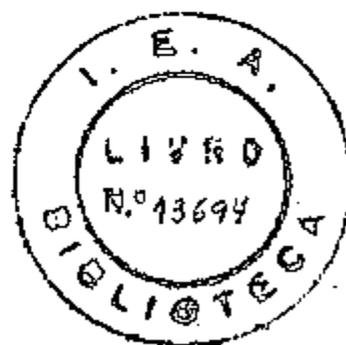


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SEPARAÇÃO, CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM URÂNIO POR CROMATOGRÁFIA DE EX -
TRAÇÃO. ESTUDO DO SISTEMA Al_2O_3 - Tri-n-oc
tilamina - HCl - UO_2Cl_2 . *Alumina -*
ácido clorídrico - cloreto de urânio

GABRIEL DOS ANJOS DE JESUS



Dissertação para obtenção do título de
"Mestre em Ciências"

Orientador
Dr. Alcídio Abrão

Aqueles que, lutando
contra a mediocridade
que corrompe e que a-
trofia, conseguem so-
breviver.

Ao Prof.Dr. Alcídio Abrão, pela paciência com que nos orientou.

Ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa de seu Superintendente Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pelas facilidades concedidas na elaboração deste trabalho.

À Dra. Ludmila Federgrün, com quem muito aprendemos.

Aos Meus colegas.

À Irene Ingeborg Luise Usemann, datilógrafa

Ao Lauro Nakagami, desenhista

Ao pessoal da Gráfica do I.E.A.

A todos, o meu profundo reconhecimento.

.../...

ÍNDICE

	Página
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	1
I.1.- Objetivo	3
I.2.- Cromatografia de Extração	3
I.2.1.- Conceito	4
I.2.2.- Coluna cromatográfica	4
I.2.3.- Fase estacionária	6
I.2.3.1.- Escolha da fase estacionária e seus característicos.	6
<u>CAPÍTULO II</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	9
II.1.- Escolha do suporte e avaliação da capacidade de retenção da coluna	9
II.1.2.- Fixação da fase estacionária no suporte	11
II.1.3.- Capacidade de retenção da coluna ..	13
II.1.4.- Escolha da alumina como suporte ..	14
II.1.5.- Recobertura do suporte	15
II.2.- Escolha da fase móvel	17
II.2.1.- Solução influente	17
II.2.2.- Eluentes	18

II.3.- Técnica para remover os elementos metálicos da solução de urânio usando o sistema Al_2O_3 -TOA - HCl - UO_2Cl_2	20
II.4.- Reagentes e equipamentos	20
II.4.1.- Reagentes	20
II.4.2.- Equipamentos	21
II.4.3.- Traçadores radioativos.....	21

CAPÍTULO III

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM SAIS DE URÂNIO POR CROMATOGRÁFIA DE EXTRAÇÃO	25
III.1.- Urânio	24
III.2.- Cádmio.....	26
III.2.1.- Separação cromatográfica do cádmio em meio clorídrico e em soluções de cloreto de uranilo	26
III.2.2.- Eluição do cádmio	27
III.2.3.- Conclusões	28
III.3.- Prata	29
III.3.1.- Separação cromatográfica da prata em meio clorídrico e em soluções de cloreto de uranilo	31
III.3.2.- Eluição da Prata	31
III.3.3.- Conclusões	32
III.4.- Ouro	34
III.4.1.- Separação cromatográfica do ouro em meio clorídrico e em soluções de cloreto de uranilo	34

	Página
III.4.2. - Eluição do ouro	34
III.4.3. - Conclusões	35
III.5. - Mercúrio	35
III.5.1. - Separação cromatográfica do mercúrio em meio clorídrico e em soluções de cloreto de uranilo	37
III.5.2. - Eluição do mercúrio	37
III.5.3. - Conclusões	39
III.6. - Bismuto	39
III.6.1. - Separação cromatográfica do bismuto em meio clorídrico e em soluções de cloreto de uranilo	40
III.6.2. - Eluição do bismuto	41
III.6.3. - Conclusões	43
III.7. - Zinco	43
III.7.1. - Separação cromatográfica do zinco em meio clorídrico e em soluções de cloreto de uranilo	44
III.7.2. - Eluição do zinco	44
III.7.3. - Conclusões	45
III.8. - Outras separações: Índio, Estanho e Chumbo.	45
III.8.1. - Índio	45
III.8.2. - Estanho	47
III.8.3. - Chumbo	47

CAPÍTULO IV

TÉCNICA, Métodos Analíticos e Aplicações	50
--	----

	Página
IV.1.- Técnica	50
IV.1.1.- Preparação da coluna	50
IV.1.2.- Condicionamento da coluna..	51
IV.1.3.- Separação dos elementos metá- licos por extração de seus - clorocomplexos aniônicos pe- la TOA fixada na alumina....	51
IV.2.- Métodos analíticos	52
IV.2.1.- Espectrofotometria de absor- ção atômica.....	52
IV.2.2.- Polarógrafia	53
IV.2.3.- Colorimetria	54
IV.3.- Aplicações	55
IV.3.1.- Separação e pré-concentração de elementos traços	55
IV.3.2.- Separação e determinação de- elementos traços em urânio nu- clearmente puro	56
IV.3.3.- Separação e determinação de e- lementos metálicos em sais bru- tos de urânio	57
IV.3.4.- Separação urânio - cádmio - zin- co	58
IV.3.5.- Separação Cd - Zn - In de urâ - nio	59
IV.3.6.- Separação Ag - Hg - Pb e Bi de urânio	59
IV.3.7.- Urânio	60

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO	61
-----------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE	71

RESUMO

Foi desenvolvido neste trabalho um método de separação e pré-concentração dos elementos cádmio, prata, ouro, mercúrio, bismuto, zinco, chumbo e estanho, presentes como impurezas nos sais de urânio.

A técnica da cromatografia de extração foi utilizada para tal fim, trabalhando-se no sistema Al_2O_3 -tri-n-octilamina-HCl. O suporte(alumina) foi recoberto com isopor, sofrendo em seguida fixação da amina(TOA) previamente dissolvida em álcool e tílico.

Avaliou-se a capacidade de retenção de outros materiais, tais como: celite, sílica-gel, carvão ativo, e a possibilidade do uso como suportes.

Quanto à composição da solução influente(UO_2Cl_2) foi analisado seu efeito na retenção dos elementos citados, mais especificamente a concentração dos íons ligantes(cloreto), a concentração de urânio e a acidez livre(HCl). Foram estudados também alguns parâmetros necessários à eluição destes elementos, tais como: eluente, temperatura de eluição e concentração de íons cloreto em solução.

À exceção do chumbo, todos os elementos foram bem retidos e bem eluídos em coluna de Al_2O_3 -TOA, tanto a partir de soluções puras(HCl 0,5M) como de soluções de cloreto de urânio (até 150 gU/l).

A determinação dos elementos deu-se por meio da espectrofotometria de absorção atômica, polarografia e espectrofotometria molecular.

ABSTRACT

In this work a method has been developed for the separation and pre-concentration of the elements cadmium, silver, gold, mercury, bismuth, zinc, lead and tin, present as impurities in uranium salts.

This separation was effected using chromatography extraction in the Al_2O_3 -tri-n-octylamine-HCl system. A column support of alumina (grains) covered with a double layer of isoper and amine (TOA) was used. The amine was initially dissolved in alcohol.

The retention capacity of other materials such as celite, silica-gel and active charcoal was evaluated and, in addition their possible use as support materials was assessed.

An evaluation was made of the effect of the feed solution composition on the retention of the above cited elements by the column material. More specifically the influence of the ligand ion concentration (chloride), the uranium concentration and the free hydrogen ion concentration were studied. Other parameters of interest in the elution of these elements, namely eluent, temperature of elution and chloride ion concentration in solution were also studied.

With the exception of lead, all elements were well retained in, and well eluted from the Al_2O_3 -TOA column, when both pure solutions (HCl 0,5M) and solutions of uranyl chloride (up to 150 gU/l) were used.

Both qualitative and quantitative analysis of the separated elements were effected using atomic absorption spectrophotometry, polarography and molecular spectrophotometry.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Métodos mais eficientes para a separação, concentração e determinação de elementos traços contidos nos materiais de interesse nuclear, principalmente o urânio e o 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 do urânio destinado à fabricação de combustível nuclear requer controle eficaz no que diz respeito às impurezas, especialmente aquelas que possuem elevada seção de choque para absorção de neutrons térmicos.

Para o controle da qualidade do Diuranato de Amônio (DUA), produzido pela Usina Piloto de purificação de urânio do Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, foram realizados diversos trabalhos em nossos laboratórios (1-4). O presente estudo é mais uma contribuição para o controle de certas impurezas presentes em urânio de alta pureza química.

Para isso, foi usada a técnica de cromatografia de fase reversa, que aumenta o número de estágios de extração, conseguindo-se desta forma um alto grau de separação dos elementos traços, possibilitando com isso alcançar os seus limites de detecção.

A aplicação da cromatografia de fase reversa, também chamada cromatografia de extração, tem recebido recentemente maior atenção, devido ao fato de combinar a seletividade da extração líquido-líquido e as vantagens da operação cromatográfica.

O desenvolvimento da cromatografia de extração tem permitido várias separações de interesse em Química Analítica, como por exemplo a resolução dos grupos Ni-Co-Fe-U e V-Mn-U, como também separações de íons de um mesmo elemento em diferentes estados de valência, para citar apenas poucos exemplos. Vários usos da cromatografia de extração são descritos na literatura (5-9). Cerrai (10) faz um apanhado geral desta técnica e mostra vários exemplos interessantes de separações químicas.

Neste trabalho estudou-se o uso de tri-n-octilamina (TOA) como agente extrator, fixada em alumina (Al_2O_3) que desempenha a função de material suporte.

Soluções de cloreto de urânio (UO_2Cl_2), 0,5% em HCl, foram percoladas numa coluna contendo Al_2O_3 -TOA, de tal modo que os elementos contaminantes do urânio fossem retidos por esta coluna, separando-os assim do macroconstituente (urânio).

O uso desta técnica possibilitou a separação e a concentração de vários microconstituintes, contidos em diuranato de sódio, diuranato de amônio e óxidos de urânio, como descrito nesta dissertação.

As técnicas utilizadas para a determinação dos elementos estudados (Cd, Ag, Au, Hg, Bi, Pb, Sn, Zn) neste trabalho foram espectrofotometria de absorção atômica, polarografia, espectrofotometria molecular e espectrometria de raios gama.

I.1.- OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é o estudo da cromatografia de extração no sistema Al_2O_3 -TOA-HCl- UO_2Cl_2 para a separação, pré-concentração e determinação dos elementos Cd, Ag, Au, Bi, Pb, Sn e Zn em urânio e seus compostos, com especial interesse o DUA produzido no I.E.A.

Assim, este trabalho teve como meta principal o estudo do comportamento da coluna Al_2O_3 -TOA para a retenção dos elementos citados que estão presentes no DUA, sendo este dissolvido em HCl de baixa concentração, bem como estudar as fases móveis adequadas à eluição desses elementos.

I.2.- CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO

I.2.1. CONCEITO

De um modo geral, cromatografia em papel ou em suportes tratados com trocadores inorgânicos, ou com materiais orgânicos (mais especificamente, com solventes orgânicos usados na partição líquido-líquido), é mencionada como "cromatografia de extração", ou "cromatografia de partição em fase reversa", ou simplesmente "cromatografia de fase reversa".

O composto orgânico (líquido) fixado no suporte - constitui a fase estacionária, e a solução utilizada como eluente a fase móvel. Esta é, na maioria das vezes, uma solução inorgânica de ácidos, sais, mistura dos dois, ou hidróxidos; uma vez que geralmente a fase estacionária é solúvel em solventes orgânicos, estes são proibidos como eluentes, a menos que sejam requeridos em caráter excepcional.

I.2.2. COLUNA CROMATOGRÁFICA

O material que constitui o leito de uma coluna usada para fins cromatográficos, cujas partículas têm um tamanho conveniente, cuja função é fixar o composto orgânico, é referido como o suporte.

Algumas características de um bom suporte, são:

a) ele deve reter o agente extrator, de tal modo a

não ser liberado pelas soluções percoladas através da coluna. É recomendado, em virtude disto, o uso de material poroso.

- b) as partículas do suporte devem ser pequenas e uniformes, sendo suas dimensões fator de influência na avaliação do número de pratos teóricos de uma coluna, o que em última análise corresponde à sua própria eficiência.
- c) deve ter, também, estabilidade química, assim como ser insolúvel nas fases orgânicas e inorgânicas.
- d) é necessário uma real inércia do material suporte em relação aos compostos eluídos, para evitar os efeitos de "cauda", fenômeno este que ocorre muitas vezes.

A escolha do suporte está, frequentemente, subordinada à viabilidade do produto. Existe uma série de suportes, entre os quais diatomáceas (terras silicosas), sílica gel, alumina, celulose em pó, cloreto de polivinil com acetato de vinila (10), politrifluorcloroetileno (KEL-F) (11-13), politetrafluoretileno (Teflon) (14,15), que se prestam ao uso em cromatografia de extração.

Como foi dito, o suporte deve ser inerte. Isto, con

tudo, é apenas ideal; na prática, a maioria dos materiais usados como suportes apresentam maior ou menor interação com os compostos neles percolados. No entanto, daqueles conhecidos, pode-se afirmar que apenas os derivados de polifluoretileno (KEL-F e Teflon), são realmente inertes (16,17).

1.2.3. FASE ESTACIONÁRIA

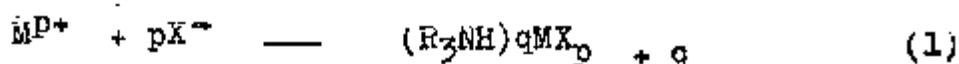
Os tipos de fases estacionárias, que são os agentes de extração fixados no suporte, estão divididos em quatro grupos (18): extratores básicos, ácidos, neutros (ou organo-fosforosos) e mistura de compostos.

Os extratores básicos são representados pelas aminas de cadeias longas e compostos de amônio quaternário, sendo muitas vezes mencionados como trocadores aniônicos líquidos (19), por terem um procedimento similar às resinas de troca iônica. Pode-se usar aminas alifáticas e aromáticas, primárias, secundárias e terciárias, como também os sais de amônio quaternário.

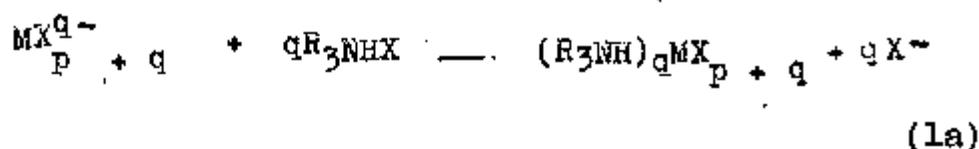
De uma maneira geral, a extração com aminas de cadeias longas é influenciada pela estrutura das mesmas, sendo oito o número ótimo de átomos de carbono por cadeia. Um aumento da cadeia geralmente causa a diminuição da capacidade de extração, acreditando-se ser consequência de fatores estéricos (20)

1.2.3.1. ESCOLHA DA FASE ESTACIONÁRIA E SEUS CARACTERÍSTICOS.

Neste trabalho escolheu-se um extrator do tipo básico para fase estacionária, a tri-n-octilamina (TOA), da qual procuramos mostrar o provável mecanismo de retenção (19) :



ou



onde, M é o metal a ser extraído

X⁻ é um ânion simples (Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻); R₃N é a amina terciária;

R₃NHX a amina equilibrada com o ácido HX, e p e q os coeficientes da reação. A extração do metal se faz via formação de um ânion ligante, formando com o metal uma espécie aniônica extraível.

