



**USO DA CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO NA SEPARAÇÃO,
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM URÂNIO.
ESTUDO DO SISTEMA Al_2O_3 -Tri-n-Octilamina-HCl- UO_2Cl_2**

GABRIEL DOS ANJOS DE JESUS e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 338
Maio — 1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**USO DA CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO NA SEPARAÇÃO,
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM URÂNIO.
ESTUDO DO SISTEMA Al_2O_3 -Tri-n-Octilamina-HCl- UO_2Cl_2**

Gabriel dos Anjos de Jesus e Alcídio Abrão

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo – Brasil**

**Publicação IEA Nº 338
Maio – 1974**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

USO DA CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO NA SEPARAÇÃO, CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM URÂNIO. ESTUDO DO SISTEMA Al_2O_3 -Tri-n-Octilamina-HCl- UO_2Cl_2

Gabriel dos Anjos de Jesus e Alcídio Abrão

RESUMO

Este trabalho apresenta um método para a separação e a pré-concentração de Cd, In, Ag, Au, Hg, Bi, Zn, Pb e Sn presentes como impurezas no urânio. Aplicou-se a técnica da cromatografia de extração, usando-se tri-n-octilamina (TOA) como fase estacionária num suporte de Al_2O_3 . Outros suportes foram estudados: celite, sílica-gel, carvão ativado, amianto, pedra-pomes e teflon. Escolheu-se a alumina, previamente tratada com isopor (poliestireno) antes da fixação da amina.

Os metais foram separados do urânio percolando-se solução UO_2Cl_2 -HCl 0,5M (70-200 gU/l) na coluna Al_2O_3 -TOA. Com exceção do chumbo (55% de retenção), todos os elementos estudados foram bem retidos. Estudou-se a influência da acidez livre (HCl) e da concentração do urânio. Apenas prata sofre interferência do urânio, sua fixação começa a cair quando as soluções têm mais de 75 gU/l.

O trabalho compara a extração líquido-líquido usando-se TOA em HCl 0,5M e as fixações dos mesmos metais em Al_2O_3 -TOA. Este apresenta as vantagens de um menor volume de extrator, relação de fases mais favorável e explora ainda a propriedade em multistágios peculiar às colunas cromatográficas. Enquanto Cd, Ag, Pb, Bi e Hg são apenas parcialmente extraídos de UO_2Cl_2 -HCl 0,5M, eles são totalmente retidos na coluna. Esta se presta muito bem à pré-concentração, tendo, p.ex., sido retido o cádmio (1 mg) contido em 10 litros de solução HCl 0,5M numa coluna de 5 ml Al_2O_3 -TOA.

Os metais fixados na coluna são eluídos e determinados por absorção atômica. HNO_3 0,5 a 1,0M ou NH_4Cl 1M + NH_4OH 1M foram usados para eluir Cd e Zn, enquanto HNO_3 0,5M-tioureia 1M foi usado para eluir Ag, Hg, Pb, Bi e Au. Nenhum dos eluentes estudados se mostrou eficiente para o Sn, que tende a ficar na coluna, mesmo quando se remove a amina com etanol.

INTRODUÇÃO

Métodos mais eficientes para a separação, a concentração e a determinação de elementos traços contidos nos materiais de interesse nuclear, principalmente urânio e tório, tornam-se cada vez mais necessários, à medida em que estes têm seu emprego aumentado pela crescente instalação de reatores nucleares.

Realmente, a purificação de urânio destinado à fabricação do combustível nuclear requer controle eficaz quanto à presença de impurezas, especialmente aquelas que possuem elevada seção de choque para absorção de neutrons. Em razão das dificuldades surgidas nas determinações de elementos traços presentes no urânio, o qual se apresenta como séria interferência na maioria dos métodos instrumentais, é requisito à separação prévia dos elementos presentes como contaminantes indesejáveis.

O presente estudo é uma contribuição para controle de certas impurezas presentes em urânio de alta pureza química, no qual a determinação do elemento traço se torna mais difícil. Para isso foi usada a técnica da cromatografia de extração.

A cromatografia de extração, também chamada cromatografia de fase reversa, tem

recebido recentemente maior atenção, pelo fato de combinar a seletividade da extração líquido-líquido (na qual aumenta, com vantagem, o número de estágios de extração) e as vantagens da operação cromatográfica em coluna. O desenvolvimento deste tipo de cromatografia tem permitido várias separações de interesse em Química Analítica^{/1-5/}, Cerrai^{/6/} faz um apanhado geral desta técnica e mostra vários exemplos interessantes de separações químicas.

Na presente contribuição estudou-se o uso de tri-n-octilamina (TOA) como agente extrator, fixada em alumina (Al_2O_3) como material de suporte. Soluções de cloreto de urânio, UO_2Cl_2 , 0,5M em HCl, foram percoladas numa coluna contendo Al_2O_3 -TOA como leito, de tal modo que os elementos contaminantes do urânio fossem retidos na coluna, separando-os do macroconstituente (urânio). O uso desta técnica possibilitou a separação e a concentração de vários microconstituintes contidos em compostos de urânio, entre eles diuranato de sódio (DUS), diuranato de amônio (DUA), dióxido de urânio, trióxido de urânio e octóxido de triurânio. Foi estudada aqui a separação de Cd, Ag, Au, Hg, Bi, Pb, Sn e Zn, cuja determinação foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, polarografia, e espectrofotometria molecular e espectrometria de raios gama (traçadores naturais e artificiais).

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da técnica de cromatografia de extração no sistema Al_2O_3 -TOA- UO_2Cl_2 -HCl para a separação, a pre-concentração e a determinação dos elementos metálicos, entre eles Cd, Ag, Au, Bi, Pb, Sn, Zn e Hg em urânio e seus compostos, com especial interesse o DUA produzido no IEA. Estudou-se o comportamento da coluna Al_2O_3 -TOA para a retenção dos elementos traços presentes no urânio, a partir das soluções de cloreto de urânio, sua fixação na coluna e a busca de um eluente apropriado.

Coluna Cromatográfica

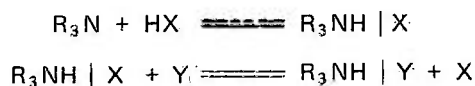
O material que constitui o leito de uma coluna usada para fins cromatográficos, cujas partículas têm um tamanho conveniente, e cuja função é fixar o composto orgânico, é referido como o suporte. O composto orgânico (líquido) fixado no suporte constitui a fase estacionária. Um bom suporte deve reter bem o agente extrator (fase estacionária), devendo, portanto, ser um material poroso. As partículas do suporte devem ser pequenas e uniformes, suas dimensões influenciando o número de placas teóricas da coluna, isto é, sua própria eficiência. Deve ser quimicamente estável, insolúvel nas fases orgânicas e inorgânicas. Se possível, é desejável uma real inércia do material suporte em relação aos compostos eluídos, para evitar os fenômenos de "cauda", muitas vezes freqüentes. Vários materiais comumente encontrados nos laboratórios analíticos podem ser usados como suportes: diatomáceas, sílica gel, alumina, celulose em pó, cloreto de polivinila, politetrafluoretileno (teflon), carvão ativado, e materiais mais específicos como polítrifluorocloretileno (KEL-F). Na realidade, na prática, a maioria dos materiais usados como suportes apresentam maior ou menor interação com os compostos neles percolados. Teflon e Kel-F podem ser dos poucos considerados realmente inertes.

As fases estacionárias estão agrupadas em quatro classes^{/6/}: extratores básicos, extratores ácidos, extratores neutros (ou organo-fosforosos) e a mistura de compostos. As primeiras estão bem representadas pelas aminas de cadeias longas e compostos de amônio quaternário, freqüentemente mencionados como trocadores aniônicos líquidos, por terem procedimento similar às resinas de troca iônica. Podem ser usadas aminas alifáticas e aromáticas, primárias,

secundárias e terciárias, bem como sais de amônio quaternário.

Escolha da Fase Estacionária

Neste trabalho escolheu-se um extrator do tipo básico como fase estacionária, a tri-n-octilamina (TOA), cujo mecanismo mais provável de retenção pode ser representado pelas reações



onde R é um grupo alifático ou aromático de cadeia longa e X é um anion trocável simples (como Cl^- , NO_3^- , $SO_4 H^-$) e Y pode ser um complexo metálico anionico como por exemplo $FeCl_4^-$, $ZnCl_4^{2-}$ ou $CdCl_4^{2-}$. R_3NH representa, então, a amina na sua forma protonada, isto é, quando equilibrada com o ácido HX.

A tri-n-octilamina, além de possuir um número ideal de carbonos na cadeia, apresenta também outras propriedades que a tornaram muito utilizada em extração líquido-líquido. Estão incluídas aí sua baixa solubilidade em água, suficiente poder de extração, boa estabilidade química^{/7-9/}, essenciais também à cromatografia de extração. A escolha da TOA como fase estacionária também se prendeu ao fato de ser um extrator de há muito empregado nos nossos laboratórios^{/10/}.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Escolha do Suporte e Avaliação da Capacidade da Coluna

A escolha do suporte e a avaliação da capacidade de retenção da coluna estão intimamente ligadas, pois a capacidade de uma coluna dependerá da forma com que o suporte "aceita" a fase estacionária que o recobrirá. Assim, estudamos vários materiais que se encontravam ao nosso dispor, fixando como único parâmetro a fase estacionária (TOA). A escolha do suporte foi baseada na boa aderência da amina nele e na capacidade de retenção do leito da coluna assim preparada. Para a comparação entre os suportes estudados, utilizou-se de um mesmo volume para todos os materiais, variando-se apenas o volume da fase estacionária (TOA). Para a avaliação da capacidade de retenção usou-se solução de cloreto de urânio 5M em HCl, pois nesta concentração de ácido o urânio é totalmente extraído pela TOA^{/10-11-14/}. A solução foi percolada através das colunas, o excesso de urânio removido com HCl 5M e o urânio retido foi eluído com HCl 0,2M e determinado volumétrica ou espectrofotometricamente^{/15-16/}.

