqui um método relativamente simples, cômodo e eficiente para a preparação destes radioisótopos naturais, de muito interesse em radioquímica e em cursos básicos envolvendo os fenômenos de radioatividade.

VI.14.7.1. Solução de cloreto de tório

Solução de ThCl_4 de concentração 109,4 g/l em ThO_2 foi preparada por sucessivas evaporações de uma solução de nitrato de tório, com HCl, até transformação completa. O conteúdo de tório na solução final foi determinado gravimetricamente, precipitando-se o oxalato e calcinando a óxido.

Com alíquotas desta solução foi feito o estudo sistemático da extração de chumbo-212 - bismuto-212 por meio de TOA-benzeno em meio HCl e em meio HCl-KI, seguida da reextração destes radioisótopos e preparação de soluções para uso como traçadores.

VI.14.7.2. Extração de chumbo-212 e bismuto-212 em meio HCl.

Nestas experiências foram usados 3 ml de solução ThCl_4 cuja acidez em HCl fôra previamente ajustada ao valor desejado. A extração foi feita com igual volume de TOA-5%-benzeno (v/v). Ambas as fases foram separadas e analisadas por espectrometria gama, para se conhecer a atividade do chumbo-212 extraído, determinado através de seu fotopico (0,23 Mev).

Como fôra previsto, a extração de ^{212}Pb e ^{212}Bi em meio HCl, a partir de cloreto de tório, apresen

tou baixos valores, encontrando-se neste trabalho que a extração de ra diochumbo é, para a mesma concentração de HCl, mais baixa do que em so luções puras de chumbo. A Tabela 17 apresenta alguns resultados.

TABELA 17

EXTRAÇÃO DE CHUMBO-212 LIVRE DE CARREGADOR, EM FUNÇÃO DA {HCl}, A PARTIR DE SOLUÇÃO ThCl_4 , POR TOA-BENZENO.

HCl (M)	% Pb-212 extraído
0,1	29,5
0,2	30,6
0,25	33,3
0,36	36,4
0,50	37,0
0,60	38,8
1,0	38,7
2,0	39,5
4,0	39,9

Os resultados da Tabela 17 fo ram obtidos fazendo-se a extração durante 1 minuto, não tendo sido usa do carregador isotópico. Constatamos ainda que os radioisótopos ^{212}Bi e ^{208}Tl são também extraídos.

VI.14.7.3. Extração de ^{212}Pb e ^{212}Bi na presença de KI.

Desejava-se uma extração mais eficiente, afim de facilitar o trabalho de marcação para as experiên cias envolvendo chumbo e bismuto, sendo os traçadores ^{212}Pb e ^{212}Bi bas tante convenientes para isso. Foi tentada a extração usando-se adição de pequenas quantidades de KI à solução de cloreto de tório, obtendo-se

excelentes extrações como mostram os resultados da Tabela 18. A mesma solução de ThCl_4 pode ser usada repetidas vezes, sem mais adição de KI, com ótimos resultados de extração, num só estágio. Para isso se faz necessário um período de repouso de 4 a 5 dias, para aqueles radioisótopos naturais sejam gerados novamente.

TABELA 18

EXTRAÇÃO DE CHUMBO-212 LIVRE DE CARREGADOR NA PRESENÇA DE KI.

EXTRAÇÃO: 1 min., FA/FO = 1, TOA 5%-benzeno- ThCl_4 .

HCl (M)	KI (mg)	% ^{212}Pb extraído	observações
1,0	-	37,9	-
1,0	50	97,5	-
1,0	50	98,0	2 extrações
1,0	50	99,0	3 extrações

Foram feitos estudos para a otimização da quantidade de KI necessária para as extrações de chumbo-212 e bismuto-212, em função da concentração de HCl, os resultados são vistos na Tabela 19.

TABELA 19

EXTRAÇÃO DE CHUMBO-212 LIVRE DE CARREGADOR NA PRESENÇA DE KI,

EM FUNÇÃO DA {HCl} . 3 ml de ThCl_4 . TOA-BENZENO.

HCl (M)	KI (mg)	% ^{212}Pb extraído	observações
0,2	-	29,3	-
0,5	-	31,0	-
1,0	-	37,5	-
0,2	15	93,3	-
0,2	50	97,0	-
0,2	100	99,0	-
0,5	100	99,0	1ª extração
		99,3	2ª extração
		99,8	3ª extração

A Tabela 20 indica os resultados obtidos estudando-se o efeito da concentração de KI necessário para a extração de chumbo e bismuto a partir de solução de cloreto de tório levemente acidificada.

TABELA 20

EXTRAÇÃO DE CHUMBO-212 LIVRE DE CARREGADOR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE KI. HCl 0,2M. 3ml ThCl₄. TOA-BENZENO

KI (mg)	% ²¹² Pb extraído	observação
10	48,0	1 só extração em tôdas experiências.
20	74,5	
30	83,8	
40	94,6	
50	98,5	
100	99,0	

Concluimos, pois, que a presença de KI permite a extração quantitativa de chumbo-212 em soluções de ThCl₄ levemente acidificadas com HCl. Em tôdas as experiências foi verificado que bismuto-212 e tálio-208 acompanham o chumbo.

VI.14.7.4. Efeitos de carregador (Pb), de tiouréia e de KI na extração de chumbo-212 em ThCl₄.

Experiências de extração de chumbo-212 a partir de solução de ThCl₄, cuja acidez era 0,5M em HCl, acusaram uma extração ao redor de 30-35%. Estas mesmas experiências repetidas após a adição de 1 ml de tiouréia saturada e observando um repouso de 20 minutos para a complexação, apresentaram uma extração de chumbo-212 de apenas 10%. Portanto, concluimos que tiouréia não impede completamente a extração do chumbo, mas a reprime consideravelmente, para as soluções livres de carregadores isotópicos.

Repetindo-se a extração destas mesmas soluções de ThCl₄ 0,5M em HCl, contendo 1 ml de tiouréia satura

da, observando-se um período de repouso de 20 minutos para a complexação, seguido da adição de 100 mg de KI e imediatamente extraídas, foram observadas extrações da ordem de 80% para o chumbo-212. Esta mesma experiência na ausência de tiouréia atinge 99% de extração. Portanto, também no sistema contendo KI a tiouréia diminui a eficiência de extração.

A extração de chumbo da solução de cloreto de tório, tendo sido previamente adicionado 1 mg de Pb como carregador, mostrou que não houve melhora na transferência do chumbo 212 para a amina, obtendo-se nesta experiência uma extração de 32,0%, em meio HCl 0,5M, comparada com 34-35% na ausência de carregador. Esta mesma experiência foi repetida após a adição de 1 ml de tiouréia saturada, esperando-se 20 minutos (1 mg de Pb como carregador, mas não se observou precipitação com tiouréia, nem $PbCl_2$), acusou uma extração do chumbo de apenas 7,5%. Confirmou-se assim que a tiouréia, embora não reprima totalmente a extração do chumbo (e do bismuto), diminui a transferência destes elementos para a fase orgânica, tanto nos sistemas livres de carregadores como naqueles contendo chumbo adicionado, para soluções de $ThCl_4$ -HCl e para $ThCl_4$ -HCl-KI.

A tabela 21 apresenta alguns resultados destes estudos.

TABELA 21

EXTRAÇÃO DE CHUMBO-212 A PARTIR DE $ThCl_4$ EM HCl 0,5M.
EFEITOS DE CARREGADOR (Pb), TIOURÉIA E KI. 0,5 g ThO_2

Pb como carregador (mg)	KI (mg)	Tu saturada (ml)	% 212Pb extraído
-	-	-	32,0
-	-	1 ml	9,8
-	100	1 ml	81,2
-	100	-	99,0
1,0	-	-	32,0
1,0	-	1 ml	8,0

VI.14.7.5. Extração de tálio-208

Nas experiências de extração do

ThCl_4 usando-se TOA-benzeno ficou demonstrado que há um rompimento no equilíbrio dos radioisótopos do final da série do tório-232, notando-se uma tendência de maior extração do tálio-208 do que chumbo-212 e bismuto-212. Porisso, os extratos orgânicos assim obtidos, se usados para contagens gama totais, devem ter um período de repouso de 10 a 20 minutos, para o decaimento do tálio-208 (3,1 min) e restabelecimento do equilíbrio transiente.

Vimos, porém, que a extração feita com o auxílio de KI possibilita uma extração quantitativa de chumbo-212 e bismuto-212. O seguimento radioativo destas fases orgânicas revelou que estes radioisótopos do final da série do tório-232 são extraídos em equilíbrio quando a extração é feita na presença de KI, como já descrito.

VI.14.7.6. Método para a preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso como traçadores.

Para a preparação de chumbo-212 e bismuto-212 foram usados 30 ml da solução de ThCl_4 (109,4 g/l em ThO_2), contendo 500 mg de KI, extraíndo-se com 3 ml de TOA 5%-benzeno. A fase orgânica é cuidadosamente separada, lavada com igual volume de HCl 0,2 a 0,5M. Esta fase orgânica contém ^{212}Pb - ^{212}Bi - ^{208}Tl e ^{212}Po em equilíbrio. A reextração destes radioisótopos é feita agitando-se a fase orgânica com igual volume de NaOH 1M, durante 1 minuto, havendo reextração de aproximadamente 95% num estágio. Uma segunda reextração sobe a 98-99%. Esta solução poderá ser acidificada convenientemente, recebendo a adição de chumbo ou bismuto quando necessário, ou simplesmente ser usada como traçadora livre dos correspondentes portadores. A solução de tório é guardada, podendo já ser reusada após 24 horas, tendo regenerado considerável atividade.

VI.15. Tálio

VI.15.1. Extração de tálio com aminas.

A literatura sobre a extração de tálio por aminas de alto PM é escassa. Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração

de tálio em meio HCl 1M(26%) a 6M (44%), usando TIOA diluída em hexona. Como vemos pelos resultados apresentados por aqueles pesquisadores, a extração é relativamente ineficiente. Dada a instabilidade dos compostos de Tl-III, o trabalho de Mirza et al⁽²⁷⁰⁾ provavelmente se refere à extração de Tl-I, uma vez que o diluente usado (hexona) tem características redutoras.

VI.15.2. Comportamento de tálio com tiouréia

Tálio forma complexos com tiouréia em meio ácido ou neutro (Tabela 3., Capítulo IV), e dependendo da concentração do tálio, pode ocorrer precipitação em meios nítrico e perclórico. Verificamos que esta precipitação ocorre também em meio HCl, sendo o produto obtido consideravelmente mais insolúvel que o cloreto de tálio. O precipitado é solúvel a quente, voltando a recrystalizar à temperatura ambiente. O precipitado quando tratado com NH_4OH à temperatura ambiente visivelmente não se altera, dentro de meia hora. Pelo aquecimento em banho-maria, após 3 minutos, ocorre redissolução do precipitado, a cor da solução sendo violeta claro. Com aquecimento prolongado ocorre a precipitação total de tálio como sulfeto. O precipitado de tálio-tiouréia quando tratado com NaOH à temperatura ambiente adquire cor violeta, ocorrendo precipitação do sulfeto, que é completa depois de 5 minutos. Esta precipitação é praticamente completa após um minuto de aquecimento.

Testes de precipitação de tálio com iodeto foram repetidos na presença de tiouréia: esta não impede a precipitação do iodeto de tálio. Testes de comportamento de tiouréia numa fase orgânica contendo iodeto de tálio (a extração com aminas solubiliza o precipitado de iodeto de tálio) revelaram que a fase orgânica (TOA-benzeno), amarela, é descorada quando agitada com solução ácida de tiouréia; o tálio é reextraído.

VI.15.3. Extração de cloreto de tálio por TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia.

Neste trabalho foi estudada a extração de cloretos de Tl-I e Tl-III em meio HCl 0,5 a 5,0M, como TOA-benzeno, como também a reextração usando-se soluções de tiouréia-HCl de mesma concen-

tração. Foi estudada ainda a extração dos complexos tálio-tiouréia. A parte quantitativa foi feita usando tálio-204 como traçador, obtido pela irradiação de cloreto de Tl-I e usado após um período de vários dias de repouso, para o decaimento de atividade de meias vidas curtas. Cada experiência usou de 0,5 a 1,0 mg de tálio total. Tálio-III foi obtido pela oxidação do Tl-I com mistura HCl-HNO_3 , seguido de precipitação do hidróxido de Tl-III e redissolução com HCl.

TABELA 22

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE Tl-I EM MEIO HCl POR TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de <u>tálio-I</u> extraído		%de <u>tálio</u> reextraído das FO da 2a.coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,5	53,0	19,3* e 5,0**	57,0***
1,0	51,5	11,3* e 4,1**	59,5***
2,0	49,7	13,0	58,3
3,0	50,1	12,2	56,0
5,0	50,6	14,6	57,1
* Ocorreu precipitação de Tl-Tu em HCl 0,5 e 1,0 M. ** Extração após separação do precipitado. ***Ocorreu precipitação durante a reextração.			

Observamos que os resultados obtidos para a extração de Tl-I são ligeiramente mais elevados que os indicados por Mirza e col . (270) para o sistema TIOA-hexona. A complexação de tálio a frio e a quente não altera os resultados, isto é, a eficiência de complexação do tálio pela tiouréia é a mesma nos dois casos. Observamos também que, dependendo da concentração de tálio, em HCl 0,5 a 1,0M ocorre precipitação de Tl-Tu; acima desta concentração de HCl o complexo é solúvel. Uma série de experiências usando 2 mg de Tl revelou que a precipitação ocorre em HCl 0,5 a 1,0M, nesta última concentração o precipitado é visivelmente mais volumoso; ao que tudo indica é o intervalo de concentração ótima para a precipitação do tálio pela tiouréia. Entre HCl 2,5 a 3,0M o precipitado é redissolvido.

A Tabela 23 indica os resultados obtidos usando-se Tl-III.

TABELA 23

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE Tl-III EM HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% Tl-III extraído		% de tálio reextraído das FO da 2a.coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,5	76,0	1,3 [*]	93,5 ^{**}
1,0	78,5	1,5 [*]	94,7 ^{**}
2,0	73,5	0,9	93,0
3,0	78,0	0,1	95,7
5,0	79,0	0,8	98,8
[*] Ocorreu precipitação de Tl-Tu. Foi extraído na presença do precipitado. ^{**} Ocorreu precipitação de Tl-Tu na reextração. Centrifugar e filtrar a fase orgânica em papel umidecido com benzeno.			

Observando os resultados obtidos para as extrações de Tl-I e Tl-III podemos concluir que Tl-III é melhor extraído pela amina, é bem melhor reextraído da fase orgânica pela tiouréia e o complexo Tl(III)-tiouréia praticamente não é extraído pela amina.

VI.16. Rutênio

VI.16.1. Extração de rutênio com aminas em meio HCl.

A química de extração do rutênio é de enorme interesse, principalmente na tecnologia nuclear, onde este elemento aparece como produto de fissão de alto rendimento, devendo ser separado de urânio, plutônio e outros elementos após a dissolução do combustível nuclear. A extração de rutênio em meio nítrico foi feita por Zyyagintseva e colab.⁽¹³²⁾ usando várias aminas, entre elas TOA e TLA. Lane e colab.⁽²⁷⁶⁾ estudaram a extração de rutênio em soluções nítricas de reprocessamento usando aminas de alto PM diluídas em éter. Mirza e colaboradores⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração de rutênio em meio HCl com TIOA-MIC, encontrando extrações relativamente boas em HCl 1M(72,0%), 3M(76,0%),

caindo levemente em 4M(70,0%) e 6M (63,20%). Neste trabalho fizemos, como para os outros elementos, a extração de rutênio em meio HCl, estudando a influência de tiouréia na extração e na reextração.

VI.16.2. Comportamento de rutênio com tiouréia.

Rutênio forma complexos azuis, solúveis, com tiouréia em meio ácido. Exploramos esta propriedade de formação de complexos para reter o rutênio numa fase aquosa, estando associado à tiouréia em espécies não extraíveis pela amina, bem como estudamos o efeito de tiouréia na reextração de uma fase orgânica TOA-benzeno contendo cloreto de rutênio. Enquanto a extração de rutênio complexado por tiouréia na fase aquosa é fortemente inibida, na reextração a tiouréia se mostrou ineficiente, com baixa porcentagem de reversão.

VI.16.3. Testes para o sistema rutênio-tiouréia.

Também para rutênio procuramos aplicar alguns testes para o sistema rutênio-tiouréia. Rutênio em meio HCl, temperatura ambiente, é lentamente complexado pela tiouréia, a solução adquirindo coloração azul, após ter passado por uma fase quase incolor. Pelo aquecimento esta reação é acelerada. Estas soluções quando tratadas com NH_4OH ou NaOH a frio adquirem coloração vermelho claro. Por aquecimento em banho-maria estas soluções vermelhas passam a amarelo, não havendo precipitação. Após aquecimento prolongado observa-se formação de um precipitado castanho, tanto em soluções amoniacais como para as alcalinizadas com NaOH.

Por não precipitar imediatamente o sulfeto ou qualquer outra espécie em meio alcalino na presença de tiouréia, este comportamento poderá ser explorado para separação de outros elementos, como por exemplo, os próprios metais associados aos elementos do grupo de platina, como cobre e ferro, estes logo precipitados como sulfetos.

VI.16.4. Traçador de rutênio-103-106

Para facilitar as experiências, as soluções

de rutênio foram marcadas com $^{103,106}\text{Ru}$ preparado a partir de mistura de produtos de fissão, por cromatografia em resinas iônicas⁽²⁷⁷⁾, esta separação realizada nos laboratórios da Divisão de Radioquímica do I. E.A.

Após a adição do traçador às soluções de Ru, estas foram evaporadas até secura, retomadas com HCl 5M, evaporadas novamente e retomadas em HCl, para serem igualadas as condições de oxidação do rutênio estável e do traçador. Em seguida foram feitas extrações em várias concentrações de HCl.

VI.16.5. Extração de cloreto de rutênio e reextração com tiouréia.

Foram feitas experiências de extração de cloreto de rutênio em meio HCl 0,1 a 10M, com TOA-MIC e TOA-benzeno. Foram usados de 0,5 a 5 mg de Ru na fase aquosa, em 3 a 5 ml de solução. Em nenhuma experiência a extração foi completa, confirmando os dados de Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾. As fases orgânicas adquirem coloração amarela pela extração do cloreto de rutênio trivalente. Em meio HCl 3M, num só estágio de extração, com igual volume de TOA-benzeno, foram conseguidos 67,8% de extração, portanto, levemente melhor que os resultados de Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾.

Fases orgânicas TOA-benzeno contendo cloreto de Ru-III extraído em meio HCl 3 e 5M foram tratadas com tiouréia em HCl de mesma concentração (1 ml de tiouréia saturada), obtendo reextrações de 12,0% e 14%, respectivamente, num só estágio. Portanto, há uma certa dificuldade na reextração do cloreto de rutênio da amina através da formação de complexos com a tiouréia. Mesmo a reextração a quente não melhora consideravelmente o processo. Observa-se na reextração leve descoramento do amarelo da fase orgânica para um tom mais claro.

VI.16.6. Extração do complexo rutênio-tiouréia com TOA.

Havendo forte tendência de rutênio ser com

plexado pela tiouréia em meio ácido, seria de se prever que a extração do Ru a partir de uma fase aquosa contendo cloreto de rutênio e tiouréia em meio HCl fosse inibida. De fato, as experiências indicaram que há forte repressão da extração de rutênio quando complexado por tiouréia. A complexação pode ser feita à temperatura ambiente, e melhor, a quente, a solução se colorindo de azul esverdeado, dependendo da quantidade de rutênio, já no primeiro minuto. O aquecimento para a complexação foi feito em banho-maria, mantendo-se por 2 a 3 minutos, resfriando e em seguida extraindo com igual volume de fase orgânica. Extrações em meio HCl 0,1 a 10M mostraram que é baixa a extração do rutênio, conforme os resultados da Tabela 24. Concluímos pois, que uma vez complexado o rutênio pela tiouréia na fase aquosa, sua extração é fortemente inibida.

TABELA 24

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE Ru-III EM HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de rutênio extraído		% de rutênio reextraído das FO da 2a.coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,1	82,0	9,0	8,0
0,3	77,4	8,2	7,7
0,5	73,0	8,9	8,0
1,0	70,1	8,7	11,7
3,0	67,8	16,8	12,0
5,0	67,0	17,9	14,0
6,0	62,5	16,0	15,9
8,0	32,5	16,0	18,0
10,0	26,0	19,0	43,0

VI.16.7. Espectros da fase orgânica RuCl_3 -TOA-benzeno.

Foi registrado o espectro de absorção molecular (região visível) de uma fase orgânica TOA-benzeno contendo 1 mg de Ru extraído como cloreto a partir de uma solução aquosa 3M em HCl.

A fase orgânica se apresentava amarelo-laranja. Nota-se um máximo de absorção próximo em 480 m μ . As soluções orgânicas TOA-benzeno contendo cloreto de rutênio são estáveis, podendo ser usadas para a determinação espectrofotométrica de rutênio.

VI.16.8. Conclusões

Os estudos aqui apresentados permitem concluir:

1. Ru-III é extraído relativamente bem de suas soluções HCl 0,1 a 6M, a extração diminuindo com o aumento da concentração do ácido.
2. Estando o rutênio complexado por tiouréia, a extração por meio de aminas é fortemente reprimida.
3. Tiouréia tem pouca influência na reextração do cloreto de rutênio da fase orgânica TOA-diluyente, usando-se a mesma concentração de HCl da fase aquosa de extração. Neste particular difere bastante de elementos como cobre, prata, bismuto, chumbo, tálio, paládio, ouro e mercúrio, que podem ser eficientemente reextraídos pela tiouréia. Assim, novamente, esta diferenciação quanto ao comportamento da tiouréia, quer na fase aquosa, quer na reextração da fase orgânica, permite maior seletividade das aminas quando associadas à ação complexante da tiouréia.

VI.17. Ródio

VI.17.1. Extração de Ródio por aminas.

A extração de ródio em meios HNO₃ com TIOA-xileno foi estudada por Wish e Foti⁽²¹⁷⁾, que encontraram $E_a^0 = 2$ em meio HCl 0,1, a extração decrescendo com o aumento da acidez, sendo que em HCl 10M os coeficientes de extração são da ordem de 0,07. Neste trabalho fizemos extração de Rh-III em meio HCl 0,1 a 10,0M, usando como fase orgânica TOA 5% em benzeno.

VI.17.2. Comportamento de ródio com tiouréia.

A literatura sobre interação tiouréia-ródio é escassa.