A tri-n-octilamina, além de possuir um número ideal de carbonos por cadeia, apresenta também outras propriedades que a tornaram muito utilizada em extração líquido-líquido. A baixa solubilidade em água, suficiente poder de extração, e suficiente estabilidade química (21-23) são algumas dessas propriedades, as quais tanto se apresentam essenciais à extração líquido-líquido como à cromatografia de extração.

Em cromatografia de extração, e por conseguinte no presente trabalho, estas propriedades destacam-se em importância da

do que a amina em questão (TOA) é o agente extrator que será fixado sobre um determinado suporte, tendo a função de reter os íons presentes na solução carga, íons estes que se deseja separar e concentrar para posteriores determinações ou controles.

O elemento retido é recuperado por eluição com uma solução que difere da solução carga, e que reduz tanto quanto possível o poder de retenção desse íon pela fase estacionária.

Quando vários elementos são retidos pela fase estacionária e se deseja a separação individual deles, isso pode ser conseguido através da eluição controlada, utilizando-se por exemplo agentes eluentes diferentes, como HCl, HNO₃, H₂SO₄, tiouréia (1) ou mesmo aplicando-se a eluição por gradiente de concentração.

Alguns elementos, no entanto, são muito fortemente retidos pela fase estacionária, o que dificulta a sua eluição. Em casos extremos como este, utilizam-se como agentes eluentes solventes orgânicos que removerão o extrator, juntamente com as espécies retidas. Neste caso, com prejuízo da coluna, pois a fase estacionária é removida do suporte por dissolução daquela no solvente orgânico.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo aborda a escolha do suporte e da fase estacionária fixada no mesmo, tendo-se considerado de antemão a necessidade de retenção pela coluna assim obtida de certos elementos metálicos, presentes em baixa concentração no urânio. Sendo a capacidade de retenção das colunas um fator de importância na retenção dos elementos já citados (Capítulo I), abordou-se também a avaliação desta capacidade, assim como algumas considerações a respeito das fases móveis usadas como influente e como eluente.

II.1. ESCOLHA DO SUPORTE E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO 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 sendo, utilizamos dos vários materiais que se encontravam ao nosso dispor, fixando como único parâmetro a fase estacionária (TOA):

Com os materiais celite, pedra-pomes, amianto, alumina, teflon, carvão-ativo, sílica-gel, zeolitos e celulose em pó, foram efetuadas várias experiências para a escolha do suporte que serviria ao uso em cromatografia de extração, tendo-se a tri-n-octilamina como fase estacionária.

Esta escolha foi baseada na boa aderência da amina pelo-suporte, e na capacidade de retenção do leito da coluna assim preparado. Para que se tivesse um melhor meio de comparação entre os suportes estudados, utilizou-se de um mesmo volume para todos os materiais, variando-se apenas o volume de fase estacionária (TOA).

Na avaliação da capacidade de retenção das colunas usou-se, então, soluções de cloreto de urânio 5M em HCl, pois nesta concentração de ácido clorídrico, o urânio é extraído pela TOA (1,28-31). A solução assim preparada, foi percolada através das colunas dos diferentes suportes estudados; o urânio retido foi determinado por titulometria ou espectrofotometria (32,33).

A variação do volume da fase estacionária (F.E.), foi feita com o intuito de se conhecer o volume máximo de amina adsorvido por volume de suporte, procurando-se então atingir a capacidade máxima da coluna. Para esta determinação todas as experiências foram feitas usando-se 5ml de suporte.

Deve-se ressaltar que, para os materiais sílica-gel e pedra-pomes, houve necessidade de manipulação anterior ao seu emprego



como suporte. Por serem ambos materiais de estrutura irregular, foi necessário triturá-los, em almofariz, sendo que a fração aproveitada foi aquela retida em malha 60.

Dos outros suportes, as únicas restrições a serem feitas, são quanto ao zeólito (na forma sódio), que não apresenta boa granulometria e dificultando o empacotamento na coluna e o amianto, que torna impraticável o trabalho de carregar a coluna.

Por sua vez, a celulose como material suporte não correspondeu ao esperado, pois sua capacidade de retenção mostrou-se muito abaixo daquelas obtidas com outros suportes.

II.1.2. FIXAÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA NO SUPORTE.

Considerando-se o leito da coluna cromatográfica como aquela constituída de uma fase sólida (ou suporte) recoberta com um extrator orgânico (fase estacionária), a sua preparação requer algumas precauções.

O suporte deve ser agitado em presença da fase estacionária, sendo esta dissolvida em um solvente orgânico apropriado; este solvente é posteriormente evaporado ao ar. O solvente utilizado aqui foi o álcool etílico.

O material assim obtido, deve ser lavado com água para que sejam eliminados os finos e algum excesso de fase orgânica.

II.1.3. CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA COLUNA

A capacidade de retenção de cada uma das colunas estudadas foi avaliada percolando-se uma solução de cloreto de urânio 5 M em HCl, para a retenção do urânio. Vários materiais suportes foram estudados (5 ml) impregnados com quantidades variáveis de TOA.

A solução de UO_2Cl_2 foi preparada a partir do DUA, por dissolução daquele sal com HCl, com acidez final acertada para 5 M, pois conforme Abrão (1), nesta molaridade o cloreto de urânio é totalmente extraído pela amina. Isto foi também confirmado por cromatografia de extração, usando-se TOA como fase estacionária em Al_2O_3 .

Para a avaliação da capacidade do leito cromatográfico fez-se a saturação com solução de cloreto de urânio percolando-se 100 ml da solução de UO_2Cl_2 , 150 g de U/litro nas colunas contendo 5 ml do suporte TOA. Antes de percolar a solução de urânio a coluna era equilibrada com HCl 5 M. Terminada a saturação com urânio a coluna era lavada com HCl 5 M até eliminação completa do urânio intersticial. Finalmente o urânio fixado pela coluna era diluído com HCl 0,2 M, o eluído colocado a volume e o urânio determinado volumetricamente (33).

O estudo da variação do volume de fase estacionária (TOA) para um volume fixo de suporte, propiciou-nos a constatação de 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 nessa capacidade até atingir o va -

lor máximo, conforme é visto na Tabela I.

TABELA I

VARIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE
COLUNAS CROMATOGRÁFICAS EM FUNÇÃO DA
VARIAÇÃO DE VOLUME DE F.E. (TOA).

SUPORTE	U RETIDO (mg)	meq U/ml sup.-TOA
Al ₂ O ₃	47,90 (a)	0,041 (a)
	57,82 (b)	0,050 (b)
	53,45 (c)	0,049 (c)
	38,38 (d)	0,037 (d)
Celite	66,64 (a)	0,057 (a)
	54,90 (b)	0,058 (b)
	17,62 (c)	0,026 (c)
Teflon	27,85 (a)	0,042 (a)
	14,37 (c)	0,017 (c)
Carvão Ativo	18,57 (a)	0,024 (a)
	29,04 (b)	0,037 (b)
	95,80 (c)	0,065 (c)
Amianto	33,32 (a)	0,016 (a)
Sílica-Gel	31,42 (a)	0,026 (a)
	73,07 (b)	0,063 (b)
	50,43 (c)	0,047 (c)
Pedra-pomes	45,23 (a)	0,042 (a)
	65,22 (b)	0,061 (b)
	194,56 (c)	0,170 (c)

- 1) (a),(b),(c) e (d) correspondem a 0,5 ; 1,0; 2,0 e 3,0 ml de TOA pura, respectivamente, adicionadas a 5 ml de suporte;
- 2) O cálculo do meq de U foi efetuado em relação a $UO_2Cl_3^-$.

II.1.4. ESCOLHA DA ALUMINA COMO SUPORTE

Optou-se pela alumina como suporte, pois além de ser um produto especialmente preparado para fins cromatográficos (o que não sucedeu com a maioria dos suportes utilizados), permite também uma boa preparação das colunas com tri-n-octilamina, sendo desprezível a perda de fase estacionária durante as percolações. Obviamente, poder-se-ia considerar a utilização de outros suportes, como por ex., pedra-pomes e carvão (ver Tabela I), ambos apresentando maior capacidade que a alumina.

No entanto, uma coluna de Al_2O_3 -TOA, fornece-nos uma capacidade de retenção compatível com o objetivo a que nos propusemos, ou seja, o de estudar a separação das impurezas contidas no DUA, ao nível de traços. Além disso, por ser a alumina um material de cor branca, é altamente vantajoso quando se quer acompanhar, visualmente, o processo cromatográfico de íons coloridos (como é o caso do clorocomplexo de urânio). Outra vantagem é ser encontrada em granulometria desejada e tamanho do grão bem controlados.

Cabe, aqui, um ressaltado no que diz respeito aos de

mais materiais utilizados durante a execução dos trabalhos desta dissertação. Esses materiais, apesar de em sua maioria apresentar bons rendimentos, foram presentemente abandonados, mas têm um crédito de amplas possibilidades de uso futuro. Não se pode, por conseguinte, desprezá-los de suas funções de suporte.

A influência de um volume maior de TOA (3 ml), só foi estudada para a alumina. Neste volume de F.E., constatou-se uma diminuição na capacidade da coluna, num mesmo volume de suporte (5 ml), assim como pôde-se verificar que este volume se apresentava em excesso, visto que parte da amina fixada no suporte se despreendeu lentamente do mesmo, durante as percolações.

II.1.5. RECOBERTURA DO SUPORTE

Como já foi mencionado anteriormente, poucos são os suportes realmente inertes, restando a alguns poucos compostos orgânicos sintetizados esta definição. Desta forma, a alumina não pode ser considerada como um material totalmente inerte, existindo na literatura algumas referências quanto à possibilidade de a mesma funcionar como trocador iônico(24). Isto ocorre em outros meios como por exemplo, meio fluorídrico. Neste trabalho, onde o meio escolhido é o clorídrico, demonstrou-se que o ligante cloreto não permite a fixação dos metais estudados na alumina, o que foi comprovado pela percolação de traçadores radioativos na coluna contendo apenas alumina.

Reportando-nos à cromatografia a gás(25), onde es tudo sobre a recobertura do suporte mostraram que há um aumento na eficiência da coluna, passamos a considerar a hipótese do mesmo fato ocorrer na cromatografia de extração, mais precisamente em se tratando de colunas cujo suporte é a alumina. Sendo este material não totalmente inerte, apresentará em sua estrutura alguns pontos ativos que podem afetar a capacidade de retenção de colunas com ele constituídas.

Desta forma, utilizando materiais como silicone e isopor, foram realizadas algumas experiências recobrendo-se a alumina com os mesmos.

Nessas experiências objetivou-se a determinação de possíveis variações na capacidade de retenção da coluna, com a consequente melhoria no uso da mesma. Possivelmente, tal qual ocorre à cromatografia a gás, haverá u'a maior aderência da F.E. ao suporte, permitindo assim a variação esperada.

O tratamento preliminar que sofreu o suporte, resumiu-se em: dissolvidos silicone e isopor em benzeno, adicionamo-los ao suporte com agitação, para garantir o máximo de recobertura, e deixamos que o solvente evaporasse ao ar. O material obtido, é de boa configuração, e não apresenta aglomerações que poderiam prejudicar a adição da fase estacionária, acarretando uma consequente queda da capacidade de retenção da coluna. Isto feito, adicionamos a amina(TOA), a qual foi dissolvida em álcool.

As experiências realizadas com silicone mostraram-se

menos eficientes do que aquelas realizadas com isopor. Conforme pode ser visto na Tabela II, a variação na massa de isopor corresponde a uma variação na capacidade de retenção da coluna, provocando um aumento na mesma, quando comparados os dados obtidos anteriormente. Por esta razão, no presente trabalho foram utilizadas colunas cujo suporte (Alumina) foi previamente recoberto com isopor, sendo adicionado em seguida o agente extrator (TOA). A denominação Al_2O_3 -TOA de que nos utilizaremos doravante, indicará a forma Al_2O_3 - isopor-TOA, de que é realmente constituído o sistema.

TABELA II

VARIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DAS
COLUNAS DE Al_2O_3 - ISOPOR-TOA EM FUNÇÃO
DA VARIAÇÃO DA MASSA DE ISOPOR.

Suporte (Al_2O_3 - isopor) - TOA (mg isopor)	mg total de U retirado	meq de U/ml de suporte tratado c/TOA
37,7	45,05	0,038
71,2	56,37	0,045
115,9	55,35	0,048

Foram utilizados 5 g de Al_2O_3 , e 0,5 ml de TOA pura.

II.2. ESCOLHA DA FASE MÓVEL.

II.2.1. SOLUÇÃO INFLUENTE

A fase móvel usada como influente 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 íon cloreto, devem ser escolhidas de tal modo a evitar a retenção do próprio urânio. Elementos como os estudados nesta dissertação (Cd, Ag, Au, Bi, Hg) são extraídos pela amina em baixas concentrações de cloreto (1), enquanto o ânion $UO_2Cl_3^-$ 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) pela coluna Al_2O_3 -TOA.

II.2.2. ELUENTES

A etapa seguinte à retenção dos elementos na coluna cromatográfica é a remoção dos mesmos por meio de agentes eluentes convenientes, estes podendo variar para cada elemento (26,27). Esta remoção é de uma maneira geral fácil, é obtida num volume relativamente pequeno. Contudo, não é raro encontrar ânions complexos tão fortemente associados à amina (TOA) que sua eluição requer volumes maiores de eluente.

Nesta etapa podem ocorrer reações de hidrólise do sal de amina ou deslocamento por um agente eluente fortemente extraído, reações estas que afetam principalmente o agente extrator; ou ainda, podem ocorrer reações que afetam o metal extraído, como por exemplo: mudança do estado de oxidação, dissociação do complexo ex-

traível, formação competitiva de um complexo não-extraível, e precipitação (45).

No presente trabalho 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 clorocomplexos aniônicos mais estáveis, processa-se segundo uma ou mais das hipóteses acima descritas. Desta forma, agentes como HNO_3 , solução acidificada de tiouréia (1), ácido clorídrico diluído (0,2M) e outros, são usados com sucesso na eluição dos íons indicados, bem como na eluição de urânio (HCl 0,2M, na avaliação da capacidade de retenção das colunas).

As condições de eluição para os elementos que se constituem no objeto desta dissertação serão estudados em cada caso, em razão de alguns terem apresentado certas particularidades, as quais não permitem que estas condições sejam focalizadas de uma forma geral.

Estas condições puderam ser estipuladas pelo uso de traçadores radioativos. Retiraram-se, então, alíquotas da solução eluída, as quais foram lidas em espectrometros gama (mono- e multicanal). Estipuladas as condições de trabalho, os padrões dos cátions metálicos estudados e posteriormente os mesmos cátions existentes nos DUAS analisados, puderam ser medidos (após a eluição) por espectrofotometria de absorção atômica, espectrofotometria molecular ou polarografia.

II.3. 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 de UO_2Cl_2 , com acidez livre acertada para 0,5M em HCl, foi percolado lentamente ($1-2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) numa coluna de 0,8 cm de diâmetro interno, contendo 5 ml de Al_2O_3 -TOA. Terminada a percolação da solução de carga procedeu-se à lavagem do urânio intersticial com HCl 0,5 M e finalmente à eluição dos metais fixados pelas aminas usando-se um eluente conveniente, cuja escolha também foi estudada nesta dissertação.

II.4. REAGENTES E EQUIPAMENTOS

II.4.1. REAGENTES

A amina terciária - tri-n-octilamina - utilizada, é de procedência de Koch-Light Laboratories Ltd., Inglaterra. Foi usada sem nenhum tratamento prévio.

As soluções de cloreto de urânio foram preparadas por dissolução do DUA com HCl.

Os solventes utilizados (benzeno e álcool) e os

ácidos clorídrico e nítrico são de qualidade P.A.; a tiouréia é de grau analítico; a alumina é de procedência Merck; e o isopor é um produto comercial.