A fixação da fase estacionária no suporte foi feita agitando-se o suporte numa solução etanólica do extrator (TOA), em copo, eliminando-se o etanol por evaporação suave, em temperatura variando de 25 a 50°C. O material assim obtido era lavado com pouca água, ainda no copo, para a eliminação de finos e de algum excesso de fase estacionária não aderida ao suporte.

Para a avaliação da capacidade do leito cromatográfico fez-se a saturação percolando-se 100 ml de solução UO_2Cl_2 de 150 gU por litro, em colunas contendo 5 ml do suporte. Antes de

percolar a solução de urânio a coluna era equilibrada com HCl 5M. Terminada a saturação, a coluna era lavada com HCl 5M até eliminação completa do urânio intersticial. Finalmente o urânio fixado era eluído com HCl 0,2M, o eluído colocado a volume e o urânio determinado volumetricamente^{/16/}.

A variação do volume da fase estacionária (TOA) para um volume fixo de suporte mostrou que em algumas colunas (alumina, celite, sílica-gel), a capacidade de retenção passa por um máximo e depois decresce e, em outras, há um contínuo aumento até a capacidade atingir o valor máximo, conforme é visto na Tabela I.

Optou-se pela alumina como suporte, pois além de ser um produto especialmente preparado para fins cromatográficos, permite também uma boa preparação das colunas com TOA, apresentando apenas pequena perda da fase estacionária durante as percolações sucessivas. Obviamente, poder-se-ia considerar a utilização de outros suportes, como p.ex., pedra-pomes e carvão, ambos apresentando maior capacidade que a alumina. No entanto, uma coluna Al_2O_3 -TOA apresenta capacidade de retenção compatível com o objetivo aqui proposto, i.e., a separação das impurezas ao nível de traços em soluções de urânio. Ainda, por ser a alumina um material de cor branca, altamente vantajoso quando se quer acompanhar visualmente o processo cromatográfico de ions coloridos (como é o caso do cloro-complexo de urânio). Outra vantagem é ser encontrada em granulometria desejada e tamanho do grão bem controlado.

A alumina não pode ser considerada um material totalmente inerte; pelo contrário, existe evidências quanto à possibilidade de funcionar como trocador iônico^{/17/}. Isto ocorre em outros meios como em ácido fluorídrico. No presente trabalho, onde o meio escolhido é o clorídrico, demonstrou-se que o ligante Cl^- (HCl 0,5M) não permite a fixação dos metais estudados na alumina, com exceção do estanho (parcialmente retido), o que foi comprovado pela percolação de traçadores radioativos na coluna contendo apenas o suporte. Procurou-se ainda neste trabalho melhorar a aderência da TOA à alumina, fazendo-se estudos de recobrimento do suporte com materiais como o silicone e isopor. Ficou comprovado que o tratamento preliminar com isopor melhora a fixação da TOA na alumina. Assim, em todas as experiências de separação a alumina foi previamente tratada com isopor. Este era dissolvido em benzeno e adicionado ao suporte, em copo, com agitação, evaporando depois o solvente. Terminada a recobertura a alumina era tratada com TOA-etanol, o solvente evaporado como já descrito. Assim, daqui por diante, a denominação Al_2O_3 -TOA indicará a forma Al_2O_3 -isopor-TOA. Para 5 gramas de Al_2O_3 foram usados de 70 a 100 mg de isopor e 0,5 ml de TOA.

2. Solução Influyente

A fase móvel usada como influyente é uma solução de cloreto de urânio da qual se quer remover os metais contidos como impurezas do urânio. A acidez livre dessa solução e a concentração total do ion cloreto foram escolhidas de tal modo a evitar a retenção do próprio urânio. Elementos como os estudados neste trabalho (Cd, Ag, Au, Zn, Pb, Sn, Bi, Hg) são extraídos pela amina em baixas concentrações de cloreto^{/10/}, enquanto o anion $UO_2Cl_3^-$ só se forma em concentrações elevadas do ligante. Assim, em condições bem escolhidas é possível reter vários elementos que impurificam o urânio e dele separá-los, evitando a fixação da própria matriz (urânio) na coluna Al_2O_3 -TOA.

Tabela I

Capacidade de Retenção de Colunas Cromatográficas em Função do Volume de Fase Estacionária (TOA)			
Suporte (5 ml)	TOA (ml)	Urânio Retido (mg U)	Capacidade da coluna (meq U/ml)*
Al ₂ O ₃	0,5	47,90	0,040
	1,0	57,82	0,049
	2,0	53,45	0,045
	3,0	38,38	0,032
Celite	0,5	66,64	0,056
	1,0	54,90	0,046
	2,0	17,62	0,015
Teflon	0,5	27,85	0,023
	2,0	14,37	0,012
Carvão ativado	0,5	18,57	0,016
	1,0	29,04	0,024
	2,0	95,80	0,080
Amianto	0,5	33,32	0,028
Silicagel	0,5	31,42	0,026
	1,0	73,07	0,061
	2,0	50,43	0,042
Pedra- pomes	0,5	45,23	0,038
	1,0	65,22	0,054
	2,0	194,56	0,164
* calculado em relação à espécie UO ₂ Cl ₃ ⁻			

3. Eluentes

Estudou-se a eluição dos íons metálicos retidos no sistema Al_2O_3 -TOA-HCl (Cd, Ag, Au, Bi, Hg, Sn, Pb, Zn) a partir de uma matriz urânio, sob a forma de seus cloro-complexos aniônicos mais estáveis. As condições de eluição e as soluções eluentes foram estudadas com o auxílio de traçadores radioativos. (^{115}Cd 53,5h; $^{110\text{m}}\text{Ag}$, 255 d; ^{198}Au 2,7 d; ^{203}Hg 46,9 d; ^{65}Zn 245,0 d; $^{115\text{m}}\text{In}$ 4,5h e ^{113}Sn 119,0 d). Os eluentes serão apresentados para cada metal estudado separadamente.

4. Técnica para Remover os Elementos Metálicos da Solução de Urânio usando o sistema Al_2O_3 -TOA-HCl- UO_2Cl_2 .

Durante o trabalho foi seguida a mesma técnica operatória para a separação dos elementos metálicos encontrados como impurificadores do urânio. Um determinado volume da solução UO_2Cl_2 , com acidez livre acertada para 0,5M em HCl, foi percolado lentamente (1 a 2 ml. min^{-1} . cm^{-2}) numa coluna de 8mm diâmetro interno, contendo 5 ml de Al_2O_3 -TOA. A coluna assim preparada tem uma capacidade aproximada de 0,04 meq/ml. Terminada a percolação da solução de carga procede-se à lavagem do urânio intersticial com HCl 0,5M e finalmente à eluição dos metais fixados pelas aminas usando-se um eluente conveniente, cuja escolha também foi estudada aqui.

5. Separação e Concentração de Elementos Metálicos em Sais de Urânio.

O objetivo deste trabalho é a separação de elementos metálicos em urânio, sendo o meio escolhido o ácido clorídrico. Por esta razão, o comportamento dos elementos de interesse, a começar pelo próprio urânio, foi estudado em relação à coluna Al_2O_3 -TOA. Soluções puras de cada elemento em HCl 0,5M foram percoladas na coluna. De uma maneira geral a percolação foi feita à temperatura ambiente e todas as soluções percoladas com velocidade de 1 a 2 ml. min^{-1} . cm^{-2} .

Apresentamos a seguir um resumo das condições e dos resultados obtidos para cada um dos elementos estudados.

Urânio

O comportamento de extração de urânio em meio HCl pelas aminas de cadeia longa, mais especificamente a tri-n-octilamina, já é conhecido^{/10/}. Colunas contendo alumina como suporte e TOA como fase estacionária também apresentam um comportamento semelhante àquele observado na literatura^{/10,12-14/} quanto à extração do urânio. A extração de urânio por TOA em meio clorídrico abaixo de 0,5M é insignificante, mas quantitativa acima de HCl 3M^{/10/}. Isto também se mostrou verdadeiro nas experiências de cromatografia de extração aqui descritas. Assim, quando soluções de UO_2Cl_2 de concentração abaixo de 0,5M em HCl são percoladas em colunas Al_2O_3 -TOA, urânio não é retido. Por outro lado, nesta mesma concentração ácida, alguns elementos como Cd, Ag, Zn, Au, Hg, Bi, Pd, Pt são quantitativamente extraídos por TOA^{/10/}, o que abriu uma perspectiva de retenção dos mesmos em colunas Al_2O_3 -TOA. O urânio retido pode ser eluído com soluções HCl 0,1 a 0,5M e determinado volumetricamente ou espectrofotometricamente segundo os métodos de rotina do Laboratório Analítico da CEQ^{/15/,16/}.

Cádmio

É notória a facilidade com que este elemento forma anions com HCl^{18/}. Muitas das experiências com cádmio foram acompanhadas com o auxílio de seu radioisótopo ¹¹⁵Cd. Em algumas, a eluição foi comprovada por medidas polarográficas usando-se o próprio agente eluente como eletrolito suporte (NH₄OH 1M + NH₄Cl 1M) e vermelho de metila como supressor de máxima. Em muitas outras experiências a determinação de cádmio foi feita por absorção atômica.

Para que o comportamento do cádmio em colunas Al₂O₃-TOA fosse melhor estudado, as experiências preliminares foram realizadas em meio clorídrico, sem a presença de urânio. Este procedimento foi feito para todos os elementos aqui estudados. Comprovou-se na prática uma ótima retenção do cádmio em meio HCl 0,5M, sendo quantitativa a sua fixação na coluna. Comprovou-se também que em soluções de cloreto de urânio, 0,5M em HCl, o urânio não é retido, permanecendo nas colunas apenas o cádmio. Isto foi comprovado por medidas radiométricas do efluente (cloreto de urânio), no qual não se constatou a presença de ¹¹⁵Cd.