Estudamos o comportamento de solução de RhCl_3 complexado com tiouréia e submetido a posterior tratamento com NH_4OH e NaOH . Soluções ácidas de Rh-III tratadas com tiouréia têm sua cor modificada, passando a amarelo escuro com tons avermelhados em temperatura ambiente. Estas soluções alcalinizadas com NH_4OH passam a amarelo citrino, ocorrendo precipitação, à temperatura ambiente. Com aquecimento, a precipitação é completa em cinco minutos. Fazendo-se a complexação com tiouréia a quente (5 minutos em banho-maria) a cor da solução é bem mais intensa (laranja avermelhado). Com a adição de NH_4OH , à temperatura ambiente, a solução adquire cor laranja intenso e por aquecimento, em 2 minutos, resulta um precipitado amarelo escuro, que já em 5 minutos se torna castanho escuro. O precipitado filtra bem, o filtrado é incolor, todo o ródio tendo sido precipitado. O complexo Rh-Tu obtido à temperatura ambiente, quando alcalinizado com NaOH , passa imediatamente a amarelo citrino, sendo límpida a solução, permanecendo praticamente inalterada dentro de 30 minutos. Por aquecimento imediatamente aparece um precipitado castanho bem escuro. A precipitação é quantitativa.

VI.17.3. Extração de cloreto de ródio com TOA-benzeno e reextração com tiouréia.

Foram feitas várias experiências de extração de RhCl_3 em HCl 0,1 a 10M, usando-se TOA-hexona e TOA-benzeno. Nestas experiências foi usada a massa total de Rh variando de 0,5 a 2,0 mg, tendo ^{105}Rh como traçador. Este foi obtido por irradiação de rutênio, observando-se um período de repouso suficiente para o decaimento do ^{105}Ru (4,4 horas) formado, transformando-se em ^{105}Rh (36,0 horas), dissolvido com água régia, tendo-se adicionado previamente RhCl_3 como carregador, a solução evaporada até quase secura, retomada com HCl , evaporada novamente e retomada com HCl . Esta solução apresentava-se avermelhada e após a extração, as fases orgânicas eram incolores, enquanto as fases aquosas permaneciam vermelhas. Foram encontradas extrações muito baixas para o Rh-III (Tabela 25).

TABELA 25

EXTRAÇÃO DE RhCl_3 EM MEIO HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Rh extraído	
	sem tiouréia	com tiouréia
0,1	2,2	0,1
0,5	3,3	0,1
1,0	1,9	0,2
2,0	2,4	0,1
5,0	3,9	0,1
10,0	4,6	0,1

VI.17.4. Extração do complexo ródio-tiouréia por TOA.

Soluções ácidas de cloreto de ródio (rôseas) complexadas com tiouréia à temperatura ambiente (amarelas) e submetidas à extração com TOA-benzeno não permitiram a transferência de ródio para a fase orgânica, apresentando, pois, um comportamento semelhante ao rutênio e ao paládio.

VI.18. Paládio

VI.18.1. Extração de paládio com aminas

A literatura sobre extração de paládio com aminas de alto peso molecular é escassa. Khattak e Magee⁽²⁷⁸⁾ estudaram a extração de platina e paládio na presença de cloreto estânico por aminas de alto peso molecular, incluindo-se Primene 81-R, tribenzilamina e tri-n-octilamina, diluídas em benzeno ou clorofórmio. Nestas condições encontraram que paládio e platina são eficientemente extraídos pelas aminas em meio HCl .

Neste trabalho estudamos o comportamento de extração de paládio em meio HCl 0,1 a 10M, como também nos meios HNO_3

e H_2SO_4 . As extrações foram feitas também na presença de tiouréia como complexante para paládio, sendo este mesmo agente experimentado para a reextração de fases orgânicas contendo cloreto, nitrato e sulfato de paládio.

VI.18.2. Comportamento de paládio com tiouréia

Paládio-II forma complexos amarelos com tiouréia em meio ácido ou amoniacal. Estas soluções amarelas de Pd-tiouréia, quando alcalinizadas com NH_4OH e aquecidas produzem um precipitado castanho, escurecendo com o envelhecimento. Este precipitado castanho escuro já se forma à temperatura ambiente quando a solução de Pd-tiouréia é alcalinizada com NaOH ; por aquecimento a precipitação é quantitativa sendo o precipitado bem escuro.

VI.18.3. Extração de cloreto de paládio em meio HCl com TOA-benzeno

TABELA 26

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE Pd-II EM HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA REEXTRAÇÃO E NA EXTRAÇÃO

HCl (M)	Paládio extraído (%)		% de Pd reextraído com tu usando-se as FO da 2a.coluna
	sem tu	com tu	
0,1	97,2	0,3	97,0
0,2	97,4	0,4	98,5
0,5	98,0	0,4	98,0
1,0	97,8	0,5	98,3
2,0	98,2	0,3	98,9
3,0	97,7	0,5	98,5
4,0	96,7	0,5	98,0
10,0	67,5	0,4	98,4

Verificamos neste trabalho que cloreto de Pd-II é excelentemente extraído por TOA-benzeno e TOA-MIC de HCl 0,1

a 10M. A fase orgânica adquire coloração amarelo intenso, enquanto a fase aquosa é descorada. Encontramos que a extração do PdCl_2 é excelente em HCl 0,1 a 4M, tendendo a cair com o aumento da concentração de HCl. Todas as extrações foram feitas à temperatura ambiente, com igual volume de fase orgânica, agitando-se durante um minuto. A Tabela 26 apresenta os resultados de extração.

VI.18.4. Traçador de paládio-109.

Foi usado ^{109}Pd como traçador radioativo, obtido por irradiação de um precipitado de dimetilglioximato de paládio preparado por precipitação do cloreto de paládio com dimetilglioxima em meio ácido, o precipitado tendo sido bem lavado com etanol-água. Procurou-se com isso eliminar a presença de Cl^- , que na irradiação forma Cl^{37} , o qual queríamos evitar. O material irradiado foi dissolvido com HNO_3 concentrado, evaporado até secar, retomado com HCl. As contagens foram feitas num espectrometro de raios gama (contagem total).

VI.18.5. Reextração de PdCl_2 com tiouréia.

As fases orgânicas contendo PdCl_2 extraído foram tratadas com soluções de tiouréia-HCl de mesma concentração usada na extração. A reextração é bastante eficiente, como se pode ver pelos resultados da Tabela 26. Observamos um fato interessante durante a reextração com tiouréia. A fase orgânica, que se apresenta com uma coloração amarelo-castanho, após a adição de tiouréia e agitação suave, muda para amarelo citrino, bem transparente. Contudo, não ocorre transferência de paládio para a fase aquosa. Para que isso ocorra é necessário uma agitação mais violenta, sendo então a reextração praticamente completa, num só estágio. Tendo em vista este mecanismo peculiar e diferente do da maioria dos elementos aqui estudados, as contagens foram feitas após um repouso de 10 minutos, para o estabelecimento do equilíbrio radioquímico entre ^{109}Pd e seu descendente ^{109m}Ag , pois poderia haver reextração seletiva de prata. Com agitação mais violenta, tanto paládio como prata são reextraídos totalmente. Após agitação violenta, a fase orgânica descora imediatamente, todo paládio passando à fase aquosa (diferença de Fe, Ru, Cd e In e muito parecido com Ag, Au, Cu).

VI.18.6. Extração de Pd-tiouréia com TOA.

Sendo o Pd-II eficientemente complexado pela tiouréia, era previsto que sua extração em meio HCl contendo aquêle complexante fosse bastante reprimida. De fato isso ocorreu, como mostram os resultados da Tabela 26. As extrações foram feitas após a complexação com tiouréia à temperatura ambiente, esperando-se um mínimo de 2 minutos para a complexação. Em nenhum caso foi observado extração de Pd acima de 0,5%. O paládio extraído é completamente removido após uma lavagem da fase orgânica com tiouréia-HCl.

VI.18.7. Espectros da fase orgânica PdCl_2 -TOA-benzeno.

Foi registrado o espectro de absorção molecular da fase orgânica TOA-benzeno contendo PdCl_2 , de 350 a 700 m μ . Esta fase orgânica, de cor amarelo apresentou um máximo de absorção em 472m μ . O espectro desta mesma fase orgânica após o tratamento com tiouréia-HCl, mas com agitação suave, de modo que a tiouréia mude a cor da fase orgânica para amarelo citrino, mostrou aspectos diferentes, mas notando-se ainda um máximo de absorção em 480 m μ (menos pronunciado que o anterior). Isso vem confirmar que paládio em meio clorídrico tem um comportamento diferente dos demais elementos aqui estudados, sofrendo alteração na fase orgânica pela ação da tiouréia, de acordo com a técnica de agitação, podendo mesmo permanecer na fase orgânica.

VI.18.8. Sistema HNO_3 . Extração do nitrato de paládio com TOA-benzeno.

As soluções de ¹⁰⁹Pd-Pd foram preparados por adição do traçador à solução de cloretos de paládio, 3 evaporações com HNO_3 até secura e redissolução com HNO_3 de concentração desejada. As extrações foram feitas em meio HNO_3 0,3 a 1,0M, obtendo-se extrações da ordem de 91 a 95% num só estágio, com igual volume de fase orgânica. Esta adquire cor laranja, apresentando boa possibilidade para a determinação de paládio por espectrofotometria. Esta excelente extração de paládio em meio nítrico poderá também ser aplicada para interessantes separações com aminas, isolando-o daqueles elementos que não são extraídos em meio nítrico.

VI.18.9. Reextração do nitrato de paládio da fase orgânica usando tiouréia.

A fase orgânica contendo paládio extraído em meio HNO_3 como acima descrito, quando tratada com solução tiouréia- HNO_3 se comportou de modo semelhante ao sistema PdCl_2 -TOA-benzeno. Por inversão suave do tubo de extração, a fase orgânica adquire cor amarelo citrino, sem, contudo, o paládio ser transferido para a fase aquosa. Isso só ocorre quando a agitação é feita de modo mais enérgico. Neste caso as reextrações foram da ordem de 98,8 a 99,3%, num só estágio.

VI.18.10. Extração de paládio-tiouréia em meio HNO_3 .

Como para a extração de paládio complexado por tiouréia em meio HCl , também os complexos paládio-tiouréia formados em meio HNO_3 não permitiram sua extração quando a fase aquosa foi agitada por TOA-benzeno. Nas várias experiências, em meio HNO_3 0,3 a 1,0 M, a extração de paládio não foi superior a 1%.

VI.18.11. Sistema H_2SO_4 . Extração de Pd com TOA.

Tendo em vista a bem sucedida extração de paládio em meio HNO_3 por TOA-benzeno, tentamos também a extração em meio sulfúrico. As soluções de sulfato de Pd-II foram preparadas a partir da solução Pd-109 por sucessivas evaporações com ácido sulfúrico, diluídas para a desejada concentração em H_2SO_4 e em seguida submetidas à extração. Experiências em meio H_2SO_4 0,5 a 1,0M, relação de fases 1, um minuto de extração, mostraram ótima extração de paládio: 92,1 e 96,6 %, respectivamente. As fases orgânicas se mostraram coloridas de amarelo laranja.

VI.18.12 Reextração de PdSO_4 -TOA com tiouréia.

Estas fases orgânicas contendo Pd-II extraído em meio ácido sulfúrico foram tratadas com solução tiouréia- H_2SO_4 de mesma concentração usada para a extração. A reextração para este sistema se mostrou como para os sistemas HCl e HNO_3 . Também a fase orgânica muda a tonalidade após agitação suave com a tiouréia, passando de amarelo castanho para amarelo citrino. Com agitação vigorosa durante um mi

nuto a fase orgânica fica levemente turva, às vezes aparecendo pequeno precipitado na interface, mas o paládio passa na sua quase totalidade à fase aquosa. Filtração da fase orgânica em papel umidecido com benzeno mostrou que a amina é praticamente incolor após a reextração, restando no papel de filtro um pequeno precipitado amarelo, o qual continha apenas aproximadamente 1% do paládio total. Pode-se, portanto, concluir que houve boa reextração, mas há a possibilidade de se formar algum precipitado, difícil de ser separado da fase orgânica, a não ser por filtração (centrifugação falha).

Uma experiência foi feita na presença de cloreto, isto é, à solução de $\text{Pd-}^{109}\text{Pd}$ como cloreto, foi tomada 0,6M em H_2SO_4 e extraída diretamente, obtendo-se 98,7% de extração. A fase orgânica foi reextraída com tiouréia- H_2SO_4 0,6M, observando-se o mesmo fenômeno: a FO passa de amarelo laranja para amarelo citrino, com agitação suave, sem transferência do paládio para a fase aquosa. Com agitação vigorosa há 99% de reextração, notando-se uma pequena turbidez na fase orgânica, com algum precipitado na interface. Após filtração da fase orgânica em papel umidecido com benzeno contou-se o precipitado, no qual havia aproximadamente 1% de atividade de ^{109}Pd total.

VI.18.13. Extração de paládio-tiouréia em meio H_2SO_4 .

As experiências de extração de paládio em meio ácido sulfúrico foram repetidas após adição de tiouréia à fase aquosa, observando-se repouso de 2 a 5 minutos para a complexação. A extração foi muito baixa, de 1 a 2%, notando-se a presença de turbidez na fase orgânica, a qual foi filtrada através de papel de filtro para a contagem final, revelando que a extração foi muito baixa.

VI.18.14. Conclusões.

As seguintes conclusões podem ser formuladas para a extração de paládio com TOA-benzeno:

1. Paládio é excelentemente extraído em meios HCl , HNO_3 e H_2SO_4 .
2. A complexação de paládio por tiouréia, já

fácilmente conseguida à temperatura ambiente e ocorrendo instantaneamente, inibe completamente a extração de paládio pela TOA-benzeno na presença de qualquer dos 3 ácidos mencionados.

3. Paládio é bem reextraído da fase orgânica pelo tratamento com tiouréia-ácido.

Os sistemas HCl e HNO_3 não apresentam nenhuma dificuldade para a reextração, mas o sistema H_2SO_4 apresentou forte tendência de formação de turbidez e mesmo pequeno precipitado, que tende a ficar na fase orgânica, requerendo filtração. Nos 3 ácidos a reextração é eficiente, isto é, acima de 99% do Pd são reextraídos; apenas no sistema sulfúrico há a dificuldade de clarificação da fase orgânica, a qual, após filtração, revela não conter significativa porcentagem de Pd.

4. Um fato interessante foi observado na reextração de paládio nos 3 sistemas.

Primeiro, com agitação suave da fase orgânica com solução de tiouréia-ácido, aquela sofre uma mudança de cor, passando de amarelo laranja para amarelo citrino, sem haver reextração do paládio. Segundo, com agitação mais vigorosa das fases há completa reextração do Pd.

A facilidade com que paládio pode ser extraído em meios clorídrico, nítrico e sulfúrico, e a sua fácil reextração com tiouréia, permitem interessantes aplicações em química analítica, como os exemplos descritos no Cap. VII.

VI.19. Platina

VI.19.1. Extração de platina com aminas de alto PM.

Literatura sobre extração de platina por meio de aminas de cadeias longas é escassa. Khattak e Magee⁽²⁷⁸⁾ aplicaram a extração de clorocomplexos de platina na presença de cloreto estannoso usando várias aminas, entre elas a tri-n-octilamina diluída em benzeno ou clorofórmio, sendo a platina determinada espectrofotometricamente na fase orgânica. Neste trabalho estudamos a extração de Pt-IV em meio HCl usando TOA-benzeno como fase orgânica. Foi estudado o efeito de tiouréia na complexação de platina na fase aquosa, bem como na reextração do cloreto de platina da fase orgânica.

VI.19.2. Comportamento de platina com tiouréia

Platina forma complexos com tiouréia em meio ácido. Estes complexos são solúveis e apresentam-se com cor amarelo citrino. Verificamos que soluções ácidas de $\text{PtCl}_6^{=}$ após a adição de tiouréia adquirem tonalidade amarelo mais forte. Estas soluções quando tratadas com NH_4OH permanecem amarelas, mas com o envelhecimento começa a aparecer um precipitado castanho. Com aquecimento (5 minutos em banho maria) a precipitação é completa, o precipitado é bem escuro. Alcanilizando estas soluções dos complexos Pt-tiouréia com NaOH , já à temperatura ambiente, logo inicia a precipitação, sendo completa a quente. O precipitado obtido é preto e filtra bem.

VI.19.3. Extração de cloreto de platina-IV com TOA.

Experiências de extração de Pt-IV em meio HCl 0,1 a 10,0M indicaram que a extração é muito eficiente. As fases orgânicas adquirem coloração amarela intensa. Platina apresentou um comportamento de extração muito parecido com paládio e ouro, sendo já bem extraído em HCl diluído. A Tabela 27 indica os resultados das extrações de cloreto de Pt-IV com TOA-benzeno.

VI.19.4. Reextração do cloreto de platina da fase orgânica com tiouréia.

Estudos de reextração da fase orgânica contendo cloreto de platina, usando-se tiouréia- HCl de mesma concentração que na extração, indicaram que o efeito da tiouréia sôbre a platina associada à amina é muito pronunciado. A reextração da Pt pela tiouréia é bem eficiente. Neste particular a platina se comporta de modo semelhante ao paládio, prata, cobre, ouro e mercúrio, todos bem reextraídos pela tiouréia; platina se mostrou diferente do rutênio na reextração, êste sendo pouco reextraído pela tiouréia. A Tabela 27 indica alguns resultados das reextrações.

VI.19.5. Extração dos complexos Pt-tiouréia com TOA-benzeno.

Experiências feitas para estudar o comporta-

mento dos complexos Pt-IV-tiouréia em meio HCl revelaram que eles praticamente não são extraídos pela amina. A complexação foi feita à temperatura ambiente, mostrando ser bastante eficiente e rápida. Estas experiências repetidas fazendo-se a complexação a quente indicaram resultados apenas levemente melhores. A Tabela 27 indica os resultados das extrações dos complexos Pt-tiouréia com TOA-benzeno.

TABELA 27

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE Pt-IV EM HCl POR TOA-BENZENO.
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO.

HCl (M)	% de Pt extraída		% de platina reextraída das FO da 2a. coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,1	95,5	3,0 1,5*	95,0
0,5	96,7	2,5 1,2*	95,8
1,0	97,3	2,7 1,3*	94,9
2,0	98,3	2,9 1,4*	93,9
3,0	97,1	3,0 1,5*	94,0
5,0	98,2	3,5 1,7*	94,6
10,0	96,0	2,9 1,9*	93,9
* complexação a quente, 5 minutos em banho-maria			

VI.19.6. Conclusões

Observamos pois que platina em meio HCl é muito bem extraída pela TOA-benzeno (e também por TOA-MIC e TOA-xileno) em todo o intervalo de concentração de HCl estudado, e que as espécies Pt-tiouréia não são extraídas pela amina. A reextração dos clorocomplexos de Pt-IV da fase orgânica TOA-benzeno por tiouréia HCl é bastante eficiente.

VI.20. Irídio

VI.20.1. Extração com aminas de alto peso molecular.

A extração de irídio em meio HCl é ineficiente.

te. Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração de cloreto de irídio com TIOA-MIC, encontrando baixa extração em meio HCl 1M(3,1%), 2M(2,4%), 3M(1,3%), 4M(0,6%), 5M(0,1%) e 6M(0%). Assim, vemos pelos resultados da quêles autores que, além de extrair ineficientemente, com o aumento da concentração de HCl a extração diminui. Nesta tese encontramos também baixa extração de cloreto de irídio em HCl 0,05 a 10M.

VI.20.2. Comportamento de irídio com tiouréia.

Há pouca literatura sôbre o comportamento de tiouréia sôbre irídio. Em meio ácido as soluções de irídio são descoradas pela ação de tiouréia. Berg e Senn⁽²⁰⁶⁾ indicam que o complexo tiouréia com irídio-IV se comporta como um ânion. Estas soluções, tendo o irídio complexado a frio, tratadas com NH_4OH a frio e a quente, ficam apenas levemente amarelos, não ocorrendo precipitação após 5 min. em banho-maria. O mesmo acontece com Ir-tu formado a quente, quando tratadas com NH_4OH e NaOH.

VI.20.3. Extração de cloreto de irídio com TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia na extração e na reextração.

Foram feitas experiências de extração em meio HCl 0,05 a 10M, usando-se 2 mg de Ir em 3 a 5 ml de fase aquosa, extraída com igual volume de TOA-benzeno. De maneira geral, a extração até 6M é baixa, confirmando os dados da literatura⁽²⁷⁰⁾. Porém, em HCl 10M encontramos 4,5% de extração. Mesmo levando-se em conta a baixa extração de Ir-IV em meio HCl, foi possível verificar que tiouréia na fase aquosa contribuiu para diminuir ainda mais a extração, bem como, o efeito de tiouréia-HCl na fase orgânica contribui para a reextração do irídio. A fase orgânica é amarela mas quando agitada com tiouréia-HCl passa a incolor. Soluções ácidas de Ir-IV em meio HCl, bem amarelas, ao adicionar tiouréia descoram imediatamente. As espécies irídio-tiouréia são ainda menos extraídas do que o cloreto de irídio. A Tabela 28 apresenta alguns resultados das extrações de irídio.

VI.20.4. Conclusões.

TABELA 28

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE IRÍDIO EM HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Ir extraído		% de Ir reextraído com tu usando as FO da 2a.coluna	observação
	sem tu	com tu		
0,05	1,0	-	-	-
0,05	1,9	-	-	-
0,5	2,0	-	-	-
0,5	1,9	-	-	-
1,0	2,0	-	-	-
2,0	1,6	-	-	-
4,0	2,9	0,8	65,0	-
4,0	1,3	-	-	-
10,0	4,5	1,4*	80,0	* complexação à temperatura ambiente.

Embora a extração de Ir-IV em meio HCl seja baixa, pode-se concluir que a presença de tiouréia na fase aquosa com plexa o irídio de modo a diminuir ainda mais a sua extração. Por outro lado, tiouréia-HCl atua sobre cloreto de irídio, contribuindo para a sua reextração da fase orgânica.

VI.21. Ósmio

VI.21.1. Extração de ósmio com aminas.

A literatura sobre extração de ósmio por ami nas de alto peso molecular é escassa. Kattak e colab.⁽²⁷⁸⁾ estudaram a extração de platina e elementos associados, entre eles ósmio, por ami nas de alto PM na presença de cloreto estânico como redutor, concluindo que ósmio não é extraído.

VI.21.2. Comportamento de ósmio com tiouréia.

É bem conhecida a formação de complexos os

mio-tiouréia, vermelhos, em meio ácido, como já descrito no Cap.IV.

Estas soluções vermelhas de ósmio-tiouréia quando tratadas com NH_4OH , à temperatura ambiente, passam a amarelo, a solução continuando límpida após 10 minutos. Com aquecimento prolongado aparece precipitado escuro. Alcalinizadas com NaOH e aquecidas as soluções produzem também precipitado escuro.

VI.21.3. Extração de Os-IV por TOA-benzeno em meio HCl .

Foram feitas experiências de extração com TOA-benzeno usando-se uma solução $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$, em HCl 0,1 a 10M. Em todas as experiências as fases orgânicas ficaram intensamente coloridas de amarelo, enquanto a fase aquosa era incolor. A extração se mostrou bastante eficiente já em HCl 0,1M, diminuindo com o aumento da concentração do HCl . Nestas experiências foi usado ósmio-193 como traçador radioativo, e em muitas experiências foi feito teste para a identificação do ósmio na fase aquosa após extração usando-se a reação com tiouréia (descrita no Cap.IV).