II.4.2. EQUIPAMENTOS

Utilizou-se, durante este trabalho, de espectrometros de raios gama, constituídos de detetores de NaI (Tl) tipo poço, acoplados a analisadores de pulso mono- e multicanal, da Nuclear Chicago Corp.; um espectrofotômetro Hitachi-Perkin Elmer - modelo 139; um polarógrafo Metrohm AG Herisau, modelo Polarecord - E 261; um espectrofotômetro de absorção atômica, de feixe simples, da Jarrel-Ash Co.

II.4.3. TRAÇADORES RADIOATIVOS

Os traçadores radioativos usados neste trabalho foram obtidos por ativação neutrônica no Reator do Instituto de Energia Atômica, tendo sido irradiados os próprios metais ou os seus carbonatos. As características dos radioisótopos empregados - nesta dissertação encontram-se na Tabela III.

TABELA III

TRAÇADORES RADIOATIVOS UTILIZADOS E SUAS
CARACTERÍSTICAS

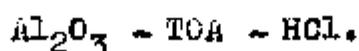
ISÓTOPO	Energia (Mev)	t 1/2
¹¹⁵ 48 Cd	0,53	53,5 h
^{110m} 47 Ag	0,658; 0,706 e outras	255,0 d
¹⁹⁸ 79 Au	0,412; 0,676	2,7 d
²⁰³ 80 Hg	0,279	46,9 d
⁶⁵ 30 Cu	1,115; 0,511	245,0 d
^{115 m} 49 In	0,33	4,5 h
¹¹³ 50 Sn	0,26	119,0 d

CAPÍTULO III

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM SAIS DE URÂNIO POR CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO.

Neste capítulo será estudada a separação e a pré-concentração de elementos metálicos presentes no urânio por meio da técnica de cromatografia de extração, utilizando-se Al_2O_3 TOA como leito cromatográfico.

Tendo-se preparado a coluna (Al_2O_3 - TOA), a mesma é tratada com ácido escolhido para as experiências a serem realizadas, e que no caso é HCl 0,5M. Desta forma a amina é protonada, sendo a coluna condicionada para o uso no sistema escolhido:



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 0,5 M foram percoladas na coluna.

De uma maneira geral, as experiências foram realizadas à

temperatura ambiente, e tanto a percolação como a eluição foi feita com velocidade de $1-2 \text{ ml. min}^{-1}, \text{cm}^{-2}$.

III.1. URÂNIO

O comportamento da extração do urânio em meio HCl pelas aminas de cadeia longa, mais especificamente a tri-n-octilamina, já é conhecido (1).

Colunas tendo como suporte a alumina e como fase estacionária a tri-n-octilamina, também apresentam um comportamento semelhante àquela observado na literatura (1, 29-31), em relação à extração do urânio.

De acordo com Abrão (1), em meio clorídrico abaixo de 0,5 M, é insignificante a extração de urânio pela TOA, e em HCl acima de 3 M, a extração é quantitativa. Isto também se mostrou verdadeiro nas experiências de cromatografia de extração aqui descritas, sendo que ao ser percolada uma solução de cloreto de uranilo HCl - 0,5M, através de uma coluna de Al_2O_3 -TOA, não houve retenção de urânio. Por outro lado, nesta mesma concentração ácida, alguns elementos como Cd, Ag, Au, Hg, Bi, Pd, Pt e outros, são quantitativamente extraídos por TOA (1), o que nos abre uma perspectiva de retenção dos mesmos em colunas de Al_2O_3 -TOA.

Por outro lado, confirmando experiências de extração líquido-líquido com TOA, percolou-se uma solução de cloreto de u-

ranilo 5 M em HCl através de uma coluna previamente equilibrada com ácido clorídrico da mesma concentração, tendo-se a retenção completa de urânio na coluna.

Brinkman e de Vries (28) estudaram o comportamento do urânio em sílica-gel, como suporte, recoberta com uma amina secundária (Amberlite LA-1); em meio clorídrico, obtendo resultados similares àqueles mencionados acima, embora a literatura (29-31) indique que a sorção de urânio em meio HCl nas aminas aumenta na ordem primária < secundária < terciária.

Conhecido bem o comportamento do íon UO_2^{++} em soluções de ácido clorídrico com relação à coluna Al_2O_3 - TOA, aproveitou-se esse conhecimento para estudar a capacidade de diferentes materiais - suportes para a TOA como fase estacionária. Assim, o urânio é bem retido pela coluna Al_2O_3 - TOA em soluções 5 M em HCl, e não o é em soluções de concentração até 0,5 M em HCl; explorando-se esta segunda situação para reter certas impurezas que acompanham o urânio. Este, quando retido na coluna, pode ser eluído com HCl 0,1 - 0,5 M, como feito nesta dissertação.

Em todas as experiências descritas nesta dissertação o urânio foi determinado por análises titulométricas e espectrofotométricas, segundo os métodos de rotina do Laboratório Analítico do D.E.Q. (32,33). Assim, as soluções de urânio foram tituladas por redução com cloreto estânico, re-oxidação com Fe-III e titulação do Fe-II, com dicromato de potássio, em presença do indicador difenilamina; ou

então, essas soluções de clorato de urânio, após a adição do carbonato de sódio e água oxigenada, foram medidas no comprimento de onda de 389 nm.

III.2. CÁDMIO

É notória a facilidade com que este elemento forma ânions com HCl (34). Desta forma, utilizando-se de proposições já conhecidas, no que se refere à extração líquido - líquido de cádmio por FOA em meio clorídrico, pode-se extrapolá-las para a cromatografia de extração aqui proposta.

Muitas das experiências com cádmio foram acompanhadas com o auxílio de seu radioisótopo cádmio-115. Em algumas, a eluição foi comprovada por medidas polarográficas usando-se o próprio agente eluente como eletrólito suporte (NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M), sendo o supressor de máximo uma solução 0,2% de vermelho de metila. Em muitas outras experiências a determinação de cádmio foi feita pela técnica de absorção atômica.

III.2.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRAFICA DO CÁDMIO EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO.

Para que o comportamento do cádmio, em colunas de Al_2O_3 -TOA, fosse melhor estudado, as experiências preliminares foram realizadas em meio clorídrico, is

to é, 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 fixação deste elemento no sistema Al_2O_3 -TOA-HCl.

Em soluções de cloreto de urânio, em meio HCl 0,5M, o urânio não é retido, permanecendo na coluna apenas o cádmio. Isto pôde ser comprovado por meio de medidas radiométricas da solução efluente(cloreto de urânio), na qual não se constatou a presença de cádmio-115.

II.2.2. ELUIÇÃO DO CÁDMIO

Uma vez retido o elemento na coluna Al_2O_3 -TOA por um mecanismo de associação de íons complexos do tipo $CdCl_4^{2-}$ com o cátion da amina protonada R_3NH^+ , seguiu-se o estudo da busca de agentes eluentes para todos os elementos estudados. O objetivo desta dissertação, como já mencionado, é a separação, a pré-concentração e a determinação dos elementos encontrados como impurezas de urânio. É claro que para isso é mister a sua eluição da coluna.

Para a eluição dos elementos fixados na coluna, procurou-se aplicar os mesmos eluentes utilizados quando da extração líquido-líquido(tendo-se a amina como fase orgânica), e de

preferência os mais simples, ou os mais convenientes, que permitissem facilitar a determinação posterior dos elementos envolvidos.

Um agente eluente, neste caso, será tanto mais eficiente quanto maior sua capacidade de quebrar a associação formada entre os cloro-complexos e a amina. Isto pode ser conseguido por vários mecanismos, entre eles a formação de cátions simples ou complexos positivos com o elemento preso à amina - como acontece com acetato de amônio (26,27), ou por hidrólise do sal da amina, como no caso de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ usado como eluente, ou ainda por simples competição de outro ânion, como HNO_3 , forçando a substituição do CdCl_4^{2-} por ânions NO_3^- na amina, pela lei da ação das massas.

A mistura NH_4OH (1 M) + NH_4Cl (1 M), foi uma das primeiras fases móveis tentadas na eluição do cádmio. Outra fase móvel utilizada foi o ácido nítrico nas concentrações 0,5 e 1 M.

III.2.3. CONCLUSÕES

As experiências feitas com $\text{CdCl}_2 - \text{HCl}$ 0,5 M - $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TOA}$ na ausência de urânio, permitiu fazer as seguintes afirmações :

1. - Cádmio é totalmente retido por colunas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TOA}$, quando em soluções de HCl 0,5M.
2. - A eluição do cádmio mostrou-se quantitativa tanto para a mistura NH_4OH (1M) + NH_4Cl

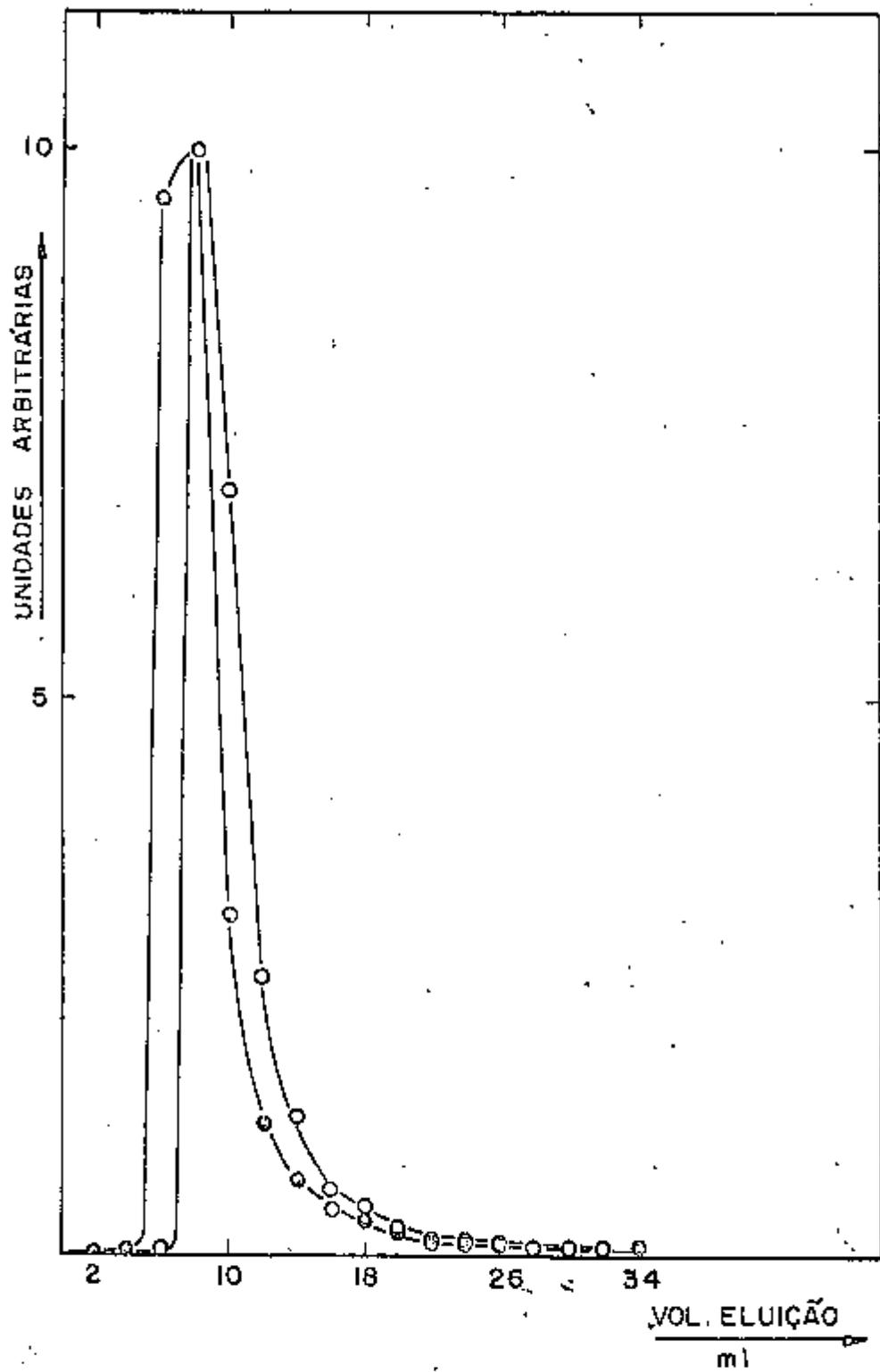


FIGURA I - Curva de Eluição do Cádmió à temp. ambiente

- HNO₃ 0,5M
- HNO₃ 1,0M

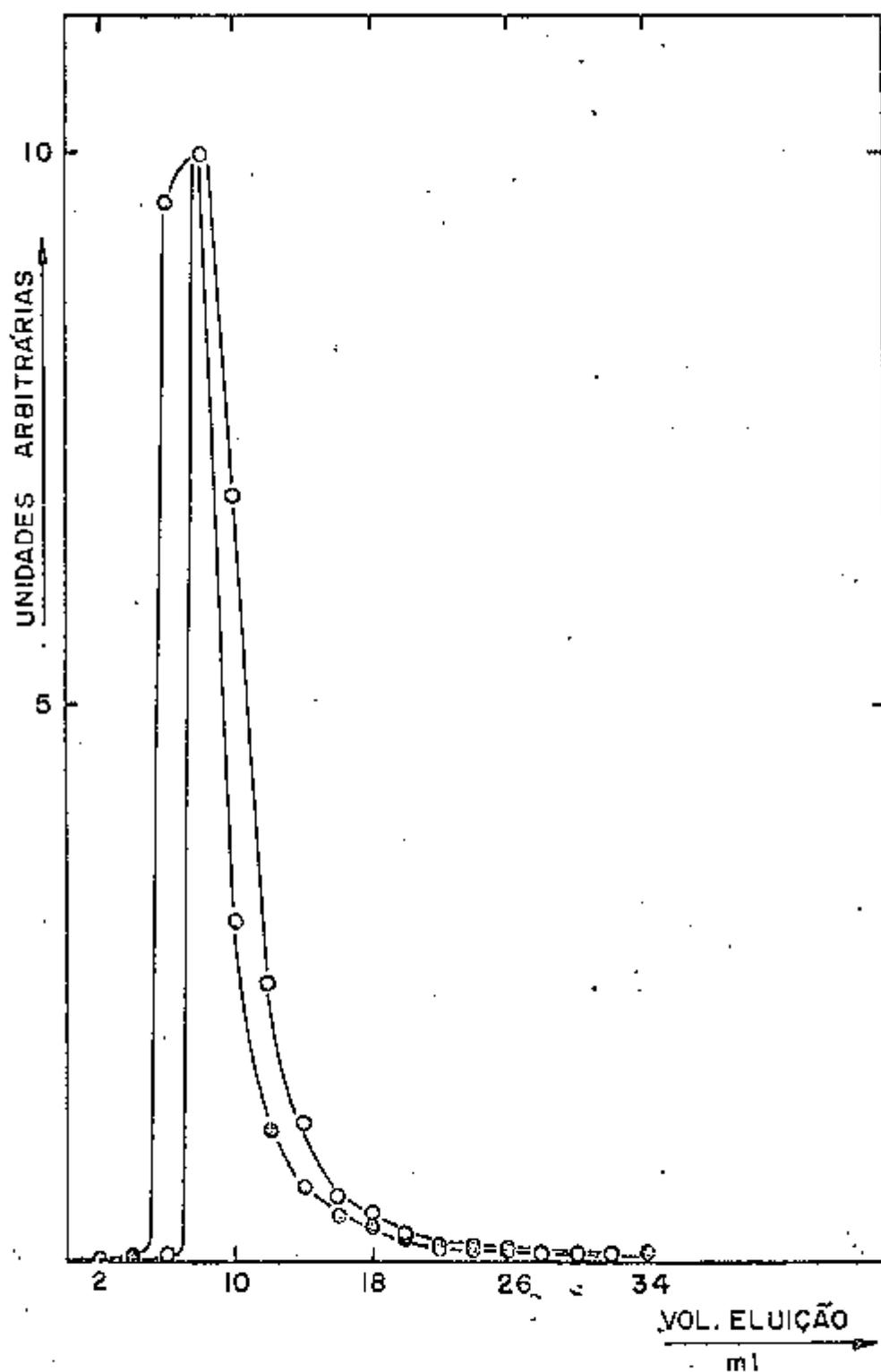


FIGURA I - Curva de Eluição do Cádmió à temp. ambiente

○ HNO₃ 0,5M

● HNO₃ 1,0M

explorada para a separação de traços de prata em soluções de cloreto de urânio.