Uma vez retido na coluna, por um mecanismo de associação de ions complexos do tipo CdCl₄²⁻ com o cation da amina protonada R₃NH⁺, seguiu-se o estudo da busca de agentes eluentes para todos os elementos estudados. Procurou-se aplicar os mesmos eluentes utilizados quando da extração líquido-líquido (TOA como fase orgânica) e de preferência os mais simples ou os mais convenientes, que permitissem facilitar a determinação posterior dos elementos eluidos.

Um agente eluente, neste caso, será tanto mais eficiente quanto maior sua capacidade de quebrar a associação formada entre os clorocomplexos e a amina. Isto pode ser conseguido por vários mecanismos, entre eles a formação de cations simples ou complexos positivos com o elemento preso à amina – como acontece com acetato de amônio^{19,20/}, ou por hidrólise do sal da amina, como no caso de NH₄OH + NH₄Cl, ou ainda por simples competição de outro anion, como HNO₃, forçando a substituição do CdCl₄²⁻ por anions NO₃⁻ na amina, pela lei da ação das massas.

As experiências feitas com CdCl₂-HCl 0,5M em Al₂O₃-TOA na ausência de urânio permitiram fazer as seguintes observações:

1. cádmio é totalmente retido nas colunas, de suas soluções HCl 0,5M.
2. a eluição do cádmio é quantitativa tanto para mistura NH₄OH 1M+NH₄Cl 1M, como para HNO₃ de 0,5 a 1,0M. Separadamente, NH₄OH ou NH₄Cl 1M, não eluem o cádmio.

Estudos de separação do cádmio de soluções de cloreto de urânio em HCl 0,5M e sua eluição com os mesmos agentes permitiram concluir:

1. cádmio é totalmente retido das soluções de cloreto de urânio, 0,5M em HCl, na concentração de até 150 gU/l.
2. cádmio é eluido com os mesmos eluentes acima mencionados, com a mesma eficiência.

A Figura I mostra as curvas de eluição do cádmio de uma coluna Al₂O₃.

Prata

A forte tendência à formação de clorocomplexos aniônicos de prata influi tanto na extração líquido-líquido, por TOA, como em cromatografia de extração, usando-se aminas de alto peso molecular^{/10,18,21/}. Esta propriedade foi aqui explorada para a separação de traços de prata em soluções de cloreto de urânio. Prata foi totalmente retida de soluções 0,5M em HCl.

Ocorreram, entretanto, mudanças no comportamento da prata, quando estudada em presença de solução de cloreto de urânio cuja acidez foi mantida em HCl 0,5M. Neste caso ela não foi totalmente retida pela coluna Al_2O_3 -TOA, como pode ser observado pela Figura II. A causa de não fixação da prata poderia ser a elevada concentração de urânio (150 gU/l) usada, e, conseqüentemente, a elevada concentração do ligante Cl^- . Diante deste fato resolveu-se estudar o efeito da concentração de urânio na fixação do cloreto de prata, para o que foi variada a concentração de urânio até 150 g/l. As experiências mostraram que até aproximadamente 75 gU/l a retenção da prata é quantitativa, diminuindo com o aumento da concentração de urânio na solução influente.

Iniciou-se estudando a eluição da prata com HNO_3 . Embora alguma prata seja eluída com HNO_3 0,5-1,0M, este eluente apresentou o fenômeno de cauda, requerendo-se, portanto, grandes volumes de eluente e muito tempo. Também a eluição com NH_4Cl , NH_4OH , $NH_4OH + NH_4Cl$ se mostrou ineficiente. Para simplificar a eluição da prata, resolveu-se fazer uso da técnica descrita por Abrão^{/10/}, usando tioureia em meio ácido. Neste caso, a prata e outros elementos que formam com a tioureia complexos de caráter catiônico deixam facilmente a coluna, por arrebatamento do correspondente clorocomplexo aniônico. O efeito da eluição de prata com solução HNO_3 0,5M-Tioureia 1M pode ser visto na Figura II. Concluindo:

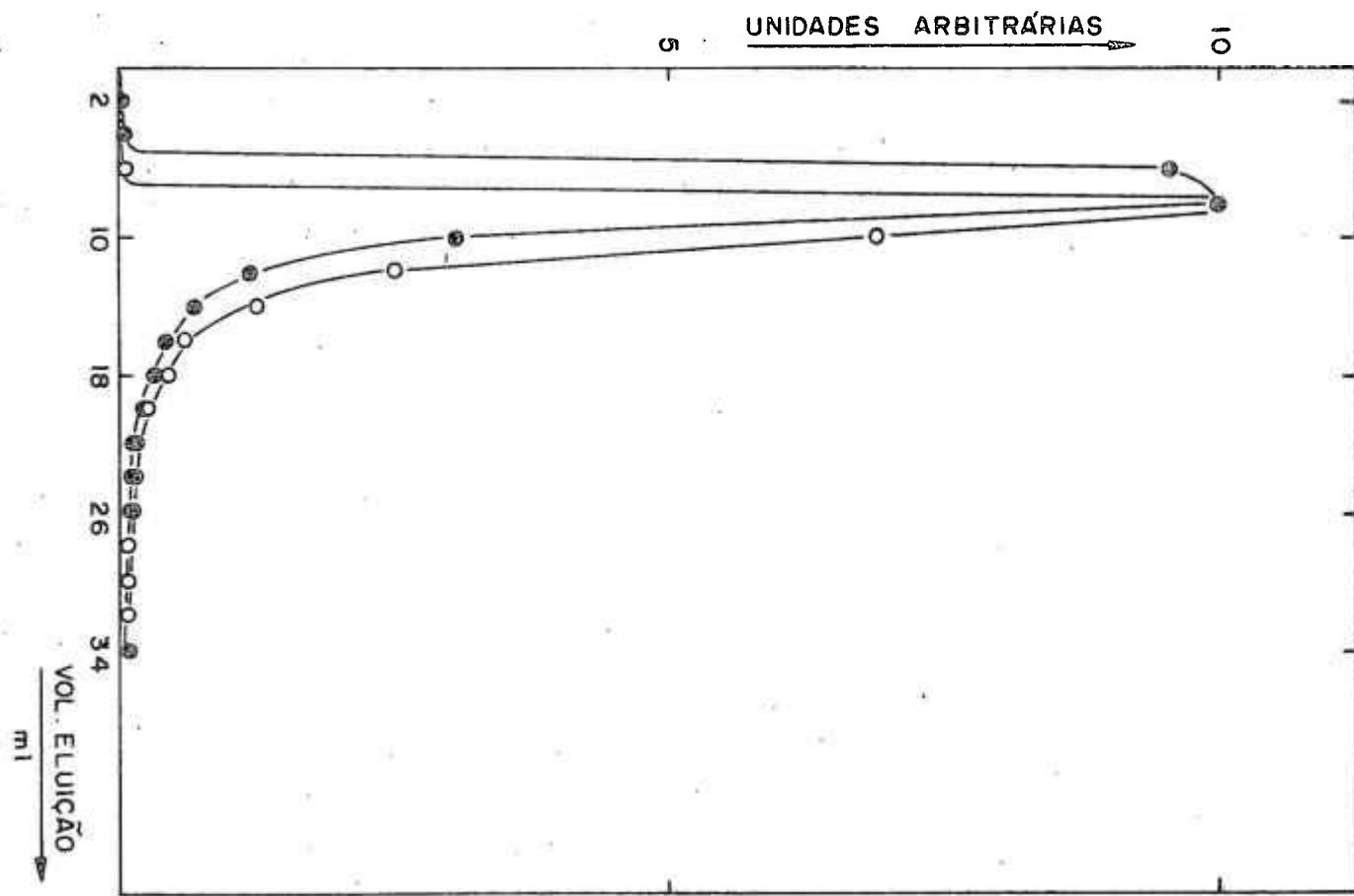
1. A retenção de prata de soluções HCl 0,5M e de UO_2Cl_2-HCl 0,5M, para concentrações de urânio até 75 gU/l, é quantitativa. Acima desta concentração a presença de urânio e, portanto, de cloreto, limita a retenção da prata.
2. Os eluentes inicialmente escolhidos, como HNO_3 , NH_4Cl , NH_4OH , $NH_4OH + NH_4Cl$, não se mostraram eficientes para remover a prata da amina. O melhor eluente encontrado foi solução de tioureia acidificada com HNO_3 .

Ouro

Uma revisão da literatura corrente revelou que o cloreto de Au(III) é excelentemente extraído pelas aminas de cadeias longas, estando incluída aí a tri-n-octilamina^{/10,22-25/}. Nenhum trabalho foi publicado aproveitando este fato para a retenção do cloreto complexo de Au(III) em TOA fixada num suporte como a alumina, separando-o do urânio.

Neste trabalho ficou demonstrado que a retenção de cloreto de ouro em Al_2O_3 -TOA é eficiente tanto em soluções clorídricas como em soluções de cloreto de urânio, não apresentando nenhum problema, mesmo quando a concentração de urânio era elevada (200 gU/l). Neste particular difere da prata, cuja concentração de urânio e, portanto de cloreto no influente é limitante.