VI.21.4. Extração do complexo ósmio-tiouréia.

A complexação do ósmio por tiouréia foi feita em meio HCl , aquecendo-se em banho-maria durante 5 minutos, resfriando e em seguida extraíndo-se com TOA-benzeno. As experiências demonstraram que a extração de ósmio foi bastante reprimida devido à complexação pela tiouréia. A tabela 29 indica os resultados.

VI.21.5. Reextração de ósmio da fase orgânica com tiouréia.

Fases orgânicas TOA-benzeno contendo 0,2 a 0,5 mg de ósmio, extraído como clorocomplexo em meio HCl foram tratadas com soluções tiouréia- HCl de mesma concentração usado na extração. Os resultados indicaram que a reextração do ósmio é relativamente baixa.

TABELA 29

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE Os-IV EM MEIO HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Os extraído		% de ósmio reextraído usando as FO da 2a.coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,1	93,0	5,1	11,1
0,5	96,0	4,9	14,2
1,0	82,0	3,3	14,9
2,0	79,0	5,4	12,1
3,0	77,5	3,8	13,0
5,0	77,8	4,1	12,8
7,0	79,0	4,5	12,0
10,0	82,0	4,0	11,5

VI.22. Ouro

VI.22.1. Extração de ouro com amins de alto PM.

A literatura sôbre extração de ouro com aminas de alto PM é bastante escassa. Groenewald⁽²⁷⁹⁾ estudou a extração de cianeto de Au-I por sais de amônio quaternário, entre êles, Aliquat-336, diluídos em di-isobutil-œtona, determinando o ouro na fase orgânica diretamente por espectrofotometria de absorção atômica.

Nesta tese constatamos a excelente extração do cloreto de Au-III por amins de alto PM (TOA-MIC e TOA-benzeno), bem como estudamos o comportamento de extração na presença de tiouréia e o seu uso na extração do ouro de fases orgânicas TOA-MIC e TOA-benzeno.

VI.22.2. Comportamento de ouro com tiouréia.

Há poucas referências sôbre formação de complexos de tiouréia com ouro (Cap.IV). Neste trabalho verificamos que soluções ácidas de Au-III quando tratadas com tiouréia imediatamente ficam incolores, mesmo à temperatura ambiente. Estas soluções quando al

calinizadas com NaOH adquirem tonalidade amarelo intenso, mas não ocorre nenhuma precipitação - comportamento que difere da grande maioria dos elementos submetidos a este teste. As soluções de Au-III-tiouréia alcalinizadas com NaOH e depois tratadas com H_2O_2 apresentam Au reduzido; o teste é muito bom.

Cloreto de ouro na fase orgânica (amarela) quando tratado com tiouréia, descora imediatamente, em meio ácido. Esta mesma solução alcalinizada com NaOH adquire coloração amarela; esta passa para a fase aquosa, mas não ocorre nenhuma precipitação.

VI.22.3. Extração de $AuCl_3$ com TOA-diluentes, em função da concentração de HCl.

As primeiras extrações de $AuCl_3$ com TOA-MIC e TOA-benzeno já revelaram que a eficiência da extração em HCl diluído é notável. A extração foi estudada variando a concentração de HCl de 0,1 a 4,0M sendo elevada já em HCl 0,1M, como pode ser vista na Tabela 30. A separação de fases é ótima.

VI.22.4. Traçador de Ouro-198

Para maior facilidade, as experiências foram seguidas usando-se traçador de ouro-198. Este foi preparado por irradiação de ouro metálico, depois dissolução em água régia e seguidas evaporações com HCl para eliminação total do nitrato. Foi preparada uma solução contendo 6,4 mg de Au/ml com atividade considerável, sendo diluída à medida da necessidade ou a ela adicionada solução de $AuCl_3$. Todas as contagens (totais) foram feitas por espectrometria gama.

VI.22.5. Reextração do $AuCl_3$ -TOA com tiouréia

As fases orgânicas TOA-benzeno ou TOA-MIC contendo $AuCl_3$ foram tratadas com HCl-tiouréia. Ouro é fácil e eficientemente reextraído da amina por este tratamento. A fase orgânica se apresenta bem amarelo, citrino; ao primeiro contacto com a solução de tiouréia é imediatamente descorada, o ouro passando totalmente à fase aquosa. A Tabela 30 mostra alguns resultados desta reextração.

VI.22.6. Extração do complexo Au-Tiouréia com TOA-diluentes.

Soluções de cloreto de ouro em meio HCl após a complexação com tiouréia e submetidas à extração com TOA-benzeno mostraram que praticamente os complexos Au-tiouréia não são extraídos pela amina. A Tabela 30 mostra alguns resultados. A complexação foi feita à temperatura ambiente, esperando-se 3 minutos para a extração, e também a quente, sendo a solução resfriada e depois extraída.

TABELA 30

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE OURO EM HCl COM TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Au extraído		%Au reextraído com Tu usando as FO da 2ª coluna	Observação
	sem Tu	com Tu		
0,10	78,5	3,5 *	96,0	* complexação à temperatura ambiente, repouso 3 minutos
0,25	98,1	4,0 *	97,0	
0,5	99,5	3,0 *	96,7	
1,0	99,8	5,0 *	96,3	
1,0	99,8	0,5 **	96,0	** complexação por aquecimento durante 3 minutos.
2,0	99,7	0,8 **	96,1	
2,5	99,8	3,0 *	96,9	
4,0	99,5	2,8 *	97,0	

As experiências de extração e também de reextração tinham de 0,3 a 3 mg de ouro na fase aquosa.

VI.22.7. Espectros de absorção molecular de cloreto de Au-III em TOA-benzeno.

As fases orgânicas contendo AuCl₃ extraído em TOA-benzeno e TOA-MIC se apresentam coloridas de um amarelo citrino, podendo provavelmente ser usadas para a determinação direta de ouro. Foi registrado o espectro de absorção molecular, sendo observado um má

ximo de absorção em 480 mμ.

VI.22.8. Conclusões

As experiências aqui realizadas permitem formular as seguintes conclusões:

1. Cloreto de Au-III é eficientemente extraído por TOA-diluentes em extenso intervalo de concentração de HCl.
2. Au-III em meio HCl forma complexos estáveis com tiouréia; êstes compostos não são extraídos pela amina.
3. Fases orgânicas contendo AuCl_3 em TOA-benzeno e TOA-MIC são eficientemente reextraídas com soluções tiouréia-HCl. Para se fazer uma comparação, tentamos a reextração de ouro da fase orgânica com água e com soluções alcalinas, como carbonato de sódio e de amônio; nestes casos a reextração foi muito ineficiente. Portanto, já na reextração com água o ouro difere por exemplo de ferro e urânio, que são bem reextraídos, podendo-se reextraí-lo depois com tiouréia.
4. Fases orgânicas contendo AuCl_3 poderão ser usadas para a determinação direta de ouro por espectrofotometria de absorção molecular e também por absorção atômica.

VI.23. Mercúrio

VI.23.1. Extração de mercúrio com aminas

Literatura sobre extração de mercúrio com aminas também é escassa. Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ estudaram a extração de cloreto de mercúrio com TIOA-MIC, mostrando que a extração aumenta com a concentração do HCl: 1M(64%), 2M(65%), 3M(67%), 4M(88%), 5M(89,5%) e 6M(100%). Estudamos a extração de mercúrio em meio HCl por TOA-benzeno e TOA-MIC, bem como o efeito da tiouréia sobre a extração e a reextração de mercúrio.

VI.23.2. Comportamento de mercúrio com tiouréia

Mercúrio forma vários complexos com tiouréia em meio ácido. Estes complexos são extraordinariamente fortes, como po de ser visto pelas constantes de estabilidade (Cap. IV, Tab.3 e 4). So luções de Hg-II em meio HCl quando complexadas com tiouréia e em seguí da alcalinizadas com NaOH produziram, imediatamente, à temperatura am biente, precipitado preto de sulfeto. Como para bismuto, prata e anti mônio, soluções aquosas pouco ácidas, nas quais o fenômeno de hidrôli se foi iniciado (mercúrio, bismuto, antimônio) ou a precipitação dos cloretos teve lugar (prata e mercúrio) são tomadas completamente lím pidas pelo tratamento com tiouréia. Verificamos êste efeito usando so luções de nitrato de Hg-II, diluídas em água, ou então precipitando ne las o cloreto de mercúrio pela adição de HCl, em seguida adicionando tiouréia. As soluções são totalmente clarificadas, dependendo da con centração do HCl usado. Numa série de experiências usando-se 2 mg de Hg^{++} em HCl 0,5-1,0-2,0-3,0-4,0-5,0 e 6,0M, mesma quantidade de tiouréia adicionada, verificou-se que ocorria precipitação de Hg-tiouréia em HCl 2M (maior volume de precipitado), diminuindo o volume do precipitado em HCl acima de 3M.

Também as fases orgânicas TOA-benzeno conten do cloreto de mercúrio extraído, quando tratadas com tiouréia e logo al calinizadas com NaOH, produzem imediatamente precipitado preto de sulfe to.

VI.23.3. Extração de cloreto de mercúrio com TOA - di luentes.

Para as experiências de extração foi usada solução de nitrato de Hg-II à qual foi adicionado suficiente ácido clo rídrico. As extrações foram feitas em HCl 0,2 a 10,0M, encontrando -se excelente extração já em HCl 0,2M. Foi usado mercúrio-203 como traça dor radioativo.

VI.23.4. Reextração de mercúrio da fase orgânica com tiouréia.

Como para cobre, prata, paládio e ouro , as

soluções orgânicas TOA-MIC e TOA-benzeno, quando tratadas com soluções tiouréia-HCl de mesma concentração usada na extração, têm o mercúrio totalmente reextraído.

VI.23.5. Extração dos complexos Hg-tiouréia

Devido à formação de complexos extremamente estáveis com tiouréia em meio ácido, era previsto que a extração de Hg-II em meio HCl e na presença de tiouréia apresentasse baixos resultados. De fato isto foi confirmado experimentalmente. A complexação das soluções de Hg-II com tiouréia foi feita à temperatura ambiente, na qual já é bastante eficiente e rápida, dispensando aquecimento. Em todas experiências a extração dos complexos Hg-tiouréia não foi além de 0,5%. A Tabela 31 mostra alguns resultados das experiências de extração e re-extração de Hg-II em meio HCl com TOA-benzeno.

TABELA 31

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM HCl POR TOA-BENZENO
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Hg-II extraído		% de Hg reextraído das fases orgânicas da 2a.coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,2	99,8	0,3	99,7
0,5	99,8	0,4	99,5
1,0	99,9	0,5	99,3
2,0	99,9	0,3	99,5
3,0	99,9	0,4	99,5
5,0	100,0	0,5	99,6
10,0	95,0	0,3	99,0

VI.23.6. Conclusões

As experiências por nós realizadas permitem emitir as seguintes conclusões:

1. Hg-II em meio HCl é bem extraído por TOA-benzeno e TOA-MIC.

2. Hg-II em meio ácido (HCl, HNO₃) forma com
plexos extraordinariamente estáveis com
tiouréia, ~~não~~ extraídos pela amina.

3. Fases orgânicas TOA-benzeno e TOA-MIC con
tendo HgCl₂ extraído, quando tratadas com
solução tiouréia-HCl permitem a reextração total do mercúrio. Hg-II ex
traído pela amina é tão fortemente associada a ela que a reextração com
água é praticamente impossível⁽²⁷⁰⁾. Este comportamento pode permitir
interessantes separações, vários elementos podendo ser reextraídos da
amina com água como ferro, urânio, cobre, sendo o mercúrio finalmente
reextraído com tiouréia-ácido. Várias aplicações interessantes serão
indicadas no Capítulo VII.

VI.24. Estanho

VI.24.1. Extração com aminas.

Estanho-II em meio HCl é bem extraído por
aminas de alto peso molecular. Mirza e colab.⁽²⁷⁰⁾ usando TIOA-MIC en
contraram as seguintes extrações para Sn-II: HCl 1M(90%), 2M(90%), 3M
(91,2%), 4M(91,4%), 5M(96%) e 6M(100%). Estudamos aqui a extração de
cloreto de Sn-II em meio HCl 0,1 a 10M e a influência da tiouréia na
extração e na reextração do estanho.

VI.24.2. Comportamento de estanho com tiouréia.

Não encontramos nenhuma literatura sobre for
mação de complexos de tiouréia com estanho. Alguns testes por nós rea
lizados mostraram que soluções ácidas de SnCl₂ após a adição de tiou
réia e em seguida alcalinizadas com NaOH não apresentam precipitação,
mesmo a quente (banho maria, 10 minutos). Este comportamento do Sn-II
com tiouréia em meio alcalino poderá ser explorado para separar Sn de
outros elementos que são precipitados como sulfetos. A solução conten
do SnCl₂ e tiouréia, quando alcalinizada com NH₄OH produz precipitado
branco, que não se altera mesmo com o aquecimento em banho-maria duran
te 10 minutos.

VI.24.3. Extração de cloreto de Sn-II com TOA-benzeno

Foram feitas experiências de extração de cloreto de Sn-II em meio HCl 0,1 a 10M, com boa eficiência já em HCl 0,5M, conforme poderá ser visto pela Tabela 32. Para HCl 1 a 6M encontramos valores de extração em meio TOA-benzeno levemente superiores aos indicados por Mirza e colab. (270).

VI.24.4. Reextração do SnCl_2 da fase orgânica com Tu.

Experiências usando fase orgânica contendo SnCl_2 extraído com TOA-benzeno revelaram que tiouréia-HCl não tem capacidade de reextrair Sn-II do solvente. Dependendo da concentração do ácido usado na reextração, pode haver reextração parcial de índio-113 m (geneticamente ligado ao traçador estanho-113 usado).

TABELA 32

EXTRAÇÃO DE Sn-II POR TOA-BENZENO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl.
EFEITO DA TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Sn extraído		% de Sn reextraído das FO da 2ª coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,1	31,2	29,0	-
0,5	95,1	95,0	< 1
1,0	96,6	96,0	< 1
2,0	98,0	98,0	< 1
4,0	98,0	98,0	< 1
6,0	98,0	98,0	< 1
10,0	98,8	98,0	< 1

VI.24.5. Extração de Sn-tiouréia com TOA-diluentes.

Experiências de extração após a adição de tiouréia às soluções ácidas de SnCl_2 , fazendo-se a complexação à temperatura ambiente ou a quente, revelaram que a tiouréia não impede a extração do estanho pela amina. Alguns resultados poderão ser vistos na

Tabela 32.

VI.24.6. Traçador de estanho-113.

Para maior facilidade, as experiências de extração e reextração foram feitas marcando-se as soluções de SnCl_2 com estanho-113. Este traçador foi preparado irradiando-se estanho metálico e dissolvendo-se com HCl. Em seu decaimento estanho-113 gera índio-113m como descendente. As propriedades destes radioisótopos estão na Tabela 7, Capítulo V. Podendo haver, pois, rompimento de equilíbrio durante as extrações e reextrações, com partição de Sn e In, as contagens foram feitas logo após a separação das fases e depois de atingido o equilíbrio radioativo. Os valores da Tabela 32 foram obtidos em condições de equilíbro radioativo.

VI.24.7. Conclusões

Estas experiências permitiram emitir as seguintes conclusões:

1. Sn-II em meio HCl é eficientemente extraído por TOA-benzeno e TOA-MIC a partir de HCl 0,5M.
2. Tiouréia não impede a extração de SnCl_2 em tôda a faixa de concentração do HCl estudada, provávelmente não formando complexos com Sn-II.
3. Tiouréia, igualmente, não possibilita a reextração do cloreto de Sn-II da fase orgânica.
4. Não havendo precipitação de Sn como sulfeto, pela hidrólise da tiouréia em meio NaOH, êle poderá ser separado de vários elementos que são precipitados nestas condições, como por exemplo: ferro, cádmio, zinco, cobre, prata, bismuto, chumbo e mercúrio.

VI.25. Antimônio

VI.25.1. Extração com aminas de alto PM.

Indica a literatura ⁽²⁷⁰⁾ que antimônio em meio HCl >4M é bem extraído por TIOA-MIC : HCl 1M(0,6%), 2M(15,8%) , 3M (55,3%), 4 a 6M(100%). Neste trabalho realizamos extrações de antimônio em meio HCl 0,4 a 10M, estudando também a influência de tiouréia na fase aquosa e na reextração.

VI.25.2. Comportamento de antimônio com tiouréia.

Há pouca literatura sobre a interação de tiouréia com sais de antimônio. Este elemento forma com tiouréia complexos de cor amarela em meio ácido. Nas experiências por nós realizadas, como para bismuto e mercúrio, também para antimônio a presença de tiouréia evita precipitações por hidrólise. Por exemplo, a dissolução de SbCl_3 em HCl diluído, de modo que por hidrólise se obteve um precipitado branco, com a adição de solução aquosa de tiouréia este precipitado foi dissolvido completamente, obtendo-se uma solução amarela, límpida, de cloreto de antimônio complexado por tiouréia. Esta solução, mesmo por aquecimento durante 30 minutos em banho-maria, não produz precipitado por hidrólise, mostrando-se bastante estabilizada. Soluções de antimônio complexadas com tiouréia em meio HCl diluído, à temperatura ambiente, observando-se um período de repouso de 2 minutos, quando alcalinizadas com NH_4OH , produz em um precipitado branco, floculoso, desaparecendo a cor amarela. Este precipitado se mantém inalterado durante o envelhecimento, à temperatura ambiente; mesmo por aquecimento não é precipitado o sulfeto. Tratando-se o complexo antimônio-tiouréia com NaOH, produz-se um precipitado branco, solúvel no excesso; aquecimento da solução resultante por dez minutos em banho-maria não produz precipitação. O complexo de antimônio-tiouréia obtido a quente (5 minutos em banho-maria) e em seguida alcalinizado com NH_4OH , produz um precipitado amarelo, floculoso, que por aquecimento passa a violeta. Repetindo-se este teste com NaOH, obtém-se uma solução amarela intenso, límpida, à temperatura ambiente; por aquecimento, ocorre leve turbidez, observando-se pequeno precipitado violeta após centrifugação; a precipitação contudo é incompleta. Tudo indica que a complexação com tiouréia a quente é mais eficiente.

A intensidade da cor amarela do complexo antimônio-tiouréia depende da concentração do HCl. Numa série de experiên-

cias foi possível constatar que, em HCl 0,25-0,5-1,0-2,0 e 3,0M, a cor era mais intensa em HCl 1M, ou melhor, a intensidade do amarelo foi aumentando de 0,25 a 1,0 (máximo), para em seguida diminuir com o aumento da concentração do HCl; em HCl 3M observa-se apenas uma solução levemente amarela. Por aquecimento, em banho-maria, estas soluções permanecem límpidas, porém, a intensidade do amarelo é drasticamente diminuída, intensificando novamente quando resfriadas.

Uma outra observação interessante feita durante este trabalho foi a intensificação da cor amarela da reação de Sb-III como o íon I^- em meio ácido, após a adição de tiouréia. A solução ácida de Sb-III contendo iodeto é amarela, mas após a adição do tiouréia, a cor amarela é notoriamente intensificada. Soluções diluídas de iodeto de antimônio, fracamente amarelas, com a adição de tiouréia ficam intensamente amarelas.

VI.25.3. Extração do cloreto de antimônio com TOA-benzeno.

Foram feitas extrações de Sb-III em meio HCl 0,4 a 10M, procurando também conhecer o efeito da tiouréia na extração e na reextração. Contrariamente às indicações da literatura⁽²⁷⁰⁾, conseguimos excelentes extrações do cloreto de antimônio em meio HCl 0,4 a 10M com TOA-benzeno. Soluções de Sb-III abaixo de 0,4M, contendo 2mg de Sb como carregador, eram bastante turvas; assim, foram feitas extrações a partir de HCl 0,4M, sendo a solução ainda levemente turva, mas pela extração o precipitado foi redissolvido, sendo o antimônio extraído pela amina. A Tabela 33 apresenta os resultados das extrações de $SbCl_3$ por TOA-benzeno.

VI.25.4. Reextração de $SbCl_3$ da TOA-benzeno com tiouréia.

Experiências de reextração do Sb-III com tiouréia-HCl de mesma concentração da fase aquosa de extração revelaram que a reversão é apenas eficiente para baixas concentrações de HCl, e à medida que aumenta a concentração do ácido diminui a reextração do antimônio.

A Tabela 33 indica alguns resultados destas reextrações.

VI.25.5. Extração de complexo Sb-tiouréia por TOA-benzeno.

Experiências de extração de Sb-III em meio HCl 0,4 a 10M após a adição de tiouréia para complexar o antimônio, à temperatura ambiente (repouso 2 a 5 minutos) e também por aquecimento, revelaram que a tiouréia impede apenas parcialmente a extração do antimônio.

TABELA 33

EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM HCl POR TOA-BENZENO.
EFEITO DA PRESENÇA DE TIOURÉIA NA EXTRAÇÃO E NA REEXTRAÇÃO

HCl (M)	% de Sb-III extraído		% de Sb reextraído das fases orgânicas da 2 ^a coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,4	97,3	37,2	58,5
0,5	96,6	45,6	51,0
1,0	97,3	71,0	41,5
2,0	98,5	88,5	17,5
3,0	98,6	94,1	14,4
5,0	98,5	96,0	7,7
10,0	97,0	95,0	3,0

VI.25.6. Sistema iodeto: extração com TOA-benzeno.

Como no caso do chumbo, julgamos de interesse o estudo da extração de Sb-III na presença de iodeto de potássio. Foram feitas algumas experiências seguindo-se o mesmo critério usado para o sistema HCl. Até HCl 2M contendo 100 mg de KI adicionados, as extrações são comparáveis à extração do SbCl_3 , apenas um pouco mais altas; o mesmo aconteceu com a reextração por tiouréia. Não foram feitas experiências acima de HCl 2M.

VI.25.7. Traçador de antimônio.

Foi usado antimônio-124 como traçador, obtido por irradiação neutrônica de carbonato de antimônio e dissolvido com HCl.

VI.25.8. Conclusões

Concluimos que, ao contrário do indicado na literatura⁽²⁷⁰⁾ Sb-III é bem extraído em HCl 0,4 a 10M por TOA-benzeno. Tiouréia impede apenas parcialmente a extração do antimônio em HCl até 0,5M, daí para cima sendo bem extraído; o mesmo acontece com a reextração, que é mais eficiente para baixas concentrações de HCl.

VI.26. Resultados gerais das extrações e reextrações no sistema TOA-benzeno-HCl.

A Tabela 34 reúne os resultados das extrações e reextrações de todos os elementos estudados para o sistema TOA-benzeno-HCl, como também os resultados das extrações dos complexos elemento-tiouréia pelo mesmo solvente.

TABELA 34 - SISTEMA TOA-BENZENO-HCL.