III.3.1 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE PRATA EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO.

Em HCl 0,5 M a prata contida na solução carga é totalmente retida, o que foi comprovado pela utilização do radioisótopo prata-110m.

Ocorreram, entretanto, mudanças no comportamento da prata, quando este elemento foi estudado em presença de uma solução de cloreto de urânio, mantida a acidez da solução em HCl 0,5M. Neste caso a prata não é totalmente retida pela coluna Al_2O_3 -TCA, como pode ser observado pela Figura II. A causa da não fixação da prata poderia ser a elevada concentração de urânio (150 g/l) usada e, conseqüentemente, a elevada concentração do ligante cloreto. 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 de 0 a 150 g/l.

Até aproximadamente 75 g U/l a retenção de prata é quantitativa, diminuindo com o aumento da concentração de urânio na solução influente.

III.3.2. ELUIÇÃO DA PRATA

(1M) como para HNO_3 nas concentrações 0,5 e 1M. Por outro lado, quando se utilizou separadamente NH_4OH 1 M e NH_4Cl 1 M, pôde-se observar que não houve eluição deste elemento.

3.- A utilização do HNO_3 0,5 ou 1 M é eficiente, conforme pode-se ver na figura I, sendo indiferente o uso de uma ou outra concentração.

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

4.- O cádmio é totalmente retido quando em soluções de cloreto de urânio, em meio HCl 0,5 M, no intervalo de concentração, estudado, que abrange uma faixa de 0 até 150 gU/l .

5.- O cádmio pode ser eluído com os mesmos eluentes já mencionados, com a mesma eficiência.

III.3.: PRATA

A forte tendência à formação de clorocomplexos aniônicos de prata influi tanto na extração líquido-líquido, por TOA, como em cromatografia de fase reversa, usando-se aminas de alto peso molecular (34,35). Esta propriedade foi aqui

explorada para a separação de traços de prata em soluções de cloreto de urânio.

III.3.1 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE PRATA EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO.

Em HCl 0,5 M a prata contida na solução carga é totalmente retida, o que foi comprovado pela utilização do radioisótopo prata-110m.

Ocorreram, entretanto, mudanças no comportamento da prata, quando este elemento foi estudado em presença de uma solução de cloreto de urânio, mantida a acidez da solução em HCl 0,5M. Neste caso a prata não é totalmente retida pela coluna Al_2O_3 -TCA, como pode ser observado pela Figura II. A causa da não fixação da prata poderia ser a elevada concentração de urânio (150 g/l) usada e, conseqüentemente, a elevada concentração do ligante cloreto. 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 de 0 a 150 g/l.

Até aproximadamente 75 g U/l a retenção de prata é quantitativa, diminuindo com o aumento da concentração de urânio na solução influente.

III.3.2. ELUIÇÃO DA PRATA

Como para o cádmio, iniciou-se o estudo da eluição da prata fixada na coluna Al_2O_3 - TOA, usando-se HNO_3 como eluente. Embora alguma prata seja eluída com HNO_3 0,5 - 1M, este eluente apresenta o fenômeno de cauda, requerendo-se portanto grandes volumes de eluente e tempo. A eluição com NH_4Cl , com NH_4OH , ou com $NH_4OH + NH_4Cl$ se mostrou ineficiente.

Para simplificar a eluição da prata, resolveu-se fazer uso da técnica descrita por Abrão (1), usando tiouréia em meio ácido. Neste caso, a prata e outros elementos que formam com a tiouréia complexos de caráter catiônico deixam facilmente a coluna, por arrebatamento do correspondente cloro-complexo aniônico. O efeito da eluição de prata com solução de HNO_3 0,5M + tiouréia 1M pode ser visto na figura II.

III.3.3. CONCLUSÕES

- 1.- A retenção de prata é muito boa em HCl 0,5 M e em soluções de UO_2Cl_2-HCl 0,5M, para uma concentração de urânio até 75 gU/l. Acima desta concentração a presença do urânio, e portanto do 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

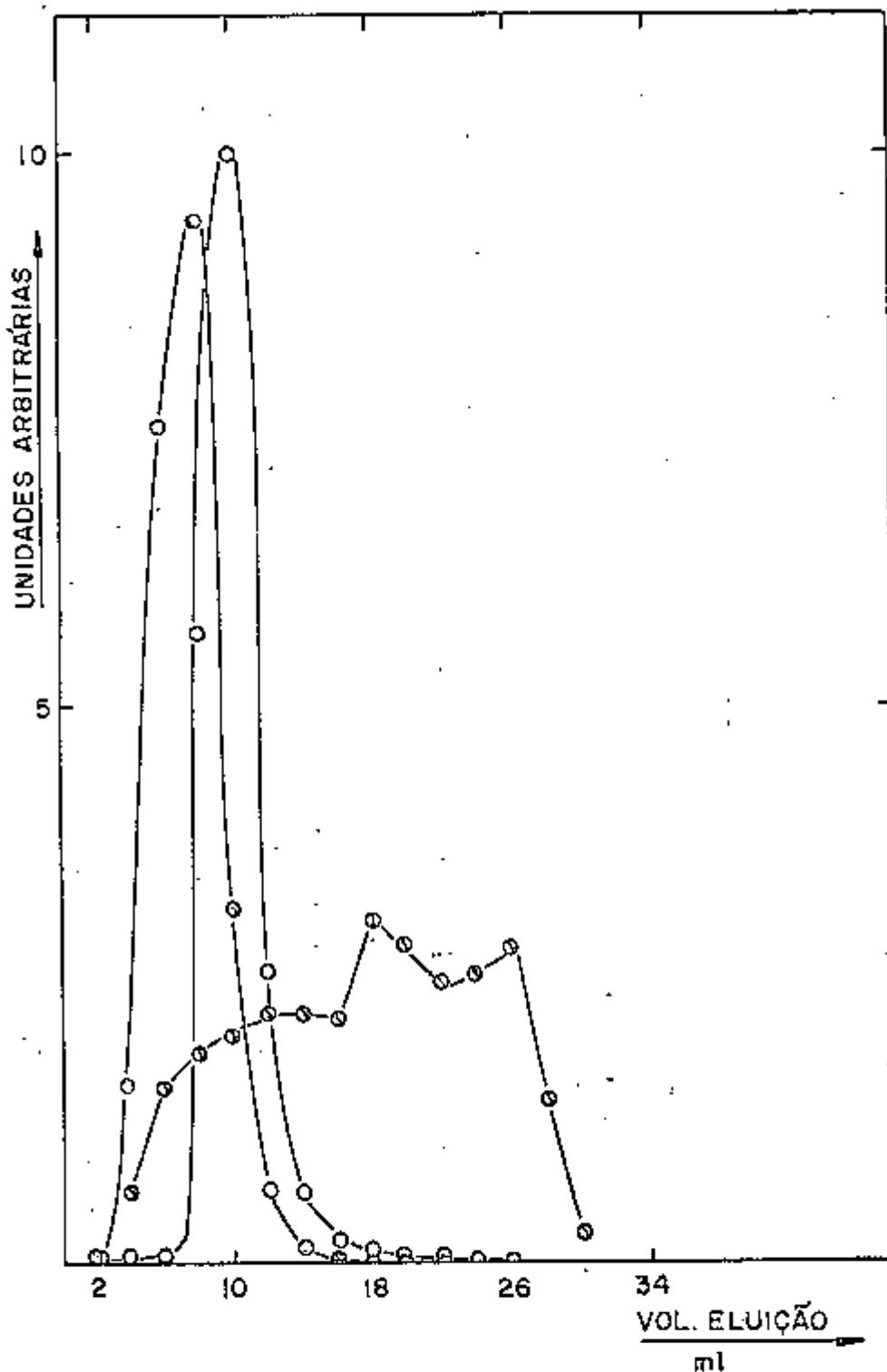


FIGURA II - Curva de Eluição da Prata com HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M, à temp. ambiente

o Ag retida de uma sol. $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 0,5M (150 gU/l)

Exp. 1 o Sol. efluente $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 0,5M + Ag^* (150 gU/l)

Exp. 2 o Ag retida totalmente de uma sol. $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 0,5M (aprox. 75 gU/l)

encontrado foi solução de tiouréia acidificada com HNO_3 .

III.4. OURO

Uma revisão da literatura corrente revelou que o cloreto de ouro - III é excelentemente extraído pelas aminas de cadeias longas, estando incluída aí a tri-*n*-octilamina (1,36,37-39). 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.

III.4.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO OURO EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO

A retenção do cloreto de Au-III pelo sistema Al_2O_3 -TOA - HCl mostrou-se eficiente tanto em soluções clorídricas como em soluções de cloreto de urânio, não apresentando problema, mesmo quando a concentração de urânio era elevada (200 g/l em U). Neste particular difere da prata, cuja concentração de urânio e, portanto, de cloreto no influente é limitante.

III.4.2. ELUIÇÃO DO OURO

Pelas mesmas razões expostas para o estudo da eluição da prata, o eluente por nós experimentado e de maior eficiência foi a solução de tiouréia acidificada com ácido nítrico. Os complexos formados entre Au-III e tiouréia, de caráter catiônico, facilitam a ruptura da associação com a amina (1), permitindo excelente eluição. Con

tudo , 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 HNO_3 0,5M + Tiouréia a frio, mostra dois picos, provavelmente devido à espécies diferentes de Au (t.u.)_x 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 pela figura III, exibe pronunciado fenômeno de cauda.

III.4.3. CONCLUSÕES

1. O Au-III é muito bem retido em colunas de Al_2O_3 TOA, tanto em meio HCl 0,5M como em presença de soluções de cloreto de urânio (0,5M em HCl). Foi estudada a influência da concentração de urânio na retenção do ouro, observando-se que não há nenhuma diminuição na fixação de ouro pela coluna.
2. O melhor eluente para o ouro é solução ácida de tiouréia. A eluição do ouro com HNO_3 + t.u., à temperatura ambiente, exibe dois picos, o mesmo não acontecendo a quente (60°C). A eluição a quente é mais eficiente.
3. As experiências de eluição com tiouréia- HNO_3 , à temperatura ambiente, mostram um comportamento distinto para prata e ouro.

III.5. MERCÚRIO

A extração de mercúrio por aminas de alto peso molecular foi estudada por Mirza e colab. (35), usando tri-n-octilamina - MIO numa larga faixa de concentração de HCl. Também Abrão (1), estudando a extração deste elemento por TOA-benze

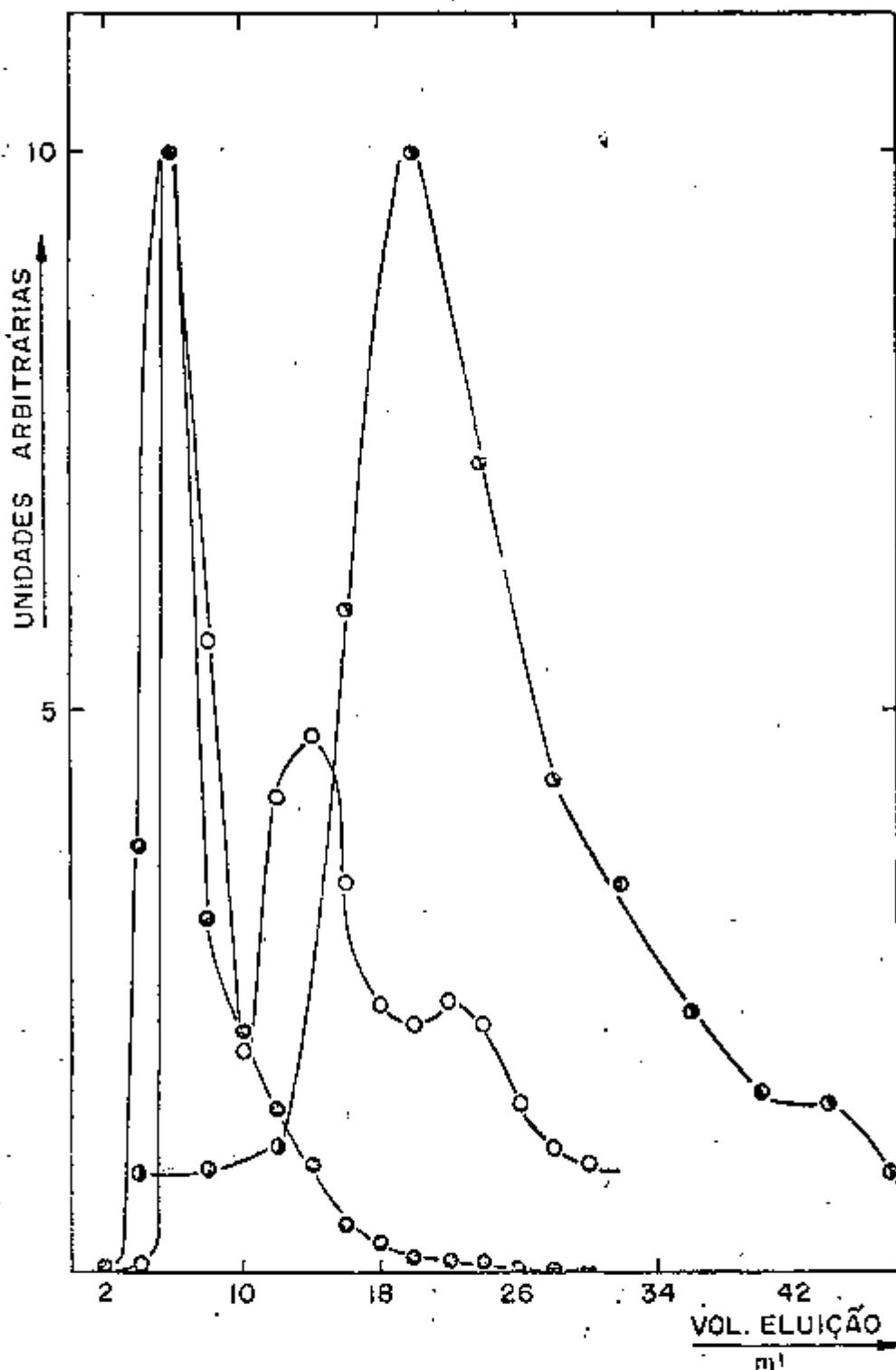


FIGURA III - Curva de Eluição do Ouro com HNO_3 0,5M

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

no, concluiu que já em baixas concentrações de HCl, ele é bem extraído.

Em cromatografia de extração obtém-se ótimas retenções de Hg em meio HCl, tanto em TOA(18,37,39), como em Amberlite LA-1 (28), fixadas em diversos suportes.

III.5.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO MERCÚRIO EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URANILO

Aqui, também, as experiências mostraram que o mercúrio-II, tanto de suas soluções em ácido clorídrico 0,5M, como a partir de soluções de cloreto de uranilo(150 gU/l) é excelentemente retido pela coluna de Al_2O_3 - TOA. Para o estudo do comportamento do mercúrio usou-se, tanto nas soluções puras como nas soluções contendo urânio, uma concentração em Hg^{2+} -Hg de 2 mg/l, nas experiências com traçador, 3 7 a 35 mg em Hg nas experiências com metal estável.