Pelas mesmas razões expostas para o estudo da eluição da prata, o eluente por nós encontrado de maior eficiência foi solução de tioureia acidificada com ácido nítrico. Os



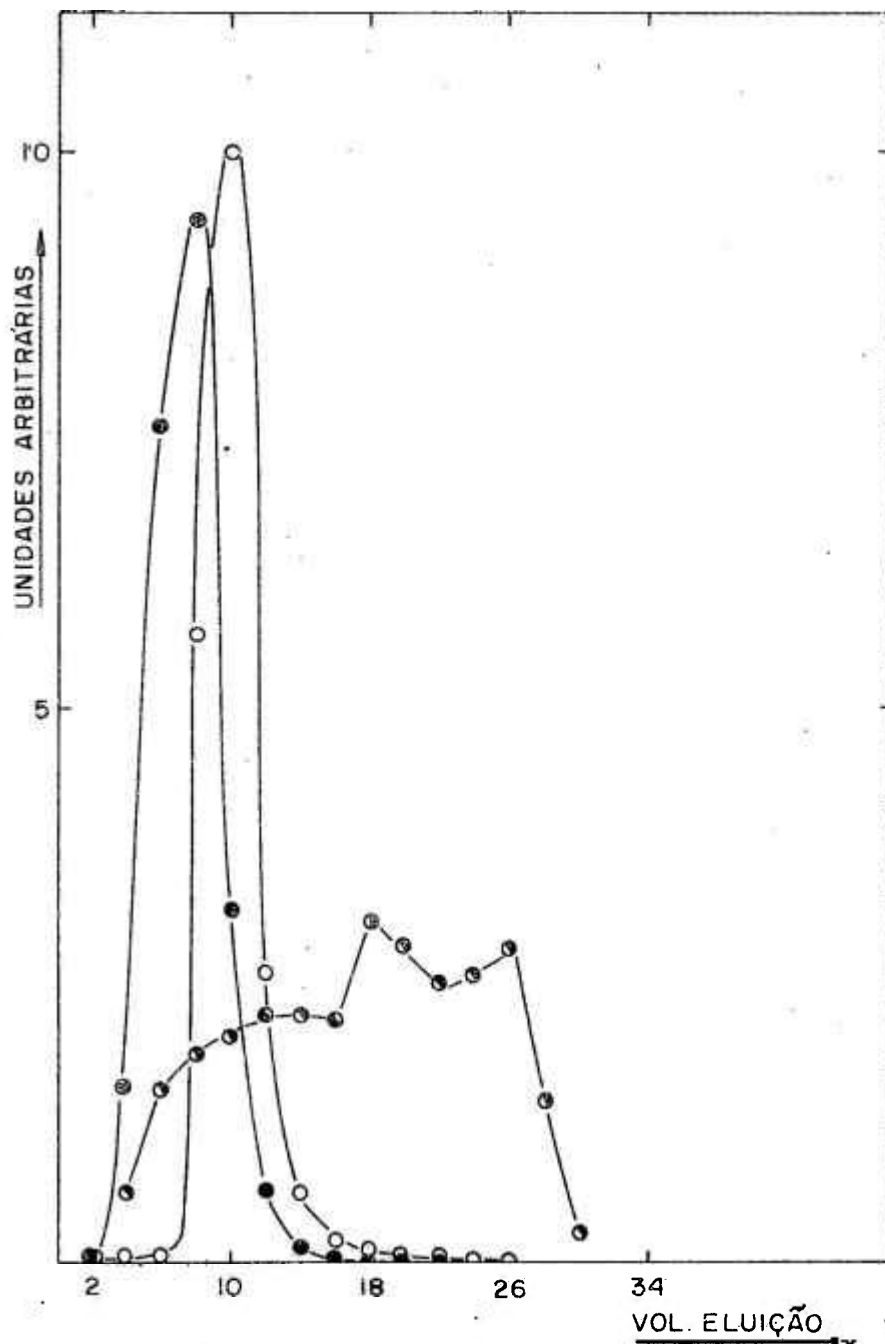


Figura II - Curva de Eluição da Prata com HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M, à temp. ambiente

- Exp. 1 ● Ag. retida de uma sol. $\text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{HCl}$ 0,5M (150.gU/l)
- Exp. 2 ○ Sol. efluente $\text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{HCl}$ 0,5M + Ag^+ (150 gU/l)
- Exp. 3 ○ Ag retida totalmente de uma sol. $\text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{HCl}$ 0,5M (aprox. 75 gU/l)

complexos formados entre Au(III) e tioureia, de caracter catiônico, facilitam a ruptura da associação com amina^{/10/}, permitindo excelente eluição. Contudo, a experiência mostrou que o comportamento de eluição difere quando comparado com a prata. Isto pode ser visto pela Figura III, onde a eluição com HNO₃ 0,5M-tioureia, à temperatura ambiente, mostra dois picos, provavelmente devido às espécies diferentes de Au³⁺-tioureia formadas durante a eluição. A quente o cromatograma mostra um só pico, a eluição sendo mais eficiente. O uso de ácido nítrico como eluente, também mostrado na Figura III, exhibe pronunciado fenômeno de cauda,

Para o ouro podemos emitir as seguintes conclusões:

1. Au(III) é quantitativamente retido nas colunas Al₂O₃-TOA, tanto em meio HCl 0,5M como na presença de soluções de cloreto de urânio 0,5M em HCl. Concentração de urânio até 200 gU/l não diminui a fixação do ouro pela coluna.
2. O melhor eluente para o ouro é solução ácida de tioureia. A sua eluição com HNO₃-tioureia, à temperatura ambiente, exhibe dois picos, o mesmo não acontecendo a quente (aprox. 60°C). A eluição a quente é mais eficiente.
3. As experiências de eluição com tioureia-HNO₃, à temperatura ambiente, mostram um comportamento distinto para prata e ouro.

Mercúrio

A extração de mercúrio por aminas de alto peso molecular foi estudada por Mirza e colab.^{/21/}, usando tri-n-octilamina e metil-isobutilcetona, numa larga faixa de concentração de HCl. Também Abrão^{/10/} estudando a extração deste elemento por TOA-benzeno concluiu que já em baixas concentrações de HCl ele é bem extraído. Usando a técnica de cromatografia de extração foi obtida ótima retenção de Hg em meio HCl, tanto em TOA^{/6,23,25/}, como também em Amberlite LA-1^{/11/}, fixadas em diversos suportes.

Aqui, também, as experiências mostraram que Hg(II), tanto de suas soluções HCl 0,5M, como a partir de soluções de UO₂Cl₂ (150 gU/l), é excelentemente retido pela coluna Al₂O₃-TOA. Para o estudo do comportamento do mercúrio usou-se, tanto nas soluções clorídricas puras como nas soluções contendo urânio uma concentração de mercúrio (Hg⁺⁺ Hg) de 2 mg/l, nas experiências com traçador, e massa de 7 a 35 mg Hg nas demais experiências.

Como para a prata e o ouro, o melhor eluente por nós encontrado para remover o cloreto de mercúrio da coluna foi solução HNO₃ 0,5M-tioureia 1M. Neste caso também a eluição a quente é mais eficiente, como se pode ser pela Figura IV.

Estes estudos permitiram as seguintes conclusões:

1. A retenção de Hg(II) pelas colunas Al₂O₃-TOA, tanto de suas soluções puras (HCl 0,5M), como de soluções de cloreto de urânio, é altamente eficiente.
2. Embora se tenha trabalhado somente em HCl 0,5M, é possível a retenção de mercúrio pela amina numa faixa bem maior de concentração de HCl^{/10/}.
3. Concentrações tão altas como 150 gU/l não diminuem a eficiência de fixação do Hg(II) pela amina, possibilitando ótima separação de traços do metal nas soluções de cloreto de urânio.
4. Como para prata e ouro, a tioureia em meio ácido nítrico mostrou-se muito eficiente para a eluição do mercúrio, mesmo à temperatura ambiente. A quente