HCL ELEMENTO	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,5	10,0
Urânio-VI	tr	tr	5,00	-	13,6	27,1	73,1	99,2	100,0	-	-	-	- E
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- RE
	tr	tr	5,00	-	13,6	27,1	73,1	99,2	100,0	-	-	-	- EC
Ferro-III	-	-	-	-	-	99	99	99	99	-	-	-	- E
	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	-	-	-	- RE
	-	-	-	-	-	3-4	3-4	3-4	3-4	-	-	-	- EC
Cádmio-II	98,8	99,0	99,5	-	-	99,7	-	99,8	99,8	-	-	-	- E
	tr	tr	tr	-	-	tr	-	tr	tr	-	-	-	- RE
	98,8	99,0	99,5	-	-	99,7	-	99,8	99,8	-	-	-	- EC
Índio-III	0	0	5-6	-	-	75,0	-	95,0	99,7	-	-	-	- E
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- RE
	-	-	5.6	-	-	75,0	-	95,0	99,7	-	-	-	- EC
Zinco-II	80	83	88	-	95,6	98,1	99,1	-	99,8	-	-	-	- E
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- RE
	-	-	-	-	-	71-72	-	-	70-71	-	-	-	- EC
Cobre-II	-	-	-	-	0,6	6,9	17,8	46,0	77,5	88,0	88,3	64,8	55,0 E
	-	-	-	-	98,0	96,0	98,8	99,7	99,0	95,5	96,0	95,9	96,0 RE
	-	-	-	-	0	0,3	0,4	0,7	0,9	3,8	3,5	3,0	7,4 EC
Prata-I	97,0	97,0	97,0	-	98,0	96,8	98,1	-	77,0	39,0	-	5,0	- E
	99,5	98,0	98,0	-	98,7	99,0	99,0	-	98,0	99,0	-	99,0	- RE
	1,0	0,4	0,5	-	1,5	1,5	1,5	-	1,4	1,9	-	1,6	- EC

continua.

continuação

HCL ELEMENTO	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,5	10,0
Bismuto-III	99,0 91,0 1,1	93,0 91,8 1,5	- - -	- - -	86,0 92,5 2,0	70,0 84,0 7,5	67,5 70,0 18,0	68,0 57,0 39,0	- - -	69,5 30,4 57,9	- - -	- - -	E RE EC
Chumbo-II	75,0 89,0 73,0	- - -	- - -	- - -	81,6 84,1 64,2	82,9 50,2 76,3	81,6 51,4 57,3	- - -	81,1 45,0 55,0	- - -	- - -	- - -	E RE EC
Tálio-I	- - -	- - -	- - -	- - -	53,0 57,0* 19 e 5	51,5 59,5* 11 e 4	49,7 58,3 13,0	50,1 56,0 12,2	- - -	50,6 57,1 14,6	- - -	- - -	E RE EC
Tálio-III	- - -	- - -	- - -	- - -	76,0 93,5 1,3	78,5 94,7 1,5	73,5 93,0 0,9	78,0 95,7 0,1	- - -	79,0 98,8 0,8	- - -	- - -	E RE EC
Ouro-III	78,5 96,0** 3,5**	98,0 97,0** 4,0	99,0 97,0** 3,0	- - -	99,5 96,7 3,0	99,8 96,3 5**0,5***	99,7 96,1*** 0,8	99,8 96,9* 3,0	99,5 97,0** 2,8	- - -	- - -	- - -	E RE EC
Mercurio-II	- - -	99,8 99,7 0,3	- - -	- - -	99,8 99,5 0,4	99,9 99,3 0,5	99,9 99,5 0,3	99,9 99,5 0,4	- - -	100 99,6 0,5	- - -	- - -	95,0 E 99,0 RE 0,3 EC
Estanho-II	31,2 tr 29,0	- - -	- - -	- - -	95,1 <1 95,0	96,6 <1 96,0	98,0 <1 98,0	- - -	98,0 <1 98,0	- - -	98,8 <1 98,0	- - -	98,8 E <1 RE 98,9 EC

* removido o ppt

**complex. frio

*** complex. quente

continua...

continuação

HCL ELEMENTO	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,5	10,0
Antimônio-III	-	-	-	97,3	96,6	97,3	98,5	98,6	-	98,5	-	-	97,0 E
	-	-	-	58,5	51,0	41,5	17,5	14,4	-	7,7	-	-	3,0 RE
	-	-	-	37,2	45,6	71,0	88,5	94,1	-	96,0	-	-	95,0 EC
Rutênio-III	82,0	-	77,4	-	73,0	70,1	-	67,8	-	67,0	62,5	32,5	26,0 E
	8,0	-	7,7	-	8,0	11,7	-	12,0	-	14,0	15,9	15,0	43,0 RE
	9,0	-	8,2	-	8,9	8,7	-	16,8	-	17,9	16,0	18,0	19,0 EC
Ródio-III	2,2	-	-	-	3,3	1,9	2,4	-	-	3,9	-	-	4,6 E
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- RE
	0,1	-	-	-	0,1	0,2	0,1	-	-	0,1	-	-	0,1 EC
Paládio-II	97,2	-	-	-	98,0	97,8	98,2	97,7	96,7	-	-	-	67,5 E
	97,0	-	-	-	98,0	98,3	98,9	98,5	98,0	-	-	-	68,4 RE
	0,3	-	-	-	0,4	0,5	0,3	0,5	0,5	-	-	-	0,4 EC
Ósmio-IV	93,0	-	-	-	96,0	82,0	79,0	77,5	77,8	77,8	-	79,0	82,0 E
	11,1	-	-	-	14,2	14,9	12,1	13,0	12,8	12,8	-	12,0	11,5 RE
	5,1	-	-	-	4,9	3,3	5,4	3,8	4,1	4,1	-	4,5	4,0 EC
Irídio-IV	1,9	-	-	-	2,0	2,0	1,6	-	2,9	-	-	-	4,5 E
	-	-	-	-	-	-	-	-	65,0	-	-	-	80,0 RE
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	1,4 EC
Platina-IV	95,5	-	-	-	96,7	97,3	98,3	97,1	-	98,2	-	-	96,0 E
	95,0	-	-	-	95,8	94,9	93,9	94,0	-	94,6	-	-	93,9 RE
	1,5	-	-	-	1,2	1,3	1,4	1,5	-	1,7	-	-	1,9 EC

E (1ª linha) = extração do cloreto

RE (2ª linha) = reextração com tiouréia e HCl de mesma concentração usado na extração.

EC (3ª linha) = extração dos complexos elemento-tiouréia tr = traços

CAPÍTULO VII

ALGUMAS APLICAÇÕES

VII.1. Urânio

Neste trabalho foi dada muita ênfase à separação do urânio de outros elementos que normalmente o acompanham, usando-se a enorme versatilidade que as aminas oferecem quando correlacionadas com a composição da fase aquosa, com o tipo de ácido usado, com a natureza do diluente e da própria amina, e ainda mais, explorando a formação de complexos na fase aquosa e também na fase orgânica. Praticamente usa mos como agente extrator apenas a tri-n-octilamina (terciária) geralmen te diluída em metil-isobutil-cetona, varsol, benzeno e xileno. Foi ex plorada a composição da fase aquosa a ser extraída, a qual foi acidifi cada com HCl (na maioria das vezes), com H_2SO_4 e com HNO_3 .

A extração de urânio e sua separação de vários elemen tos foi estudada na presença de tiouréia como complexante, lavando - se também a fase orgânica com solução ácida de tiouréia.

A separação de urânio-VI de vários outros elementos é conseguida de várias maneiras:

1. através da extração de elementos bem extraíveis em meio HCl de baixa concentração, como cádmio , chumbo, índio, bismuto, zinco, estanho, prata, antimônio, rutênio, palá dio, platina, ouro , tálio e mercúrio; o urânio permanece na fase aqu sa por não formar complexos aniônicos extraíveis nestas condições;
2. fazendo-se a extração do cloreto de uranilo em

meio HCl em concentração tal que elementos como cobre, cobalto e níquel não podem ainda ser extraídos;

3. retendo o elemento na fase aquosa, por complexação com tiouréia, enquanto o U-VI é extraído;
4. extraíndo o íon UO_2^{++} e aqueles elementos que são extraíveis nas mesmas condições, mas que podem ser reextraídos da fase orgânica por tratamento com tiouréia, enquanto o urânio permanece na amina;
5. usando outro meio aquoso no qual o elemento acompanhante pode ser extraído pela amina enquanto o urânio não o é. Como exemplo citaremos a extração de paládio neste trabalho em meio HNO_3 diluído, em concentração tal que o nitrato de urânio não é extraído.

VII.1.1. Separação urânio-cádmio

Esta separação tem muito interesse para a química do urânio, por eliminar o cádmio (elemento de alta seção de choque para neutrons térmicos) e por possibilitar sua determinação em urânio. Cádmio aparece no urânio irradiado como produto de fissão (cádmio-115m).

Esta separação se baseia na extração com TOA-benzeno em meio HCl de concentração controlada, sendo o cádmio preferencialmente extraído pela amina. Foram feitas experiências demonstrando esta possibilidade, cujos resultados estão na Tabela 35.

Nas experiências usando DUA, este sal foi tratado com HCl até dissolução completa e adicionando-se ácido para uma concentração final 0,25M em HCl, portanto, na realidade a concentração final do íon Cl^- é um pouco maior. O teste de urânio na fase aquosa após a extração foi feito pela reação com ferrocianeto.

Para a determinação de cádmio poderá ser

TABELA 35

SEPARAÇÃO DE CÁDMIO EM URÂNIO EM MEIO HCl, COM TOA-BENZENO.

EXTRAÇÃO: 1 MINUTO, UM SÓ ESTÁGIO

HCl (M)	U (mg)	U extraído	Cd(mg)	Cd extraído (%)	volume (ml) FA FO	observação
0,17	10,7	-	9,34	~99	3 3	UO ₃
0,25	10,7	-	0,34	99	3 3	UO ₃
0,25	500	traços *	9,34	99	10 3	UO ₃
0,25	500	traços *	4,67	99	15 3	DUA
0,25	1000	traços *	4,67	99	15 5	DUA
0,20	10000	traços	1,0	88** 89	25 5	DUA
* removidos lavando-se a FO com igual volume HCl 0,25M. DUA = diuranato de amônio ** duas extrações						

aplicada a técnica de absorção atômica queimando-se a fase orgânica diretamente, ou então, reextrair o cádmio com carbonato de amônio (a reextração se mostrou bastante eficiente) e determiná-lo polarograficamente.

VII.1.2. Separação urânio e índio de cádmio.

Nas condições descritas para a separação cádmio-urânio em VII-1.1., o índio acompanha o urânio, permanecendo na fase aquosa. Como estas experiências foram seguidas usando-se traçadores ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$, fácil foi constatar a partição dos três elementos. Numa experiência, 535 mg de U, como cloreto de uranilo, em HCl 0,17M, contendo 1 mg de Cd- ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$, em 5 ml de solução, foram extraídos com 3ml de TOA-benzeno, durante um minuto. Todo o cádmio foi praticamente extraído (acima de 99%), sendo acompanhado por alguma atividade de $^{115\text{m}}\text{In}$. A fase aquosa foi submetida a uma segunda extração, mostrando a nova fase orgânica que apenas $^{115\text{m}}\text{In}$ havia sido extraído, e que todo cádmio havia sido extraído na primeira extração. Depois de registrados os espectros de energia gama, as fases orgânicas foram reunidas e lavadas com um volume de HCl 0,2M, para reextrair traços de urânio, tendo reex

traído, como era previsto, alguma atividade de ^{115m}In . Concluímos, pois, que todo o urânio permanece na fase aquosa, praticamente todo índio é separado do cádmio pela extração e pela lavagem da fase orgânica, e que todo cádmio permanece na fase orgânica. Os espectros de raios gama (Figura 7) ilustram bem esta experiência.

Trabalhando-se com maior quantidade de urânio observamos que uma só extração não é suficiente para a separação total do cádmio. Dez gramas de diuranato de amônio (DUA) de elevada pureza foram dissolvidos com HCl tendo um excesso para uma acidez final de 0,2M e recebido adição de ^{115}Cd - ^{115m}In (1 mg de cádmio), num volume final de 25 ml. Uma primeira extração com 5 ml de fase orgânica TOA-benzeno, seguida de uma lavagem da fase aquosa com 5 ml de benzeno puro, reunidos à fase orgânica, evaporados até 3 ml no próprio tubo de contagem (vidro) revelou que 88% do Cd haviam sido extraídos e que cerca de 5% do índio acompanharam o cádmio na fase orgânica. Feita uma 2^a extração, sem nova adição de HCl, a extração do cádmio foi completa, sendo levemente contaminada pelo índio. Uma alíquota da solução de cloreto de urânio após as extrações revelou que todo cádmio foi extraído e que praticamente 94% do índio estavam presentes na fase aquosa. O urânio usado para esta experiência havia sido previamente extraído com TOA-benzeno, para eliminar prováveis atividades de ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po , tendo sido constatado que a atividade destes descendentes do urânio era desprezível, pois o urânio usado fôra purificado recentemente (menos de um ano). Concluímos assim que, nas condições desta experiência, 88% do Cd são removidos na primeira extração e acima de 99% do Cd são removidos com 2 extrações, passando aproximadamente 6% do índio à fase orgânica. Apenas traços de UO_2^{++} passaram à fase orgânica; estes poderão ser eliminados com lavagem com HCl de mesma concentração usada na fase aquosa de extração. A Figura 8 mostra o espectro da solução de ^{115}Cd - ^{115m}In usada nesta experiência (3ml, mesma solução adicionada ao urânio) e o espectro das fases orgânicas reunidas e evaporadas até 3ml, podendo-se notar que apenas o cádmio está presente.

VII.1.3. Separação urânio e ferro de cádmio

Usando o mesmo princípio, foi possível se

FIGURA 7. Separação U-Cd-In.

- A - Padrão ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$
- B - 1ª Fase Orgânica - $^{115}\text{Cd} + ^{115\text{m}}\text{In}$
- C - 2ª Fase Orgânica - $\text{So}' ^{115\text{m}}\text{In}$
- D - FA após a 2ª extração - $\text{So}' ^{115\text{m}}\text{In}$
- E - FA de lavagem - $\text{So}' ^{115\text{m}}\text{In}$.

FIGURA 8. Separação U-Cd-In

A.- Padrão ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$.

B - Fase Orgânica : todo ^{115}Cd e traços de $^{115\text{m}}\text{In}$.

parar ferro e urânio de pequenas quantidades de cádmio, fazendo-se a extração em meio HCl 0,2M com TOA-benzeno. Todo o cádmio foi extraído , sendo acompanhado apenas por traços de U-VI e Fe-III, os quais foram removidos por lavagem da fase orgânica com HCl 0,2M. Em seguida pode ser feita a separação ferro-urânio por dois caminhos:

a) aumentando-se a concentração do ácido para HCl 0,5M e extraíndo-se o ferro, para o que devem ser feitas 3 a 4 extrações, lavando a fase orgânica com HCl 0,5M para remover algum urânio;

b) adicionando-se tiouréia, aquecendo, resfriando, acertando a acidez para HCl 3-4M e extraíndo-se apenas o cloreto de uranilo, ficando o ferro na fase aquosa.

Foram feitas experiências usando-se 3 g de urânio em HCl 0,5M contendo 5 mg de ferro. Este foi separado com 3 extrações de igual volume TOA-benzeno e lavando-se a fase orgânica com 3 volumes de HCl 0,5M. A separação foi total. Porém, consideramos que é mais prático complexar primeiro o ferro com tiouréia e extrair o urânio. Repetindo-se esta experiência com 5 g de urânio e 5 mg de ferro, a complexação foi feita à temperatura ambiente, esperando-se 20 minutos, extraíndo-se em seguida com TOA-benzeno. Aproximadamente 98,5% do ferro ficaram retidos na fase aquosa.

Esta separação ferro-urânio foi repetida para o sistema nitrato, usando-se Ferro-59 como traçador. Uma solução contendo 1 g de U e 20 mg de Fe-III levemente acidificada com ácido nítrico recebeu a adição de 1 ml de solução saturada de tiouréia, a mistura foi aquecida durante 2 minutos e logo resfriada, em seguida adicionando-se HNO₃ para se ter uma concentração final de HNO₃ 2M. O nitrato de uranilo foi extraído usando-se 3 volumes de TOA-benzeno; a fase aquosa foi evaporada e após destruição da matéria orgânica foi retomada com 3 ml de HCl, tendo-se determinado o ferro através do fotopico de ferro-59. Uma alíquota da fase orgânica homogeneizada foi também medida por espectrometria de raios gama. Os resultados indicaram que apenas 6% do ferro total passaram à fase orgânica, o que está de acôrdo com experiências de extração de ferro em meio HNO₃ contendo tiouréia, na au

sência de urânio.

VII.1.4. Separação urânio-prata

A separação de prata em soluções de sais de urânio é de grande interesse por se desejar conhecer o conteúdo de pe pequenas quantidades de Ag contaminando o U, como também por determinar pra ta como produto de fissão: ^{109m}Ag , ^{111}Ag , ^{112}Ag , ^{113}Ag e ^{114}Ag .

Foram feitas experiências de separação de prata em soluções de cloreto de uranilo, com o objetivo de se determi nar microquantidades de prata em urânio. Em experiências nas quais fo ram usados 20 g de diuranato de amônio de elevada pureza química, o sal foi dissolvido cuidadosamente com HCl, evitando-se excesso do ácido. Após a adição de 100 microgramas de $\text{Ag-}^{110m}\text{Ag}$ foi tentada a extração com TOA-benzeno. A extração de prata foi muito baixa, sendo ainda menor após sucessivas adições de HCl. Concluiu-se assim que para grandes quantida des de cloreto de uranilo a extração de prata pela amina é ineficiente, não podendo ser aplicada. Esta experiência foi repetida dissolvendo-se 20 g de DUA com HNO_3 e adicionando-se ácido clorídrico para se ter HCl 0,5M. Esta solução (25 ml), contendo 100 microgramas de $\text{Ag-}^{110m}\text{Ag}$, foi extraída com 5 ml de TOA-benzeno. A fase orgânica foi separada, a solução de urânio foi lavada com 5 ml de benzeno puro, as fases orgâni cas reunidas no tubo de contagem (vidro) e evaporadas em banho-maria até 3 ml e contadas (contagem total, espectrometria gama). Esta experiên cia acusou uma extração de 80,0% de Ag, indicando assim que poderá perfeitamente ser usada, aplicando-se 2 a 3 extrações sucessivas, para a separação e determinação de prata em urânio.

Experiências de separação de prata em solu ções de UO_2^{++} foram feitas também usando-se 20 g de diuranato de amônio dissolvido em HCl cuja concentração final foi acertada para 3M, adição de ^{110m}Ag e em seguida adição de 2 ml de tiouréia saturada, esperando -se 5 minutos para a complexação. O urânio foi removido por sucessivas extrações com igual volume TOA-benzeno, a prata ficando totalmente reti da na fase aquosa. Experiências para a determinação de prata em urânio estão em andamento para a análise de diuranato de amônio produzido no

I.E.A., a prata sendo determinada por absorção atômica diretamente na fase orgânica, após a sua extração em meio $\text{HNO}_3\text{-HCl}$. Como já mencionado no Capítulo VI, a extração de prata em meio contendo KI permite excelente transferência da prata para a fase orgânica amina-diluyente. Experiências exploratórias revelaram que a extração de prata em soluções de nitrato de urânio contendo KI podem possibilitar a determinação daquele elemento mais facilmente que em meio HCl. A determinação da prata está sendo tentada diretamente na fase orgânica por espectrofotometria de absorção atômica.

VII.1.5. Separação de urânio-paládio

Como para a prata, também há bastante interesse em métodos que possibilitem a separação e determinação de paládio em urânio. Alguns radioisótopos deste elemento aparecem como produtos de fissão no urânio : ^{111}Pd e ^{112}Pd .

Ao contrário das experiências de extração de prata, a extração de pequenas quantidades de paládio em cloreto de urânio se mostrou muito eficiente. Usando-se 20 g de diuranato de amônio dissolvido em HCl e acidez final ajustada para 0,5M, num volume de 50ml de solução, a extração de paládio com 2 porções de 3 ml de TOA- benzeno foi acima de 99,5%. A fase orgânica foi lavada com HCl 0,5M para remover traços de urânio. Foi usado ^{109}Pd como traçador, sendo a massa total de Pd adicionado igual a 100 microgramas.

Por outro lado, paládio, como prata, poderá ficar totalmente retido na fase aquosa complexado pela tiouréia a extraíndo-se o urânio em meio HCl mais concentrado.

Vimos também (Cap.VI) que a extração de paládio é muito boa em meio HNO_3 . Assim, a separação paládio-urânio poderá ser feita em meio HNO_3 , sendo o paládio bem extraído pela amina, em condições ajustadas de modo a não extrair o nitrato de urânio, que requer elevadas concentrações de HNO_3 ou de nitratos.

VII.1.6. Separação urânio-rutênio.

Rutênio é outro elemento que aparece associado ao urânio sendo formado como produto de fissão (^{103}Ru e ^{106}Ru). A química do rutênio é bastante ingrata, requerendo muito cuidado por parte do analista.

Para a separação rutênio-urânio foi aproveitada a propriedade de formação de complexos estáveis do Ru com tiouréia. As experiências de separação de pequenas quantidades de rutênio em cloreto de urânio foram feitas adicionando-se radorutênio $^{103}, ^{106}\text{Ru}$ como RuCl_3 à solução de urânio, complexando-se o rutênio com tiouréia a quente durante dois minutos e extraíndo-se o cloreto de urânio em HCl 3M com TOA-benzeno. Os espectros de raios gama revelaram que cerca de 92% do rutênio ficaram retidos na fase aquosa.

VII.1.7 Método para a determinação espectrofotométrica de urânio.

Fazendo uso dos conhecimentos adquiridos durante a realização desta tese, idealizamos e colocamos em prática um procedimento para a determinação de urânio em várias soluções para as quais é, frequentemente, requerida a determinação de urânio. Estas soluções são originadas em diversas fases dos processos de purificação de urânio nas unidades pilôtos de purificação em funcionamento no I.E.A., como também originadas em experiências diversas em pesquisas sobre urânio.

O método aqui descrito determina urânio diretamente na fase orgânica por espectrofotometria. Urânio é extraído por tri-n-octilamina 5% em benzeno de suas soluções clorídricas e as leituras são feitas em 430 mμ. A extração do urânio é feita em HCl 3-4M e mostramos nesta tese que nestas condições vários outros elementos são extraídos juntamente com o urânio, entre eles ferro, cobre, cádmio, índio, zinco, prata, bismuto, tálio, chumbo, ouro, ósmio e platina. Dêstes elementos, apenas aqueles que colorem a fase orgânica se constituem em interferências sérias, como ferro, cobre, ouro, rutênio, paládio, ósmio e platina. Experimentalmente demonstramos que a interferências dêstes sete elementos na determinação espectrofotométrica de urânio é eliminada pelo uso de tiouréia como agente complexante, impedindo a sua extração pe

la amina e permitindo ser extraído apenas o urânio.