III.5.2. ELUIÇÃO DO MERCÚRIO

Como para o ouro e a prata, o melhor eluente por nós encontrado para dessorver o cloreto de mercúrio da coluna Al_2O_3 -TOA, foi solução HNO_3 0,5M-tiouréia 1M. Neste caso também a eluição a quente é mais eficiente. A figura IV mostra as curvas de eluição à temperatura ambiente e a 60°C.

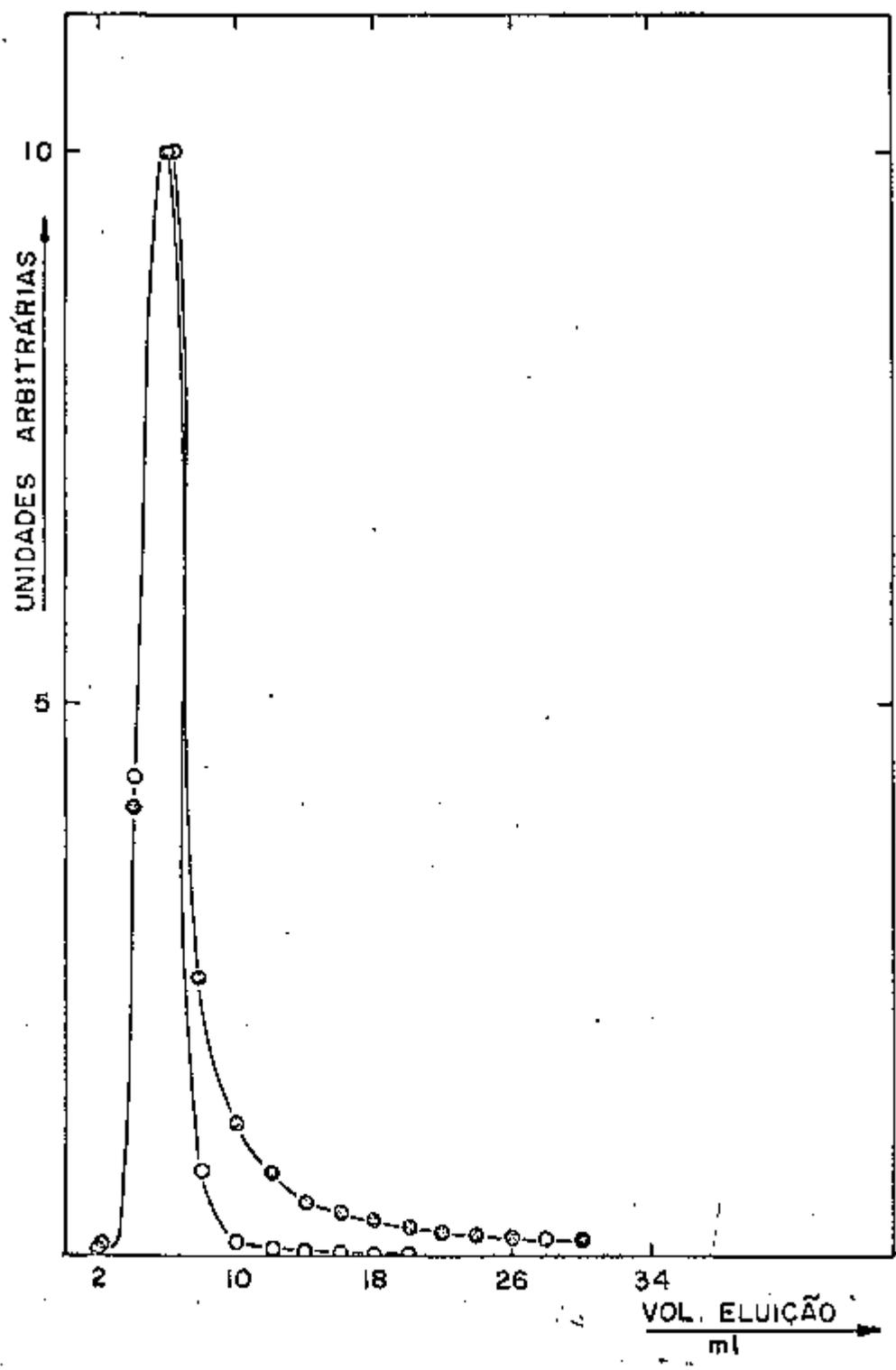


FIGURA IV - Curva de Eluição do Mercúrio com HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M

- o temperatura ambiente
- o temperatura aprox. 60°C

III.5.3. CONCLUSÕES

- 1.- A retenção de Hg- II, tanto a partir de suas soluções puras em HCl 0,5 M , como de soluções de cloreto de urânio, é altamente eficiente na coluna - Al_2O_3 - TOA.
- 2.- Embora se tenha trabalhado somente em HCl 0,5 M, é possível a retenção do mercúrio pela amina numa faixa bem maior de concentração de HCl (1).
- 3.- Concentrações tão altas de U-VI como 150 g U/l não diminuem a eficiência de fixação do Hg- II pela amina, possibilitando ótima separação de traços de mercúrio nas soluções de cloreto de urânio.
- 4.- Como para prata e ouro, a tiouréia em meio ácido nítrico mostrou-se muito eficiente na eluição do mercúrio, mesmo à temperatura ambiente. A quente (aproximadamente 60°C), a eluição é mais pronunciada, eliminando pequena tendência de formação de cauda observada quando à temperatura ambiente.

III.6. - BISMUTO

Existem alguns trabalhos referentes à extração do bismuto por cromatografia de extração, através de aminas de alto peso molecular (18,28,40). Esses estudos prendem-se a separações por cromatografia em camada delgada, ou cromatografia em papel, ambas servindo de suporte para as aminas. Como agentes eluentes foram usados os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, ou sais acidificados.

Em extrações líquido-líquido, Shepard e Warnock (41) utilizaram-se de trilaureilamina-xileno, para extrair bismuto em meio HCl e HBr. Abrão (1), trabalhando com TOA diluída em xileno e benzeno, numa larga faixa de concentração clorídrica (0,1 a 5 M), conseguiu ótimos resultados na extração desse elemento.

Dentro do espírito dessa dissertação estudamos o comportamento de sorção do cloreto de bismuto pela coluna Al_2O_3 -TOA a partir de soluções concentradas de cloreto de urânio.

III.6.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO BISMUTO EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO

O comportamento do bismuto na coluna de Al_2O_3 -TOA foi estudado seguindo-se a mesma orientação dada aos elementos cádmio, prata, ouro e mercúrio. As experiências demonstraram que o cloreto de bismuto é bem fixado pela amina, de suas soluções puras em HCl 0,5M. É também separado e-

ficientemente quando na presença de urânio, usando-se a técnica - descrita nesta dissertação. Bismuto foi separado de soluções de - cloreto de urânio 0,5M em HCl, variando-se a concentração do urânio de 0 a 150 g U/l, sendo quantitativamente retido pela coluna - neste intervalo.

III.6.2. ELUIÇÃO DO BISMUTO

O bismuto, em meio ácido, forma comple - xos muito estáveis com a tiouréia (1), os quais não são extraídos pela TOA. Por outro lado, essa proprieda - de pode ser explorada para a eluição do bismuto, como já fora fei - to para mercúrio, prata e ouro.

Desta forma, os clorocomplexos de Bi-III, retidos pela coluna de Al_2O_3 - TOA, foram eluídos usando-se uma so - lução de HNO_3 0,5M + t.u. 1 M. Como se pode notar pela figura V, a eluição do bismuto é excelente já à temperatura ambiente. A elui - ção foi acompanhada por espectrofotometria molecular e de absorção atômica, quando se usou o elemento estável, e por radiometria usan - do-se bismuto-212 como traçador. Para a determinação espectrofoto - métrica aproveitou-se da formação do complexo amarelo, solúvel, do bismuto com a tiouréia, para se fazer as medidas de bismuto a 430 nm.

As experiências envolvendo este elemento foram feitas usando-se soluções de concentração até 4 mg Bi/l, tan - to para soluções puras quanto em presença de urânio.

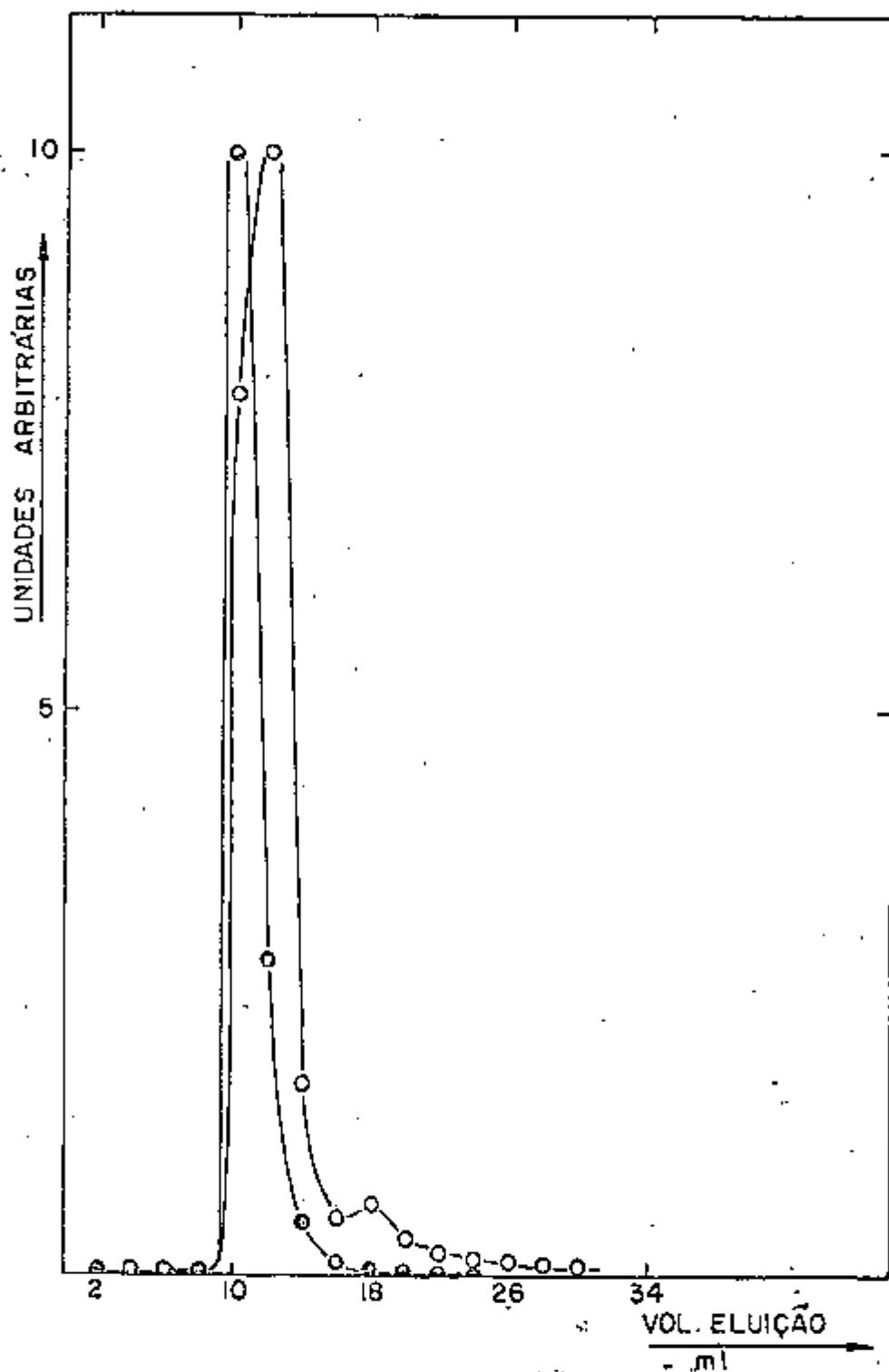


FIGURA V - Curva de Eluição do Bismuto com HNO_3 0,5M +
+ t.u. 1,0M

● temperatura ambiente

○ temperatura aprox. 60° C

III.6.3. CONCLUSÕES

- 1.- O bismuto é bem retido pela coluna de Al_2O_3 -TOA de suas soluções puras em HCl 0,5M, e de soluções de cloreto de uranilo até 150 g U/l.
- 2.- A eluição do bismuto com HNO_3 0,5M + t.u. 1 M é muito eficiente, já à temperatura ambiente.

III.7. - ZINCO

A extração do zinco por aminas de alto peso molecular foi estudada por Mirza e colab. (35), com a tri-n-octilamina - metil isobutil cetona, assim como por Abrão, (1), com TOA-benzeno e TOA-xileno, em concentrações de HCl abaixo de 1 M.

Em cromatografia de extração tem-se alguns trabalhos que tratam da separação do zinco de outros elementos, usando também aminas de alto peso molecular em diversos suportes (18,42), com bons resultados.

Mikulski (27), usando TOA como fase estacionária em um suporte de teflon, separou o zinco de alguns lantanídeos em meio HCl 3 M; a eluição do zinco foi conseguida com acetato de amônio. Nesta dissertação nosso objetivo era a separação e pré-concentração

e a determinação do bismuto em soluções de cloreto de urânio. A cromatografia de extração em coluna Al_2O_3 - TOA foi tentada com essa finalidade.

III.7.1. - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO ZINCO EM MEIO CLORÍDRICO E EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO.

Confirmando os resultados publicados em trabalhos de extração de zinco com aminas de alto peso molecular (1,35), a retenção deste elemento pela coluna de Al_2O_3 - TOA é quantitativa de suas soluções de HCl 0,5 M. Nossas experiências demonstraram que também o zinco é bem retido das soluções de cloreto de urânio 0,5M em HCl, cuja concentração, cobre o intervalo 0 - 150 g U/l.

A fixação do zinco na coluna foi estudada usando-se soluções influentes nas quais foi adicionado o radioisótopo zinco-65 como traçador.

III.7.2. ELUIÇÃO DO ZINCO

Por ter propriedades semelhantes ao cádmio, pensou-se em eluir o zinco com a mistura NH_4OH (1M) + NH_4Cl (1M). Este eluente, no entanto, apresentou resultados negativos, ou seja, não eluiu o zinco retido pela coluna de Al_2O_3 - TOA.

O eluente então utilizado foi HNO_3 0,5M e 1 M, obtendo-se boa eluição (figura VI), onde se observa que HNO_3 de maior concentração é levemente mais eficiente. A eluição foi feita à temperatura ambiente.

III.7.3. - CONCLUSÕES

- 1.- O zinco apresenta ótimas condições de retenção em meio clorídrico 0,5M, ou em soluções de cloreto de urânio no intervalo de 0 a 150 gU/l.
- 2.- Como eluente pode ser usado HNO_3 0,5-1,0M, à temperatura ambiente, o ácido de maior concentração oferecendo resultados pouco melhores (menor cauda).

III.8.- OUTRAS SEPARAÇÕES: ÍNDIO, ESTANHO E CHUMBO

III.8.1.- ÍNDIO

Aproveitando as experiências realizadas com o traçador cádmio-115 nas experiências do cádmio, procurou-se conhecer o comportamento do índio através do isótopo $^{115\text{m}}\text{In}$, geneticamente ligado ao cádmio. Confirmou-se(9) que índio é bem retido pela coluna, podendo ser eluído preferencialmente com água, sendo desta forma separado do cádmio.