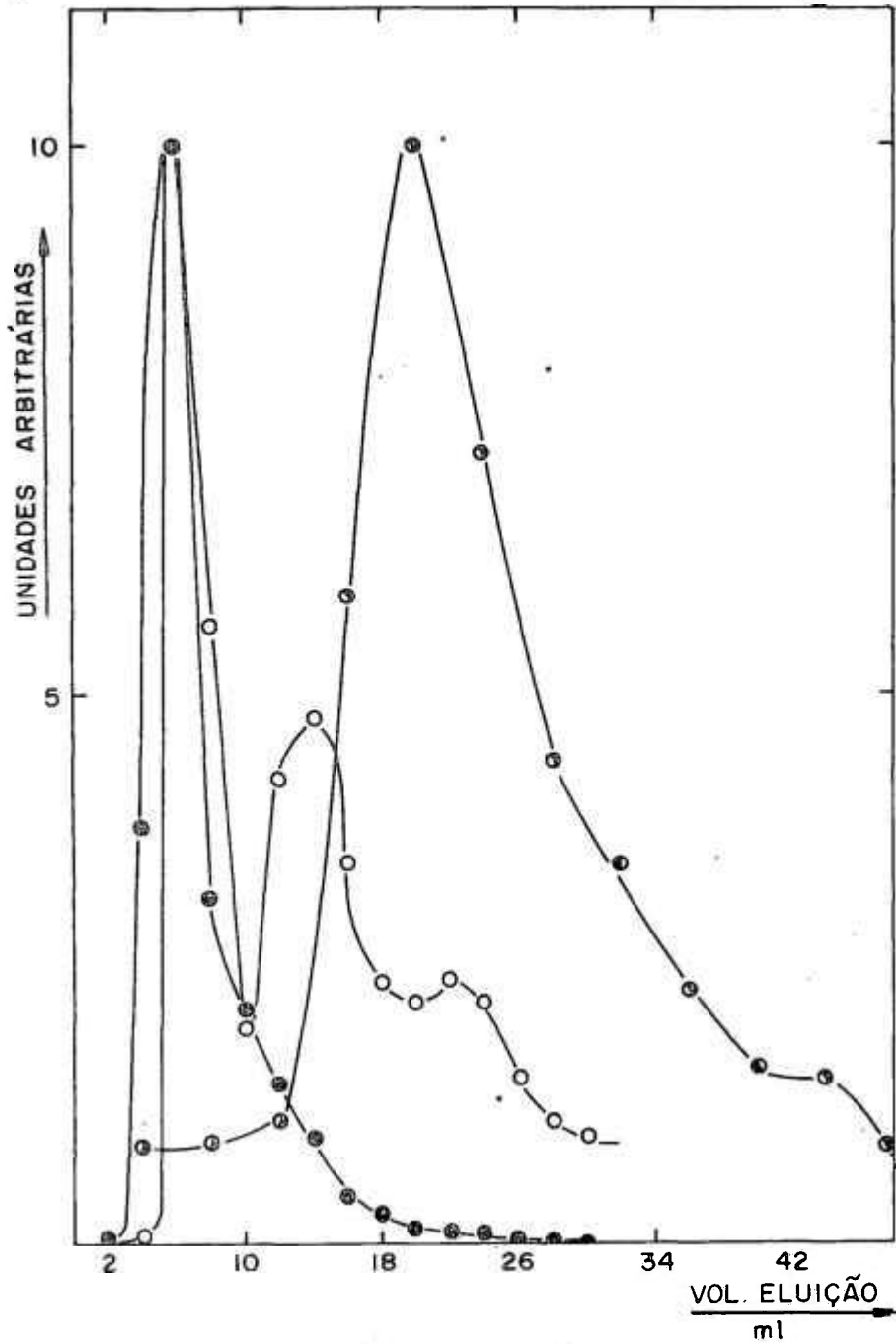


Figura III – Curva de Eluição do Ouro com HNO_3 0,5M

- com t.u. 1,0M } à temp. ambiente,
- sem t.u. } a aprox. 60° C
- com t.u. 1,0M } a aprox. 60° C

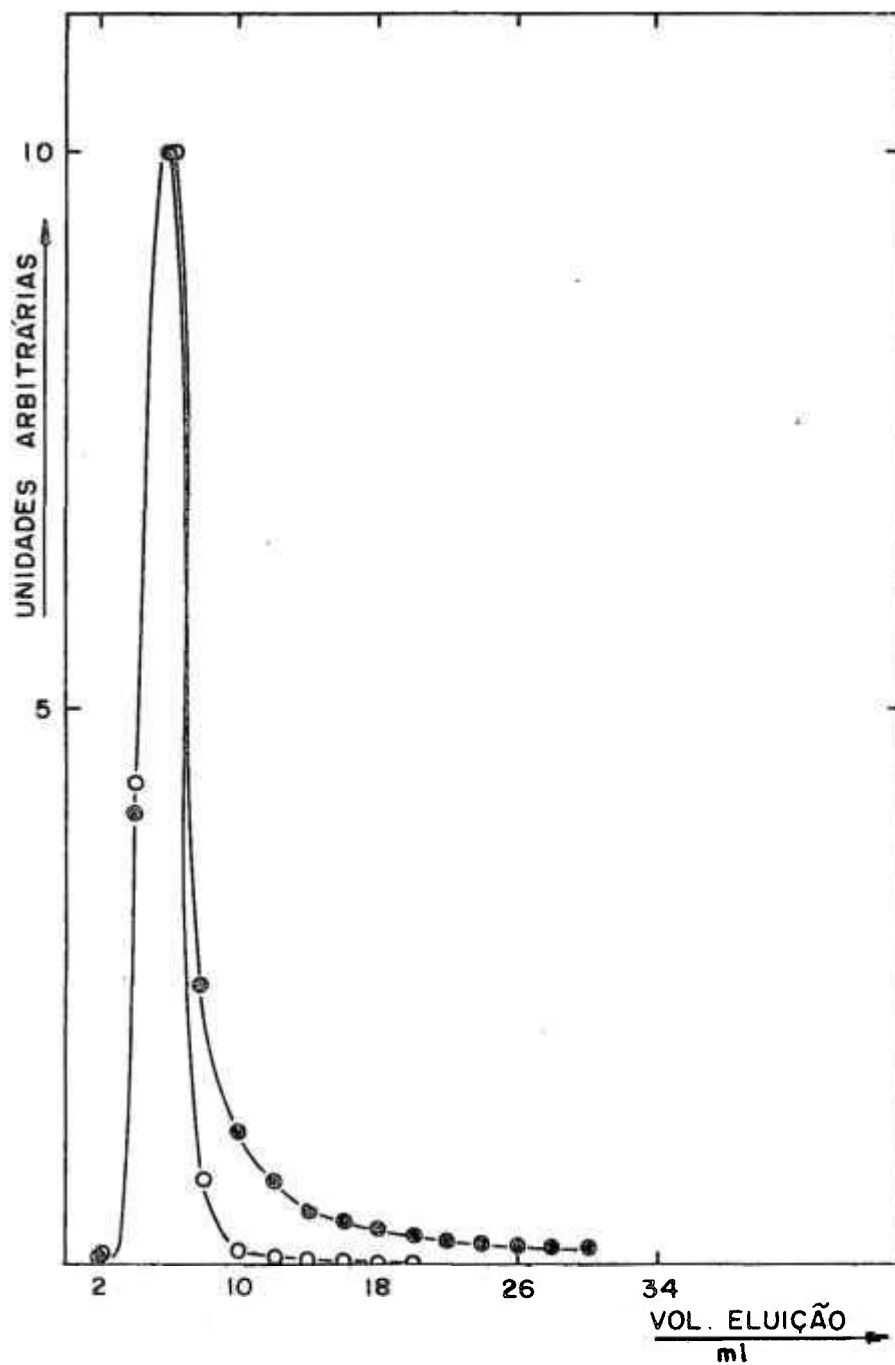


Figura IV – Curva de Eluição do Mercúrio com HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M

● temperatura ambiente

○ temperatura aprox. 60°C

(aprox. 60°C), a eluição é mais pronunciada, eliminando pequena tendência de formação de cauda observada quando à temperatura ambiente.

Bismuto

Alguns trabalhos de extração de bismuto em aminas de alto peso molecular fixadas em suporte para camada delgada e em papel foram publicados^{/6,11,26/}, usando-se HCl, HNO₃, H₂SO₄ ou seus sais acidificados como eluentes. Shepard e Warnock^{/27/} usaram trilaurilamina-xileno para extração líquido-líquido de bismuto em meio HCl e HBr. Abrão^{/10/}, trabalhando com TOA-xileno e TOA-benzeno, numa larga faixa de concentração ácida (HCl 0,1 a 5M), conseguiu ótimos resultados na extração desse elemento.

O comportamento do bismuto na coluna Al₂O₃-TOA foi estudado seguindo-se a mesma orientação dada aos elementos Cd, Ag, Au e Hg. As experiências demonstraram que o cloreto de bismuto é bem fixado pela amina, de suas soluções puras em HCl 0,5M. É também separado eficientemente do urânio, de soluções de UO₂Cl₂ 0,5M em HCl, variando-se a concentração até 150 gU/l, sendo quantitativamente retido pela coluna.

O bismuto forma, em meio ácido, complexos muito estáveis com a tioureia^{/10/}, os quais não são extraídos por TOA. Essa propriedade foi explorada para a eluição do bismuto nas colunas Al₂O₃-TOA, como já o fôra feito para Hg, Ag e Au. Para isso foi usada solução HNO₃ 0,5M-tioureia 1M, sendo a eluição muito eficiente, como se pode ver pela Figura V, à temperatura ambiente. A eluição foi acompanhada por espectrofotometria molecular (o complexo Bi-tioureia é amarelo e medido a 430 nm) e por absorção atômica, quando se usou o elemento estável, e por radiometria usando-se bismuto-212 como traçador. As experiências foram feitas usando-se uma concentração de 4 mg Bi/l, tanto para soluções puras quanto em presença de urânio.

Concluindo: o bismuto é bem retido pela coluna Al₂O₃-TOA de suas soluções puras em HCl 0,5M e de soluções de cloreto de urânio até 150 gU/l. A eluição com HNO₃ 0,5M-tioureia 1M é muito eficiente, já à temperatura ambiente.

Zinco

A extração de zinco por aminas de alto peso molecular foi estudada por Mirza e colab.^{/21/}, que usaram TOA-metil-isobutilcetona e também por Abrão^{/10/}, que usou TOA-benzeno e TOA-xileno, em concentração do HCl abaixo de 1M. Aminas de alto peso molecular em diversos suportes^{/6,28/} foram usadas para a retenção de zinco. Mikulski^{/20/} usando TOA fixada em teflon separou zinco de lantanídeos em meio HCl 3M, eluindo o Zn com acetato de amônio.

Confirmando os resultados publicados em trabalhos de extração de Zn com aminas de alto peso molecular^{/10,21/}, a retenção deste elemento, a partir de suas soluções puras em HCl 0,5M, é quantitativa nas colunas Al₂O₃-TOA. Neste trabalho demonstramos também que o Zn é bem retido das soluções de cloreto de urânio 0,5M em HCl, no intervalo 0 a 150 gU/l.

Por apresentar propriedades semelhantes ao cádmio, tentou-se eluir o zinco com NH₄OH 1M + NH₄Cl 1M. Este eluente, no entanto, não removeu zinco da coluna. Eluição bem sucedida foi feita com HNO₃ 0,5 a 1,0M, como pode ser visto pela Figura VI.