Nas soluções usualmente encontradas em nos laboratórios, dos contaminantes citados, os mais frequentes são o cobre e o ferro, o primeiro numa concentração menor que 0,1% e o ferro em concentrações até 1% calculados sobre o urânio. Assim, para demonstração da eficiência do método, a concentração destes dois elementos foi propositadamente aumentada até 1-5%, extraindo-se o urânio nestas soluções e determinando-o na fase orgânica diretamente por espectrofotometria.

Método A. Determinação de urânio em diuranato de sódio.

A determinação de urânio foi feita em soluções de cloreto de uranilo (aproximadamente 10 g U/l) provenientes da dissolução de diuranato de sódio, cuja composição média ⁽³⁰⁵⁾ é apresentada na Tabela 36,

TABELA 36

COMPOSIÇÃO MÉDIA DO DIURANATO DE SÓDIO ⁽³⁰⁵⁾

ELEMENTO	%
U como U_3O_8	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Mo	0,0005
As	0,01
P como PO_4	0,3
S como SO_4	1,5
F	0,02
Halogênios	0,015
Th como ThO_2	0,3 a 8,0
Terras raras	0,2
Sm+Eu+Gd+Dy	0,02 max.
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Ti	0,015
Si como SiO_2	1,5
Na como Na_2O	9,2

às quais foram feitas adição de ferro e cobre para totalizar de 1 a 5% sobre urânio.

Para a determinação de urânio nestas soluções pipeta-se uma alíquota contendo de 10 a 50 miligramas de U para um tubo de centrífuga com rolha esmerilhada (o próprio tubo de extração), aquece-se em banho-maria, precipita-se com NH_4OH e centrifuga-se. O sobrenadante é removido e desprezado. O precipitado é dissolvido com 5 a 10 gotas de HCl 5M, o suficiente para a dissolução, adicionando-se 2 ml de solução saturada de tiouréia, aquecendo-se a solução no mesmo tubo em banho-maria durante 5 minutos, esfriando-se e adicionando-se ácido necessário para se ter no final 5 a 6 ml de solução 3-4M em HCl .

Em seguida é feita a extração usando-se 3 porções de 3 ml de TOA-5%-benzeno, extraíndo-se durante um minuto, removendo-se as fases orgânicas com uma micropipeta provida de bulbo de borracha diretamente para um balão volumétrico de 10 ml, filtrando-se por um papel de boa porosidade (SS faixa preta) previamente umedecido com benzeno. Após a 3ª extração o papel é lavado com benzeno até completar o volume. A solução é homogeneizada, transferida para uma célula de 1 cm e as leituras feitas em 430,0 mμ, usando-se como referência uma fase orgânica TOA-benzeno que extraiu 5-6 ml de solução contendo 2 ml de solução saturada de tiouréia e sendo 3-4 M em HCl .

A curva padrão é feita usando-se a mesma técnica, extraíndo-se ao redor de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de urânio e colocando-se em balão volumétrico de 10 ml. Foi usada uma solução padrão de cloreto de urânio contendo 10,713 mg de U/ml, pipetando-se 1, 2, 3, 4 e 5 ml. Uma curva (Figura 2) segundo Ringbom⁽³⁰⁷⁾ indicaram um intervalo ótimo de uma concentração de 1,8 a 7,0 mg U/ml na fase orgânica.

A Tabela 37 indica alguns resultados da determinação de urânio numa solução contendo 10,190 g/l em U (determinação volumétrica⁽²¹⁶⁾), pelo método aqui descrito.

TABELA 37

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO EM DIURANATO DE SÓDIO DIRETAMENTE NA FASE ORGÂNICA TOA-BENZENO. LEITURA EM 430,0 mμ

Determinação nº	Adicionado (%/U)		Urânio encontrado g/l (*)	Erro (%)
	cobre	ferro		
1	-	-	10,100	- 0,88
2	-	-	10,220	+ 0,29
3	1,0	1,0	10,200	+ 0,09
4	2,0	2,0	10,220	+ 0,29
5	5,0	5,0	10,240	+ 0,49
6	5,0	-	10,180	- 0,10
7	-	5,0	10,240	+ 0,49
(*) média para duas paralelas				

Método B. Determinação de urânio em soluções muito impuras.

No caso de soluções de urânio altamente impurificadas, principalmente para soluções contendo mais de 5% de ferro e cobre, a etapa inicial é feita precipitando-se o urânio com NH_4OH na presença de ácido etilenodinitrilotetraacético (EDTA). O precipitado é dissolvido com HCl e depois da adição de tiouréia, a determinação do urânio é feita seguindo o procedimento já descrito.

VII.2. Separação ferro-cádmio-índio

Este tipo de separação é de bastante interesse em química de fissão e também em radioquímica. Cádmio e índio, tanto em concentrações submicroquímicas (como os respectivos radioisótopos livres de carregadores) como em pequenas quantidades, são eficientemente coletados por meio de hidróxido férrico, devendo depois serem separados do ferro. Cádmio aparece também como produto de fissão ^{115}Cd , o mesmo acontecendo com o índio $^{115\text{m}}\text{In}$, estando os dois elementos geneticamen

te ligados através de ^{115}Cd que decai formando $^{115\text{m}}\text{In}$.

Interessantes separações destes 3 elementos foram conseguidas aqui usando-se duas linhas de trabalho:

- a) cádmio é extraído primeiro, em meio HCl 0,17-0,20M com TOA-Benzeno, enquanto índio e ferro ficam na fase aquosa. Traços de ferro extraídos pela amina foram lavados com HCl 0,2M;
- b) em seguida, a separação ferro-índio é conseguida complexando-se o ferro com tiouréia, aumentando-se a concentração de HCl para 0,5M-1M, e extraíndo-se o índio, enquanto o complexo ferro tiouréia fica na fase aquosa.

Estas experiências foram feitas usando-se macro quantidades de ferro (20 a 100 mg de Fe-III), de 0,5 a 1,0 mg de Cd ir radiado, sendo que o Índio- $^{115\text{m}}$ se achava sem carregador isotópico.

Outras separações seguindo esta linha de trabalho são possíveis. Por exemplo foram feitas separações dos pares cádmio-cobre, zinco-cobre e zinco-ferro, sempre complexando o cobre e o ferro com tiouréia, extraíndo-se o cádmio e o zinco com TOA-benzeno em meio HCl de concentração apropriada.

A separação cádmio-cobre é de bastante interesse analítico, estes dois elementos sendo precipitados juntos nos procedimentos analíticos clássicos e a sua separação feita na presença de HCl precipitando-se os sulfetos. Apenas o sulfeto de cádmio é precipitado, pois a constante de estabilidade do cianeto de cobre é maior que a do correspondente cianeto complexo de cádmio. Devido à alta toxidez do HCN, vários métodos foram descritos para a separação destes dois elementos evitando o uso do ácido cianídrico (280, 281 e 283). Na separação aqui proposta, o cobre é retido na fase aquosa complexado pela tiouréia, enquanto o cloreto de cádmio é extraído pela TOA-benzeno. A identificação do cobre na fase aquosa é feita simplesmente alcalinizando com NaOH ou NH_4OH , precipitando o sulfeto; este é dissolvido com HNO_3 e comprovado pela adição de NH_4OH . Cádmio é identificado na fase orgânica

nica, extraíndo-se com carbonato de sódio ou de amônio, adicionando-se tiouréia e aquecendo-se, aparecendo o precipitado de CdS característico.

VII.3. Separação cobre-cobalto

Este tipo de separação apresenta interesse em química analítica e também em radioquímica, em alguns casos havendo exigência de separações de cobre livre de carregador de grandes quantidades de cobalto. É a situação que se apresenta por exemplo na irradiação de cobalto por partículas alfa, produzindo um radioisótopo de cobre : ^{59}Co (alfa,n) ^{62}Cu ; este radioisótopo tem meia vida relativamente curta (9,7 min) exigindo portanto um método rápido para sua separação do alvo irradiado. A técnica de extração com aminas em meio HCl aqui discutida permite uma separação desta natureza.

Cobre e cobalto são extraídos pela amina em concentrações de HCl relativamente altas, acima de 5M, os dois elementos apresentando comportamento semelhante. Portanto, eles não podem ser separados apenas por extração com TOA em meio HCl. Porém, a separação através da complexação do cobre com tiouréia é muito fácil. A complexação é feita mesmo à temperatura ambiente, extraíndo-se em seguida o cobalto. Ou então, vindo de uma situação na qual os dois elementos foram extraídos pela TOA-benzeno, basta tratar a fase orgânica com solução HCl-tiouréia, sendo apenas o cobre reextraído.

Uma situação parecida ocorre na preparação de cobre-66 (5,1 min), cobre-67 (58,5h) e cobre-68 (32 seg), obtidos por irradiação de zinco: ^{66}Zn (n,p) ^{66}Cu , ^{68}Zn (gama, p) ^{67}Cu , ^{67}Zn (d,2p) ^{67}Cu e ^{68}Zn (n,p) ^{68}Cu . Os radioisótopos de cobre são obtidos na forma livre de carregador e podem ser separados do alvo irradiado fazendo-se a extração em meio HCl, extraíndo-se o zinco e deixando o cobre na fase aquosa, complexado com tiouréia.

VII.4. Prata

Interessantes separações de prata de vários elementos

podem ser conseguidas usando as seguintes propriedades:

- a) a extração de prata em baixa concentração de HCl; já em HCl 0,1M pode-se extrair 97% de prata, num só estágio, a partir de suas soluções puras. Assim, são possíveis extrações de Ag^+ na presença de urânio, índio, cobalto, ferro e cobre. A extração de pequenas quantidades de prata na presença de muito urânio já foi discutida em VII-1.4.;
- b) os complexos estáveis formados pela tiouréia com certos elementos, como a prata, não são extraíveis pela amina, podendo p.ex. permitir separações de cádmio, índio, zinco, estanho - elementos estes que são extraídos já em concentrações relativamente baixas de HCl, enquanto a prata fica complexada na fase aquosa pela tiouréia;
- c) reextração da prata por tratamento da fase orgânica com tiouréia, permitindo separação de elementos coextraídos em meio HCl, tais como urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto;
- d) solubilização de sais pouco solúveis em meio ácido, como AgCl e AgI, pela adição de tiouréia.

Vê-se assim que através de sua facilidade de extração pelas aminas em baixas concentrações de HCl (ou HI) ou através de sua forte complexação pela tiouréia, a prata pode ser separada de vários elementos.

Prata está associada a vários dos elementos acima citados. Por exemplo, aparece como produto de fissão em urânio: ^{111}Ag (7,5 d) e ^{112}Ag (3,2 h). É formada a partir de cádmio bombardeado por prótons: ^{106}Cd (p,alfa) ^{103}Ag (59 min), ou aparece como descendente do cádmio: ^{104}Cd decai formando ^{104}Ag (27 min), e ^{107}Cd decai formando ^{107m}Ag (44 seg). AgCl é frequentemente usado como coletor em processos radioquímicos, devendo depois ser a prata separada do elemento coletado. Em trabalhos de separação de prata em mistura de produtos de fissão, um dos elementos frequentemente coprecipitados pelo AgCl é o rutênio (^{106}Ru), apresentando este elemento alguma dificuldade para

ser separado da prata. Extraíndo-se os dois elementos, Ag e Ru, em meio HCl com TOA-benzeno, em seguida pode-se separá-los fazendo-se a reextração da prata com HCl-tiouréia, enquanto o rutênio permanece na fase orgânica.

Vários procedimentos usam extensivamente a precipitação do sulfeto de prata no final da determinação. Tem sido usado H_2S ou hidrólise de tioacetamida em meio neutro ou amoniacal para a precipitação de Ag_2S . Neste trabalho foi verificado que tiouréia substitui bem a tioacetamida, um reagente bem mais caro.

Finalmente, em alguns procedimentos radioquímicos, a prata de fissão é separada como AgCl. Um dos inconvenientes apontados é a coprecipitação de iodeto, também como produto de fissão. Isso obriga a uma dissolução do precipitado com NH_4OH seguida de precipitação do sulfeto. Aqui também pode ser explorada a facilidade de dissolução do AgCl pela tiouréia, com a vantagem de em seguida ser a prata precipitada como sulfeto pela simples adição de NH_4OH ou NaOH. O precipitado formado a quente é bastante denso e filtra bem.

VII.5.1. Chumbo e bismuto.

Estes dois elementos aparecem frequentemente associados, como por exemplo nas famílias naturais do urânio, tório e actínio, ou em processos nucleares como $^{204}Pb(d,2n)$ ^{204}Bi e $^{206}Pb(d,2n)$ ^{206}Bi .

Foi mostrado aqui que as extrações destes elementos em meio HCl contendo KI são bem superiores às feitas em meio HCl. O uso de KI permitiu eficiente separação dos radioisótopos de chumbo e bismuto das soluções de cloreto de tório, quando estes elementos eram fracamente extraídos em meio HCl. Esta técnica é de fundamental importância para a preparação de radiochumbo e radiobismuto a partir das soluções de tório, de grande interesse em radioquímica. Por exemplo, o comportamento de coprecipitação de chumbo em vários sistemas foi estudado sistematicamente numa extensão bem maior do que para qualquer outro elemento. Isso foi possível graças principalmente à disponibilidade de ^{212}Pb livre de carregador, obtido da família do tório-232,

sua conveniente meia vida e características de decaimento, que conduziram ao seu uso tão divulgado em estudos de comportamento químico em sistemas contendo quantidades imponderáveis de radiochumbo.

VII.5.1. Preparação de ^{212}Pb e ^{212}Bi para uso como traçadores.

Dado o grande interêsse na obtenção destes radioisótopos na forma livre de carregadores, vários trabalhos foram descritos para a sua separação de soluções de sais de tório. Kahne Langhorst⁽²⁸³⁾ usaram resina catiônica forte para esta preparação. Outros procedimentos são baseados em extração com solventes ou cromatografia em papel e também por coprecipitação com reagentes orgânicos⁽²⁸⁴⁾. O método aqui proposto para a preparação destes traçadores, extraindo-os de uma solução de ThCl_4 em meio HCl diluído e contendo KI adicionado, é bastante conveniente, rápido e de alto rendimento. O procedimento está descrito em VI.14.7.6.

VII.6. Separação cádmio-índio. Preparação de $^{115\text{m}}\text{In}$ livre de carregador.

Cádmio e índio aparecem como radioisótopos geneticamente associados quando da irradiação de cádmio com neutrões: $^{114}\text{Cd}(\text{n},\gamma)$ $^{115}\text{Cd} \rightarrow ^{115\text{m}}\text{In}$; estes radioisótopos aparecem também como produtos de fissão em urânio. A separação destes dois radioisótopos é de extrema importância em radioquímica para a preparação de $^{115\text{m}}\text{In}$, usado como traçador livre de carregador e também em diagnósticos médicos. A separação aqui proposta se baseia na extração seletiva do cádmio em meio HCl 0,08 a 0,20M, ficando todo o índio na fase aquosa. Após a regeneração do $^{115\text{m}}\text{In}$ por crescimento radioativo a partir de seu gerador, a fase orgânica TOA-benzeno pode ser novamente tratada com solução HCl 0,08 a 0,20M, reextraindo novamente o índio. A separação (VI.5.2.) é rápida e eficiente. O índio obtido é radioativamente puro.

Índio e cádmio aparecem também frequentemente associados à prata, podendo estes elementos serem separados pelas técnicas aqui propostas. Alguns exemplos destas associações são:

Separações frequentemente exigidas em radioquímica são cádmio em mistura de produtos de fissão, cádmio de prata usada como alvo de irradiação, cádmio de tório usado como alvo de irradiação e cádmio de cobre. Em todos estes casos poderão ser aplicados esquemas aminas diluentes em HCl tiouréia, na extração ou na reextração.

VII.7. Separação de cobre de vários elementos

Cobre é bem extraído pelas aminas a partir de HCl 4M. O complexo cobre-tiouréia não é extraído, enquanto o cloreto de cobre é bem reextraído da fase orgânica por meio de tiouréia, propriedade esta que possibilita interessantes separações. Assim, quando complexado por tiouréia, cobre pode ser separado de urânio, cádmio, chumbo, índio, zinco, cobalto, estanho e antimônio, sendo estes elementos extraídos pela amina (TOA-benzeno), enquanto todo o cobre fica retido na fase aquosa. Usando-se agora a propriedade de ser o cobre bem reextraído da fase orgânica com tiouréia, ele poderá ser separado de urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio, ródio, e estanho - estes permanecendo na fase orgânica.

Além de permitir separações explorando a formação de complexos cobre-tiouréia, este elemento pode ser separado de vários outros pela variação da concentração de HCl. Cobre pode ser separado daqueles elementos que apresentam boa extração já em baixa concentração de HCl, como por exemplo urânio-VI, cádmio e índio, zinco, estanho-II, bismuto-III, chumbo, antimônio, tálio, ferro, prata, rutênio, paládio, platina, ouro e mercúrio.

Alguns destes esquemas poderão ser aplicados em separações radioquímicas como para: ${}^{59}\text{Co}(\text{alfa},n)$ ${}^{62}\text{Cu}(9,7 \text{ min})$, ${}^{64}\text{Zn}(n,p)$ ${}^{64}\text{Cu}$, ${}^{66}\text{Zn}(n,p)$ ${}^{66}\text{Cu}(5,1 \text{ min})$, ${}^{68}\text{Zn}(\text{gamma},p)$ ${}^{67}\text{Cu}(58,5 \text{ h})$, ${}^{67}\text{Zn}(d,2p)$, ${}^{67}\text{Cu}$, ${}^{68}\text{Zn}(n,p)$ ${}^{68}\text{Cu}(32 \text{ seg})$ - nas quais é exigida uma separação rápida.

Em vários processos o cobre é separado no final por uma precipitação na forma de sulfeto. Como já descrito para a prata em VII.4., também o cobre poderá ser precipitado pela hidrólise da tiouréia, em substituição ao H_2S gerado comumente ou à hidrólise da tioacetamida.

VII.8. Cobalto

A separação níquel-cobalto, de muito interesse em química analítica, já é descrita na literatura, apenas o cobalto sendo extraído pelas aminas em meio HCl acima de 5M^(264, 269, 270).

A extração de cloreto de cobalto colore a fase orgânica de azul intenso, podendo-se determiná-lo espectrofotometricamente por leitura direta na fase orgânica. Íons coloridos também extraídos pelas aminas podem ser separados usando a diferença de concentração de HCl na qual o elemento é extraído ou então usando a propriedade de complexação de certos elementos pela tiouréia. Assim, Fe-III, Ru-III, Pd-II, Pt-IV, Au-III, U-VI, podem ser extraídos antes que o cobalto, numa concentração de HCl tal que ele não é extraído. Pode-se também reter certos elementos na fase aquosa complexados pela tiouréia, como é o caso do cobre, pois este elemento seria extraído juntamente com o cobalto. Além disso, existe ainda a possibilidade de extrair estes elementos em meio HCl 0,1 a 3M, em seguida aumentar a concentração do HCl para extrair estes elementos em meio HCl 0,1 a 3M, em seguida aumentar a concentração do HCl para extrair cobre e cobalto, finalmente reextraindo apenas o cobre da fase orgânica por tratamento com tiouréia-HCl, o cobalto permanecendo na fase orgânica.

VII.9. Rutênio

O pronunciado efeito de complexação do rutênio pela tiouréia, seus complexos sendo pouco extraídos pela TOA-benzeno em meio HCl, permite boas separações de vários outros elementos como cádmio, antimônio, índio, zinco e estanho - estes sendo bem extraídos. A separação de rutênio de elementos como cobre, prata, chumbo, tálio, paládio, ouro e mercúrio pode ser conseguida extraindo-se estes elementos pela

amina e tratando a fase orgânica com tiouréia-HCl, quando então o rutênio permanece na fase orgânica, os demais elementos sendo reextraídos. Separações desta natureza são de grande interesse em química de fissão. Rutênio é um dos mais importantes produtos de fissão (^{103}Ru com 3,7% e ^{106}Ru com 0,5% de rendimento de fissão). Dada a formação de um grande número de complexos e podendo existir em vários estados de valência, a química do rutênio é bastante difícil. Ele apresenta um comportamento relativamente complicado na extração por solventes, sendo por exemplo parcialmente extraído por fosfato de n-tributila (TBP) e tendendo a acompanhar o urânio e plutônio quando extraídos em soluções de elementos combustíveis "queimados", oferecendo séria dificuldade de separação. Neste trabalho é dada boa contribuição à química de extração do rutênio, facilitando a sua separação de vários elementos.

Vimos, assim, que é fácil uma separação de rutênio do urânio, complexando-se Ru com tiouréia em meio ácido clorídrico e extraíndo-se o UO_2^{++} com TOA-benzeno.

Para os elementos do grupo da platina é requerida, muitas vezes, uma separação rutênio - paládio. Sugerimos aqui uma extração em meio HCl com TOA-benzeno, tratando-se a fase orgânica com tiouréia-HCl, quando todo paládio é reextraído e a maior parte do rutênio permanece na fase orgânica.

VII.10. Paládio

Paládio é um elemento bem extraído pelas aminas em soluções diluídas de HCl. Por outro lado, é bem reextraído por soluções HCl-tiouréia quando na fase orgânica amina-diluente, facilitando en tão várias separações. Por exemplo, uma separação de muito interesse para o grupo da platina é paládio-cobre (cobre é um metal de base, sem pre acompanhando o grupo de platina); os dois elementos podem ser sepa rados já explorando a diferença de concentração do HCl na fase aquosa, o paládio sendo bem extraído em HCl diluído, enquanto que o cobre nece sita concentrações relativamente altas de HCl. Separações do paládio de elementos como ferro, urânio, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio,

e estanho, foram feitas através da reextração com tiouréia, sendo o paládio eficientemente reextraído, os demais permanecendo na fase orgânica.

Paládio é excepcionalmente bem extraído pelas aminas quando em meio HNO_3 , enquanto vários outros elementos não são extraídos nestas condições, como prata (há alguma extração), cobre e zinco. Por outro lado, como para o sistema HCl , o paládio é também bem reextraído da fase orgânica quando contactada com tiouréia. Estas propriedades de extração em meio nítrico e reextração com tiouréia ampliam muito os esquemas de separação para o elemento paládio.

As propriedades aqui descritas podem ser aplicadas para a solução de problemas que surgem em várias separações de interesse radioquímico, das quais citamos alguns exemplos: $^{96}\text{Ru}(\text{alfa}, 2n)$ $^{98}\text{Pd}(17,5 \text{ min})$, $^{96}\text{Ru}(\text{alfa}, n)$ $^{99}\text{Pd}(21,6 \text{ min})$, $^{98}\text{Ru}(\text{alfa}, n)$ $^{101}\text{Pd}(8,5 \text{ h})$, $^{109}\text{Ag}(n, p)$ $^{109m}\text{Pd}(4,75 \text{ min})$, $^{109}\text{Ag}(d, 2p)$ $^{109}\text{Pd}(13,5 \text{ h})$, $^{114}\text{Cd}(n, \text{alfa})$ $^{111}\text{Pd}(22 \text{ min})$ e separações de $^{112}\text{Pd}(21 \text{ h})$ como produto de fissão em urânio.