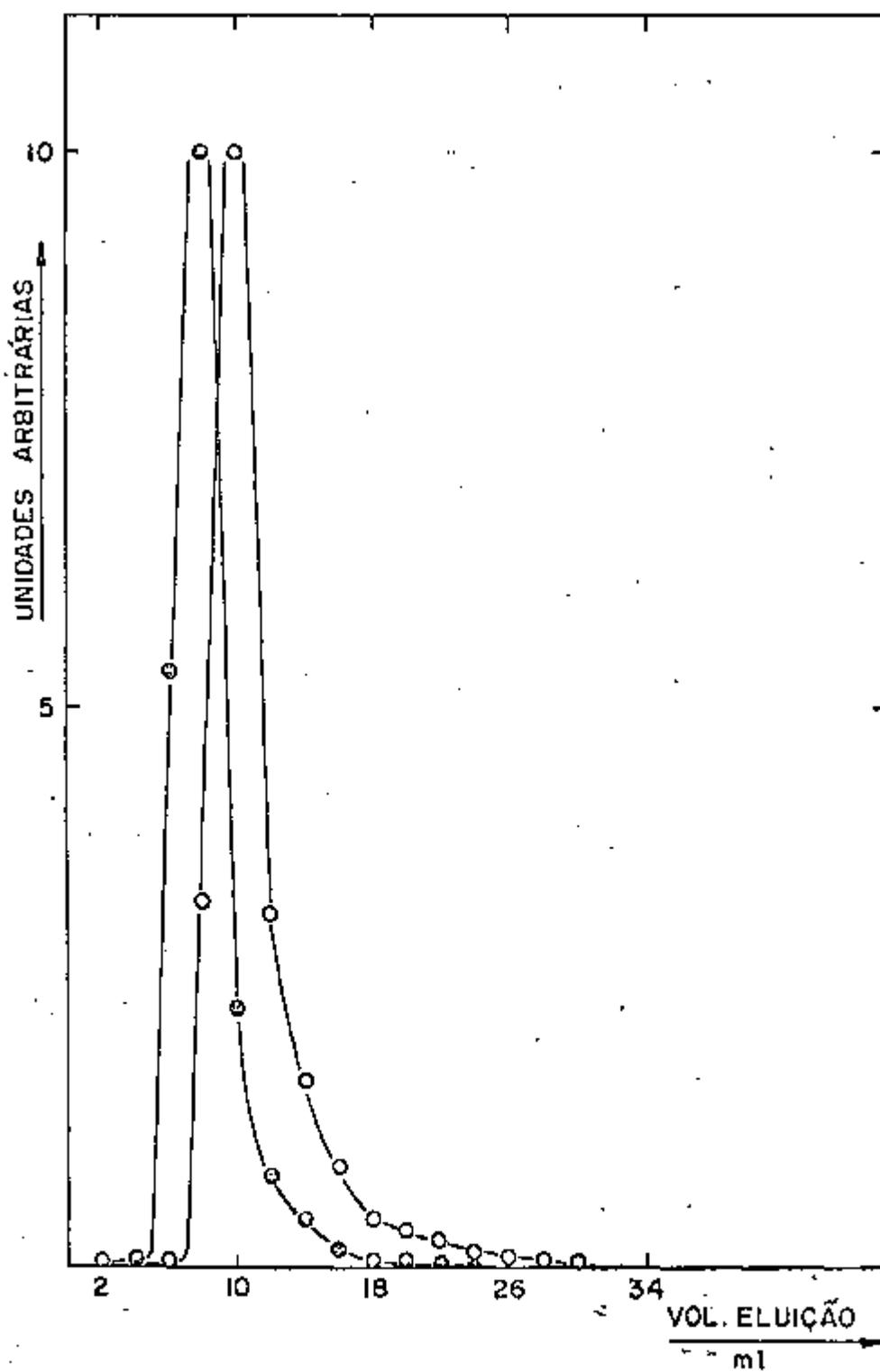


FIGURA VI - Curva de Eluição do Zinco à temp. ambiente

- HNO₃ 0,5M
- HNO₃ 1,0M

III.8.2. ESTANHO

Usando estanho-113 como traçador, foi confirmada a boa extração de estanho(1) na coluna de Al_2O_3 -TOA a partir das soluções puras em HCl 0,5M, e de soluções de cloreto de urânio 0,5M em HCl, num intervalo de 0 a 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 nesta dissertação 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 0,5-1,0M; NH_4Cl 1,0M; NH_4OH 1,0M; NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M e álcool etílico. Mesmo com este último eluente, que é capaz de remover a própria TOA fixada no suporte Al_2O_3 , não foi possível a desorção do estanho.

III.8.3. CHUMBO

Apesar de sua tendência à formação de ânions 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 clorídrica (1,35). Também em cromatografia de extração a dificuldade de reter este elemento em meio clorídrico

tem-se apresentado constante a vários pesquisadores (28,46), não se conseguindo tão bons resultados quanto para outros elementos (como por exemplo: Cd, Au, Hg, Zn, etc.).

Soluções puras em HCl 0,5M, e soluções de cloreto de uranilo (150 g U/l) nas quais foi adicionada uma massa padrão de chumbo, (0,06 ; 0,09 ; 0,15; 0,21 e 0,3 mg Pb em 7,5 g de U, num volume final de 50 ml), foram percoladas em coluna de Al_2O_3 -TOA. Para estas experiências usou-se a mesma coluna. Para cada ponto do gráfico foi feita a carga, lavagem com HCl 0,5M e eluição do chumbo em HNO_3 0,5M - Tiouréia 1M. A eluição foi quantitativa, o chumbo foi determinado diretamente no eluido por absorção atômica. A figura VII mostra as curvas obtidas (absorção atômica) para as soluções de Pb em HNO_3 0,5M - Tu 1 M (curva Padrão) e para o eluido da coluna após a retenção do chumbo de soluções de HCl 0,5M e de soluções de UO_2Cl_2 0,5M em HCl.

Chumbo foi também determinado por polarografia de gota pendente diretamente nas soluções de UO_2Cl_2 - HCl - 0,5M e nos eluidos da coluna de Al_2O_3 - TOA, neste caso a solução - tendo sido convertida em HCl 1 M.

As experiências demonstraram que a retenção do chumbo é da ordem de 55%.

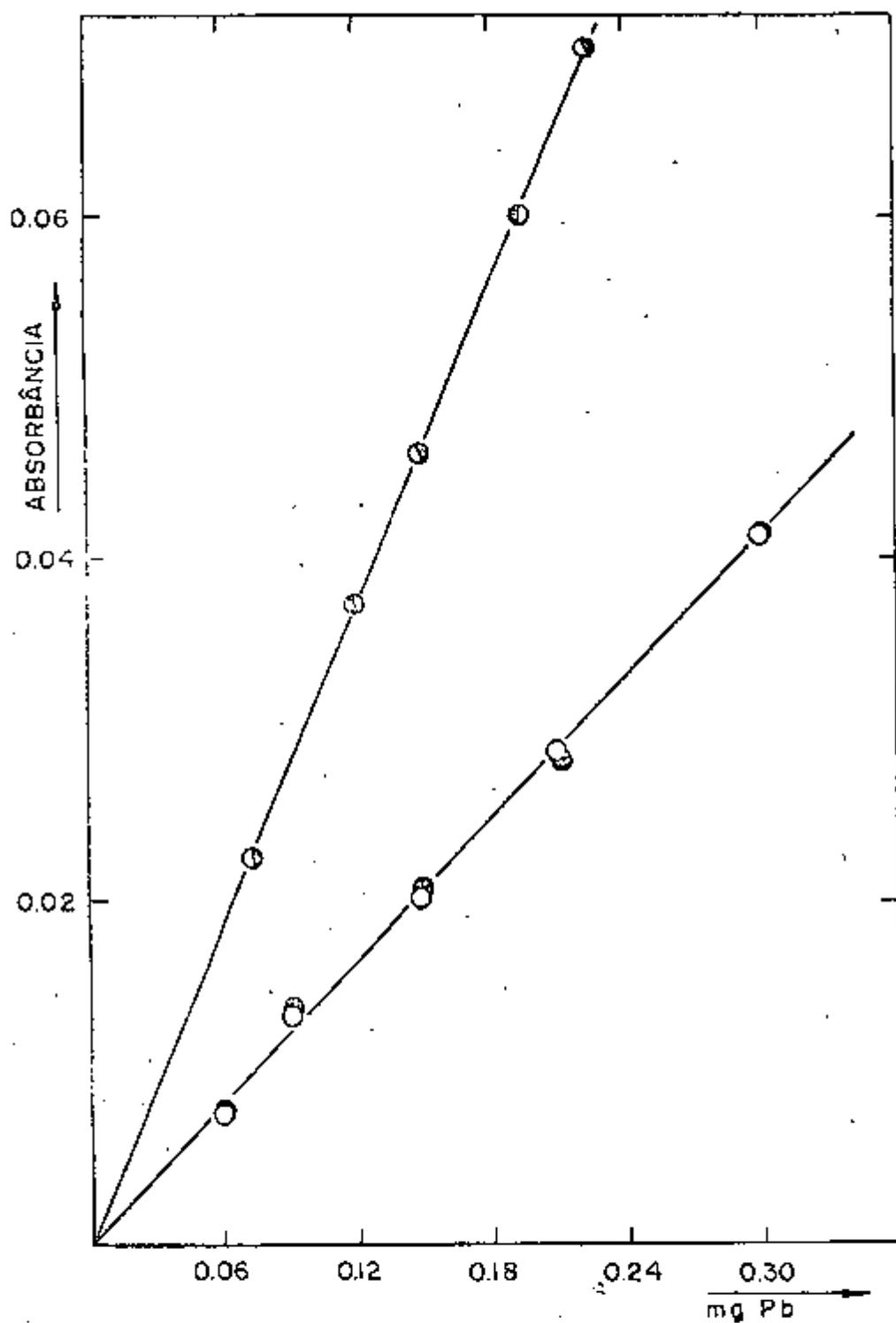


FIGURA VII - Curvas de Eluição(○, ●) e de Calibração (●) para o Chumbo em HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M

- Pb retido de uma sol. HCl 0,5M
- Pb retido de uma sol. $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 0,5M (150 $\mu\text{U/l}$)

CAPÍTULO IV

TÉCNICA, MÉTODOS ANALÍTICOS E APLICAÇÕES

IV.1.- TÉCNICA

IV.1.1.- PREPARAÇÃO DA COLUNA

No desenvolvimento da técnica de cromatografia de extração aqui exposta, procede-se da seguinte forma:

- Tomam-se 5 g de alumina seca, a qual deve ser tratada com isopor(105 mg) dissolvido em benzeno, num copo, fazendo-se o empastamento por agitação. O solvente é evaporado ao ar.
- À alumina recoberta com isopor adiciona-se 0,5 ml de TOA, dissolvida em álcool, fazendo-se o empastamento por agitação. O álcool é posteriormente evaporado ao ar.
- O material assim obtido deve ser lavado, em copo, com água, de 4 a 5 vezes, a fim de se eliminar os finos e algum provável excesso de amina.

- Após a lavagem, o material Al_2O_3 -TOA é transferido para uma coluna de vidro, de 0,8 cm de diâmetro interna e 20 cm de comprimento, devendo-se ter o cuidado para que o "empacotamento" se processe de maneira uniforme. Tal medida deve ser tomada, a fim de se evitar a formação de "caucas", que tem na irregularidade de "empacotamento" um dos principais fatores. O leito da coluna foi preparado usando-se água como veículo de transferência.

Neste trabalho usou-se uma coluna contendo 5 ml de Al_2O_3 -TOA. A capacidade de retenção desta coluna é de aproximadamente 0,041 meq/ml de material, em relação ao urânio.

IV.1.2. CONDICIONAMENTO DA COLUNA

Antes do uso a coluna é condicionada percolando-se um excesso de ácido clorídrico de mesma concentração usada nas experiências. O equilíbrio com HCl leva a amina à forma protonada $R_3NH^+ Cl^-$.

IV.1.3. SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS POR EXTRAÇÃO DE SEUS CLOROCOMPLEXOS ANIÔNICOS PELA TOA FIXADA NA ALUMINA.

De um modo geral os elementos metálicos de interesse estudados nesta dissertação são separados de

suas soluções puras em ácidos clorídrico 0,5M ou de soluções de cloreto de urânio de concentração variável em urânio, mas com acidez final próxima a HCl 0,5M. As soluções influentes são percoladas com uma velocidade de $1-2 \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. As soluções eluentes são percoladas com a mesma velocidade. Após a carga, a coluna é lavada com solução apropriada, tendo sido usado aqui HCl 0,5M para remover a solução intersticial e o excesso de urânio quando este é presente.

IV.2. - MÉTODOS ANALÍTICOS

Para se determinar os elementos utilizou-se das várias técnicas de medidas que se seguem.

IV.2.1. - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (2)

É um método prático e rápido, servindo para determinar os elementos presentes na própria solução e-luída, sem que haja, geralmente, interferência entre eles.

A tabela IV indica as condições de trabalho, quando se usou um queimador do tipo de consumo total com chama hidrogênio ar.

TABELA IV

CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DETERMINADOS
POR ABSORÇÃO ATÔMICA

ELEMENTO	λ (Å)	Corrente do cátodo oco (mA)	Voltagem da fotomultiplicadora (volts)
Cd	2288,0	8	600
Ag	3280,7	12	500
Au	2428,0	9	600
Hg	2536,5	9	600
Pb	2833,1	9	600
Bi	3067,7	9	600

IV.2.2. POLAROGRAFIA (43)

A tabela V mostra as condições para a determinação de Cd, Pb e U por polarografia convencional (eletrodo de mercúrio gotejante) à exceção do Pb que foi determinado por polarografia de dissolução anódica (eletrodo de gota pendente).

TABELA VCONDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO
POLAROGRÁFICA DE Cd, Pb e U

ELEMENTO	ELETRÓLITO SUPORTE	SUPRESSOR DE MÁXIMO	$E_{1/2}$ (V) (ELETRODO Ag/AgCl)
Cd	NH ₄ Cl (1M) + + NH ₄ OH (1M)	vermelho de meti- la 0,2%	- 0,77
Pb	HCl 1 M	-	- 0,40 (*)
U	HCl 0,1 M	cafeina 1%	- 0,14 e - 0,88
(*) Eletrodo de gota pendente.			

IV.2.3. COLORIMETRIA (44)

A tabela VI resume as condições para as determi-
nações de Bi e U por espectrofotometria molecular.

TABELA VI

CONDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Bi e U

ELEMENTO	λ (nm)	MEIO	Intervalo de concentração usado..
Bi	430	HNO ₃ 0,5M + Tiouréia 1M	2 - 8 mg/l
U	389	Na ₂ CO ₃ (20 g/l) + H ₂ O ₂	20 - 100 mg/l

IV.3. APLICAÇÕES

IV.3.1. SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS

Em razão das dificuldades apresentadas nas determinações de elementos traços presentes no urânio, o qual apresenta-se como interferência na maioria dos métodos instrumentais de análise, há necessidade de uma separação prévia dos elementos presentes nesta matriz como contaminantes indesejáveis.

Aplicando a técnica de cromatografia de extração aqui descrita na separação de elementos traços presentes no urânio, podemos verificar que elementos como cádmio, prata, ouro, bismuto,

zinco, chumbo e estanho, apesar de se apresentarem nesta matriz numa concentração abaixo dos limites de detecção instrumental, comumente indicado na literatura, são pré-concentrados na coluna de Al_2O_3 -TOA permitindo, assim, reunir uma quantidade do elemento de interesse numa solução de concentração suficiente para poder ser determinado por métodos convencionais e sem a interferência do urânio.

IV.3.2. SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO NUCLEARMENTE PURO

Os elementos Cd, Ag, Au, Bi e Hg foram determinados em diuranato de amônio de elevada pureza química preparado no Departamento de Engenharia Química do I.E.A.. 50 g do sal foram dissolvidas com 20 ml de HCl concentrado, a solução evaporada até quase secura, retomada com HCl 0,5M e transferida para um balão volumétrico de 250 ml (filtração é desnecessária). Aliquotas de 100 ml da solução são 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 + tiouréia 1M, a quente ($60^\circ C$). Os elementos foram determinados por absorção atômica diretamente na solução eluída. Um branco é preparado de maneira semelhante, percolando-se a mesma obtida de HCl diluído a 0,5M. Os resultados para uma partida tipo de DUA estão na Tabela VII.

TABELA VIIANÁLISE DE ALGUMAS IMPUREZAS CONTIDAS
NO DUA OBTIDO PELA USINA PILOTO DO DEQResultados em ug El/gU

ELEMENTO	DETERMINAÇÃO Nº		
	1	2	3
Cd	0,018	0,020	0,020
Ag	0,088	0,093	0,092
Au	0,190	0,190	0,210
Bi	0,480	0,480	0,510
Hg	4,000	4,300	4,100

IV.3.3. SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM
SAIS BRUTOS DE URÂNIO

A determinação de algumas impurezas no sal bruto de urânio (diuranato de sódio, DUS) foi também feita pela técnica de cromatografia de extração aqui descrita. 50 g do sal são dissolvidos em 50 ml de HCl concentrado, adicionando-se o sal sobre o ácido. A solução é evaporada até quase secura. Após a adição de mais 20 ml de HCl concentrado, a mistura é diluída 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. Alíquotas de 100 ml são percoladas na coluna para a determinação de Cd, Ag, Au, Bi e Hg. O procedimento é feito a seguir conforme descrito em IV.3.2.A

tabela VIII apresenta os resultados para um DUS tipo.

TABELA VIII

ANÁLISES DE ALGUMAS IMPUREZAS CONTIDAS EM DIFERENTES ALÍQUOTAS DE UMA MESMA BATELADA DE DUS.

Resultados em ug El/g U

ELEMENTO	DETERMINAÇÃO n ^o .			
	1	2	3	4*
Cd	0,30	0,30	0,30	0,34
Ag	0,7	0,7	1,0	0,90
Au	1,3	1,3	1,4	1,8
Bi	3,0	3,1	3,1	4,3
Hg	18,8	18,8	23,6	21,4

* Método de edição padrão.

IV.3.4. SEPARAÇÃO URÂNIO - CÁDMIO - ZINCO

É uma separação que, para a energia nuclear, tem muito interesse, já que o cádmio tem alta secção de choque, e também aparece como produto de fissão (^{115m}Cd).

A separação é fundamentada na retenção dos elementos Cd e Zn na fase estacionária (TOA), em meio HCl 0,5M. Como foi visto no capítulo III.1., nesta concentração de ácido o urânio não é retido, permanecendo na fase estacionária apenas os e-

lementos citados.

A determinação do cádmio e zinco pode ser feita pela técnica de absorção atômica, queimando-se a fase aquosa(eluido de HNO_3 0,5M) diretamente, ou determinando-se por polarografia(neste caso o eletrólito suporte é NH_4Cl 1M - NH_4OH 1M).

IV.3.5. - SEPARAÇÃO Cd-Zn-In de URÂNIO

Percolando-se uma solução de $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 0,5M na coluna de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TOA}$ só o urânio não é retido. Lava-se a coluna com HCl 0,5M, até teste negativo para urânio (com ferrocianeto).

O índio pode ser eluído primeiro, com água, e assim separado de Cd e Zn, que permanecem na coluna.

Para a separação Cd-Zn usou-se uma mistura de NH_4Cl (1M) + NH_4OH (1M), que elui apenas o cádmio. Em seguida, elui-se o zinco com HNO_3 0,5 - 1,0 M.

Os métodos de determinação são os mesmos citados no parágrafo anterior.

IV.3.6 - SEPARAÇÃO DE Ag, Hg, Pb e Bi DE URÂNIO

Utilizando-se dos mesmos princípios anteriores e

havendo grande interesse em se determinar estes elementos que aparecem como impurezas ao nível de traços no DUA nuclearmente puro, em maior presença no DUS e mesmo como radionuclídeos na família natural do urânio (chumbo - 210 e bismuto - 210), podemos separá-los do urânio por meio de uma percolação de cloreto de uranilo em meio HCl 0,5M na coluna de Al_2O_3 -TOA.

O urânio não é retido e após lavada a coluna com HCl 0,5M, eluem-se os elementos retidos com HNO_3 0,5M + t.u. 1M.

As determinações podem ser realizadas segundo os métodos indicados em IV.2., no caso de maior presença destes elementos, ou por técnicas radiométricas quando existir o elemento traçador presente.

IV.3.7. URÂNIO

Como já descrito, a retenção do urânio-VI é conseguida pela percolação do cloreto de uranilo em HCl 5M na coluna de Al_2O_3 - TOA, sendo a espécie aniônica formada entre os íons UO_2^{++} e o ligante Cl^- retido pela amina.

O urânio retido é eluído da coluna com HCl 0,2M, podendo também ser eluído com água, num volume bem maior do que aquele utilizado pela eluição com ácido clorídrico. O urânio é determinado no eluído por colorimetria, polarografia ou titulometria.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

Face a extração líquido - líquido, a cromatografia de extração apresenta a vantagem de, num volume bem menor de extrator, efetuar as mesmas separações utilizando-se da propriedade de multiestágios que se faz presente neste processo.

Procuramos ressaltar nesta dissertação a conveniência de se usar amina como extrator, tendo ela a vantagem de reter e concentrar vários elementos traços em urânio, em um pequeno volume de fase estacionária.

A fase estacionária escolhida (TOA), prestou-se muito bem a este trabalho, fixando-se bem sobre o suporte (Al_2O_3), possuindo uma alta capacidade de retenção, e não sofrendo ataque de ácidos ou bases quer seja na percolação da solução carga quer seja no uso dos diferentes eluentes empregados.

O recobrimento do suporte (alumina) com o material inativo "isopor" veio aumentar a eficiência da coluna, melhorando sua capacidade. De relevância, foi o fato observado de que com o tratamento com isopor melhora muito a fixação da amina no suporte.

Foram estudados os seguintes elementos : Cd, Ag, Au, Hg, Bi, Pb, Sn, Zn e In, em meio clorídrico 0,5M e em soluções de $UO_2Cl_2 - HCl$ 0,5M, no sistema $Al_2O_3 - TOA$. Destes, apenas o chumbo não é bem retido (aproximadamente 55%).

Utilizando-se Bi, Au, Ag, Hg, Cd, estudou-se o poder de concentração da coluna cromatográfica, adicionando-se massas conhecidas de padrões dos elementos citados, até ser atingido o limite de detecção dos métodos de análise instrumental; para tanto, foram percolados 50 a 10.000 ml de soluções clorídricas (HCl 0,5M) contendo os elementos estudados.

As mesmas massas dos elementos acima discriminados, usadas em ausência de urânio, foram adicionadas numa matriz urânio, verificando-se que além do poder de concentração, a coluna consegue separar estes elementos da matriz, sem que haja interferência da mesma. Alguns resultados obtidos, com e sem matriz urânio, podem ser vistos na Tabela IX.

Os elementos zinco e estanho, foram estudados apenas sob a forma de seus traçadores radioativos, tendo os seus procedimentos sido descritos em II.7 e III.8.2. Os estudos para o chumbo foram realizados por comparação entre uma solução de clóreto de urânio, na qual este elemento foi determinado diretamente por polarografia, e a mesma solução depois de percolada. Desta forma, pôde-se constatar que ficaram retidos aproximadamente 55% de chumbo na coluna de $Al_2O_3 - TOA$. Este resultado foi confirmado pelas curvas obtidas para a construção da Figura VII.

Os elementos estudados, por outro lado, não podem ser fixados pela coluna de alumina (sem TOA) de suas soluções clorídricas.

TABELA IX

COMPORTAMENTO DE SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS Cd, Ag, Au, Hg e Bi pela coluna Al_2O_3 -TOA, a partir de soluções HCl 0,5M e UO_2Cl_2 -HCl 0,5M

Carga			El./U	Eluído			Recuperação
ml	mg/l	mg	ug/g	ml	mg/l	mg	%
CÁDMIO - Eluente: NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M							
				<u>meio:</u> HCl 0,5M			
10 000	0,1	1,0	-	100	9,3	0,94	~ 94
2 000	1,0	2,0	-	50	40,0	2,00	~ 100
500	4,0	2,0	-	50	41,8	2,08	~ 104
100	20,0	2,0	-	50	40,8	2,04	~ 102
				<u>meio:</u> UO_2Cl_2 -HCl 0,5M (155 gU/l)			
200	0,005	0,001	0,03	25	0,05	0,001	~ 100
PRATA - Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1M							
				<u>meio:</u> HCl 0,5M			
100	0,02	0,002	-	25	0,08	0,002	~ 100
				<u>meio:</u> UO_2Cl_2 -HCl 0,5M (aprox. 60gU/l)			
50	0,04	0,002	0,40	25	0,085	0,0021	~ 105
OURO - Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1M							
				<u>meio:</u> HCl 0,5M			
50	0,58	0,029	-	25	1,15	0,029	~ 100
				<u>meio:</u> UO_2Cl_2 -HCl 0,5M (150 gU/l)			
200	0,37	0,074	2,4	25	2,10	0,053	72 (*)
100	0,29	0,029	1,9	25	1,10	0,028	~ 97

TABELA IX (cont.)

Carga			El./U	Eluído			Recuperação
ml	mg/l	mg	ug/g	ml	mg/l	mg	%
MERCÚRIO - Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1M							
				<u>meio:</u> HCl 0,5M			
50	7,16	0,358	-	25	13,50	0,34	~95
				<u>meio:</u> UO_2Cl_2 -HCl 0,5M (150 gU/l)			
200	3,58	0,716	23,3	25	24,61	0,62	89 (*)
100	3,58	0,358	23,7	25	14,32	0,36	~100
50	3,58	0,180	23,12	25	7,16	0,18	~100
BISMUTO - Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1M							
				<u>meio:</u> HCl 0,5M			
50	0,80	0,04	-	25	1,60	0,04	~100
				<u>meio:</u> UO_2Cl_2 -HCl 0,5M (150 gU/l)			
50	0,80	0,04	5,2	25	1,60	0,04	~100
(*) retenção quantitativa pela coluna, mas eluição incompleta à temperatura ambiente.							
coluna: diâm. int.= 0,8 cm; altura= 20 cm; 5 ml Al_2O_3 -FOA							

cas ou de cloreto de urânio.

Vimos, também, que o urânio não interfere na retenção daqueles elementos, mesmo em altas concentrações, com exceção da prata que sofre grande influência neste meio, quando a concentração de urânio está acima de 75 g/l.

Este método serve também para se determinar urânio, desde que se faça uma variação na concentração de HCl, passando-se a trabalhar com HCl 5M, o que possibilita sua retenção nas colunas de $Al_2O_3 - TOA$. A eluição do urânio processa-se com HCl 0,2M, permitindo a sua determinação no eluído.

Comportamento diferente apresentou o estanho, que apesar de ser muito bem retido pela coluna de $Al_2O_3 - TOA$, não pôde ser eluído, embora se tenha mesmo utilizado como agente eluente o álcool etílico o qual retira toda a fase estacionária (TOA). Esta, embora sendo uma medida drástica, não foi suficiente para a eluição do estanho.

A não ser neste caso, os outros elementos puderam ser eluídos da coluna com soluções de HNO_3 0,5-1 M; NH_4OH (1M) + NH_4Cl (1M), e solução de HNO_3 0,5M + t.u. 1 M. Por outro lado, não foi possível a retenção total do chumbo no sistema empregado.

A retenção máxima do chumbo tanto de soluções de HCl 0,5 M como de soluções de cloreto de urânio até 150 g U/l, foi de aproximadamente 55%. Contudo, a eluição do chumbo retido na coluna

não apresentou nenhuma dificuldade.

Cabe, por fim, salientar a vantagem que este método de separação apresentou sobre a extração líquido-líquido. Nesta, como foi visto (2), elementos como cádmio, prata, chumbo, bismuto e mercúrio, são apenas parcialmente extraídos por TOA quando na presença da matriz urânio, no sistema clorídrico. Em cromatografia de extração, no entanto, estas dificuldades são sanadas, podendo-se, com as restrições indicadas no Capítulo III (quanto à prata, e ao chumbo), separar quantitativamente estes elementos de sua matriz urânio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) A.Abrão - "Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante" - Tese de Doutorado, I.Q. da Universidade de São Paulo, 1971.
- 2) S. de Moraes - "Separação e concentração de microconstituintes em urânio por extração com aminas de alto peso molecular em meio HCl-KI. Determinação por espectrofotometria de absorção atômica na fase orgânica" - Dissertação de Mestrado, I. Q. da Universidade de São Paulo, 1972.
- 3) A.R.Lordello - "Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico" - Dissertação de Mestrado, I.Q. da Universidade de São Paulo, 1972.
- 4) R.I.Cazotti e A.Abrão - "Spectrofluorimetric Determination of Rare Earth in Uranium After Separation and Concentration of Total Lanthanides Onto an Alumina Column", Tenth Rare Earth Research Conference, Carefree, Arizona, U.S.A., april 30 - may 3, 1973. CONF-730402-P2, vol. II, pags. 1080-1090. Publicação IEA nº 295.
- 5) E.Cerrai, G.Testa, J.Chromat., 6443 (1961).
- 6) S.Siekierski, I.Fidelis, J.Chromat., 4, 60 (1960).
- 7) J.W.O'Laughlin, C.V.Banks, Anal. Chem., 36, 1222 (1964).
- 8) J.S.Fritz, C.E.Hedrick, Anal. Chem., 34, 1411 (1962).
- 9) A.Abrão - "Cromatografia de Fase Reversa: Separação Cádmi-

índio no sistema Al_2O_3 -tri-n-octilamina-HCl", Publicação IEA nº. 241 (1971).

- 10) T.B.Pierce, R.S.Hobbs, *J.Chromat.*, 12, 74 (1963)
- 11) A.G.Hamlin, B.J.Roberts, J.W.O'Laughlin, S.G.Walker, *Am.Chem.*, 33, 1547 (1961).
- 12) E.Cerrai, C.Testa, *J.Chromat.*, 9, 216 (1962)
- 13) T.J.Hayes, A.G.Hamlin, *Analyst*, 87, 770 (1962)
- 14) B.K.Preobrajenski, G.S.Katyklin, *Radiokhimiya*, 4, 536 (1962)
- 15) L.M.Moskin, *Radiokhimiya*, 5, 747 (1963)
- 16) U.A.Th.Brinkman, G.de Vries e E.van Dalen, *J.Chromat.*, 25, 447 (1966)
- 17) M.Lederer, L.Ossicini, *J.Chromat.*, 13, 188 (1964)
- 18) E.Cerrai, G.Ghersini, *Advances in Chromatography*, 9, 22 (1970)
- 19) D.F.Peppard, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 9 (1966)
- 20) G.H.Morrison, *Anal.Chem.*, 22, 1388 (1950)
- 21) C.F.Coleman, et al., *Ind. Eng.Chem.*, 50, 1756 (1958)
- 22) Idem, *Talanta*, 9, 297 (1962)
- 23) K.B.Brown, D.J.Crouse, W.D.Arnold, *USAEC Rept.*, ORNL-TM-265 (1962)
- 24) A.Abrão, "Radiation and Isotope Technology in Latin American Development", proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting, San Juan, Puerto Rico (1969). Relatório PRNC-135, p.440, Publicação IEA nº. 217 (1970).
- 25) R.Ciola, "Cromatografia de Fase Gasosa" - Refinaria de Capua va. Publicação interna (1971).

- 26) J.Mikulski, I.Stronski, J.Chromat., 17, 197 (1965)
- 27) J.Mikulski - "The Radiochemical separation of some metal ions by Extraction Chromatography on powdered polytetrafluorethylene in the system tri-n-octylamine-Electrolyte". - Report 412/C.
- 28) U.A.Th.Brinkman, G. de Vries, J.Chem.Education, Abril, 244 (1972)
- 29) Idem, J.Chromat., 22, 407 (1966)
- 30) Idem, idem, 23, 287 (1966)
- 31) Idem, idem, 25, 447 (1966)
- 32) A.R.Main, Anq1.Chem., 26, 1507 (1954)
- 33) Manual de Técnicas do Laboratório Analítico do DEQ-IEA. Circulação Interna.
- 34) S.Kallmann, H.Oberthin, R.Lin, Anal.Chem., 30, 1846 (1958)
- 35) M.Y.Mirza, M.Ejay, A.R.Sani, S.Ulah, M.Raslind, G.Sandani, Anal.Chim.Acta, 37, 402 (1967)
- 36) T.Groenewald, Anal.Chem., 40, 863 (1968)
- 37) S.Przeszlakowaki, Chem.Anal., 12, 1071 (1967)
- 38) M.N.Sastri, A.P.Rao, A.R.K.Sarna, J.Chrom., 19, 630 (1965)
- 39) A.Wakmundzki, S.Przeszlakowaki, Chem.Anal., 11, 159 (1966)
- 40) S.Przeszlakowaki, Chem.Anal., 12, 57 (1967)
- 41) J.C.Sheppard, R.Warnock, J.Inorg. Nucl. Chem., 26, 1421 (1964)
- 42)- T.B.Pierce, W.M.Henry, J.Chromat., 23, 457 (1966)
- 43) L.Meites - "Polarographic Techniques", 2nd edit., Interscience Publishers, Inc., N.Y., 1965.

- 44) E.B.Sandell - "Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed., Interscience Publishers, Inc., N.Y. 1959
- 45) C.F.Coleman, Atomic Energy Review, 2 , vol. 2, 16 (1964)
- 46) M.Lederer, C.Majani, Chromatographic Reviews, 12, n^o. 3, 383 (1970)

.../...

APÊNDICE

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM DIURANATO DE
SÓDIO (DUS) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔ-
MICA.

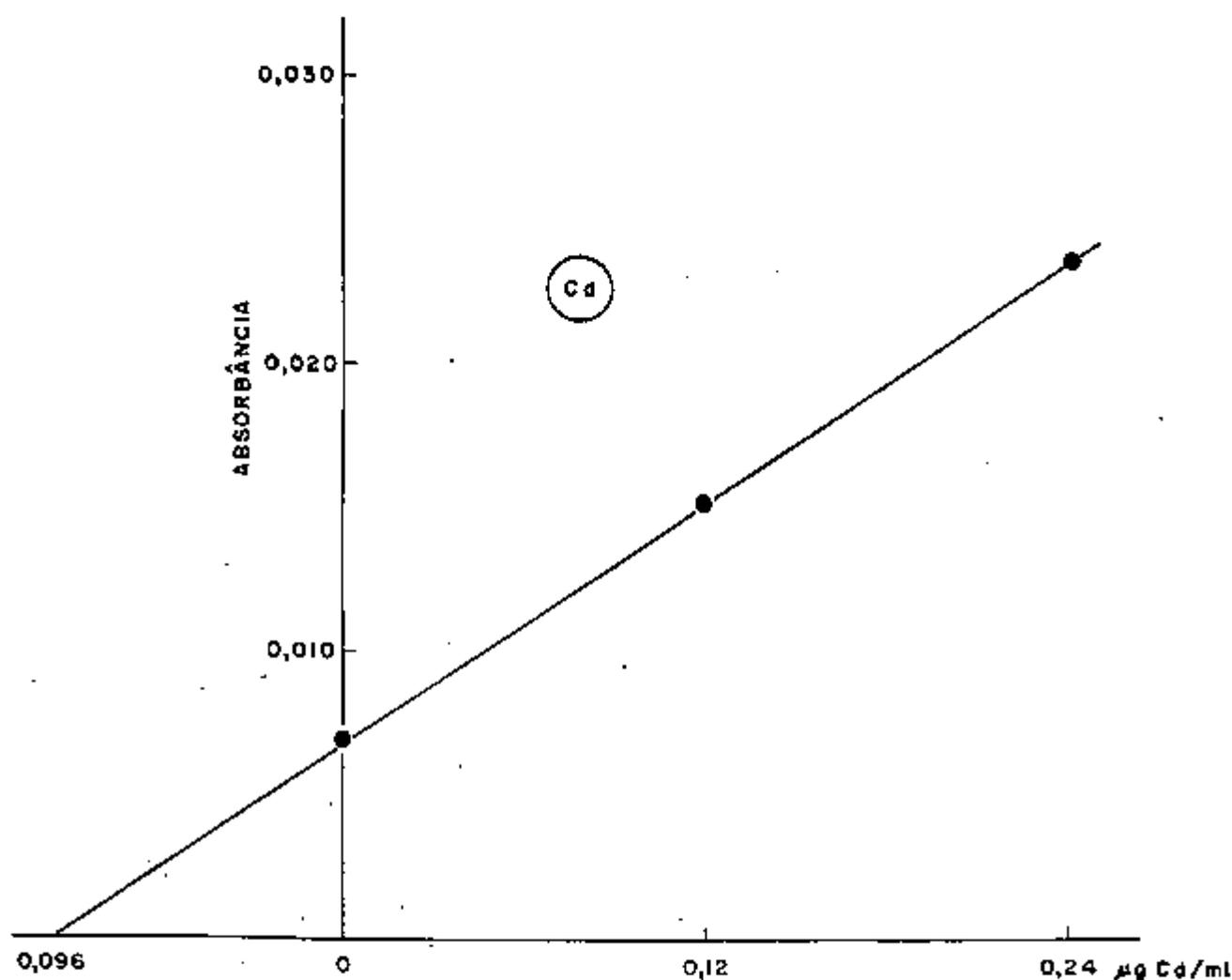


FIGURA VIII - Det. de Cd em DUS por absorção atômica (método da adição padrão). 100 ml UO_2Cl_2 (70 gU/l) percolados em coluna Al_2O_3 -TOA. Eluente: HNO_3 0,5M (25 ml) à temp. ambiente. 0,096 $\mu gCd/ml$ (0,34 $\mu gCd/gU$).

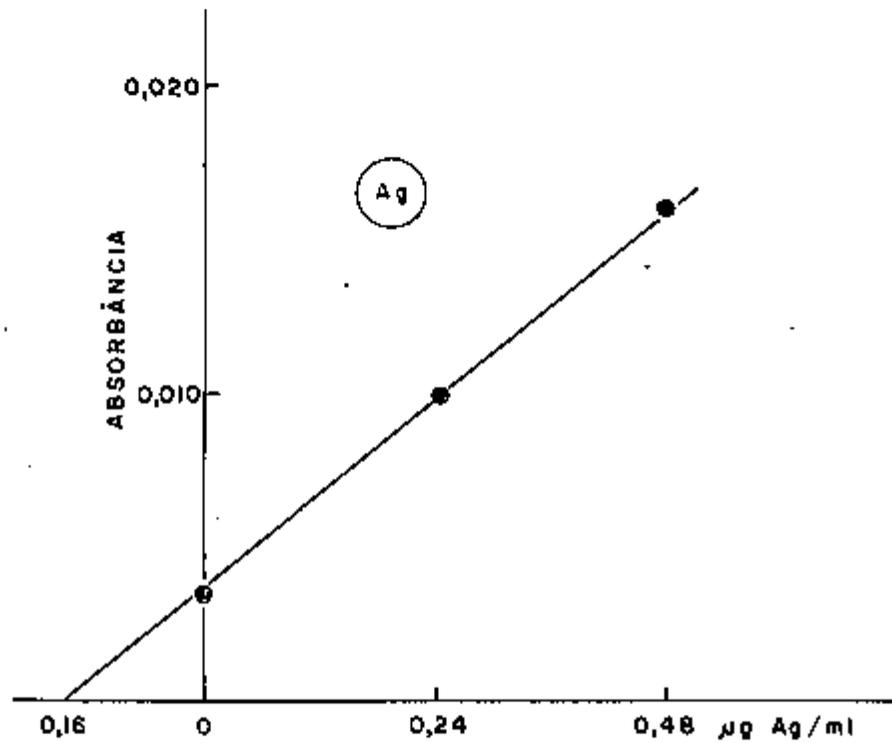


FIGURA IX - Det. de Ag. em DUS por absorção atômica (método da adição padrão). 100 ml UO_2Cl_2 (70 gU/l) percolados em coluna Al_2O_3 -TOA. Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M (25 ml) à temp. ambiente. 0,16 $\mu gAg/ml$ (0,90 $\mu gAg/gU$).

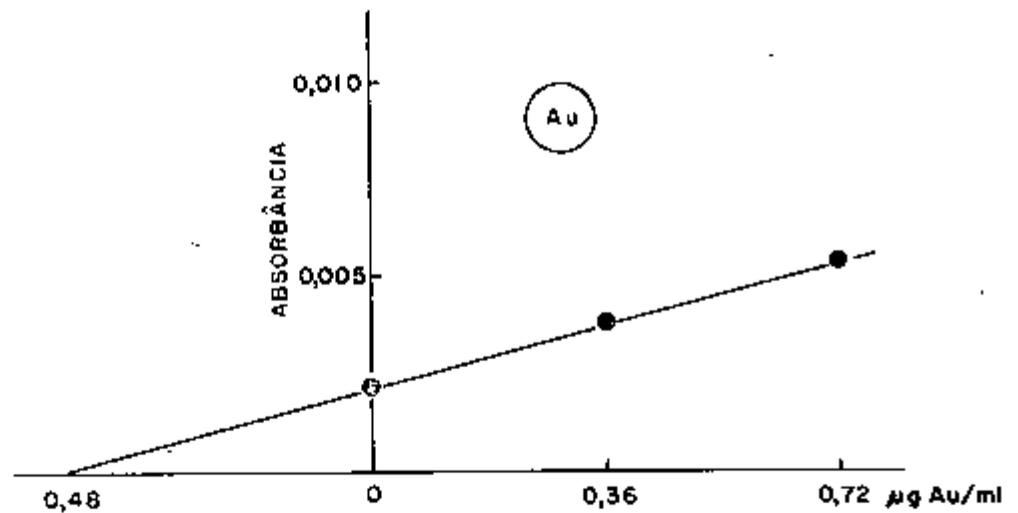


FIGURA X - Det. de Au em DUS por absorção atômica (método da adição padrão). 100 ml UO_2Cl_2 (70 gU/l) percolados em coluna Al_2O_3 -TOA. Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M (25 ml) a aprox. $60^\circ C$. 0,48 $\mu g Au/ml$ (1,80 $\mu g Au/gU$).

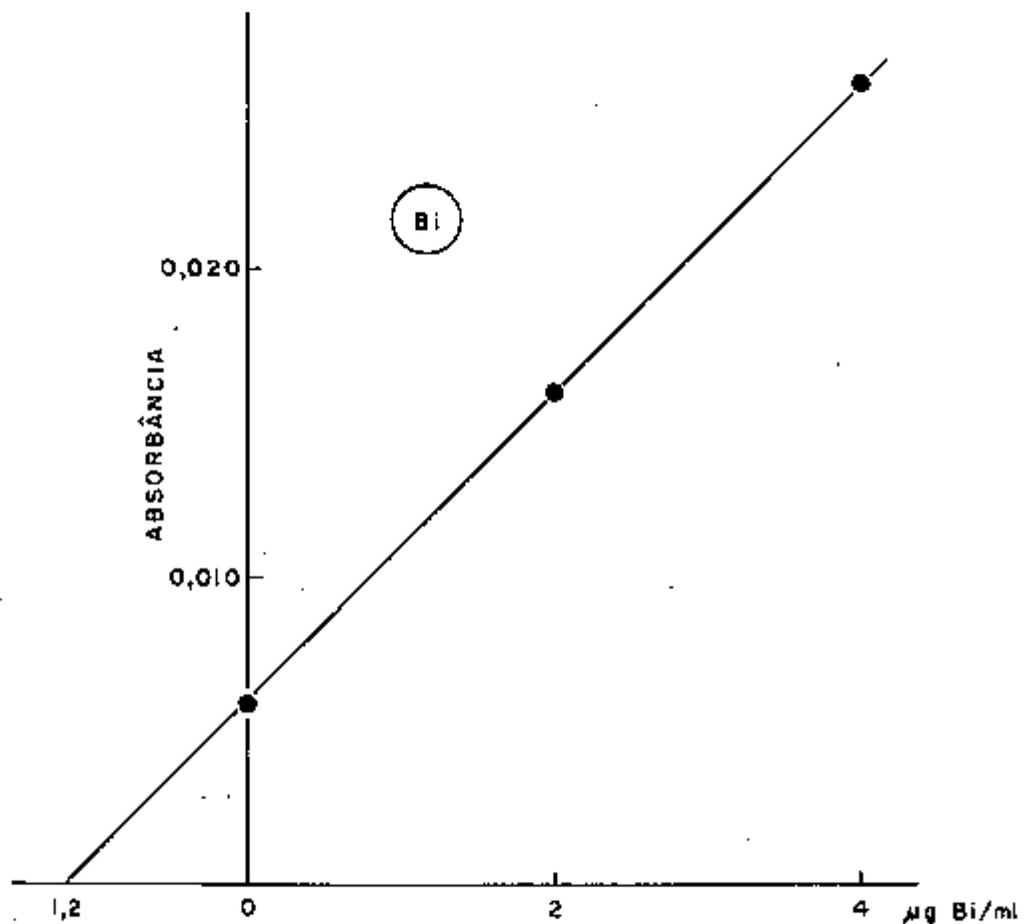


FIGURA XI - Det. de Bi em DUS por absorção atômica (método da adição padrão). 100 ml UO_2Cl_2 (70 gU/l) percolados em coluna Al_2O_3 -TOA. Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M (25 ml) a aprox. $60^\circ C$. 1,20 $\mu gBi/ml$ (4,30 $\mu gBi/gU$).

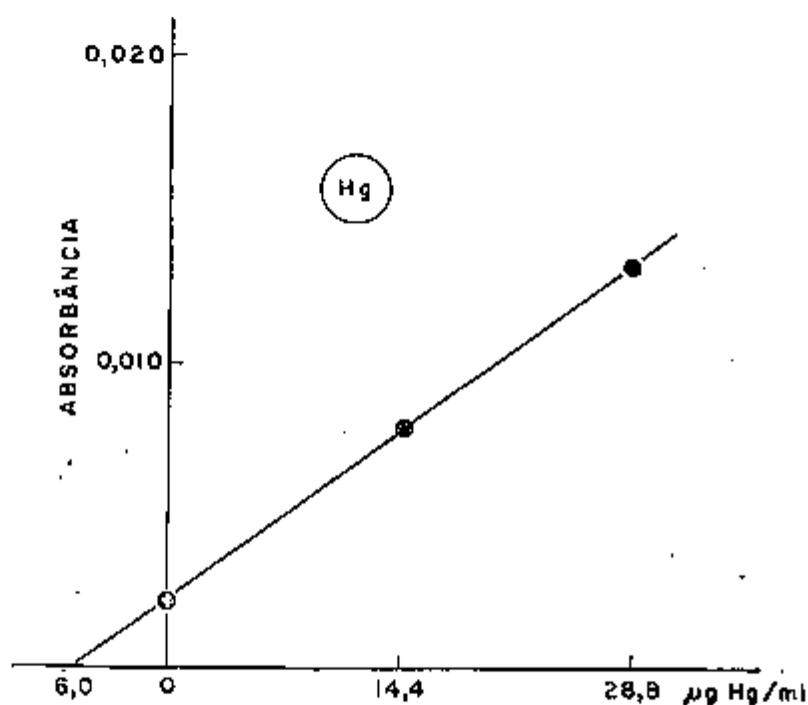


FIGURA XII - Det. de Hg em DUS por absorção atômica (método da adição padrão). 100 ml UO_2Cl_2 (70 gU/l) percolados em coluna $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TOA}$. Eluente: HNO_3 0,5M + t.u. 1,0M (25 ml) a aprox. 60°C . 6,0 $\mu\text{gHg/ml}$ (21,4 $\mu\text{gHg/gU}$).