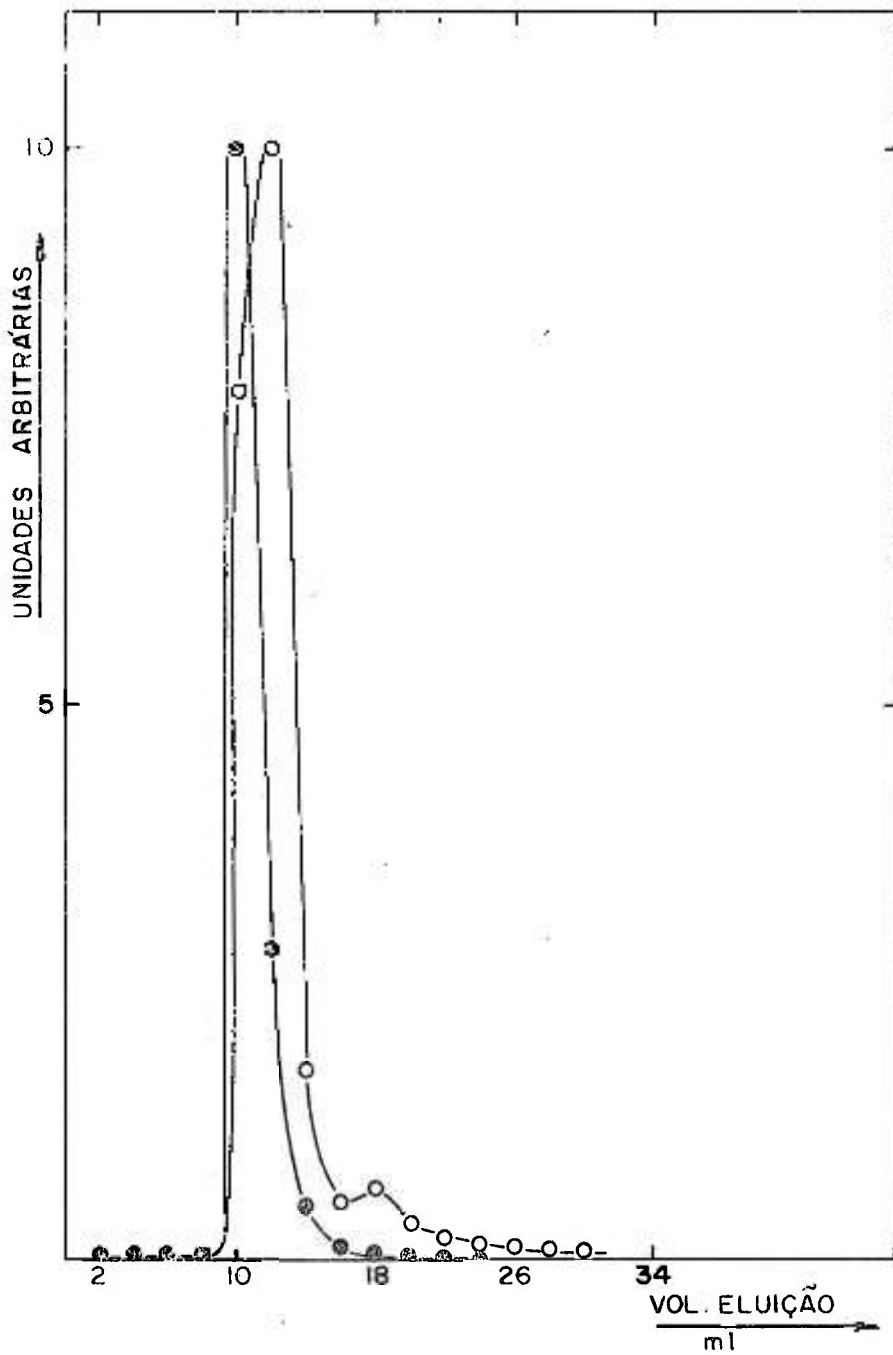


Figura V – Curva de Eluição do Bismuto com HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M

- temperatura ambiente
- temperatura aprox. 60° C

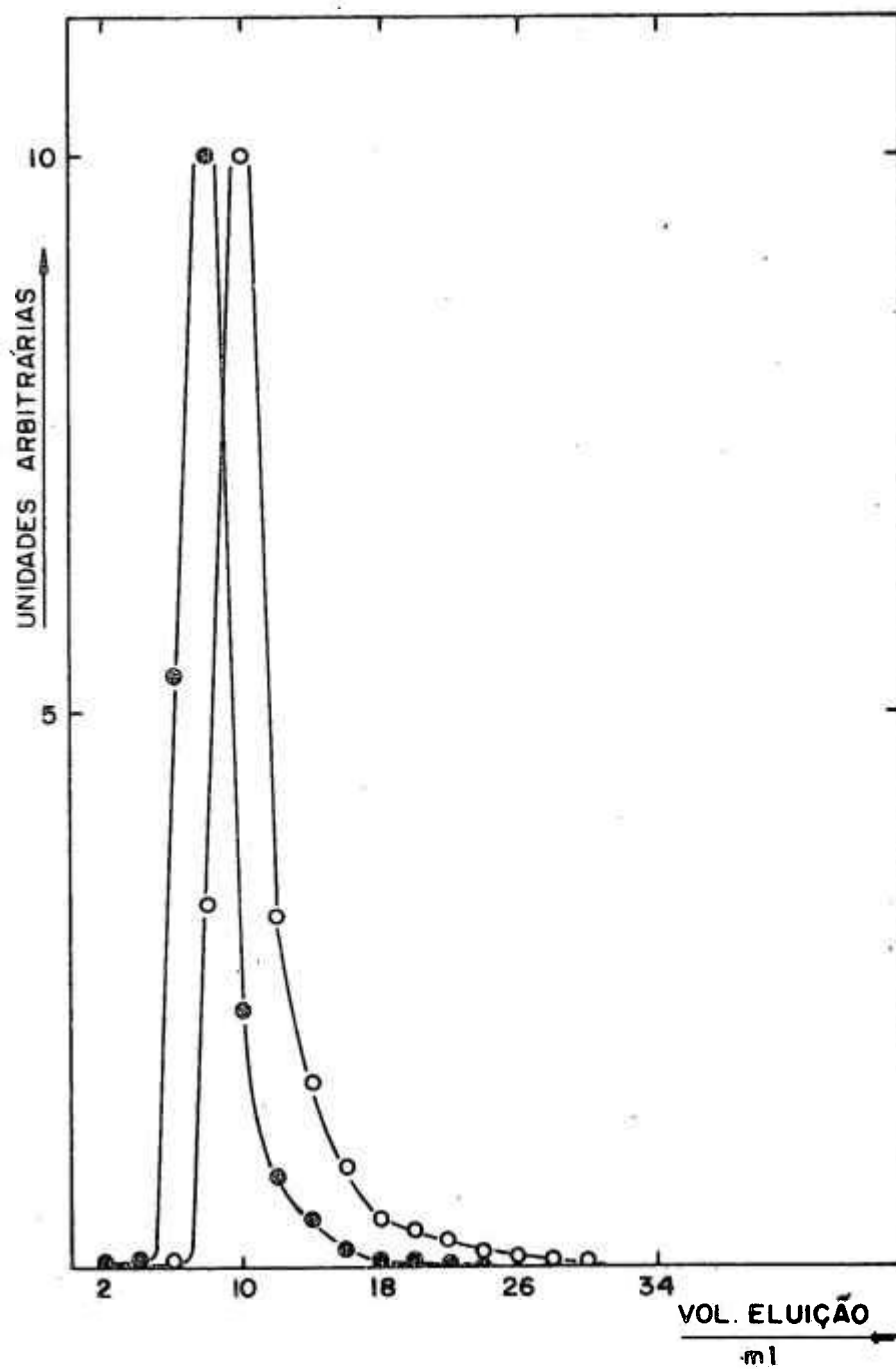


Figura VI – Curva de Eluição do Zinco à temp. ambiente

○ HNO₃ 0,5M

● HNO₃ 1,0M

Índio

Aproveitando as experiências realizadas com o traçador ^{115}Cd , procurou-se conhecer o comportamento do índio através do isótopo índio-115m, geneticamente ligado ao cádmio. Confirmou-se^{/5/} que índio é bem retido, de suas soluções em HCl 0,5M, podendo ser eluído preferencialmente com água, desta forma separado do cádmio, que permanece na coluna.

Estanho

Usando-se estanho-113 como traçador, foi confirmada a boa extração de estanho^{/10/} na coluna de Al_2O_3 -TOA a partir de soluções puras em HCl 0,5M e de soluções de cloreto de urânio 0,5M em HCl, num intervalo de até 150 gU/l.

Enquanto a fixação do estanho na coluna é eficiente, a sua eluição apresentou séria dificuldade. Os eluentes anteriormente recomendados para os elementos já estudados aqui não foram capazes de reverter o cloreto de estanho para a fase aquosa. Foram experimentados, sem sucesso, os seguintes eluentes: NaOH 0,5 a 1,0M HNO_3 0,5 a 1M, NH_4Cl 1M, NH_4OH 1M, NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M e etanol. Mesmo com este último eluente, que é capaz de remover a própria TOA fixada no suporte, não foi possível a desorção do estanho. Tudo indica que houve interação do Sn^{2+} ou do SnCl_2 com o suporte (Al_2O_3) e estudos estão sendo continuados para esclarecer o mecanismo e encontrar um eluente apropriado.

Chumbo

Apesar de sua tendência à formação de anions em meio clorídrico, o chumbo, que deveria ser bem extraído por TOA neste meio, apresenta uma extração apenas razoável no sistema líquido-líquido, dentro de uma larga faixa de concentração de HCl^{/10,21/}. Também em cromatografia de extração a dificuldade de reter este elemento em meio clorídrico tem se apresentado uma constante^{/11,29/}, não se conseguindo tão bons resultados quanto para os outros elementos, como Cd, Au, Hg e Zn.