VII.11. Platina

Como o paládio e o ouro, a platina é bem extraída em baixas concentrações de HCl . Assim este elemento pode ser separado de cobre, por exemplo, que frequentemente o acompanha, pela simples extração com TOA-benzeno em HCl 0,1 a 1,0M; o cobre não é extraído. Por outro lado, sendo a platina bem reextraída da fase orgânica por tratamento com tiouréia, pode ser separada de elementos como U, Fe, Cd, In, Zn, Sn, Sb e Ru, que não são reextraídos.

As técnicas aqui descritas poderão ser aplicadas para a resolução de pares de radioisótopos geneticamente ligados, como: $\text{Ir}(d, 2n)$ $^{191}\text{Pt}(3,0 \text{ d})$.

Elementos que se acham associados à platina na natureza, como ouro, mercúrio, prata, cobre, níquel, ferro e chumbo, podem ser separados por esquemas aqui discutidos.

Na tecnologia nuclear a platina aparece às vezes associada ao urânio em ligas binárias, devendo ser separada. Richmond e colab.⁽²⁸⁵⁾ usaram H_2S para uma separação U-Pt. Esta mesma separação pode ser feita facilmente, mantendo-se a platina complexada pela tiouréia na fase aquosa, extraíndo-se o cloreto de uranilo pela amina.

VII.12 Ouro

Ouro é um elemento facilmente extraído por TOA em HCl diluído, facilmente reextraído da fase orgânica por contacto com tiouréia e, quando complexado na fase aquosa pela tiouréia, não pode ser extraído pela amina. Estas propriedades permitem ótimas separações de ouro de vários outros elementos. Assim, poderá ser extraído em meio HCl diluído, quando então é separado de urânio, cobalto, ferro, cobre, ródio e irídio, estes permanecendo na fase aquosa por requererem maior concentração de HCl para a sua extração. Ouro quando complexado pela tiouréia na fase aquosa poderá ser separado de urânio, cádmio, Índio, zinco, chumbo, cobalto, estanho - estes sendo extraídos pela amina. Finalmente, estando o ouro extraído como clorocomplexo pela TOA-benzeno, juntamente com elementos como urânio, ferro, cádmio, Índio, zinco, cobalto, rutênio e estanho, pode ser reextraído da fase orgânica com tiouréia-HCl, os demais acompanhantes ficando na amina.

Verificamos também que estando o ouro na fase orgânica amina, juntamente com ferro e urânio, pode ele ser separado destes elementos por simples reextração com água, o urânio e o ferro deixam a fase orgânica, enquanto o ouro oferece alguma dificuldade para ser reextraído com água. Finalmente, poderá ele ser reextraído com tiouréia.

As técnicas descritas neste trabalho contribuem para a resolução analítica de pares de elementos em situações tais como Ir(alfa,4n) $^{191}Au(3,0\text{ h})$, Pt(d,3n) ^{191}Au , Ir(alfa,3n) $^{192}Au(4,7\text{ h})$, Pt(d,2n) ^{192}Au , Pt(d,3n) $^{193}Au(16\text{ h})$, Ir(d,3n) $^{194}Au(39,5\text{ h})$, Pt(d,2n) ^{194}Au , Ir(alfa,2n) ^{195}Au , Pt(d,n) $^{195}Au(185\text{ d})$, Pt(d,n) $^{196}Au(5,6\text{ d})$, $^{198}Hg(n,p)$ $^{198}Au(2,7\text{ d})$, Pt(d,n) $^{199}Au(3,15\text{ d})$, $^{199}Hg(n,p)$ ^{199}Au , $^{200}Hg(n,p)$ $^{200}Au(48\text{ min})$, $^{202}Hg(gama,p)$ $^{201}Au(26\text{ min})$ e $^{201}Hg(n,p)$ ^{201}Au . Assim,

frequentemente, em trabalhos de bombardeio de platina, irídio e mercúrio metálicos em aceleradores (cyclotron), são requeridas separações rápidas de ouro na forma livre de carregador, induzido pelo bombardeio. Os esquemas aqui sugeridos poderiam ser aplicados.

VII.13. Estanho

Este elemento não mostrou nenhuma tendência de formação de complexos com tiouréia, sendo bem extraído pela amina na presença deste complexante. Também o cloreto estanoso não é reextraído da fase orgânica pela tiouréia. Assim, estanho pode ser separado de elementos como ferro, cobre, prata, rutênio, ródio, ósmio, paládio, platina, ouro e mercúrio, mantidos na fase aquosa por complexação com tiouréia. Ou então, estando o estanho na fase orgânica, pode ser separado de elementos como cobre, prata, bismuto, chumbo, tálio, paládio, ouro, mercúrio e platina - estes sendo reextraídos da amina (TOA-benzeno) pela tiouréia-HCl, enquanto estanho permanece na fase orgânica.

VII.14. Mercúrio

Mercúrio se comporta como o ouro em relação à tiouréia. Quando extraído em meio HCl pelas aminas (TOA-benzeno) é dificilmente reextraído com água, permanecendo na fase orgânica. Neste caso pode ser separado de elementos como ferro, urânio, cobre e cobalto. Estudamos a reextração de mercúrio com tiouréia, sendo ele facilmente reextraído da fase orgânica, resolvendo assim, com muita vantagem, o inconveniente de mercúrio permanecer na fase orgânica após reextração com vários reagentes⁽²⁷⁰⁾.

Como o ouro, as propriedades do mercúrio com relação à complexação com tiouréia e extração pelas aminas de alto peso molecular, possibilitam várias separações.

VII.15. Determinação de elementos diretamente na fase orgânica amina-diluente.

Indicamos neste trabalho várias possibilidades de de

terminações de alguns elementos diretamente na fase orgânica na qual eles foram extraídos. Foi mostrado o exemplo de determinação de U-VI, cujas curvas de calibração para os sistemas HCl e H_2SO_4 foram construídas usando-se medidas espectrofotométricas. Vimos por exemplo que fazendo-se a extração do íon UO_2^{++} na presença de tiouréia em meio HCl ou H_2SO_4 , alguns elementos que poderiam interferir no mesmo máximo de absorção usado para as leituras do urânio podem ser eliminados, entre eles: ferro-III, paládio-II, ouro-III, cobre e platina.

Excelentes determinações por espectrofotometria de absorção atômica podem ser feitas usando-se a fase orgânica TOA-diluentes, queimando-a diretamente. Foram iniciados em nossos laboratórios trabalhos para a separação e determinação de elementos como chumbo, bismuto, ferro, cobre, cobalto, estanho, prata, zinco, cádmio, ouro, paládio e platina em urânio e tório.

VII.15.1. Determinação de chumbo por absorção atômica.

Preliminarmente foram feitas extrações de cloreto de chumbo em soluções aquosas 0,5M em HCl; 25 ml de fase aquosa foram extraídos com TOA 5%-benzeno usando-se 4, 3 e 3ml de fase orgânica, sucessivamente. As fases orgânicas foram reunidas em balão volumétrico de 10 ml, completado o volume com benzeno puro. As leituras foram feitas em chama de hidrogênio-ar, na linha 2833,0A μ . A fase aquosa após a extração foi evaporada e colocada em volume de 10 ml e queimada diretamente. As curvas padrões foram feitas em meio HCl 0,5M-20% isopropanol e contendo 2, 4, 6 e 8 ppm em Pb. As leituras caem numa linha reta.

Estas experiências preliminares permitiram concluir que a determinação de chumbo pela queima direta da fase orgânica amina-benzeno não apresenta problema na queima, mas a extração do chumbo em 3 estágios não foi além de 75% nas condições descritas. Como se pretende determinar chumbo e outros elementos em urânio e tório e, sabendo-se de antemão que a adição de KI (VI.14.5) melhora muito a extração do chumbo em HCl diluído (0,5M), foram iniciados estudos para a extração de chumbo em meio HCl diluído na presença de KI em solu-

ções de cloreto de urânio e cloreto de tório. As fases orgânicas serão queimadas diretamente. As experiências preliminares mostraram que a de terminação dentro desta linha de trabalho é perfeitamente viável.

VII.15.2. Determinação de prata, cádmio e zinco por absorção atômica.

Como para o chumbo, foram feitas determinações de prata, cádmio e zinco diretamente na fase orgânica TOA-benzeno por absorção atômica. As primeiras experiências mostraram que estes elementos podem ser perfeitamente determinados dentro deste esquema, sendo extraídos em meio HCl diluído. Foram feitas curvas de calibração para os 3 elementos de 1 a 10 ppm, usando-se 10 ml de fase orgânica TOA 5%-benzeno, as extrações tendo sido feitas em 3 contactos sucessivos com 4, 3 e 3 ml, cada um dos três elementos tendo sido extraído de uma fase aquosa de 25 ml. Estas experiências haviam sido antes controladas por meio dos respectivos traçadores, a extração feita em condições idênticas. Para os três elementos a extração foi quantitativa em meio HCl 0,5M. Porém, quando se passou a extraí-los em soluções de cloreto de urânio contendo acima de 5 g de U, o rendimento começou a cair, principalmente para a prata. Prevendo-se uma determinação de prata e cádmio em diuranato de amônio, cuja contaminação é da ordem de 0,1 até 1 ppm no DUA examinado, as extrações devem ser feitas em soluções contendo de 10 a 25 g de DUA. Nesta situação, pelo conhecimento já adquirido durante a execução deste trabalho, a eficiência de extração da prata cai acentuadamente. Por outro lado, já vimos que a presença de KI em meio HCl permite extrações eficientes para chumbo e prata em meio levemente ácido, permitindo assim uma separação melhor do urânio. Deste modo, as experiências foram retomadas para a extração em meio HCl-KI e determinação por absorção atômica diretamente na fase orgânica.

VII.16. Separações pela cinética química de complexação com tiouréia.

Foi observado, conforme já descrito neste trabalho, que dos elementos complexados pela tiouréia, o ferro apresenta baixa

velocidade de formação dos complexos; esta complexação, dependendo da concentração do ácido e da quantidade de ferro presente, pode requerer até 20 minutos para se tornar completa. A quente a reação é bastante acelerada. Vários elementos são instantaneamente complexados pela tiouréia, já a frio, como é o caso de cobre, prata, paládio, platina, ouro e mercúrio.

A cinética química de formação dos complexos com a tiouréia poderá ser explorada para a separação de ferro de vários elementos, como os acima citados, cuja velocidade de reação com a tiouréia é extremamente rápida à temperatura ambiente, não sendo portanto extraídos pela amina, enquanto o ferro o é.

VII.17. Separações pela cinética química de reextração com tiouréia.

Foi observado neste trabalho que paládio apresenta um comportamento anômalo durante sua reextração por tiouréia quando presente numa fase orgânica TOA-benzeno, tendo sido extraído em meio HNO_3 , HCl ou H_2SO_4 . Vimos que soluções tiouréia-ácido nos 3 sistemas reextraem eficientemente o paládio da fase orgânica, mas requer uma agitação enérgica da mistura, enquanto para a maioria dos outros elementos a reextração já se dá com uma agitação suave. Foram iniciados estudos para se tentar explorar esta resistência oferecida pelo paládio na sua reextração pela tiouréia. Elementos facilmente reextraídos da fase orgânica por agitação suave, como cobre, prata, bismuto, chumbo, tálio, ouro, mercúrio e platina podem ser removidos primeiro, em seguida a agitação da mistura deve ser feita mais violentamente, reextraíndo o paládio. Elementos como urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio, ródio e estanho não são reextraídos pelo tratamento com a tiouréia, permanecendo na fase orgânica.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO

Como já mencionado, a extração de complexos aniônicos com aminas apresenta enorme flexibilidade quando são considerados fatores como a classe da amina, o seu diluente e a modificação da fase orgânica pela adição de certos compostos orgânicos (por exemplo, álcoois de cadeias longas), a composição da fase aquosa e a sua modificação pela presença de agentes complexantes. A simples escolha da classe da amina melhora a seletividade da extração. Neste trabalho não foi explorada esta versatilidade das aminas, tendo sido fixado apenas um representante da classe terciária para a extração de complexos aniônicos. Tri-n-octilamina (TOA) foi usada numa concentração fixada em 5%(v/v) diluída em apenas quatro diluentes: metil-isobutil-cetona, xileno, benzeno e varsol. O uso de hexona foi logo abandonado, devido a alguns inconvenientes sérios considerados para este trabalho. O uso de varsol foi, também, restringido a um mínimo, dada a sua tendência de formação da 3a. fase. Procurou-se trabalhar com xileno e benzeno como diluentes para a amina, sendo benzeno mais extensivamente usado por apresentar ponto de ebulição mais baixo, permitindo sua destilação e concentração da fase orgânica mais comodamente, atendendo apenas a um requisito de ordem analítica, podendo não satisfazer imposições de ordem comercial.

A escolha do diluente depende de vários fatores. Para o uso em processos onde o diluente deve ser barato, não-tóxico e não muito volátil, a primeira escolha é querosene, ou querosene modificada com álcool de cadeia longa, ou em casos especiais, um hidrocarboneto aromático pesado. Há menos limitações em aplicações analíticas e físico-química, para as quais os diluentes como benzeno, xileno e hexano, metil-isobutil-cetona, nitrometano, clorofórmio e muitos outros podem ser prefe

ridos. MIC é um exemplo típico da escolha do diluente. É relativamente volátil, de cheiro irritante, miscível em HCl acima de 5M formando uma só fase e podendo ser facilmente oxidada. Não é, a rigor, um diluente inerte. Ela atua como um solvente para a extração de vários elementos em diversos sistemas. Foi encontrado neste trabalho, que ela possibilita u'a maior extração de ferro no sistema HCl-TOA após a complexação com tiouréia, quando comparada com benzeno, xileno e varsol como diluentes. Além dos inconvenientes já apontados, é também de preço superior aos outros diluentes, e, mais grave ainda, apresenta fenômenos de interação com as espécies a serem extraídas. Isso foi observado com o sistema ferro-tiouréia, no qual a MIC favorece uma transferência maior do ferro para a fase orgânica, quando comparado com os outros diluentes por nós usados.

Foi também verificado por nós que querosene e varsol não modificados apresentam frequentemente o fenômeno da 3a. fase (nas extrações de Fe-III e U-VI em meios HCl e H_2SO_4), razão pela qual foram preferidos, tendo sido usados xileno e benzeno, este mais extensivamente aplicado como diluente para a TOA. Claro está que esta opção é de tendência analítica, devendo aqueles diluentes serem considerados para uma aplicação industrial.

A fase aquosa ficou limitada à presença de apenas quatro ânions: Cl^- , $SO_4^{=}$, NO_3^- e I^- , trabalhando-se geralmente com os ácidos nítrico, sulfúrico, clorídrico e, no caso especial do urânio, a sua extração foi feita na presença de pouco ácido junto a um seu sal alcalino como agente salificador, como misturas $Na_2SO_4-H_2SO_4$ e $NaNO_3-HNO_3$. O meio clorídrico foi aqui mais extensivamente usado na fase aquosa por ser, sabidamente, formador de grande número de complexos aniônicos com vários elementos, os clorocomplexos apresentando forte tendência de extração pelas aminas.

Finalmente, foi escolhido um complexante muito interessante, com a peculiaridade de formar espécies positivas, não extraíveis pelo sistema amina-diluente. Este agente complexante apresenta, ainda, a propriedade de, quando contactado com a fase orgânica, reextrair várias

espécies aniônicas associadas à amina, formando espécies positivas cuja tendência é deixar a amina. Este agente complexante é a tiouréia. Muitos outros derivados substituídos da tiouréia poderiam ser usados, podendo mesmo apresentar resultados muito interessantes e permitindo ampliar ainda mais a versatilidade e a seletividade do sistema de extração por aminas. Porém, aqui também, este fator foi fixado no uso de apenas tiouréia como representante da classe. Entre outras razões, o seu preço acessível e a facilidade de ser encontrada no comércio em grandes quantidades, permitindo ser usada analítica ou industrialmente, justificam esta escolha.

Este trabalho demonstra que a hipótese por nós formulada foi plenamente confirmada. Foi advogada a tese de que, uma vez aceito o mecanismo de extração como uma associação de íons entre o cátion da amina protonada ou o cátion $[R_4N]^+$ de um sal de amônio quaternário e uma espécie aniônica, esta podendo ser um ânion simples ou um complexo aniônico contendo um metal, a adição de tiouréia à fase aquosa transforma a espécie aniônica num complexo catiônico, este não sendo mais extraído pela amina. Para os elementos cujos complexos formados pela tiouréia são fortes, como prata, tálio-III, mercúrio, cobre, ouro, paládio, platina e rutênio, a extração é fortemente reprimida. Para complexos de força intermediária, como chumbo, antimônio e tálio-I, a tiouréia não impede a extração total, mas esta é parcialmente reprimida. Para elementos que formam complexos fracos com a tiouréia, estes são rompidos e o elemento é totalmente extraído pela amina. É o caso de cádmio, formando um complexo fraco $[Cd(tu)]^{++}$, porém o cádmio é bem extraído em meio HCl pela amina. Este impedimento da extração através da tiouréia, para vários elementos, ou a sua reextração da fase orgânica pela ação da tiouréia, vem contribuir para um maior entendimento do mecanismo de extração com aminas.

Utilizou-se ainda, neste trabalho, mais uma propriedade adicional da tiouréia: sua facilidade de ser hidrolisada, gerando sulfidreto, na precipitação de vários sulfetos para identificação e separação de vários elementos.

A modificação da fase orgânica para evitar a formação da 3a. fase pode trazer como consequência um abaixamento da extração da espécie considerada, como no caso de urânio⁽¹²⁸⁾ ou a modificação da fase orgânica para diminuir a extração de ferro junto com o urânio afeta a extração deste elemento⁽²⁴⁶⁾. Neste particular o uso de tiouréia complexando certos elementos já na fase aquosa traz enorme vantagem, não contribuindo para diminuir a extração do urânio. Pelo contrário, além de melhorar a purificação do urânio, não extraíndo elementos como o ferro, a capacidade da amina não é gasta parcialmente pela associação com íons indesejáveis.

Reextração

A faculdade com que as aminas respondem a diferentes maneiras de reextração permite uma versatilidade considerável no estabelecimento do processo químico. Alguns elementos mostram grande dificuldade de serem reextraídos por água ou HCl diluído, como o ouro, o paládio, a platina e o mercúrio - este último com forte tendência de permanecer firmemente associado à amina⁽²⁷⁰⁾, praticamente não sendo reextraído com ácidos ou com água.

Neste trabalho foi dado ênfase especial à reextração por meio de tiouréia. Foi mostrado que vários elementos são eficientemente reextraídos por contato com tiouréia, enquanto outros não o são. Esta propriedade, bastante explorada neste trabalho, permitiu uma ampliação da seletividade nos processos de extração com aminas.

Aplicações Gerais

O conhecimento do comportamento de vários elementos extraíveis pelas aminas (foram estudados 26 íons) frente à ação complexante da tiouréia na fase aquosa submetida à extração, bem como o comportamento da tiouréia em sua ação como agente reextrator para vários elementos na fase orgânica, permitiu muitas aplicações para a química de separação e para a resolução de várias misturas de elementos que antes eram bem mais difíceis de serem separados.

Várias aplicações foram feitas e muitas outras sugeridas para

campos de trabalhos os mais diversos: produtos de fissão, com especial atenção para uma simplificação nos métodos de separação de rutênio (enorme importância na tecnologia nuclear); elementos do grupo da platina; separação e preparação de radioisótopos; química de urânio, sendo ele extraído livre de vários elementos que seriam coextraídos em meios cloídrico e sulfúrico. Foi ainda indicado o uso da tiouréia para evitar hidrólise de certos elementos em meio fracamente ácido (Bi, Hg, Sb), como também para gerar H_2S na precipitação de vários elementos. Foi mostrado, ainda, o uso de tiouréia na dissolução de alguns precipitados, como os haletos de prata e de mercúrio.

Dos vários elementos estudados, o rutênio apresenta um comportamento químico bastante difícil e em muitos procedimentos, quer analíticos, quer industriais, usando técnicas como troca iônica ou extração por solventes. Embora os complexos coloridos formados entre rutênio-III e tiouréia, do tipo $[Ru(HNC-SNH_2)]^{++}$ e $[Ru(HNC-SNH_2)_3]$ possam ser extraídos em éter, neste trabalho constatamos que eles praticamente não são extraídos pelas aminas, facilitando muito os esquemas de separação do rutênio, requeridos por exemplo na resolução de misturas de produtos de fissão, de ligas U-Ru, e em separações Ru-Bi e Ru-Th.

Mostramos neste trabalho a aplicação do sistema amina-tiouréia para a resolução de vários problemas de ordem analítica. Uma separação de muito interesse é Rh, Ag e Cd (produtos de fissão), cuja resolução com resinas aniônicas oferece alguma dificuldade. Esta foi tentada pela extração com TIOA⁽²¹⁷⁾, perdurando ainda alguns obstáculos, por exemplo, a separação Cd de Ag em meio HCl 10M acarreta 20% de extração de prata. Nossas experiências mostraram que é possível reter ródio e prata na fase aquosa complexados pela tiouréia, enquanto cádmio é extraído pela amina em meio HCl diluído.

Para os elementos do grupo da platina são possíveis separações explorando a formação de complexos catiônicos de platina, rutênio, paládio e ósmio com a tiouréia, não extraídos pelas aminas. Cádmio é um elemento que aparece frequentemente associado à prata e ao paládio. Mostramos que é possível reter o paládio na fase aquosa quando complexado

com tiouréia, sendo o cádmio e o índio extraídos pela amina; uma alternativa é extrair os três elementos pela amina e reextrair apenas o paládio com tiouréia.

A seletividade, principalmente em meio HCl, foi bastante melhorada para vários grupos de elementos pelo uso de tiouréia como complexante, contribuindo para aumentar ainda mais a flexibilidade das separações com aminas.

A separação Ag-Cu-Hg é de muito interesse em radioquímica; um dos inconvenientes apontados como sério é a contaminação com iodetos (também produto de fissão), daí ser imperiosa a precipitação de prata como Ag_2S . Para a resolução das separações envolvendo estes 3 elementos o uso de tiouréia representa uma melhoria e simplificação dos processos como foi demonstrado.

A tendência em processos radioquímicos é obter separações cada vez mais rápidas. Uma técnica simples para se conseguir este objetivo é a extração por solventes. Mostramos que em muitos casos a extração por aminas, com a ajuda de um complexante como a tiouréia, simplifica muito a separação, tornando a técnica mais rápida e mais seletiva.

Mecanismo

Os prováveis mecanismos de extração no caso de aminas de alto peso molecular foram discutidos no Cap. II. Foi visto que há uma forte tendência por parte da maioria dos pesquisadores em admitir um mecanismo por associação de íons entre o cátion de amônio e um ânion de carga singular. Embora em vários casos hajam dúvidas quanto à extração de ânions com mais de uma carga, de modo geral, não foram observadas extrações significantes para qualquer espécie aniônica binegativa ou com carga maior, como $\text{CrO}_4^{=}$, $\text{WO}_4^{=}$, $\text{AsO}_3^{=}$, exceto para Cr-VI em meio ácido. Neste caso, a espécie extraída é admitida como sendo HCrO_4^- . Muito estudada foi a extração de cloro-complexos. A extração de íons que formam cloretos complexos superiores, como Zn-II, Bi-III, Pd-II, tem a sua extração diminuída com o aumento da concentração de HCl. A extração de prata também diminui acentuadamente com o aumento da concentração de HCl.

Uma explicação é dada admitindo-se a formação de um ânion do tipo HCl_2^- (298).

Verstegen ⁽²⁾ estudando a extração de nitratos metálicos com TOA considera que esta extração não precisa ser, necessariamente, atribuída como um processo de troca iônica.

O uso de um complexante de características peculiares - a tiouréia - formando espécies positivas, muitas delas não extraíveis pelas aminas, foi extensivamente explorada neste trabalho. Qualquer que seja o mecanismo atribuído para a extração com aminas, já extraíndo espécies aniônicas existentes na fase aquosa, ou que se formam durante a transferência para a fase orgânica, ficou bem claro que, para os elementos com os quais a tiouréia forma complexos catiônicos estáveis, destruindo os complexos aniônicos previamente existentes na fase aquosa, ou então, evitando sua formação, a extração com aminas é drasticamente inibida.

Uma comprovação deste fato foi por nós feita também usando resinas aniônica e catiônica fortes. Prata em HCl 0,1M foi totalmente retida numa coluna de resina aniônica (forma R-Cl) e bem eluída com HCl 0,1M-tiouréia. Mercúrio-II em HCl 0,1M foi totalmente retido numa coluna de resina aniônica (forma R-Cl) e totalmente eluído com HCl 0,1M-tiouréia. Percolando-se uma solução de HgCl_2 em HCl 1M numa coluna de resina catiônica (forma R-H) não houve nenhuma retenção de mercúrio. Repetindo-se esta experiência na presença de tiouréia, o mercúrio foi totalmente retido. Também uma solução de cobre-II em HCl 7,5M quando percolada na resina aniônica (R-Cl), mostrou retenção do cobre; este foi totalmente eluído com HCl 7,5M-tiouréia. Percolando-se solução de CuCl_2 em HCl 7,5M-tiouréia numa coluna de resina aniônica (R-Cl), esta não reteve o cobre.

Colorimetria na fase orgânica. Determinação espectrofotométrica de urânio

A formação de espécies coloridas em meio não-aquoso (colorimetria na fase orgânica) tem sido explorada para utilizar as vantagens ganhadas evitando a reextração. Neste trabalho procurou-se também tirar pro

veito na extração com aminas, determinando-se as espécies extraídas diretamente na fase orgânica. Foram mencionados no Cap. VII exemplos de determinações por absorção atômica, queimando-se a fase orgânica diretamente (Pb, Ag, Cd, Zn).

Grande ênfase foi dada à determinação colorimétrica de urânio na fase orgânica, extraído como cloreto ou sulfato de uranilo, pela elevada seletividade que é possível alcançar com o procedimento adotado. Como foi mostrado, o uso de tiouréia na fase aquosa complexa certos elementos que seriam coextraídos com o urânio, interferindo seriamente na sua determinação espectrofotométrica. Exemplos típicos são Fe-III, Cu, Mn-VII, Cr-VI, Ru, Rh, Pd, Pt e Au, que colorem a fase orgânica. Todos eles podem ter sua extração inibida por complexação prévia pela tiouréia, podem ser seletivamente reextraídos da fase orgânica por tratamento com aquele complexante; estão neste caso cobre, prata, bismuto, tálio, paládio, ouro, mercúrio, platina, manganês-VII e crômio-VI.

Destes estudos resultou um método para a determinação de urânio, extraído como cloreto de uranilo por TOA-benzeno, na presença de tiouréia, sendo o urânio medido espectrofotometricamente na fase orgânica. O método não é o mais sensível, mas é rápido, de fácil execução e se presta para aplicações rotineiras, permitindo, com vantagem, a realização de um grande número de análises diárias, na faixa de concentração utilizada.

Além de urânio, foram indicadas várias possibilidades para a determinação de outros elementos por medida espectrofotométrica direta na fase orgânica: ferro, cobre, crômio-VI, paládio, rutênio, platina, ouro e cobalto - todos eles colorindo a fase orgânica.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO DE VÁRIOS
ELEMENTOS POR AMINAS DE CADEIAS LONGAS NA
PRESENÇA DE TIOURÉIA COMO AGENTE COMPLEXANTE

Resumo

A extração de complexos aniônicos pelas aminas de cadeias longas oferece muitas possibilidades ao químico analista. Muitas aplicações já são de uso corrente e muitas outras são potencialmente previstas para diversas áreas, incluindo-se hidrometalurgia, química de produtos de fissão, química dos metais de transição, dos elementos do grupo da platina, dos actnídeos e dos lantanídeos, recuperação e descontaminação na disposição de resíduos. Ênfase especial é dada à química do urânio e do tório, para os quais já são incluídas aplicações de caráter industrial.

Neste trabalho é descrito o comportamento de extração de U, Fe, Cd, In, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Ag, Bi, Pb, Tl, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Au, Hg, Sn e Sb com tri-n-octilamina diluída em benzeno, xileno, varsol e metil-isobutil-cetona em meio clorídrico. Para alguns destes elementos foi estudada a extração também em meios HNO_3 , H_2SO_4 e HI. Foi estudado o efeito de tiouréia como complexante, formando espécies catiônicas com vários elementos e suas consequências na extração. Foi estudado também o efeito do tratamento da fase orgânica contendo o elemento extraído, por soluções ácidas de tiouréia.

O trabalho demonstra que para os elementos cujos complexos com a tiouréia são fortes, como prata, tálio-III, mercúrio, cobre, ouro, paládio, platina e rutênio, a extração é fortemente reprimida. Para complexos de força intermediária, como chumbo, antimônio e tálio-I, a tiouréia não impede a extração total, mas esta é parcialmente reprimida. Para elementos que formam complexos fracos com a tiouréia, estes são rompidos e o elemento é totalmente extraído pela amina, como é exemplo o cádmio, formando um complexo $\{\text{Cd}(\text{tu})\}^{++}$ fraco, mas bem extraído em meio HCl pela amina.

Este impedimento de extração através da complexação com tiouréia na fase aquosa, para vários elementos, ou a sua reextração da fase orgânica pela ação de tiouréia, vem contribuir para um melhor entendimento do mecanismo de extração com aminas de cadeia longa. Ficou evidenciado que os complexos estáveis, de natureza catiônica, formados entre tiouréia e vários elementos, não são extraídos pela amina. Isso vem confirmar o mecanismo, aceito pela maioria dos autores, de que a extração pelas aminas de alto PM é uma associação de íons entre a amina protonada e as espécies aniônicas extraídas, isto é, uma reação de troca aniônica. Este mecanismo foi comprovado uma vez mais através de experiências de troca iônica com resinas catiônica e aniônica. Espécies clorocomplexas aniônicas de Ag-I, Hg-II e Cu-II em meio HCl são fortemente fixadas em resina aniônica na forma R-Cl e totalmente eluídas por soluções HCl-tiouréia. Estas soluções clorídricas de Ag-I, Cu-II e Hg-II percoladas em coluna de resina catiônica mostraram que não houve nenhuma retenção destes elementos. Estas experiências, repetidas após a adição de tiouréia, mostraram que os complexos formados com tiouréia são totalmente retidos pela resina catiônica.

O uso de tiouréia aumentou consideravelmente a seletividade na extração e na reextração de vários elementos com tri-n-octilamina.

É dada ênfase especial à extração de urânio e sua descontaminação de vários elementos que o acompanham. Como resultado destes estudos é apresentado um método para a determinação espectrofotométrica de urânio diretamente na fase orgânica tri-n-octilamina-benzeno. O método não é o mais sensível, mas apresenta alta seletividade quando o urânio é extraído em meio HCl na presença de tiouréia.

O trabalho descreve ainda várias outras aplicações da técnica proposta, como a preparação de chumbo-212, bismuto-212 e tálio-208, extraídos de cloreto de tório por TOA-benzeno, a separação de índio-115m do seu radioisótopo gerador, cádmio-115, bem como diversos esquemas para a separação de vários elementos entre si. Uma contribuição importante é dada à química do rutênio, facilitando sua separação em misturas de produtos de fissão de difícil resolução e nas separações rutênio-bis

muto, rutênio-tório e rutênio-urânio. O aproveitamento de urânio e plutônio em soluções provenientes da dissolução de elementos combustíveis queimados envolve a separação dos produtos de fissão, entre eles o rutênio, que apresenta sérias dificuldades, tendendo sempre a acompanhar o urânio na fase orgânica usada para a sua separação (fosfato de n-tributilo e aminas). A complexação do rutênio com tiouréia permite uma extração de urânio e plutônio mais seletiva, retendo o rutênio na fase aquosa.

Várias outras aplicações são indicadas para os elementos do grupo da platina, prata, mercúrio e ouro, cádmio, índio e zinco. Interesantes observações são feitas quanto à cinética de formação do complexo ferro-tiouréia (lenta), possibilitando separações deste elemento de vários outros cuja cinética é mais rápida, bem como à cinética de reextração de paládio com tiouréia em meio ácido.

Referências

- (1) Smith, E.L., Page, J.E., J.Soc.Chem.Ind. (London) 67, 48 (1948).
- (2) Verstegen, J.M.J., J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1589 (1964).
- (3) Tikhomirov, V.I., Kuznetsova, A.A., and Ektorovskaya, E.D., Soviet Radiochemistry 6, 167 (1964).
- (4) Sato, Taichi, J.Appl.Chem. 15, 92 (1965).
- (5) Moore, F.L., Oak Ridge National Laboratory Secret Report, ORNL-1314 (1952).
- (6) Brown, K.B., Crouse, D.J., Arnold, W.D., Oak Ridge National Laboratory Unclassified Report, ORNL-2173 (1956).
- (7) Morrison, G.H. and Freiser, H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", pg. 150-152, John Wiley, New York (1957).
- (8) Bruce, F.R., "Progress in Nuclear Energy Series", Process Chemistry, 2, 363, Pergamon Press Ltd., London (1958).
- (9) Martin, F.S. and Miles, G.L., "Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworth, London (1958).
- (10) Stoller, S.M., and Richards, R.B., Reactor Handbook, vol. 2, Fuel Reprocessing, Interscience Publishers, Inc., New York (1961).
- (11) Flagg, J.F., "Chemical Processing of Reactor Fuels", Academic Press, New York (1961).
- (12) Fletcher, J.M., Brussels Symp., p. 11, Proceedings of the ENEA-Eurochemic Symposium on Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, Brussels, 1963, OECD-ENEA.
- (13) Shulz, W.W., and Hanson, G.L., Report HW 81950 (1964).
- (14) Jouannoud, C., 3rd. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1964), 10, 215 P/67.
- (15) Mazumdar, A.S. Ghosh, Nambodiri, M.N. and Sharma, H.D., 3rd. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1964) 10, 286 P/787.

- (16) Warner, B.F., et al., 3rd. Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva (1964), 10, 224 P/160.
- (17) Culler, F.L. et al. Report ORNL-2993 (1960).
- (18) Pushlenkov, M.F. et al., 3rd. Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva (1964), 10, 330, P/344.
- (19) Ishihara, T., et al., J.At.Energy Soc.Japan, 4, 307 (1962).
ibid, 5, 104 (1962).
ibid, J.Nucl. Sci.Technol.(Tokyo) 2, 463 (1965).
ibid, 3, 320 (1966).
ibid, 4, 51 (1967).
- (20) Baroncelli, F., and Grossi, G., "Solvent Extraction Chemistry of Metals", p. 197, MacMillan, London (1965).
- (21) Muller, W., Actinides Rev. 1, 71 (1967).
- (22) Coleman, C.F., Atomic Energy Review, 2, n° 2, 3 (1964).
- (23) Awwal, M.A., and Carswell, D.J., Chem.Rev. 66, 279 (1965).
- (24) Diamond, R.M., "Solvent Extraction Chemistry", Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Gothenburg, 1966, North Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967, p. 349.
- (25) Sheppard, J.C., Report HW 51958 (1957).
- (26) Trentinian, M.De, and Chesné, A., Report CEA-1426 (1960) e Report AEC-TR-5018.
- (27) Knoch, W., Z. Naturforsch. 16a, 525 (1961) e Report AEC-TR-5197.
- (28) Shevchenko, V.B., Shmidt, V.S. and NenarokomoV, E.A., Russ .J.Inorg. Chem. 5, 1140 (1960).
- (29) Sato, T., J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1267 (1962).
- (30) Carswell, D.J. and Lawrance, J.J., J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 69 (1959).
- (31) Van Ipenburg, J. "Liquid-Liquid Extraction of Metal Salts by Amine Salts", thesis, Delft (1961).
- (32) Baroncelli, F. et al., Report LTEC/Pr.20.

- (33) Allen, K.A., J.Phys.Chem. 60, 239 (1956).
 ibid, 60, 943 (1956).
 ibid, 62, 1119(1958).
 ibid, 64, 667 (1960).
 J.Am.Chem.Soc., 80, 4133(1958).
- (34) McDowell, J.W. and Allen, K.A., J.Phys.Chem., 63, 747 (1959).
 ibid, 64, 887 (1960).
 ibid, 67, 1138 (1963).
- (35) Fomin, V.V., "Chemistry of Extraction Processes" (1960), English
 transl.by Israel Program for Scientific Tansl., Jerusalem (1962).
- (36) Brown, K.B., Coleman, C.F. and Crouse, D.J., Report AECE-4142
 (1954).
- (37) Coleman, C.F. et al., Ind.Eng.Chem. 50, 1756 (1958).
- (38) Crouse, D.J. and Brown, K.B., Ind.Eng.Chem. 51, 1461 (1959).
- (39) McDowell, W.J. and Baes Jr., C.F., J.Phys.Chem. 62, 777 (1958).
- (40) Horner, D.E. and Coleman, C.F., Report ORNL-3051 (1961).
- (41) Keder, W.E. and Wilson, A.S., Nucl.Sci.Eng. 17, 287 (1963).
- (42) Coleman, C.F. et al. 2nd.Intern.Conference on the Peaceful Uses
 of Atomic Energy, Geneva, 28, 278, P/510.
- (43) Smith, L.L., Report DP-700 (1962).
- (44) Brown, K.B. et al., 2nd.Intem.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy,
 3, 472, P/509.
- (45) Moore, F.L., Report ORNL-CF-61-1-77 (1960, also Report
 NAS-NS-3101).
- (46) Ishimori, T. and Nakamura, E., Report JAERI-1047 (1963).
- (47) Coleman, C.F., Blake, C.A., and Brown, K.B., Talanta 9, 297 (1962).
- (48) Zifferero, M., Proceedings of the ENEA-Eurochemic Symposium on
 Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, Brussel, 1963,
 OECD-ENEA, p. 107.
- (49) Siekierski, S., 3rd.Intem.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, 10,
 430, P/804.

- (50) Vdovenko, V.M., Kovaleva, T.V., and Ryazanov, M.A., *Radiochim.*, 7, 133 (1965).
- (51) Taube, M., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 12, 174 (1959); *ibid*, 15, 171 (1960).
- (52) Smulek, W. and Siekierski, S., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 24, 1651 (1962).
- (53) Sinitsyn, N.M., Pichkov, V.N. and Zvyagintsev, O.E., *Radiokhim.* 8, 545 (1966).
- (54) Rozen, A.M. "Solvent Extraction Chemistry", Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Gothenburg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967, p. 195.
- (55) Calleri, G., Geoffroy, A., and Suarez, J. Arroyo, Report ETR-117, (1961) (NSA 18, 39373).
- (56) Ichikawa, F., and Urono, S., *Bull.Chem.Soc.Hapan*, 33, 569 (1960).
- (57) Atwood, J.M. and Snyder, W.A., Report HW-62000 (1959).
- (58) Wagner, R.M. and Towle, L.H., Reports AECU-4053, 4054 (1958), 4300 (1959).
- (59) Gordon, J.E., *J.Org.Chem.* 30, 2760 (1965).
- (60) Miner, F.J. and Seed, J.R., *Chem.Rev.* 67, 299 (1967).
- (61) Smith, P.A.S. and Loepky, R.N., *J.Am.Chem.Soc.* 89, 1147 (1967).
- (62) Report CEA-N-816 (1967) p. 257.
- (63) Høgfjeldt, E., et al., *Svensk Kemisk Tidskrift* 76, 4 (1964), Transl. Royal Inst.Technol. n° 224 (1964) Stockholm.
ibid, n° 225 (1965)
ibid, n° 226 (1964)
ibid, n° 227 (1964)
ibid, n° 229 (1964)
Acta Chem.Scand. 18, 543 (1964).
- (64) Scibona, G., et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 28, 1441 (1966); Danesi, P.R., Orlandini, F., and Scibona, G., "Solvent Extraction Chemistry", Proceedings of the Intern.Conf.on Solvent Chemistry, Gothenburg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967, p. 408; e *J.Inorg.Nucl.Chem.* 28, 1047 (1966).

- (65) Muller, W. and Diamond, R.M., J.Phys.Chem. 70, 3469 (1966).
- (66) Koch, G., J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 571 (1966), Radiokim.Acta, 4, 128 (1965).
- (67) Markovits, G. and Kertes, A.S., Gøteborg Conf., p. 390, "Solvent Extraction Chemistry", Proc.Intern.Cont. on Solvent Chemistry, Gøteborg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967.
- (68) Grinstead, R.R., Gøteborg Conf., p. 426, "Solvent Extraction Chemistry", Proc.Intern.Cont. on Solvent Chemistry, Gøteborg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967.
- (69) Hall Jr., H.K., J.Am.Chem.Soc. 79, 5441 (1957).
- (70) Gourisse, D., Thesis I., Paris (1966), Gøteborg Conf., p. 373, "Solvent Extraction Chemistry", Proc.Intern.Cont. on Solvent Chemistry, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967.
- (71) Diamond, R.M. and Tuck, D.G., "Extraction of Inorganic Compounds into Organic Solvents", in: Progress in Inorganic Chemistry, IIed.F.A. Cotton (Interscience Publ.New York, 1960), p. 109.
- (72) Wilson, A.S., 2nd. Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 17, 348-51 (1958).
- (73) Verstegen, J.M.P.J., J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1085 (1964).
- (74) Bertocci, U., Report AEFE/R/2933 (1959).
- (75) Knoch, W., J.Inorg. Nucl. Chem. 27, 2075 (1965).
- (76) Bullock, J.J. et al., J.Phys.Chem. 68, 2687 (1964).
- (77) Sato, T., J.Appl.Chem. 15, 10 (1965).
- (78) Fomin, V.V., Zagorets, P.A., and Morgunov, A.F., Russ.J.Inorg. Chem. 4, 318 (1959).
- (79) Mezhev, E.A., Puskov, A.A. and Shmidt, V.S., Russ.J.Inorg.Chem. 7, 481 (1962).
- (80) Kertes, A.S. and Platzner, T.T., J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1417 (1962).
- (81) Zakharov, O.I. - Nartsissov and Ochkin, A.V., Russ.J.Inorg. Chem. 6, 988 (1961).
- (82) Bertocci, J. and Rolandi, G., J.Inorg.Nucl.Chem. 23, 323 (1961).

- (83) Skavdahl, R.E. and Mason, E.A., Report TID-16139 (1962).
- (84) Richter, D., Thesis, Dresden (1963).
- (85) Baroncelli, F., Scibona, G. and Zifferero, M., J.Inorg.Nucl. Chem. 24, 405 (1962).
- (86) Talat, M.Erben, Report ETR-83 (1960).
- (87) Scibona, G., Scuppa, B., and Zifferero, M., Energia Nucleare 12, 85 (1965).
- (88) Shevchenko, V.G. et al., Russ. J.Inorg.Chem. 5, 898 (1960).
- (89) Verstegen, J.M.P.J., Trans.Far.Soc. 58, 1878 (1962).
- (90) Vdovenko, V.M., Galkin, B.J., and Chaikhorski, A.A., Radiokhim, 3, 448 (1961).
- (91) Hardy, C.J., Greenfield, B.F., Scargill, D., J.Chem.Soc. 90, 174 (1961).
- (92) Gordon, M. et al., Proc.Roy.Soc. 258A, 215 (1960).
- (93) Verstegen, J.M.P.J., J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1589 (1964).
- (94) Keder, W.E., J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 561 (1962).
- (95) Horwitz, E.P., et al., J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2313 (1966).
- (96) Moore, F.L., Anal.Chem. 38, 510 (1966).
- (97) Vaughen, V.C.A. and Mason, E.A., Report TID-12665 (1961).
- (98) Schindewolf, U., Z.Elektrochem., 62, 335 (1958).
- (99) Marcus, Y. and Givon, M. Report IA-783 (1962).
- (100) Awwal, M.A., 3rd.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 10, 443, P/821.
- (101) McDowell, W.J., and Coleman, C.F., Gøteborg Conf., p. 540, "Solvent Extraction Chemistry", Proc.Intern.Conf. on Solvent Chemistry, Gøteborg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967.
- (102) Denisov, G.S., Ryl'tsev, E.V., Suglovov, D.N., Doklady Akad. Nauk., SSSR 164, 1093 (1965).
- (103) Zebrowski, E.L., Alter, H.W., and Neumann, F.K., J.Am.Chem.Soc. 73, 5646 (1951).

- (104) Burger, L.L., Keder, W.E. and Wilson, A.S., Brussels Symp., p. 83.
- (105) Danesi, P.R., Orlandini, F., Scibona, G., J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 449 (1965).
- (106) Sato, T., J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1295 (1964).
- (107) Deptula, C., and Minc, S., J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 221 (1967).
- (108) Keder, W.E., Ryan, J.L., and Wilson, A.S., J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 131-9 (1961).
- (109) Coleman, C.F., and Roddy, J.W., Göteborg Conf., p. 362, "Solvent Extraction Chemistry", Proc.Intern.Conf. on Solvent Chemistry, Göteborg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967.
- (110) Marcus, Y., and Coryell, C.D., Bull.Res.Council Israel/Sect.A8, 1 (1959).
- (111) Danon, J., J.Inorg.Nucl.Chem. 13, 112 (1960).
- (112) Good, M.L. and Bryan, S.E., J.Am.Chem.Soc., 82, 5636 (1960).
- (113) Good, M.M., Srivastava, C.S., and Holland Jr., F.F., Anal.Chim. Acta, 31, 534 (1964).
- (114) Schindewolf, U., Mass.Inst.Techn.Lab.for Nuclear Science, Progress Report of Feb. 28, 1958, p. 23.
- (115) Kivalo, P., Suomen Kem., 28B, 155 (1955).
- (116) Good, M.L., Bryan, S.E., Papers 105 and 106 (Inorganic Division), 138th American Chemical Society Meeting, New York, N.Y. Sept.1960.
- (117) Sheppard, J.C. e Warnock, R., J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1421 (1964).
- (118) Good, M.M. and Bryan, S.E., J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 140 (1961).
- (119) Tuck, D.G. and Woodhouse, E.J., Journal Chem.Soc.,Suppl., 6017 (1964).
- (120) Maydan and Marcus, J.Phys.Chem. 67, 987 (1963).
- (121) White, J.M., Kelley, P., and Li, N.C., J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 337 (1961).
- (122) Moore, F.L., Anal.Chem. 37, 1235 (1965).

- (123) Kaplan, L., Hildebrandt, R.A., Ader, M., USAEC, Rept.AECD-3015, (1950).
- (124) Maeck, W.J., Booman, G.L., Elliot, M.C., Rein, J.E., Anal.Chem. 30, 1902 (1958).
- (125) Maeck, W.J., Booman, G.L., Elliot, M.C., Rein, J.E., Anal.Chem, 31, 1130 (1959).
- (126) Ibid, 32, 605 (1960).
- (127) Maeck, J.W., Booman, G.L., Kussy, M.E., Rein, J.E., Anal.Chem. 32, 1874 (1960).
- (128) Coleman, C.F., Brown, K.B., Moore, J.C. e Crouse, D.J., Ind. Eng. Chem. 50, 1756-62 (1958).
- (129) Brown, E.A., Gilmore, A.J., Gow, W.A., McNamara, V.M. and Simard, R., Second Intern.Conf.Uses Atomic Energy, Geneva, 3, p. 195, 1958.
- (130) Allen, K.A., J.Phys.Chem. 64, 667-70 (1960).
- (131) Salaria, G.B.S., Rulfs, Charles L., Elving, Philip J., Anal.Chem. 35, 983 (1963).
- (132) Zvyagintsev, O.E., Spitsyn, N.M. and Pichkov, V.N., Soviet Radio-chemistry, 6, 598 (1964).
- (133) Wilson, A.M. and McFarland, O.K., Anal.Chem. 35, 302 (1963).
- (134) Selmer-Olsen, A.R., Anal.Chem. Acta, 31, 33 (1964).
- (135) Moore, J.G., Brown, K.B. and Coleman, C.F., USAEC, AECD-4145 (June 24, 1955).
- (136) Crouse, D.J., Brown, K.B., Arnold, W.D., Moore, J.G. and Lowrie, R.S., U.S.AEC, ORNL-2099 (may 14, 1956).
- (137) Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J. and Ryon, A.D., U.S. AEC, ORNL-2269 (may 31, 1957).
- (138) Nikol'Skii, B.P., Povol'Skii, M.V., and Mark, G.S., Radiokhim, 9, 46 (1967).
- (139) Maeck, W.J. et al., Anal.Chem. 33, 1175 (1961).

- (140) Haeffner, E., Nilson, G. and Hultgreen, A., 1rst.Intern.Conf. Uses Atomic Energy, Geneva 9, 498.
- (141) Taube, M., Nucleonika, 5, 531 (1960).
- (142) Wilson, A.M., Report TID-17746 (1963)
- (143) Goldschmidt, B., Regnaut, P. and Prevot, I., 1st.Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 9, 492.
- (144) Kaplan, L., Hildebrandt, R.A., and Ader, M., J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 153 (1956).
- (145) Lopez-Menchero, E. and Gehm, L., Proceedings of the ENEA-Eurochemic Symposium on Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, Brussels, 1963, OECD-ENEA, p. 147.
- (146) Van Ooyen, J., Göteborg Conf., p. 485 (Report RCN-86), "Solvent Extraction Chemistry", Proc.Intern.Cont. on Solvent Chemistry, Göteborg, 1966, North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1967.
- (147) Clifford, W.E., Bullwinkel, E.P., McClaine, L.A. and Nobel, P.Jr., J.Am. Chem. Soc. 80, 2959 (1958).
- (148) Maeck, W.J., Booman, G.L., Elliot, M.C. Rein, J.E., Anal.Chem. 32, 1896 (1960).
- (149) Wilson, M.Arthur, Churchil, Lillian, Kiluk, Kenneth and Hovsepien, Paul, Anal.Chem. 34, 203 (1962).
- (150) Wilson, A.S., Report HW-68207 (1961).
- (151) Talat-Erben, M.Report ETR-129 (1961).
- (152) Kertes, A.S. and Habousha, Y.E., J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1531 (1963).
- (153) Verstegen, J.M.P.J., RCN (Reactor Centrum Ned.), Rep.RCN-1, 116 pp. (1960).
- (154) Boyd, G.E., Larson, Q.V., J Phys. Chem. 64, 988 (1960).
- (155) Bizot, J., Trimillon, B., Bull Soc.Chim., France, n° 1, 22 (1959).
- (156) Fomin.U.V., Zagarets, P.A. and Morgunov, A.F., Zhur.Neorg.Khim. 4, 700 (1959).
- (157) Berthelot, M. and Jungfleish, J., Ann.Chem. et Phys. 26, 396 (1872).

- (158) Yoe, J.H., and Overholser, G.L., *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.*, 14, 435-7 (1942); *C.A.* 36, 4049 (1942).
- (159) Nielsch, W., Gießer, L., *Z.Anal.Chem.* 45, 347 (1955).
- (160) Mahr, C., and Ohle, H., *Angew.Chem.* 52, 618 (1939).
- (161) Tchugaev, L., *Compt.rend.*, 167, 235 (1918); *C.A.* 12, 2175 (1918).
- (162) Yaffe, R.P., and Voigt, A.F., *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 2503 (1952).
- (163) Ray, P.R. e Sarker, T.C., *Microchemie* 27, 64-6 (1939); *C.A.*, 33, 5773 (1939).
- (164) Ray, P.R., e Dutt, N.K., *Z.Anal.Chem.*, 115, 265-68 (1939); *C.A.*, 33 2063 (1939).
- (165) West, P.W., e Tokos, J.V., *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.* 16, 761 (1944).
- (166) Asmus, E., *Z.Anal.Chem.* 142, 225 (1954).
- (167) Bendigo, B.B., Bell. R.K., Bright, H.A., *J.Research Natl. Bur. Standards*, 47, 252 (1951).
- (168) Leutwein, *Z.Ver.dtsch.Chem.*, 48, 110 (1944).
- (169) Fritz, J.S., *Anal.Chem.* 26, 1978-80 (1954); *C.A.* 49, 2936 (1955).
- (170) Gronkvist, K.E., *Farm.Revy* 52, 305-12 (1953); *C.A.* 47, 7365 (1953).
- (171) Kinnunen J., e Wennerstrand, B., *Chemist Analyst* 43, 88-9 (1954); *C.A.*, 49, 772 (1955).
- (172) Mahr, C., Ohle, H., *Z.anorg.u.allgem.Chem.* 234, 224 (1937).
- (173) Storfer, E., *Mikrochemie*, 17, 170-3 (1935); *C.A.*, 29, 5379 (1935).
- (174) Onstott, E.I. and Laitinen, H.A., *J.Am.Chem.Soc.* 72, 4724-4728 (1950); *C.A.* 45, 3748 (1951).
- (175) Federova, O.S., *Sbornik Stati Obshchei Khim., Akad.Nauk. S.S.S.R.* 1, 206-209 (1953); *C.A.* 48, 12579 (1954).
- (176) Mahr, C., *Mikrochim. Acta* 3, 300-3 (1938); *C.A.* 32, 7853 (1938).
- (177) Heller, K., e Machek, F., *Mikrochemie* 19, 147-61 (1936).
- (178) Whitmore, W.F., e Schneider, H., *Mikrochemie*, 17, 279-319 (1935).
- (179) Geilmann, W., e Neeb, R., *Z.Anal.Chem.* 152, 96 (1956).

- (180) Sandel, E.B., Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 16, 342 (1944); Ayres, G.H. e Wells, W.N., Anal.Chem. 22, 317 (1950); Dwyer, F.P. Gibson, N.H., Analyst, 76, 104 (1951).
- (181) Ayres, F.H. e Young, F., Anal.Chem. 22, 1277 (1950).
- (182) Gilchrist, R., Bur.Stands, J.Research 6, 421 (1931).
- (183) Tchugaev, L., Z.anorg.u.allgem.Chem., 148, 65 (1925).
- (184) Sauerbrunn, R.D., e Sandell, E.B., J.Am.Chem.Soc., 75, 3554 (1953).
- (185) Wolbling, H., Ber.67B, 773-6 (1934); C.A. 28, 4679 (1934).
- (186) Singleton, W., Ind.Chemist 3, 121-4 (1927); C.A. 21, 1605 (1927).
- (187) Fraser, H.J., Am.Mineral 22, 1016-34 (1937); C.A. 32, 6176 (1938).
- (188) Fraser, H.J., Dreyer, R.M., Am.Mineral 22, 949-76 (1938); C.A. 32, 6176 (1938).
- (189) Arregghine, V., Rev.assoc.bioquim.argentina 12, 87-90 (1945); C.A. 39, 4561 (1945).
- (190) Kurnakov, N.S., J.Russ.Phys. Chem.Soc., 25, 565 (1893).
- (191) Kuznetsov, V.I., J.Gen.Chem. (U.S.S.R), 14, 914 (1944).
- (192) Vanossi, R., Anales asoc.quim.argentina 32, 164-84 (1944).
- (193) Sandell, E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience, New York, 1944, a) p. 388 e b) pg. 198-199.
- (194) Steiger, B., Mikrochemie, 16, 193 (1934).
- (195) Yaffe, R.P., Voigt, A.F., J.Am.Chem.Soc., 74, 5043 (1952).
- (196) Knight, S.K., Parks, R.L., Leidt, S.C. and Parks, K.L., Anal.Chem. 29, 571 (1957).
- (197) Ryabchikow, D.I., Lazarev, A.I., Zhur.Anal.Khim., 10, 228 (1955).
- (198) Falciola, P., Ann.Chim.Applicata, 17, 357-8 (1927); C.A. 21, 3580 (1927).
- (199) Mahr, C., Ohle, H., Z.Anal.Chem. 115, 254-9 (1939); C.A. 33, 2065 (1939).
- (200) Nielsch, W., Giefer, L., Z.Anal.Chem. 155, 401 (1957).

- (201) Geilmann, W., Neeb, R., Z.Anal.Chem., 151, 401 (1956) .
- (202) Welcher, Frank J., "The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid", D.Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey, 1958, p. 75.
- (203) Bauer, R., Wehling, I., Z.Anal.Chem. 199, 171 (1964) .
- (204) Pollard, W.B., Bull.Inst.Min.Met., 67, 9 (1948) .
- (205) Abrão, Alcídio, "Recuperação de EDTA e Terras Raras no Sistema CuEDTA-TREDA: Uso de tiouréia como Gerador de H_2S ", XVI Reunião da ABQ, Campinas, Set.1967. Patente requerida pela Comissão Nacional de Energia Nuclear.
- (206) Berg. E.W. e Senn, W.L., Anal.Chem. 27, 1255 (1955) .
- (207) Brown, K.B. et al., AEC Rept. ORNL 2268 (1957) .
- (208) Moore, J.G., Brown, K.B., Coleman, C.F. AEC Rept. ORNL-1922 .
- (209) Bailes, R.H., Dow Chemical Co., Progress Report Dow-147 (1956) .
- (210) Long, R.S., Ellis, D.A., and Magner, J.E., 2nd.U.N.Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, vol. 4, p. 118 (1958) .
- (211) Moore, Fletcher L., Anal.Chem. 30, 908 (1958) .
- (212) Laux, P.G., and Brown, E.A., USAEC Report TID-7568, Part I, 135 (Sept. 29, 1958) .
- (213) Webster, R.K. and co-workers, Anal.Chim. Acta 23, 101 (1960) .
- (214) Reynolds, S.A. and Eldridge, J.S., USAEC Report ORNL-CF-57-1-3 (jan.3, 1957) .
- (215) Tikhomirov, V.I., Kuznetsova, A.A., and Batorovskaya, E.D., Radiokhimiya, 6, 2, 173 (1964) .
- (216) Main, A.R., Anal.Chem. 26, 1507 (1954) .
- (217) Wish, Leon, and Foti, Stephen C., Anal.Chem. 36, 1071 (1964) .
- (218) Maeck, W.H., Booman, G.L., Kussy, M.E., and Rein, J.E., Anal.Chem. 32, 1775 (1961) .
- (219) Keder, W.E., Sheppard, J.C., and Wilson, A.S., J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 327-335 (1960) .

- (220) Siddal, T.H., J.Phys.Chem. 64, 1863-6 (1960).
- (221) Zifferero, M. and Baroncelli, F., Comit.Nazzl.Ricerche Nucleare CNC-41, 39 pp. (1960).
- (222) Coleman, C.F., Kappelmann, F.A., and Weaver, B., Nucl. Sci. and Eng. 8, 507-14 (1960).
- (223) Knoch, W. and Lindner, R., Z.Elektrochm. 64, 1020-1 (1960).
- (224) Keder, W.E., Sheppard, J.C., and Wilson, A.S., J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 327 (1960).
- (225) Schults, W.D., Hobbs, B.B., Blevins, E.L., and Thomason, P.F., USAEC Report ORNL-2776 (sept.14, 1959).
- (226) Keder, W.E., Ryan, J.L. and Wilson, A.S., J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 131-139 (1961).
- (227) Wilson, A.S. and Keder, W.E., J.Inorg.Nucl.Chem. 18, 259-62 (1961).
- (228) Wilson, A.S., Trans.of the 2nd.Intern.Conf.Peaceful Use Atomic Energy, Geneva, 1958, Russian Translation, vol. 5, p. 219.
- (229) Keder, W.E., Sheppard, I.C., and Wilson, A.W., J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 3-4, 327 (1960).
- (230) Shevchenko, V.B., Schmidt, V.S., Nenardkomov, E.A., ZhNKh, 5, 10, 2354 (1960).
- (231) Zemlyanukhin, V.I. and Saboskina, G.P., Radiokhimiya, 3, 4, 411 (1961).
- (232) Vdovenko, V.M., Lipovskii, A.A., and Kuzina, M.G., Radiokhimiya, 3, 5, 555 (1961).
- (233) Verstegen, J.M.P.J., J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 201 (1965).
- (234) Spence, R. et al., CRC-345, Chalk River, 1947.
- (235) Jenkins, I.L., McKay, H.A.C., Shorthill, C.G.C., Wain, A.G., AERE-R-440 part 2 (1965).
- (236) Baroncelli, F., Scibona, G. and Zifferero, M., J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 547 (1962).
- (237) Sato, T., J.Appl.Chem. 14, 176 (1964).

- (238) Sato, T., J.Appl.Chem. 14, 41 (1964) .
- (239) Ross, J.R., Rosenbaum, J.B., and Clemmer, J.B., trabalho apresentado ao Uranium Subsection Meeting of AIME, Moab, Utah, april 6, 1956, e Report AECU-3181, april, 1956.
- (240) Crouse, D.J., Brown, K.B. and Arnold, W.D., USAEC Report ORNL-2173 (1957) .
- (241) Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J. and Ryon, A.D., USAEC Report ORNL-2306 (1957) .
- (242) Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., Denis, J.O., Moore, J.G., USAEC Report ORNL-1734.
- (243) Crouse, D.J., Brown, K.B., USAEC Report ORNL-1959.
- (244) Crouse, D.J., Denis, J.O., USAEC Report ORNL-1855.
- (245) Brown, K.B., USAEC Report ORNL-2486 (1958) .
- (246) Brown, K.B. et al., AEC Report ORNL-2306 (1957) .
- (247) *ibid*, ORNL-2346 (1957) .
- (248) *ibid*, ORNL-2380 (1957) .
- (249) *ibid*, ORNL-2388 (1957) .
- (250) *ibid*, ORNL-2399 (1957) .
- (251) *ibid*, ORNL-2451 (1958) .
- (252) *ibid*, ORNL-2486 (1958) .
- (253) Van Cleave, A.B. and Eager, R.L., 2nd.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 3, 154-161 (1958) .
- (254) Bhatnagar, D.V., Kamat, K.D., and Rao, G.V.U., 2nd. Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 3, 240 (1958) .
- (255) Preuss, A. and Saunders, J., Report RMD-2533, (1955) .
- (256) Petrow, H.G. et al., Report WIN-61 (1957) .
- (257) Brown, K.B. and Crouse, D.J., U.S. Patente 2,990,244, june, 1961; C.A. 55, 26388 C. (1961) .

- (258) Brown, K.B., "Some new developments in the processing of uranium ores", paper nr.8, American Nuclear Society Meeting, Chicago, III., (june, 1956) .
- (259) Brown, K.B., Crouse, D.J., Coleman, C.F., "Some new solvent extraction processes for use in the hydrometallurgical treatment of uranium, thorium, and vanadium ores", American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Meeting, New Orleans, La (feb.27, 1957).
- (260) Grimes, M.E., "Amine extraction of Thorium Radium Leach Liquors", American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Meeting, New York, N.Y. (feb.16, 1958) .
- (261) Hassialis, M.D. and co-workers, USAEC Report RMO-4008 (1956) .
- (262) Crouse, D.J., Brown, K.B., USAEC Report ORNL-2720 (1959) .
- (263) Tikhomirov, V.I., Kuznetsova, A.A., Batorovskaya, E.D., Radiokhimiya, 6, 2, 173 (1964) .
- (264) Mahlman, H.A., Leddicotte, G.W., and Moore, F.L., Anal.Chem. 26, 1939 (1954) .
- (265) White, J.C., Report TID-7555 (1957) .
- (266) Moore, F.L., Anal.Chem. 29, 1660 (1957) .
- (267) Hicks, H.G., USAEC Report UCRL-5986 (1960) .
- (268) Ott, Welland, L., MacMillan, H.R., and Hatch, W.Ronald, Anal.Chem. 36, 363 (1964) .
- (269) McClellan, B.E. and Benson, V.M., Anal.Chem. 36, 1985 (1964) .
- (270) Mirza, M.Y., Ejaz, M., Sani, A.R., Ullah, S., Rashid, M., Sandani, G., Anal.Chim. Acta, 37, 402-404 (1967) .
- (271) Baes, C.F. Jr., Report AEC, ORNL-1930 (1955) .
- (272) Audsley, A., Jamrack, W.D., Oldbury, A.E., and Wells, R.A., 2nd. Intern.Conf.Peac.Uses Atomic Energy, Geneva, 3, 216 (1958) .
- (273) Coleman, C.F., and Brown, K.B., USAEC Report TID-7555(1957) .
- (274) Good, M.L., Bryan, S.E., Juge, F., J.Inorg.Chem. 2, 963 (1963) .

- (275) Sheppard, J.C., and Warnock, R., J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1421 (1964).
- (276) Lane, E.S., Pilbeam, A., Fletcher, J.M., Report AERE-R-4440 Part I (1965).
- (277) Abrão, A., Nastasi, M.J.C., Laranja, A., Publicação IEA, 101 (1965).
- (278) Khattak, M.A., and Magee, R.J., Talanta 12, 733-741 (1965).
- (279) Groenewald, Theo, Anal.Chem. 40, 863 (1968).
- (280) Whitehead, T.H., and Hatcher, G.K., J.Chem.Educ., 39, 399 (1962).
- (281) Vick, M.M., and Harris, E.L., J.Chem.Educ., 38, 414 (1961).
- (282) Abrão, Alcídio, J.Chem.Educ., 40, 413 (1963).
- (283) Kahn, K. and Langhorst, A.L., J.Inorg.Nucl.Chem. 15, 384 (1960).
- (284) Abrão, Alcídio, Primeira Conferência Interamericana de Radioquímica, Montevideu, 1963; Union Panamericana, Washington, D.O., p. 281. (1965).
- (285) Richmond, M.S., Baldwin, J.R., Maienthal, E.J., Report USAEC NBS-4555 (1956).
- (286) Beamish, F.E., Talanta, 5, 1-35 (1960).
- (287) Ishimori, T., Akatsu, E., Tsukuechi, K., Osakabe, T., Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI 1062 (1964).
- (288) Marsh, S. Frederic, Maeck, W.J., Booman, G.L., Rein, J.E., Anal. Chem. 34, 1406 (1962).
- (289) Wilson, A.S., and Warren, H.D., USAEC Rept.HW-51663 (1957).
- (290) Skardahl, R.E. and Mason, E.A., Rept.MITNE-20 (1962).
- (291) Scargill, D., Lyon, C.E., Large, N.R., and Fletcher, J.M., J.Inorg. Nucl.Chem. 27, 161 (1965).
- (292) Streeton, R.J.W., Joldoway, M.J., Report AERE-R-4440, part 3 (1965).
- (293) Sgevchenko, V.B. and Shmidt, V.S., Radiokhimiya, 3, 2, 121 (1961).
- (294) Fletcher, J.M., Jenkins, I.L., and Lever, F.M., J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 6, 378 (1955).

- (295) Rudstam, G., Acta Chem.Scand. 13, 8, 1481 (1959) .
- (296) Strelow, F.W.E., Louw, W.J., Weinher, C.H.S.W., Anal.Chem. 40, 2021 (1968) .
- (297) Glendenin, L.E., paper 265 in "Radiochemical Studies: the fission products", ed. C.D. Coryell and N.Sugarman, McGraw-Hill Book Corp, Inc. New York, 1951.
- (298) Good, M.L., Bryan, S.E., Holland, F.F. Jr., Maus, G.J., J.Inorg. Nucl.Chem 25, 1167 (1963) .
- (299) Glendenin, L.E., "Improved Determination of Ruthenium Activity in Fission", paper nº 260, p. 1549, in Coryell, C.D., and Sugarman, N., Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, McGraw-Hill, New York, 1951.
- (300) Wilkinson, G. e Grummit, W.E., Nucleonics 9, nº 3, 52 (1951) .
- (301) Flaschka, H., Chemist-Analyst 44, nº 1, 2 (1955) .
- (302) Newman, L., and Hume, D.H., J. Am.Chem.Soc., 79, 4576 (1957) .
- (303) Yatsimirskii, B.K., Vasil'eva, V.P., "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon Press, London, 1966, pg. 136.
- (304) Lima, F.W., Abrão, A., Anal.Chem. 32, 492 (1960) .
- (305) Brill, K.J., and Krumholz, P., 3rd.Inter-American Symposium on the Peaceful Application of Nuclear Energy - Rio de Janeiro, July 1960, pp. 38-39.
- (306) Abrão, A., França Jr., J.M., Publicação IEA nº 219, Agosto 1970 .
- (307) Ringbom, A., Z.Anal.Chem., 115, 332 (1939); Ayres, G.H., Analyt. Chemistry 21, 652 (1949) .