Soluções de chumbo em HCl 0,5M e em cloreto de urânio de 150 gU/l, às quais foi adicionada padrão de chumbo (0,06 - 0,09 - 0,15 - 0,21 e 0,30 mg Pb em 7,5 gU, volume final 50 ml), foram percoladas nas colunas Al_2O_3 -TOA. A coluna foi lavada com HCl 0,5M após a carga e o chumbo eluído com HNO_3 0,5M-tioureia 1M. A eluição foi quantitativa, o chumbo foi determinado diretamente no eluído, por absorção atômica. Chumbo foi também determinado por polarografia de gota pendente diretamente nas soluções de UO_2Cl_2 -HCl 0,5M e nos eluídos da coluna, neste caso a solução tendo sido convertida em HCl 1M. As experiências demonstraram que a retenção do chumbo é da ordem de 55%.

6. APLICAÇÕES

Aplicando a técnica de cromatografia de extração aqui descrita na separação de elementos traços presentes no urânio, verificou-se que os elementos Cd, Ag, Au, Bi, Zn e Sn, apesar de se apresentarem nesta matriz numa concentração abaixo dos limites de detecção instrumental comumente indicados na literatura, podem ser pré-concentrados na coluna Al_2O_3 -TOA permitindo, assim, reunir uma massa do elemento de interesse suficiente para sua determinação, sem a interferência do urânio.

6.1. Separação e Determinação de Cd, Ag, Au, Bi e Hg em Urânio Nuclearmente Puro

50 g de DUA de elevada pureza química, preparada na usina piloto CEQ-IEA, foram dissolvidos com 20 ml de HCl conc., a solução evaporada até quase secura, retomada com HCl 0,5M e transferida para um balão volumétrico de 250 ml (filtração é desnecessária) e completado o volume. Aliquotas de 50 a 100 ml da solução são diluídas a aprox. 200 ml com HCl 0,5M e percoladas na coluna Al_2O_3 -TOA, lavando-se depois com HCl 0,5M até eliminar todo urânio intersticial. Cádmio é eluído primeiro com 25 ml de HNO_3 0,5M, à temperatura ambiente. Os outros 4 elementos são eluídos juntos, com 25 ml de HNO_3 0,5M-tioureia 1M, a quente (aprox. $60^\circ C$). Os elementos foram determinados por absorção atômica diretamente nos dois eluídos. Uma referência é preparada de maneira semelhante, percolando-se uma solução de HCl 0,5M (de tal modo a percolar a mesma quantidade de HCl usada para análise) e continuando a análise como descrito. Os resultados para uma partida tipo de DUA estão na Tabela II.

Tabela II

Determinação de Elementos Traços em DUA. Pré-concentração em Al_2O_3 -TOA. Determinação por Absorção Atômica.				
Elemento	Linha usada (nm)	Determinação n ^o (ug Elemento/g U)		
Cd	228,8	0,018	0,020	0,020
Ag	328,1	0,088	0,093	0,092
Au	242,8	0,190	0,190	0,210
Bi	306,8	0,480	0,480	0,510
Hg	253,7	4,0	4,3	4,1

6.2. Separação e Determinação de Elementos Metálicos em Sais Brutos de Urânio

A determinação de algumas impurezas em sal bruto de urânio (DUS) foi feita usando-se a mesma técnica aqui descrita. 50 g do sal foram dissolvidos em 50 ml de HCl conc., adicionando-se o DUS sobre o ácido. A solução é evaporada até quase secura. Após a adição de mais 20 ml de HCl conc., a mistura é eluída com água até aproximadamente 300 ml e filtrada, a quente, para separar a sílica coagulada. O filtro é lavado com água até completar o volume de 500 ml. Aliquotas de 100 ml são percoladas na coluna para a determinação de Cd, Ag, Au, Bi e Hg, seguindo o procedimento descrito acima. A Tabela III mostra os resultados para uma partida tipo de DUS, proveniente da industrialização da monazita brasileira.

Tabela III

Determinação de Impurezas em DUS.
Pré-concentração por cromatografia de extração em Al_2O_3 -TOA.
Determinação por absorção atômica.

Elemento	Linha usada (nm)	Determinação n ^o (ug Elemento/g U)			
		1	2	3	4*
Cd	228,8	0,30	0,30	0,30	0,34
Ag	328,1	0,7	0,7	1,0	0,9
Au	242,8	1,3	1,3	1,4	1,8
Bi	306,8	3,0	3,1	3,1	4,3
Hg	253,7	18,8	18,8	23,6	21,4

* método da adição padrão

6.3. Separação Cd, Zn e In em Urânio.

Percolando-se uma solução de $UO_2Cl_2 \cdot HCl$ 0,5M na coluna Al_2O_3 -TOA, cádmio, zinco e índio são retidos, enquanto urânio não o é. Índio pode ser eluído primeiro com água e assim separado de Cd e Zn, que permanecem na coluna. Para a separação Cd-Zn elui-se o cádmio com NH_4Cl 1M + NH_4OH 1M e finalmente o zinco é eluído com HNO_3 0,5-1,0M.

DISCUSSÃO

Face à extração líquido-líquido, a cromatografia de extração apresenta a vantagem de, num volume bem menor de extrator e numa relação de fases orgânico/aquoso mais favorável, efetuar as mesmas separações utilizando-se da propriedade de multiestágios inerente às colunas cromatográficas. O uso de um trocador aniônico líquido, com a TOA, foi usada com a vantagem de reter e concentrar vários elementos traços em urânio, num pequeno volume de fase estacionária. Esta foi fixada num suporte Al_2O_3 , previamente tratado com isopor, o que melhorou a fixação da amina no suporte. Contudo, mesmo com este tratamento, um número grande de ciclos na coluna ocasiona perda parcial da amina. Tanto a amina como o próprio suporte são consideravelmente resistentes aos ácidos e hidróxidos percolados pela coluna. Dos elementos estudados e separados do urânio (Cd, Ag, Au, Hg, Bi, Sn, Zn, In e Pb), apenas o chumbo não é bem retido (aproximadamente 55%) nas condições das experiências.

O urânio não interfere na retenção dos elementos estudados, mesmo em altas concentrações (até 200 g/l), com exceção da prata que sofre influência quando a concentração

de urânio está acima de 75 g/l. Comportamento um pouco diferente apresentou o estanho que, apesar de ser bem retido pela coluna Al_2O_3 -TOA, não pode ser eluído, embora se tenha mesmo utilizado etanol como eluente, o qual retira toda a fase estacionária (TOA). Mesmo esta medida drástica não foi suficiente para a eluição do estanho.

Finalmente, cabe salientar a vantagem que este método de separação apresentou sobre a extração líquido-líquido usando-se TOA. Nesta, como foi visto^{/30/}, elementos como Cd, Ag, Pb, Bi e Hg são apenas parcialmente extraídos por TOA quando na presença da matriz urânio, em meio clorídrico. Em cromatografia de extração, no entanto, estas dificuldades são sanadas, podendo-se, com as restrições já indicadas para a prata e para o chumbo, separar quantitativamente estes elementos do urânio.

A coluna Al_2O_3 -TOA se mostrou eficiente para a pré-concentração dos elementos traços. Experiências utilizando Bi, Au, Ag, Hg e Cd foram feitas para a pré-concentração, tendo sido percolados de 50 a 10000 ml de soluções dos metais em HCl 0,5M e em UO_2Cl_2 , em 5 ml de Al_2O_3 -TOA. Alguns destes resultados estão na Tabela IV.

Tabela IV

Comportamento de Separação e Pré-Concentração de Cd, Ag, Au, Hg e Bi,
a partir de Soluções HCl 0,5M e de UO_2Cl_2 -HCl 0,5M.
Coluna: ϕ_{int} . 3 mm, h = 200 mm, 5 ml Al_2O_3 -TOA.

El.	Influente					Eluído*			Recuperação (%)
	Meio	ml	mg/l	mg	ug/g U	ml	mg/l	mg	
Cd	HCl 0,5M	10000	0,1	1,0	—	100	9,4	0,94	94
	HCl 0,5M	2000	1,0	2,0	—	50	40,0	2,00	100
	HCl 0,5M	500	4,0	2,0	—	50	41,8	2,08	104
	HCl 0,5M	100	20,0	2,0	—	50	40,8	2,04	102
	UO_2Cl_2 150 gU/l	200	0,005	0,001	0,03	25	0,05	0,001	100
Ag	HCl 0,5M	100	0,02	0,002	—	25	0,08	0,002	100
	UO_2Cl_2 60 gU/l	50	0,04	0,002	0,4	25	0,08	0,002	100
Au	HCl 0,5M	50	0,58	0,029	—	25	1,15	0,29	100
	UO_2Cl_2 150 gU/l	200	0,37	0,074	2,4	25	2,10	0,053	72**
	UO_2Cl_2 150 gU/l	100	0,29	0,029	1,9	25	1,10	0,028	97
Hg	HCl 0,5M	50	7,16	0,358	—	25	13,50	0,34	95
	UO_2Cl_2 150 gU/l	200	3,58	0,716	23,3	25	24,61	0,62	87**
	UO_2Cl_2 150 gU/l	100	3,58	0,358	23,7	25	14,32	0,36	100
	UO_2Cl_2 150 gU/l	50	3,58	0,180	23,1	25	7,16	0,18	100
Bi	HCl 0,5M	50	0,80	0,04	—	25	1,60	0,04	100
	UO_2Cl_2 150 gU/l	50	0,80	0,04	5,2	25	1,60	0,04	100

* NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M para eluir Cd e HNO_3 0,5M-Tiourea 1M para os outros metais.

** retenção quantitativa, mas eluição incompleta à temperatura ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores manifestam sua gratidão a Sergio de Moraes, do Laboratório de Absorção Atômica, pelas (numeras análises realizadas; a Elisa Kiyoka Tomida, da Sala de Contagem, pelas análises radiométricas; a Ludmila Federgrün, do Laboratório Analítico, pelas determinações volumétrica e espectrofotométrica de urânio; a Luiz Antonio de Oliveira Bueno, pelas determinações polarográficas.

ABSTRACT

This paper describes a method for the separation and pre-concentration of Cd, In, Ag, Au, Hg, Bi, Zn, Pb and Sn present as contaminants in uranium. The technique of extraction chromatography using tri-n-octylamine (TOA) as stationary phase and Al_2O_3 as support was used. Other supports were studied: celite, silicagel, active coal, asbestos, pumice-stone and teflon. Alumina was preferred and used previously treated with isopor (polystyrene) before the fixation of amine.

Metals were separated from uranium through percolation of $UO_2Cl_2 \cdot 0.5M HCl$ (70–200 gU/l) into the Al_2O_3 -TOA. With the exception of lead (55% retention), all other elements were retained. Only silver suffered the interference of uranium, its fixation diminishing when solutions with more than 75 gU/l were percolated.

Comparison with liquid-liquid extraction using TOA and the fixation of the same metals into Al_2O_3 -TOA was made. This last system presents the advantages of small volume of extractant, more favorable phase ratio and even exploit the property of multistages, peculiar to the chromatographic columns. While Cd, Ag, Pb, Bi and Hg are only partially extracted from $UO_2Cl_2 \cdot 0.5M HCl$, they are quantitatively sorbed into the column. This was used conveniently for the pre-concentration, as was demonstrated by the retention of cadmium (1 mg) from 10 liters of 0.5M HCl into a 5 ml Al_2O_3 -TOA column.

The metals were eluted from the column and determined by atomic absorption spectrometry. 0.5 to 1.0M HNO_3 or 1M $NH_4Cl + 1M NH_4OH$ were used for Cd and Zn, while 0.5M HNO_3 -1M thiourea was used for the elution of Ag, Hg, Pb, Bi and Au. An efficient elutriant for Sn was not found, this metal exhibiting strong tendency of remaining into the column, even when the amine was completely removed with ethanol.

RÉSUMÉ

Ce travail présente une méthode pour la séparation et la pré-concentration de Cd, In, Ag, Au, Hg, Bi, Zn, Pb, et Sn présentes comme impureté dans l'uranium. On a appliqué la technique de la chromatographie d'extraction usant tri-n-octylamine (TOA) comme phase stationnaire dans un support de Al_2O_3 . Autres supports ont été étudiés: celite, silice-gel, charbon activé, amiante, pierre ponce et teflon. On a choisi l'alumine, préalablement traitée avec polystyrène avant de la fixation de l'amine.

Les métaux ont été séparés de l'uranium en percolant une solution de $UO_2Cl_2 \cdot HCl$ 0,5M (70-200 gU/l) dans la colonne Al_2O_3 -TOA. Avec l'exception du plomb (55% de rétention) tous les éléments étudiés ont été bien retenus. On a étudié l'influence de l'acidité libre (HCl) et de la concentration d'uranium. Seulement l'argent souffre intervention d'uranium, et sa fixation est rendu moindre quand les solutions ont plus de 75 gU/l.

Le travail compare l'extraction liquide-liquide en usant TOA dans HCl 0,5M et les fixations de ces métaux en Al_2O_3 -TOA. Celui-ci présente les avantages d'un petit volume d'extraction, relation de phases plus favorable et il explore encore la propriété de mult'étages propres aux colonnes chromatographiques. Tandis que Cd, Ag, Pb, Bi et Hg ne sont que partialement extraits de $UO_2Cl_2 \cdot HCl$ 0,5M, ils sont totalement retenus dans la colonne. Celle-ci se preste bien à la pré-concentration, ayant par exemple, le cadmium contenu dans 10 litres de solution HCl 0,5M été retenu (1 mg) dans une colonne de 5 ml Al_2O_3 -TOA.

Les métaux fixés dans la colonne sont élués et déterminés par absorption atomique. HNO_3 0,5M à 1,0M ou NH_4Cl 1M + NH_4OH 1M ont été usés pour eluer Cd et Zn tandis que HNO_3 0,5M-thiouree 1M a été usé pour eluer Ag, Hg, Pb, Bi et Au. Aucun des éluants étudiés ont montré efficience pour le Sn, lequel a une tendance à rester dans la colonne, même dans le déplacement de l'amine avec l'éthanol.

REFERÊNCIAS

1. CERRAI, E. and TESTA, C. The Use of Tri-n-octylamine-Cellulose in Chemical Separations. *J. Chromat.*, **6**: 443, 1961.
2. SIEKIERSKI, S. and FIDELIS, I. Separation of Some Rare Earths by Reverse Phase Partition Chromatography. *J. Chromat.*, **4**: 60, 1960.
3. O'LAUGHLIN, J. W. and BANKS, C. V. Separation of Various Cations by Reversed-Phase Partition Chromatography Using Neutral Organo-Phosphorous Compounds. *Anal. Chem.*, **36**: 1222, 1964.
4. FRITZ, J. S. and HEDRICK, C. E. Separation of Iron by Reversed-Phase Chromatography. *Anal. Chem.*, **34**: 1411, 1962.
5. ABRÃO, A. **Cromatografia de Fase Reversa: Separação Cádmiio-Índio no Sistema Al_2O_3 -Tri-n-octilamina-HCl**. 1971. (Publicação IEA nº 241).
6. CERRAI, E., and GHERSINI, G. Reversed-Phase Extraction Chromatography in Inorganic Chemistry. *Advances in Chromatography*, **9**: 22, 1970.
7. COLEMAN, C. F. et alii. Solvent Extraction with Alkyl Amines. *Ind. Eng. Chem.*, **50**: 1756, 1958.
8. COLEMAN, C. F. et alii. Analytical Potential of Separations by Liquid Ion Exchange. *Talanta*, **9**: 297, 1962.
9. BROWN, K. B., CROUSE, D. J. and ARNOLD, W. D. **Progress Report for abril-june, 1962.** (ORNL-TM-265).
10. ABRÃO, A. **Estudo do Comportamento de Extração de Vários Elementos por Aminas de Cadeias Longas na Presença de Tiourea como Agente Complexante.** Instituto de Química, Univ. S. Paulo, 1971. (Tese de Doutorado).
11. BRINKMAN, U. A. Th., and de VRIES, G. Liquid Anion-Exchangers in Reversed-Phase Extraction Chromatography. *J. Chem. Educ.*, **49**: 244, 1972.
12. BRINKMAN, U. A. Th., and de VRIES, G. Chromatographic Techniques Using Liquid Anion-Exchangers. HCl Systems. *J. Chromat.*, **22**: 407, 1966.
13. BRINKMAN, U. A. Th., and de VRIES, G. Chromatographic Techniques Using Liquid Anion-Exchangers. Strong Monobasic Acid Systems. *J. Chromat.*, **23**: 287, 1966.
14. BRINKMAN, U. A. Th., and de VRIES, G. Chromatographic Techniques Using Liquid Anion Exchangers. Systematic Thin-Layer Chromatography of the Elements in HCl Systems. *J. Chromat.*, **25**: 447, 1966.
15. MAIN, A. R. Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride. *Anal. Chem.*, **26**, 1507, 1954.
16. Métodos Analíticos. Laboratório Analítico CEQ-IEA.
17. ABRÃO, A. **Chromatographic Separation and Concentration of Thorium and Rare Earths from Uranium Using Alumina-Hydrofluoric Acid. Preparation of Carrier-Free Radiothorium and Contribution to the Fission Rare Earths.** In: *Radiation and Isotope Technology in Latin American Development, Proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting, Puerto Rico, 1969.* (PRNC-135).
18. KALLMANN, S., OBERTHIN, H., and LIN, R. Determination of Cadmium in Zinc Concentrates and Other Zinc-Rich Materials. Anion Exchange Procedure. *Anal. Chem.*, **30**: 1846, 1958.
19. MIKULSKI, J., and STRONSKI, I. The Radiochemical Separation of Some Metals by Partition Chromatography with Reversed-Phases on Teflon in the System Tri-n-octylamine-electrolyte. *J. Chromat.*, **17**: 197, 1965.

20. MIKULSKI, J. The Radiochemical Separation of Some Metal Ions by Extraction Chromatography on Powdered Polytetrafluorethylene in the System Tri-n-octylamine-electrolyte. 1965. (Report INP 412/C). *Nukleonika*, 11: 57, 1966.
21. MIRZA, M. Y. et alii. Liquid-Liquid Extraction by Tri-iso-octylamine in methyl-isobutyl-ketone from aqueous hydrochloric acid. *Anal. Chim. Acta*, 37: 402, 1967.
22. GROENEWALD, T. Determination of Gold in Cyanide Solutions by Solvent Extraction and Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 40: 863, 1968.
23. PRZESLAKOWAKI, S. *Chem. Anal.*, 12, 1071, 1967.
24. SASTRI, M. N. RAO, A. P., and SARNA, A. R. K. Chromatographic Behaviour of Metal Ions on Papers Treated with Primary, Secondary, Tertiary and Quaternary Amines. *J. Chromat.*, 19, 630, 1965.
25. WAKMUNDZKI, A., and PRZESLAKOWAKI, S. *Chem. Anal.*, 11; 159, 1966.
26. PRZESLAKOWAKI, S. *Chem. Anal.*, 12: 57, 1967.
27. SHEPPARD, J. C., and WARNOCK, R. The Distribution of Bismuth(III) and Polonium(IV) between Tri-laurylamine Solutions of Xylene and Hydrochloric and Hydrobromic Acid Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26: 1421, 1964.
28. PIERCE, T. B., and HENRY, W. M. The Use of Tri-iso-octylamine as an Anion Exchanger for Partition Chromatography. *J. Chromat.*, 23: 457, 1966.
29. LEDERER, M., and MAJANI, C. *Chromatographic Reviews*, 12: (nº 3), 383, 1970.
30. MORAES, S. *Separação e Concentração de Microconstituintes em Urânio por Extração com Aminas de Alto Pêso Molecular em Meio HCl-KI. Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica na Fase Orgânica*. Instituto de Química, Univ. S. Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado).