

BR 4801857



**COMPORTAMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
MEIO CARBONATO, POR N-BENZOILFENILHIDROXILAMINA-BENZENO.
APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO**

Moacir Cipriani

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 044

FEVEREIRO/1978

**COMPORTAMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
MEIO CARBONATO, POR N-BENZOILFENILHIDROXILAMINA-BENZENO.
APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO**

Moacir Cipriani

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Química Analítica" — Orientador Dr. Alcídio Abrão.
Apresentada e defendida em 18 de fevereiro de 1977,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM FEVEREIRO/1977.

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

ÍNDICE

	Página
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivo	2
1.2 – Hipótese	2
2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.1 – Complexos do Sistema $UO_2^{2+} - CO_3^{2-}$	3
2.2 – N-Benzoilfenilhidroxilamina (BPHA)	4
2.3 – Extração com Solventes	5
2.3.1 – Quelatos	5
2.3.2 – Agentes Mascaramentos	8
2.4 – Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)	9
3 – PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1 – Reagentes e Instrumental	10
3.1.1 – Reagentes	10
3.1.2 – Instrumentação	10
3.1.2.1 – pHmetro	10
3.1.2.2 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica	11
3.2 – Escolha do Tipo de Carbonato e do Método de Preparação do Tricarbonato de Urânio	12
3.3 – Escolha do Solvente Orgânico	14
3.4 – Concentração do Agente Quelante	15
3.5 – Tempo de Agitação	15
3.6 – Influência do pH	16
3.7 – Influência da Razão dos Volumes das Fases	16
3.8 – Influência da Concentração de Carbonato	18
3.9 – Influência da Concentração de Urânio na Extração de Cu, Fe, In e Pb, em Meio Carbonato	20
3.10 – Porcentagem de Extração dos Íons Metálicos por BPHA-Benzeno em Meio Carbonato-Urânio	20
3.11 – Método de Determinação de Cu, Fe, In e Pb, Presentes como Traços em Urânio	23
3.11.1 – Curvas Padrões	23
3.11.2 – Reprodutibilidade	24

3.11.3 – Sensibilidade	24
3.11.4 – Aplicação do Método Proposto	24
3.12 – Comportamento de Cd, Co, Hg, Mn, Ni e Zn com BPHA	24
4 – CONCLUSÃO	30
4.1 – Sugestões	31
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

COMPORTAMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO CARBONATO, POR N-BENZOILFENILHIDROXILAMINA-BENZENO. APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO

Moacir Cipriani

RESUMO

Demonstrou-se neste trabalho a possibilidade da separação quantitativa de micro-quantidades de Cu, Fe, In e Pb, presentes em matriz de urânio de pureza nuclear, por extração com solventes, usando solução de N-benzoilfenilhidroxilamina (BPHA)-benzono.

Fiz-se a separação em meio tricarbonato de urânio e sódio (0,252 M (pH=9,0). O íon carbonato, nestas condições, inibe a extração do urânio, pelo mascaramento da reação do íon urânio com o BPHA.

Observou-se neste trabalho a ação desmascarante do íon urânio, o qual libera o Pb (II), facilitando a extração deste elemento em meio carbonato.

Os dados foram obtidos por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

1 - INTRODUÇÃO

As restrições à presença de certas impurezas em materiais utilizados na tecnologia nuclear são devidas principalmente à corrosão das estruturas dos reatores nucleares, ao comportamento no processo de fabricação e às propriedades do combustível nuclear, além das características nucleares do próprio combustível.

A corrosão das estruturas dos reatores nucleares é um problema grave, uma vez que, com a fissão nuclear, ocorre a produção de numerosos radioisótopos altamente ativos, alguns muito tóxicos, que se liberados no meio ambiente, ocasionariam danos gravíssimos.

Quanto ao comportamento no processo de fabricação e às propriedades físicas do combustível nuclear, citamos o problema na sinterização de pastilhas de UO_2 .

O principal problema quanto às características nucleares do combustível é a diminuição do rendimento neutrônico do reator atômico, devido a presença de elementos com elevadas seções de choque de absorção para nêutrons térmicos.

Para controlar estes problemas, a tecnologia nuclear estabelece especificações quanto à qualidade do material a ser usado: é o chamado "material de pureza nuclear". Estas especificações, logicamente, dependem do uso que será feito do material.

O controle de pureza exigido deve ser feito da maneira mais rápida e eficiente possível, justificando-se dessa forma a existência de grande número de métodos para análises de matrizes de interesse nuclear, número este que tem aumentado dia a dia com a utilização cada vez maior de reatores nucleares para diversos fins.

Acompanhando esta demanda, a Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (IEA) vem desenvolvendo pesquisas visando a determinação de micro-quantidades de impurezas em compostos de urânio e de tório, nos diversos passos do ciclo do combustível, e também em materiais utilizados nas estruturas dos reatores.

O presente trabalho faz parte deste esforço e nele se estudou a possibilidade da extração líquido-líquido dos íons cádmio (II), cobalto (II), cobre (II), ferro (III), mercúrio (II), índio (III), manganês (II), níquel (II), chumbo (II), zinco (II) e urânio (VI), em meio carbonato. O agente extrator é o *n*-benzoilfenilhidroxilamina (BPHA) dissolvido em solventes orgânicos, entre eles o benzeno.

Os dados quantitativos destes estudos e a determinação dos vários elementos extraídos foram obtidos por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

1.1 – Objetivo

Deseja-se a separação de traços de Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III), Hg (II), In (III), Mn (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) em matriz de urânio e a determinação destes elementos, presentes como impurezas, por EAA.

Faz-se a separação extraindo-se com solventes os quelatos formados por BPHA com os íons dos elementos traços em meio carbonato.

1.2 – Hipótese

Os agentes mascarantes têm sido usados em muitas separações seletivas por extração com solventes. Estudos sistemáticos da influência dos agentes mascarantes foram feitos inicialmente por Schweitzer⁽⁴⁴⁾, Alimarin⁽¹⁾ e Stary⁽⁵³⁾.

Carbonato tem sido usado como mascarante do íon urânio por muitos autores na separação de elementos traços por precipitação⁽⁶²⁾ e extração com solventes^(3,25,27). Urânio hexavalente é mantido sempre em solução complexado pelo carbonato. A revisão bibliográfica mostrou a falta de um estudo sistemático do comportamento de extração de vários elementos na presença de urânio em meio carbonato. Pensou-se então em desenvolver este estudo sistemático, explorando a facilidade com que o urânio (VI) é complexado e solubilizado pelo íon carbonato e buscar ligantes orgânicos que permitissem a separação de traços de impurezas via extração com solventes. Tal procedimento seria vantajoso, uma vez que o elemento principal, o urânio (matriz), ficaria sempre na fase aquosa, extraindo-se apenas os elementos traços.

Este procedimento é viável uma vez que a constante de estabilidade do complexo na reação (1) é da ordem de 10^{21} ⁽¹⁵⁾, suficientemente elevada para admitir que esta complexação vencerá a competição, no equilíbrio, de outras reações de complexação do urânio (VI) com ligantes orgânicos.



Além disto o íon carbonato apresenta algumas vantagens em relação a outros ânions: boa solubilidade dos carbonato complexos de urânio, facilidade de transformar qualquer composto de urânio naqueles complexos, é de fácil aquisição, preço baixo e elevada pureza.

Um levantamento sistemático dos vários ligantes para os diversos elementos encontrados como impurezas presentes em urânio e seus compostos, formando complexos factíveis de extração

líquido-líquido em meio carbonato, levou à escolha do BPHA. Este levantamento mostrou que o BPHA complexa e extrai muitos elementos na região de pH 8-12, a saber: Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb e Zn, em vários meios. Seria assim totalmente viável um estudo de extração desses elementos em meio carbonato na presença de urânio (VI), objetivando o controle de qualidade de compostos de urânio nuclearmente puros, uma vez que a constante de estabilidade do complexo de UO_2^{2+} com o BPHA é da ordem de 10^7 .

2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 – Complexos do Sistema $UO_2^{2+} - CO_3^{2-}$

Os fenômenos que ocorrem quando se misturam soluções de carbonato e de um sal de urânio já foram bem estudados, sabendo-se que haverá a formação de vários carbonatos complexos de urânio, com a estequiometria variando de $\frac{1}{2} CO_3^{2-} / 1 UO_2^{2+}$ a $3 CO_3^{2-} / 1 UO_2^{2+}$, dependendo de fatores como a razão CO_3^{2-} / UO_2^{2+} , pH e espécie dos cátions dos carbonatos usados^(12,13,32). A interação $UO_2^{2+} - CO_3^{2-}$ é acompanhada de alteração de cor da solução, de precipitação e resolução dos compostos formados. Destes complexos conhecidos, o mais estável é o tricarbonato de urânio, o qual pode ser obtido a partir de qualquer composto de urânio, pois o carbonato ocupa um dos primeiros lugares na série de substituição dos ligantes:



apresentando uma habilidade de substituição da mesma ordem que o OH^- e OO^{2-} ⁽¹³⁾.

O íon carbonato ocupa duas posições de coordenação nos compostos complexos de urânio, formando um anel de quatro membros com o íon UO_2^{2+} (figura 1), o que, aliado à alta capacidade de substituição, confere a este complexo, grande estabilidade. Entretanto, uma diminuição do valor do pH é crítico para este complexo, devido a rápida hidrólise, formando hidróxicarbonato de urânio⁽⁸⁾. Cinnide⁽¹⁵⁾ afirma que mesmo com a diminuição do pH até 9 subsiste ainda o tricarbonato de urânio. Esta hidrólise também ocorre nos complexos com razão $CO_3^{2-} / UO_2^{2+} < 3$, podendo ocorrer então a precipitação do urânio⁽¹²⁾. Logo, para evitar este inconveniente e garantir a presença do tricarbonato de urânio, aconselha-se um excesso de CO_3^{2-} ou HCO_3^- até uma razão $CO_3^{2-} / UO_2^{2+} = 4$ ⁽³²⁾.

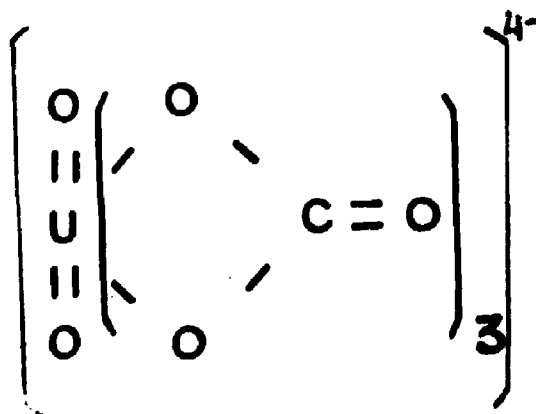


Figura 1 – Tricarbonato de Urânio

A solubilidade do tricarbonato complexo de urânio depende ainda do tipo de cátion do carbonato usado.

Na tabela I tem-se a solubilidade dos tricarbonatos de urânio e amônio, potássio e sódio.

Para o estudo descrito neste trabalho limitou-se ao uso destes três sais complexos de urânio (VI).

Tabela I

Solubilidade dos Tricarbonatos de Urânio e Amônio, Potássio e Sódio

Complexo	Solubilidade em água (gU/l)	Temperatura (°C)	Referência
$(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	23	15	(24)
$\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	26	ambiente	(24)
$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	66	15	(10)

2.2 – N-Benzoilfenilhidroxilamina (BPHA)

O BPHA (figura 2) é um composto sólido, cristalino, com massa molecular 213,22 e ponto de fusão de 121-122°C. É pouco solúvel em água fria (0,002 M), razoavelmente solúvel em água quente ou em meio alcalino e bem solúvel em solventes orgânicos como clorofórmio (0,74 M), benzeno, álcool etílico, álcool isoamílico, acetato de etila e metil-isobutil cetona. O reagente comporta-se em meio aquoso como um ácido fraco, com $\text{pK}_a = 8,15$ a 25°C e força iônica 0,1 mantida com NaClO_4 ⁽²³⁾.

Quanto ao comportamento químico, reagem com vários íons metálicos formando quelatos.

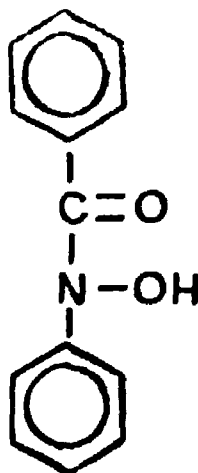


Figura 2 – n-benzoilfenilhidroxilamina

É um derivado do cupferron, apresentando muitas vantagens em relação a este⁽⁴⁸⁾:

- é moderadamente mais estável ao ar, luz e temperaturas não muito elevadas;
- é mais estável em ácidos clorídrico, perclórico e sulfúrico, sendo atacado por ácido nítrico em concentração acima de 3 M;

os precipitados formados não são contaminados por co-precipitação do reagente, podendo ser usados em gravimetria, por pesagem direta, sem a necessidade de se levar a óxidos;

- os precipitados formados com muitos metais apresentam forma granular, facilitando a filtração e a centrifugação.

Além destas vantagens, os complexos BPHA-metais são bem solúveis em solventes orgânicos, prestando-se ao uso na extração líquido-líquido.

O BPHA foi sintetizado por Bamberger em 1919, que ensaiou o composto para reações com Cu (II), Fe (III) e Ni (II)⁽⁶⁾. Porém, foi somente em 1944 que Shome e colaboradores^(17,18,19,29,30,47,48,50,51) utilizaram o reagente em Química Analítica, comparando-o com o cupferron, experimentando-o para a determinação gravimétrica de vários elementos. Este reagente tem sido utilizado em determinações gravimétricas, colorimétricas, como indicador de certas titulações e em polarografia. Estas aplicações estão descritas nas revisões feitas por Alimarin e colaboradores⁽²⁾, Shendrikar⁽⁴⁶⁾, Stary⁽⁵²⁾, De⁽²⁰⁾ e Majundar⁽³⁴⁾.

Para o uso de BPHA na extração com solventes citamos os trabalhos de Chwastowska e Minczewski⁽¹⁴⁾ (Cu, Fe, Pb, Ni, Co e Cd), Lyle e Shendrikar⁽³¹⁾ (Ga, In, Te, Ge, Sn e Pb), Dyrsen⁽²³⁾ (U, Th e La), Schweitzer^(43,45) (In, Co), Ni⁽³⁸⁾ (W), Shukla⁽⁴⁹⁾ (U) e Per'kov⁽³⁹⁾ (Fe). Jaimi e Sogomi⁽²⁸⁾, Riedel⁽⁴²⁾, Brydon e Ryan⁽¹¹⁾, Bag e Lahiri⁽⁵⁾, Dutt e Seshadri^(21,22), calcularam as constantes de estabilidade para diversos complexos de BPHA com íons metálicos.

Uma revisão exaustiva da literatura (Chemical Abstracts 1950-1975 e Nuclear Sciences Abstracts 1950-1975) cobrindo o uso deste reagente permitiu concluir que até agora ele não havia sido usado para a extração de íons metálicos em meio carbonato. Estudou-se este tipo de aplicação neste trabalho, visando a separação de impurezas em matriz de urânio.

2.3 – Extração com Solventes

A extração com solventes (extração líquido-líquido) é um método de partição considerado excelente para a separação e concentração de elementos traços. Isto decorre de características próprias como a sua simplicidade, rapidez e diminuta perda operacional, quase isenta de contaminação.

A grande variedade de aplicações da extração com solventes decorre da obediência à lei de distribuição de Nernst para muitos sistemas, nas mais baixas concentrações e também porque aproximadamente toda espécie iônica pode formar uma espécie química do tipo quelato, por iônico, composto não dissociado e espécie solvatada, as quais podem ser extraídas.

2.3.1 – Quelatos

O comportamento da extração líquido-líquido dos quelatos difere de acordo com o seu tipo.

Os quelatos que apresentam neutralidade de carga e todas as posições de coordenação do íon metálico preenchidos pelo agente ligante exibem enorme superioridade em relação a outras espécies

químicas usadas na extração com solventes. Isto porque eles são altamente solúveis em solventes tipicamente apolares. Além disto, são complexos de elevada estabilidade, sua característica peculiar.

Quando ocorre a neutralidade das cargas e não são ocupados todos os números de coordenação do íon metálico pelo agente quelante, mas sendo eles ocupados por espécies hidrofílicas ou ionogênicas, tem-se quelatos com alta solubilidade na fase aquosa. Estes complexos quase não são extraídos por solventes orgânicos.

Quando não há neutralização das cargas nem o preenchimento de todas as posições de coordenação do íon metálico pelo agente quelante, o que é feito por grupos ionogênicos ou hidrofílicos, nota-se também baixa solubilidade dos complexos na fase orgânica.

Um aumento da solubilidade dos dois últimos tipos de quelatos descritos acima, em solventes tipicamente apolares, pode ser conseguido através do efeito sinérgico, adicionando-se à solução certas espécies químicas que tenham maior afinidade para com o solvente orgânico e que possam substituir os grupos hidrofílicos da molécula do quelato. Isto favorece a extração dos quelatos.

As equações que regem o equilíbrio químico na extração estão muito bem apresentadas nos trabalhos de Morrison e Freiser⁽³⁷⁾ e de Stary⁽⁵²⁾, dos quais apresenta-se aqui um pequeno resumo. Os termos entre colchetes expressam a concentração das espécies químicas envolvidas, o que é mais conveniente em Química Analítica.

a) distribuição do agente quelante (HA) entre as fases aquosa e orgânica (org):



cuja constante de distribuição é $K_{D_{HA}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]}$ (2)

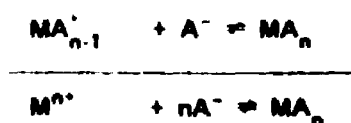
b) dissociação do agente quelante (HA) na fase aquosa:



cuja constante de ionização é $K_{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ (3)

c) reação do ligante A^- com o íon metálico M^{n+} na fase aquosa (formação sucessiva de quelatos, cujo último termo, MA_n pode ser extraído):

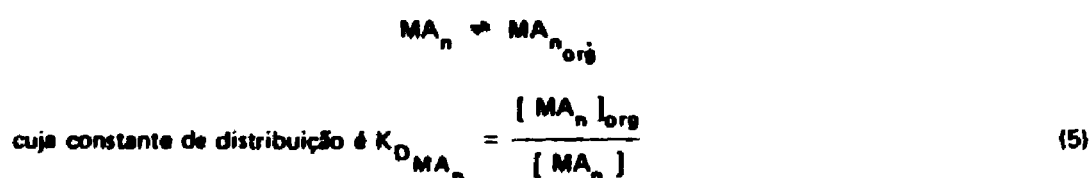




cuja constante de estabilidade total é:

$$\beta_n = \frac{[\text{MA}_n]}{[\text{M}^{n+}][\text{A}^-]^n} \quad (4)$$

d) distribuição do quelato MA_n entre as duas fases:

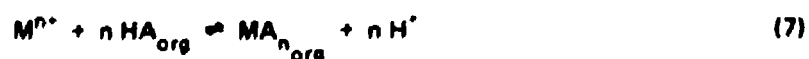


A partir destas relações de equilíbrio tem-se a seguinte relação para a razão de distribuição (D) do metal nas duas fases:

$$D = \frac{[\text{MA}_n]_{\text{org}}}{[\text{M}]} = \frac{K_{D_{\text{MA}_n}} \cdot \beta_n \cdot K_{\text{D}_{\text{HA}}}^n \cdot [\text{HA}]_{\text{org}}^n}{K_{\text{D}_{\text{HA}}}^n \cdot [\text{H}^+]^n} = \frac{K \cdot [\text{HA}]_{\text{org}}^n}{[\text{H}^+]^n} \quad (6)$$

válida quando as espécies MA_n e M são as únicas espécies que contém ions metálicos nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

Na equação (6) K é chamada constante de extração, que é a constante de equilíbrio da reação (7):



Do ponto de vista analítico é mais interessante apresentar os resultados em porcentagem de extração (S), dados pela relação (8):

$$S = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{\text{volume aquoso}}{\text{volume orgânico}}} \quad (8)$$

Quando ocorre a hidrólise dos íons metálicos na fase aquosa, levando à espécie do tipo $M(OH)_i^{n-i}$, onde i é o número médio de hidroxilas coordenadas ao íon metálico, a razão de distribuição torna-se:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{[MA_n]_{org}}{[M(OH)_i^{n-i}]} = \frac{K \cdot [HA]_{org}^n}{K_h \cdot [H^+]^{n-i}} \quad (9)$$

onde K_h é a constante de hidrólise.

Das relações anteriores nota-se que a extração com solvente depende da concentração dos reagentes, do tipo de solvente orgânico, do pH da fase aquosa e da razão entre os volumes das fases. Depende ainda da temperatura, tempo de agitação, intensidade de agitação e intimização das fases.

Pode-se, pelo estudo de todos estes fatores, obter uma otimização das condições de trabalho, visando por exemplo a separação quantitativa de elementos traços ou então uma separação seletiva.

2.3.2 – Agentes Mascaramentes

Um agente mascarante é uma espécie química que, em determinadas condições, reduz a concentração de um íon metálico ou de um ligante livre, a um nível tão baixo que, algumas das suas reações características não são mais percebidas. O termo sequestração é comumente usado como sinônimo de mascaramento.

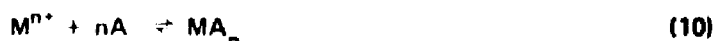
A ação mascarante de uma espécie química em solução se faz pela adição de um reagente complexante e o controle é conseguido pela simples adição de um excesso de reagente, ou do ajuste do pH – procedimento que parece decepcionantemente simples. Esta propriedade pode ser explorada com muita vantagem na técnica de extração líquido-líquido.

A ação dos agentes mascarantes é feita usualmente por: a) formação de complexos com carga negativa, elevada constante de estabilidade e muito solúveis em água, que vencem em determinadas condições, a competição no equilíbrio químico, em relação a outras reações; b) por precipitação dos íons; c) pela alteração do estado de valência dos íons, eliminando-os da competição, ou ainda: d) por alteração das condições cinéticas de certas reações^(40,54).

Alguns dos agentes mascarantes muito usados são: cianeto, etilenodiaminotetraacetato, tartarato, carbonato e fluoreto. Note-se que esses agentes são bases fracas que atuam efetivamente em meio alcalino ou fracamente ácido.

As relações que regem alguns tipos de competição entre o agente mascarante e o extrator podem ser vistas em Alimerin⁽¹¹⁾, Stary⁽⁸³⁾, Sudakov⁽⁸⁴⁾ e Morrison e Freiser⁽³⁷⁾, de onde resumimos o seguinte:

- 1) A reação entre um agente quelante e um determinado íon (10) ocorre dentro de certos limites de acidez, os quais são determinados pela constante de dissociação do reagente, pela constante de estabilidade do complexo e pela razão dos volumes das fases.
- 2) A presença de um ânion X^{m-} , capaz de formar complexos do tipo MX_p^{n-pm} ou compostos pouco solúveis com o íon metálico, ocasionará a reação de equilíbrio (11), que competirá com a reação (10):



A razão entre elas será determinada pelos valores das constantes de estabilidade β_n e β_p e pelas concentrações de A^- e X^{m-} :

Assumindo que com um excesso de agente mascarante, todo íon metálico na fase aquosa esteja na forma MX_p^{n-pm} , a razão de distribuição será então dada pela seguinte relação:

$$D = \frac{[MA_n]_{org}}{[MX_p^{n-pm}]} = \frac{K \cdot [HA]_{org}^n}{\beta_p \cdot K_{nH_mX}^p \cdot [H_mX]^p [H^+]^{n-pm}} \quad (12)$$

Da equação (12) pode-se concluir que em determinada acidez e concentração de mascarante na fase aquosa, é possível inibir totalmente a extração de certos íons. Este método constitui uma ótima maneira de se evitar a extração de certas matrizes em análise de traços.

Revisões sobre a aplicação de agentes mascarantes podem ser vistas nas referências (7,44,54).

Uma observação a ser feita é que as equações (9) e (12) consideram que ocorre apenas a formação de complexos do tipo $M(OH)_i^{n-i}$ e MX_p^{n-pm} na fase aquosa, mas não se deve esquecer a possibilidade de formação de complexos mistos na fase aquosa. Porém, não é nosso objetivo nos aprofundarmos nestas deduções no presente trabalho.

2.4 – Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

A EAA é baseada no fenômeno de os átomos livres de um elemento qualquer, no estado fundamental, serem capazes de absorver energia radiante com frequência característica, que coincide com as linhas do espectro de emissão do elemento considerado.

Os átomos livres devem estar na forma de vapor atômico. Quando este vapor recebe a incidência de um feixe de radiação apropriado, cada átomo no estado fundamental absorve um fóton de luz e a energia deste fóton produz uma mudança na distribuição de um elétron do átomo, deixando-o excitado com a energia correspondente à do fóton. Como em cada espécie de átomo só podem existir certos estados excitados, com energias características, somente fótons com energias características podem ser absorvidos.

A energia característica corresponde a uma frequência característica ($E = h \cdot \nu$) e, portanto, um comprimento de onda característico ($\lambda = \frac{c}{\nu}$), onde E = energia; h = constante de Planck; ν = frequência; λ = comprimento de onda e C = velocidade da luz no vácuo.

Em outras palavras, quando um feixe de radiação de intensidade definida e comprimento de onda específico passa através de um meio absorvente no qual se acham átomos que podem absorver parte desta energia radiante, esta absorção é usada para excitar estes átomos. Fica assim diminuída a intensidade do feixe radiante de acordo com a lei de Beer ($A = abc$, onde A = absorbância, a = absorptividade, b = caminho óptico e c = concentração).

Obtém-se assim o sinal representativo na EAA. Este sinal pode ser usado para a análise quantitativa. Por outro lado, os comprimentos de onda característicos de cada elemento servem como sinal qualitativo na detecção dos átomos.

O instrumento para a aplicação da EAA é o espectrofotômetro de absorção atômica, o qual pode ser considerado composto pelos sistemas de emissão, absorção, seleção e fotometria⁽⁴¹⁾.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes e Instrumental

3.1.1 - Reagentes

As soluções padrões de Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, U e Zn foram feitas com sais e óxidos de qualidade espectrográfica, da Johnson Mathey Chemicals Ltd - Inglaterra. Estas soluções tinham originalmente a concentração em torno de 1 grama de metal/litro. Quando necessário, as diluições foram feitas a partir destas soluções. As concentrações finais das soluções padrões são as da Tabela II.

As soluções de cloreto de urânio foram obtidas a partir de diuranato de amônio de pureza nuclear, produzido na Unidade Piloto da CEQ. Fez-se a adição controlada de ácido clorídrico até a sua completa dissolução.

O urânio foi titulado, fazendo-se a redução do U (VI) a (IV) com SnCl_2 , oxidação com Fe (III) e determinação do Fe (II) com dicromato de potássio usando difenilamina como indicador^(9,33).

O BPHA usado, de procedência Carlo Erba, foi dissolvido a 0,5% (massa/volume) em acetato de etila, álcool isoamílico, benzeno, clorofórmio, metilacetona e metilisobutilcetona, todos de qualidade PA e de origem Baker, Carlo Erba e Merck.

Os demais reagentes: ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, carbonato de amônio, carbonato de potássio e carbonato de sódio, são todos de qualidade PA, de origem Baker, Carlo Erba e Merck.

3.1.2 - Instrumentação

3.1.2.1 - pHmetro

Os estudos e valores de pH foram controlados pelo pHmetro marca Metrohm, tipo E-512, com escala única de 0 a 14, compensador de temperatura, expansão de escala com precisão de 0,01 unidades de pH e eletrodo de vidro EA 121 com eletrodo de Ag/AgCl como referência.

Tabela II

Concentrações das Soluções Padrões dos Íons Estudados e
Concentrações Usadas nos Experimentos dos Ítens 3.3, 3.5 e 3.6

Padrão	Concentrações das Soluções Padrões (μg elemento/ml)	Concentrações das Soluções Usadas nos Experimentos 3.3, 5 e 6 (μg elemento/ml)
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	20	0,4
CoCl_2	500	10,0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	152	3,0
FeCl_3	177	3,5
HgCl_2	2160	43,2
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	1154	23,0
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	54	1,1
NiCl_2	500	10,0
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1008	20,2
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	51	1,0

3.1.2.2 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica

O espectrofotômetro de absorção atômica é da marca Jarrell-Ash, modelo 82 500, com feixe simples e monocromador do tipo Ebert, com 0,5 m e 0,2 Å na 1ª ordem.

As fontes de emissão são lâmpadas de cátodo oco.

A produção de vapor atômico foi feita usando-se uma chama de hidrogênio-ar, num queimador de consumo total. Usou-se ar comprimido filtrado e seco por sílica gel e hidrogênio do tipo comercial, adquirido em cilindros de 6 m³.

Queimou-se diretamente a fase orgânica, pois esta prática, além de diminuir o número de passos do método analítico, apresenta a vantagem de aumentar de 2 a 3 vezes o valor da absorção quando comparada à queima em meio aquoso. Com isto melhora-se bem a sensibilidade. Algumas revisões das aplicações desta propriedade podem ser vistas em Zolotov⁽⁶⁴⁾, Ramirez-Muñoz⁽⁴¹⁾.

As demais condições de operação do instrumento foram controladas de modo a se obter a melhor sensibilidade para a determinação dos elementos, usando-se os seguintes comprimentos de onda (nm):

Cd – 228,8

In – 303,9

Co – 240,7

Mn – 279,4

Cu – 324,8

Ni – 232,0

Fe -- 248,3

Pb -- 283,1

Hg - 253,4

Zn - 213,9

3.2 – Escolha do Tipo de Carbonato e do Método de Preparação do Tricarbonato de Urânio

Para a preparação de soluções de complexos de tricarbonato de urânio, pode-se usar os carbonatos de amônio, potássio e sódio, cujos tricarbonatos de urânio têm boa solubilidade (tabela 1, página 4). Como já mencionamos anteriormente, pode-se transformar qualquer composto de urânio nestes complexos.

Considerando-se a importância na formação e solubilidade dos tricarbonatos complexos de urânio, procurou-se, logo de início, saber qual dos três carbonatos alcalinos era o mais conveniente para a pesquisa aqui planejada.

A preparação do tricarbonato de urânio pode ser feita de duas maneiras: adicionando-se solução de carbonato à solução de urânio (VI) ou adicionando-se solução de urânio à solução de carbonato. O primeiro procedimento mostrou-se inadequado, pois, como a solução de urânio deveria ter $\text{pH} < 3$, vai ocorrer, com a adição de carbonato, inicialmente, a liberação de CO_2 , depois em $\text{pH} < 3$ tem-se a precipitação de hidróxidos e hidróxi-carbonatos de urânio, acompanhada ainda da liberação de CO_2 , sendo necessário a adição de grande quantidade de carbonato para a redissolução deste precipitado. Este procedimento leva à perda de tempo relativamente longo. Optou-se pelo segundo método.

A faixa de pH a ser estudada neste trabalho, a priori, seria de 8 a 12. Os pH de soluções de carbonato de amônio, potássio e sódio 1,0 M são, respectivamente, 9,0, 11,8, 11,8 (valores obtidos em nossos laboratórios). Portanto, para se preparar solução de carbonato com $\text{pH} = 12$ a partir dos sais de amônio, potássio e sódio é necessário a adição dos respectivos hidróxidos. Os carbonatos de potássio e sódio com $\text{pH} < 11,8$ podem ser obtidos pela mistura de soluções de carbonato e bicarbonato até o pH 8,5. Valores menores de pH só poderão ser obtidos com a adição de ácido nas soluções de carbonato até se obter os pH desejados.

A obtenção das soluções de tricarbonato de urânio e potássio e sódio, nos diversos valores de pH, foi feita adicionando-se com bureta, 25 ml de solução de cloreto de urânio 0,42 M e pH 2,9 a 42 ml de solução de carbonato 1,0 M (figura 3). O pH obtido depois desta adição é 10,8 para os dois casos. Portanto, para se obter soluções de tricarbonato de urânio e potássio e sódio, em $\text{pH} > 10,8$ é necessário a adição de hidróxido.

A seguir titularam-se as soluções de tricarbonato complexo de urânio com HCl 1,0 M. Essa titulação foi feita para se conhecer o comportamento destas soluções nos diversos valores de pH, principalmente para valores acima de 8,5, que é a região onde se pretende trabalhar.

As curvas de titulação são as da figura 3, onde nota-se que as reações dos carbonatos complexos de urânio e potássio e sódio são idênticas em relação à variação de pH, na região de pH 11,8 a 7,1.

A preparação de soluções tricarbonato de urânio e amônio de elevada concentração e pH alto é relativamente difícil devido a baixa alcalinidade do carbonato de amônio. A simples adição de 25 ml de solução de cloreto de urânio 0,42 M e pH 2,9 a 42 ml de solução de carbonato de amônio 1,0 M leva o pH até 7,1, ocorrendo aí a liberação de CO_2 , o que demonstra que algum complexo carbonato-urânio está sendo destruído (figura 3). A alternativa é adicionar hidróxido de amônio ao carbonato de amônio, antes da introdução do urânio.

Destas observações conclui-se que os carbonatos de potássio e sódio apresentam maior facilidade para a preparação do tricarbonato de urânio em diversos valores de pH. Porém, como a solubilidade do

tricarbonato de urânio e sódio é maior, escolheu-se o carbonato de sódio para o trabalho. Esta solubilidade permitirá o manuseio de menor volume de solução, na separação de traços de impurezas em matriz de urânio.

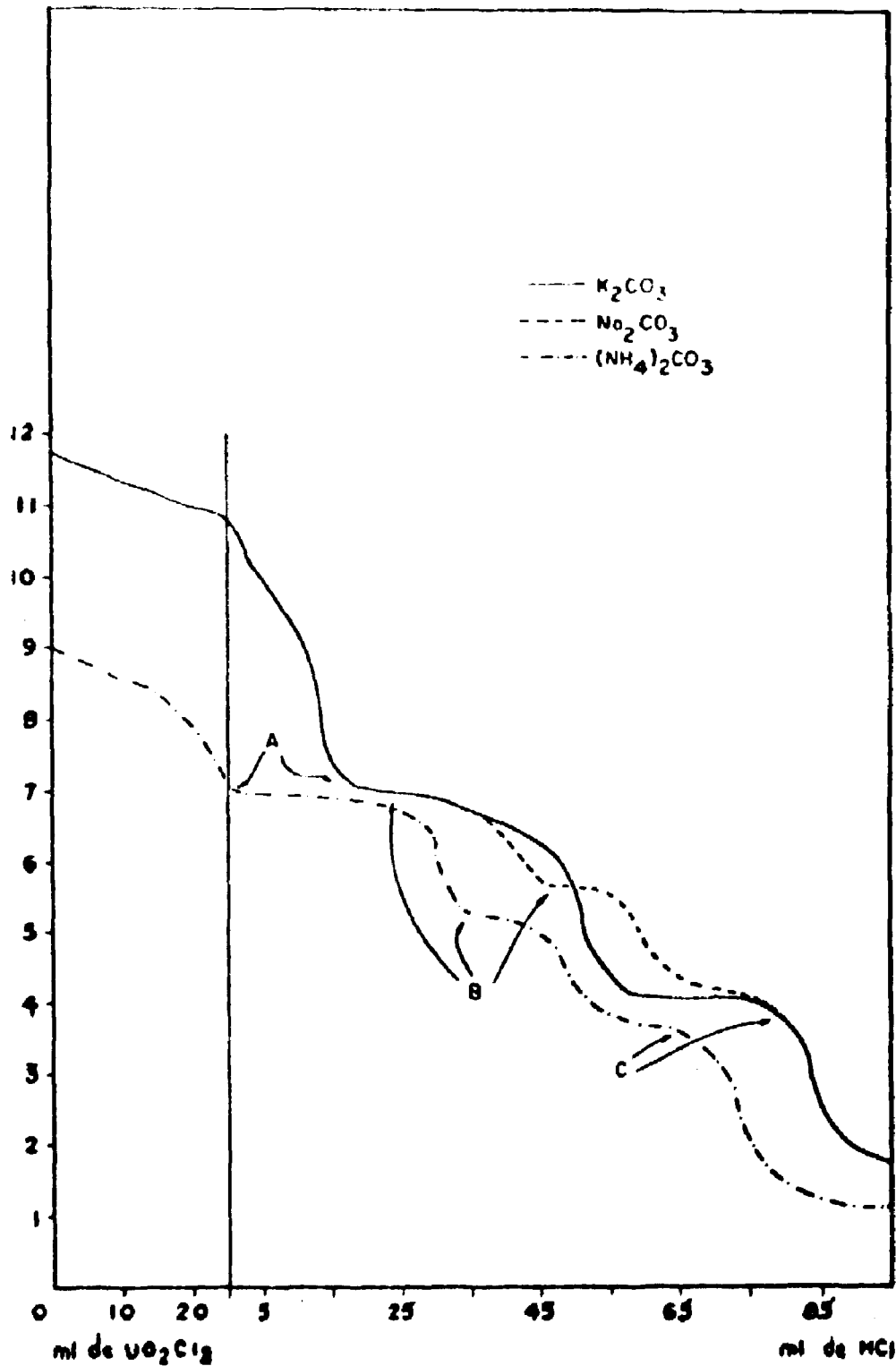


Figura 3 - Curvas de Titulação de 42 ml dos Carbonatos de Amônio, Potássio e Sódio, 1,0 M, Inicialmente com 25 ml de Solução de Cloreto de Urânio 0,42 M (pH=2,9) e, depois, com 95 ml de HCl 1,0 M.
A = liberação de CO_2 ; B = precipitação; C = redissolução.

O meio amoniacal apresenta o fenômeno da formação de amin-complexos com os íons Cd (II), Co (II), Cu (II), Hg (II), Ni (II) e Zn (II)⁽⁶³⁾, chegando a evitar a precipitação destes íons em meio alcalino, o que pode ser vantajoso e poderia ser experimentado oportunamente.

3.3 – Escolha do Solvente Orgânico

Os experimentos com os diversos solventes orgânicos foram feitos apenas em relação à solubilidade dos complexos BPHA-íons metálicos.

Nestes experimentos, 5 ml das soluções de BPHA 0,5% nos diversos solventes citados no ítem 3.1.1, página 10 e 5 ml de solução Na_2CO_3 0,5 M (pH 10) contendo 0,1 ml da solução do cátion a ser estudado (tabela II, ítem 3.1.1, página 11) foram agitados manualmente, durante um minuto, num tubo de extração provido de rolha esmerilhada. Escolheu-se a solução de carbonato de sódio em pH = 10, porque neste valor ocorre uma boa ação tamponante e as concentrações dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- são quase equivalentes (figura 4).

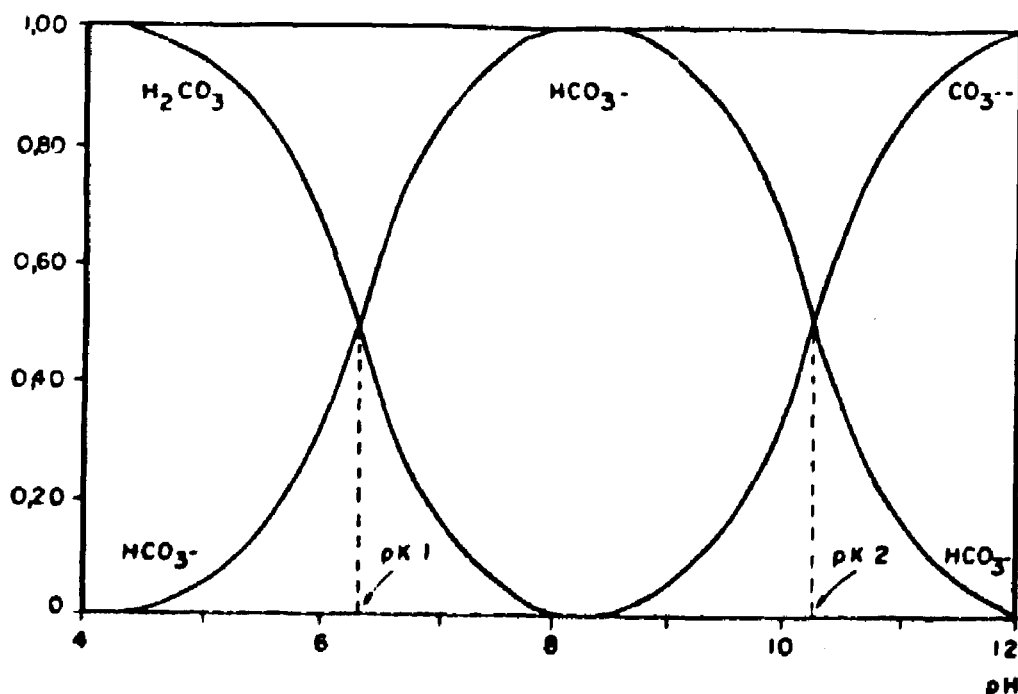


Figura 4 – Fração das Diferentes Espécies no Sistema Carbonato de Sódio em Diversos Valores de pH⁽⁴⁾

Repetiu-se o experimento para cada íon, cuja concentração final na solução Na_2CO_3 está indicada na 3ª coluna da Tabela II, página 11, ítem 3.1.1.

Nada notou-se de especial para Cd, Cu, Fe, In, Mn, Pb e Zn, porém, para Co, Hg e Ni, observou-se o seguinte: formação de precipitado cinza imediatamente após a adição da solução padrão de Hg (II). Após a contacto das fases, ainda persiste o precipitado. Para Co e Ni ocorre, com o contacto das fases, a formação de uma espuma na interface, que não se desfaz. Centrifugação a aproximadamente 4000 rotações por minuto condensa esta espuma num precipitado na interface. O precipitado é róseo para Co e verde-amarelo para Ni.

Este comportamento dos íons Hg, Co e Ni foi o mesmo para todos os solventes usados na dissolução da BPHA.

A queima da fase orgânica no espectrofotômetro de absorção atômica apresentou para os íons Cu, Fe, In e Pb, embora com alguma variação nos valores para cada solvente usado, absorções de até três vezes o valor da absorção das soluções aquosas de mesma concentração destes íons. Para os demais íons as absorções na fase orgânica foram muito baixas ou mesmo nulas.

A fase aquosa quando queimada, não apresentou absorção, o que se constitui num fato inesperado, pois, acreditava-se que os íons de Cd, Co, Hg, Mn, Ni e Zn não tivessem sido extraídos, logo deveriam estar na fase aquosa. A adição de maior massa destes íons ocasionou precipitações na interface.

O contacto do solvente isento de BPHA com carbonato de sódio 0,5 M (pH = 10) contendo os íons estudados não apresentou a formação de precipitados.

As observações acima levam-nos a concluir que ocorre a formação de complexos dos íons metálicos estudados, com o BPHA, porém, estes são pouco solúveis nas duas fases, com exceção dos complexos de Cu, Fe, In e Pb.

Numa tentativa de solubilização destes complexos na fase orgânica, ensaiou-se a adição de trietanol-amina ou hidróxido de amônio, porém, as alterações obtidas não estimularam uma mudança das condições.

Como a solubilidade dos complexos dos diversos íons com o BPHA mostrou pouca alteração nos diversos solventes estudados e os valores de absorção para as soluções dos complexos de Cu, Fe, In e Pb com o BPHA em benzeno apresentam maior valor de absorção que em outros solventes, o benzeno foi o solvente escolhido definitivamente neste trabalho.

3.4 – Concentração do Agente Quelante

Em todos os experimentos descritos neste trabalho utilizou-se BPHA como solução 0,5% (massa/volume) nos diversos solventes orgânicos.

Após os estudos preliminares decidiu-se usar apenas benzeno como solvente. Por esta razão daqui para frente entender-se-á por fase orgânica (FO) a solução de BPHA 0,5% em benzeno.

3.5 – Tempo de Agitação

Estudou-se o tempo de equilíbrio entre as fases, individualmente para todos os íons usados no trabalho, com as seguintes durações (minuto): 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0.

Isto foi feito adicionando-se 0,1 ml de solução padrão de cada elemento em 5 ml de carbonato de sódio 0,5 M (pH = 10) e agitando com 5 ml de FO manualmente, num tubo com rolha esmerilhada. As concentrações das soluções usadas são as da terceira coluna da Tabela II, (tem 3 1 1, página 11)

A seguir queimou-se o extrato orgânico. Os valores de absorção de cada solução demonstraram que para Cu, Fe, In e Pb, o equilíbrio das fases é obtido após 0,5 minutos de agitação. Para os demais elementos, os valores de absorção foram praticamente nulos.

Resolveu-se usar o tempo de um minuto, bastante para se obter o equilíbrio para Cu, Fe, In e Pb. Com a experiência já adquirida nesta altura do trabalho sabia-se que dificilmente se poderia extrair os demais elementos.

3.6 – Influência do pH

Estudou-se, inicialmente, a influência do pH na extração dos dez íons metálicos por BPHA-benzeno em meio carbonato de sódio. Prepararam-se as soluções adicionando-se, num copo, solução de bicarbonato de sódio 0,5 M numa solução de carbonato de sódio 0,5 M, sob agitação, até o pH desejado, controlado por pHmetro.

Fez-se cada experimento agitando-se, manualmente, 5 ml da solução de carbonato no pH a ser estudado, à qual adicionou-se 0,1 ml da solução padrão do íon estudado (item 3.1.1, página 11, tabela II), com 5 ml de FO.

Repetiu-se o experimento para Cu, Fe, In e Pb.

Os valores de porcentagem d : absorção, obtidos com a queima dos extratos orgânicos, contra um branco contendo todos os componentes, exceto o padrão, em função do pH de equilíbrio, para Cu, Fe, In e Pb estão na figura 5. Nota-se que um aumento do pH influi decisivamente, diminuindo a extração de Fe (III) e In (III), enquanto para Cu (II) e Pb (II) a interferência é insignificante.

Concluiu-se que é na região de pH 8,5 – 9,0 que os íons Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II) são mais extraídos. Além disto sabe-se que a solubilidade de agentes quelantes do tipo ácido fraco (caso do BPHA) é menor nesta faixa de pH e maior em pH mais elevado.

Como o pH 9,0 está mais próximo da faixa de pH onde o sistema carbonato-bicarbonato age como sistema tampão (figura 4) e sendo também a partir deste valor, para pH maiores, que se tem a existência do tricarbonato de urânio⁽¹⁵⁾, escolheu-se este pH para o desenvolvimento do trabalho.

3.7 – Influência da Razão dos Volumes das Fases

Estudou-se a influência da razão volume da fase orgânica/volume da fase aquosa (FO/FA), na extração de íons metálicos por BPHA-benzeno nos meios carbonato de sódio 0,5 M (pH = 9,0) e carbonato de sódio 0,5 M (pH = 9,0) contendo 0,126 moles de urânio/litro.

Subentende-se que nesta solução de carbonato de sódio contendo urânio, a molaridade indicada representa a molaridade total de carbonato existente na solução. Na realidade esta solução é de tricarbonato de urânio, onde tem-se a relação $(\text{CO}_3^{2-} / \text{UO}_2^{2+}) = 4:1$. Este tipo de indicação será usado na descrição dos demais experimentos deste trabalho.

Peles razões já expostas antes, dos dez metais considerados, estudou-se apenas a extração dos íons Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II).

Isto foi feito para cada íon individualmente agitando-se manualmente durante um minuto, num funil de separação de 125 ml os volumes de FO e FA da Tabela III, página 18.

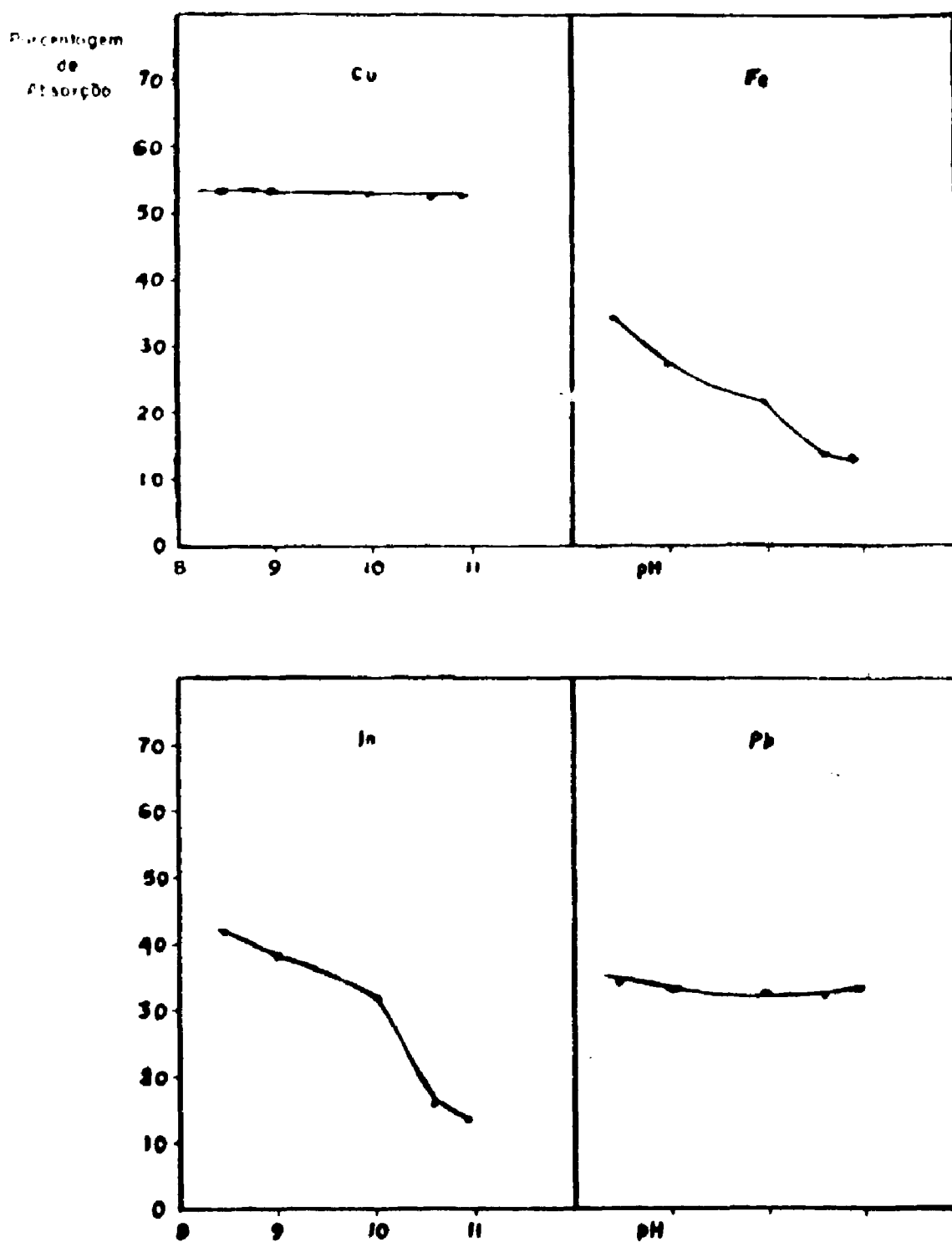


Figura 5 - Influência do pH da Fase Aquosa na Extração de Cu(II), Fe(III), In(III) e Pb(II) por BPHA-benzeno, em Meio Carbonato de Sódio 0,5 M.

Tabela III

Volumes de Fases Orgânica e Aquosa Utilizados no Estudo da Influência da Razão FO/FA na Extração de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II), por BPHA-benzeno

Volumes das Fases (ml)		Razão
orgânica	aquosa	FO/FA
5	5	1/1
5	10	1/2
5	20	1/4
5	30	1/6
5	40	1/8
5	50	1/10
5	60	1/12
5	70	1/14
5	80	1/16
5	90	1/18
5	100	1/20

As massas dos íons estudados neste experimento foram as contidas em 0,1 ml das soluções padrões da Tabela II, (item 3.1.1, página 11).

Os resultados da porcentagem de absorção em função do volume da fase aquosa estão na figura 6.

Nota-se que, em meio carbonato, um aumento do volume aquoso não influi muito na extração de Cu, Fe e In, porém, para o Pb a diminuição da razão FO/FA leva à inibição da extração. Já em meio tricarbonato de urânio os experimentos permitem concluir que para os quatro elementos a diminuição da razão FO/FA até um valor de 1/20 não tem grande influência.

Nos laboratórios da CEQ tem-se usado satisfatoriamente em alguns trabalhos^(35,36) a relação 3 ml FO/50 ml FA, o que dá aproximadamente razão 1/17, fazendo-se três extrações consecutivas com 3 ml de FO, em uma única FA de 50 ml, reunindo-se os extratos orgânicos, após filtração, para um balão volumétrico de 10 ml, lavando-se o papel de filtro e completando-se o volume com benzeno.

Os extratos orgânicos são queimados diretamente no espectrofotômetro de absorção atômica.

Este procedimento foi usado nos experimentos descritos nos itens 3.8 a 3.12.

3.8 - Influência da Concentração de Carbonato

O comportamento de extração de Pb (II) em meio carbonato e tricarbonato de urânio, no experimento anterior (item 3.7), permite inferir que a concentração de carbonato livre e não a diminuição da razão FO/FA inibe a extração deste elemento.

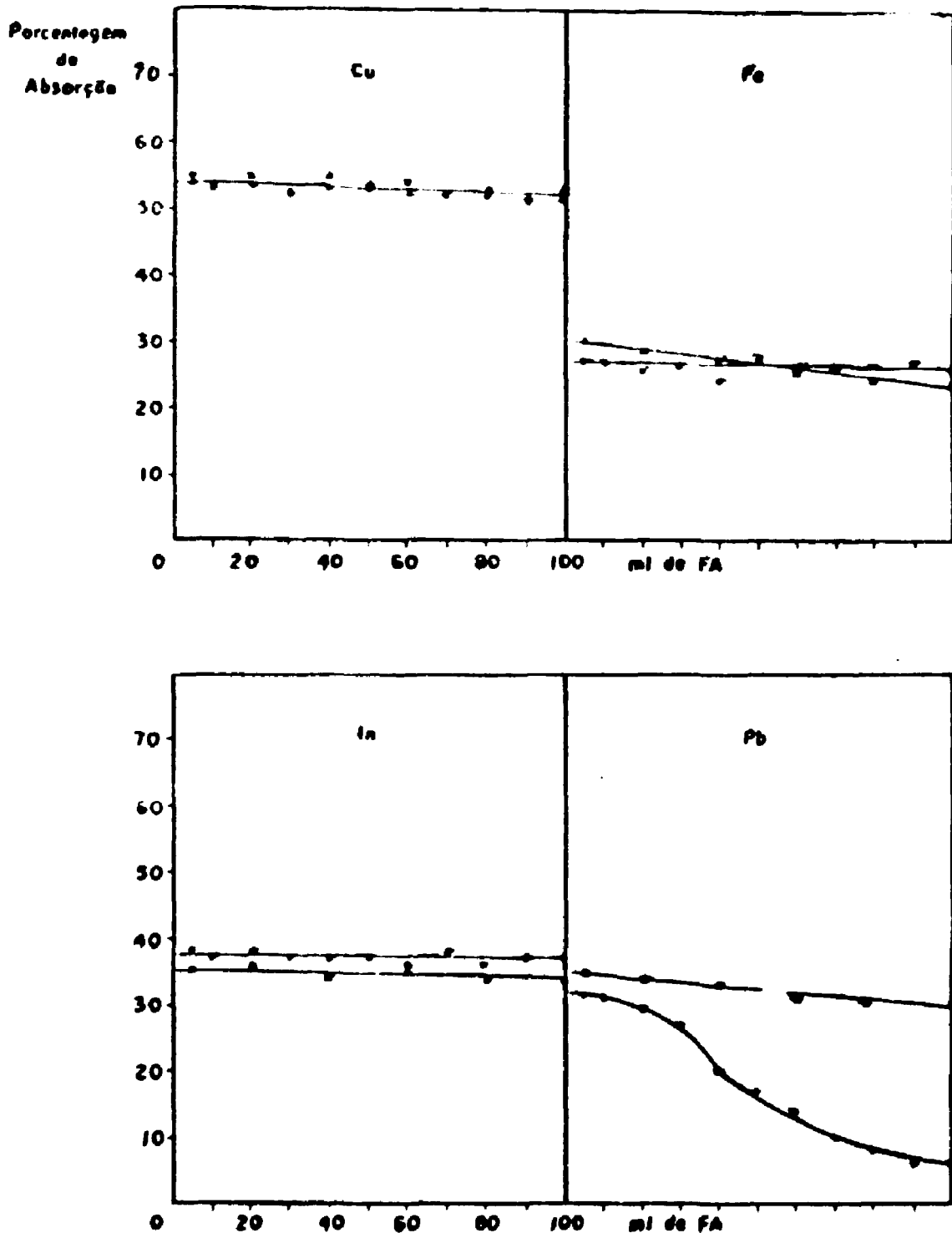


Figura 6 - Influência da Razão (FO/FA) na Extração de Cu(II), Fe(III), In(III) e Pb(II) com 5 ml de BPHA-benzeno.

○ - em Meio Carbonato de Sódio 0,5 M (pH=9,0).

△ - em Meio Carbonato de Sódio 0,5 M (pH=9,0), 0,128 M em Urânio (VI)

O estudo da influência da concentração de carbonato na extração de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II), descrito abaixo, veio confirmar esta hipótese.

As concentrações de carbonato (pH = 9,0) usadas foram: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 M. Para o meio tricarbonato de urânio foram usadas soluções 0,063; 0,126; 0,189 e 0,252 M de UO_2^{2+} , respectivamente, em Na_2CO_3 (pH = 9,0) 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 M.

O procedimento é o descrito no último parágrafo do item 3.7. As massas de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II), adicionados individualmente na fase aquosa, foram, respectivamente, 22,8; 53,3; 303 e 302 μ g.

Os resultados das porcentagens de absorção de cada elemento versus a concentração de carbonato são apresentados na figura 7, onde nota-se que realmente um aumento na concentração de carbonato diminui a extração do Pb (II). Porém, a presença do urânio evita esta inibição. Portanto, o urânio deve agir como agente desmascarante⁽⁴⁰⁾ do Pb (II), devido a sua reação preferencial com o íon carbonato.

Uma comparação entre as constantes de estabilidade dos complexos de tricarbonato de urânio ($\log \beta_n = 2^{(15)}$) e de tricarbonato de Pb (II) ($\log \beta_n = 9,1^{(26)}$) reforça a hipótese.

Este procedimento foi repetido com os quatro elementos reunidos, obtendo-se o mesmo resultado. Isto foi feito porque se desejava separá-los como um grupo.

3.9 – Influência da Concentração de Urânio na Extração de Cu, Fe, In e Pb em Meio Carbonato

Fez-se este estudo para soluções 0,021; 0,042; 0,063; 0,126; 0,189 e 0,252 M de urânio em solução de carbonato de sódio 1,0 M (pH = 9,0). A escolha da concentração de Na_2CO_3 deve-se ao interesse em usar massas maiores de urânio, podendo-se obter maior concentração dos traços quando na extração dos mesmos.

O procedimento e as massas dos metais adicionados são os mesmos do item 3.8.

Os resultados deste estudo, expressos como porcentagem de absorção versus molaridade de urânio presente na solução de carbonato, estão na figura 8, onde se configura que realmente o urânio comporta-se como agente desmascarante do Pb (II).

3.10 – Porcentagem de Extração dos Íons Metálicos por BPHA-Benzeno em Meio Carbonato-Urânio

Uma análise de todos estes estudos feitos neste trabalho permite a escolha das condições para a extração dos íons Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II) de soluções de tricarbonato de urânio, que são as seguintes:

Num funil de separação de 125 ml, adicionam-se 50 ml de solução de urânio 60 g/l (0,252 M) em meio carbonato de sódio 1,0 M (pH = 9,0), à qual foram adicionados juntos 22,8; 53,3; 303 e 302 μ g, respectivamente, de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II).

Fazem-se três extrações consecutivas, com três vezes 3 ml de BPHA 0,5% – benzeno. A agitação é feita manualmente durante um minuto. Reunem-se os extratos orgânicos, filtrando-os por papel, diretamente para um balão de Kjeldahl de 125 ml, lavando-se o papel com benzeno.

Aquece-se o Kjeldahl em banho de areia para eliminar o benzeno. Destroi-se a matéria orgânica com 5 ml de HNO_3 concentrado, aquecendo até secar, adiciona-se 1 ml de $HClO_4$ concentrado e aquece-se até secar (fumos de $HClO_4$). Esta adição de $HClO_4$ é para garantir a destruição total da matéria orgânica.

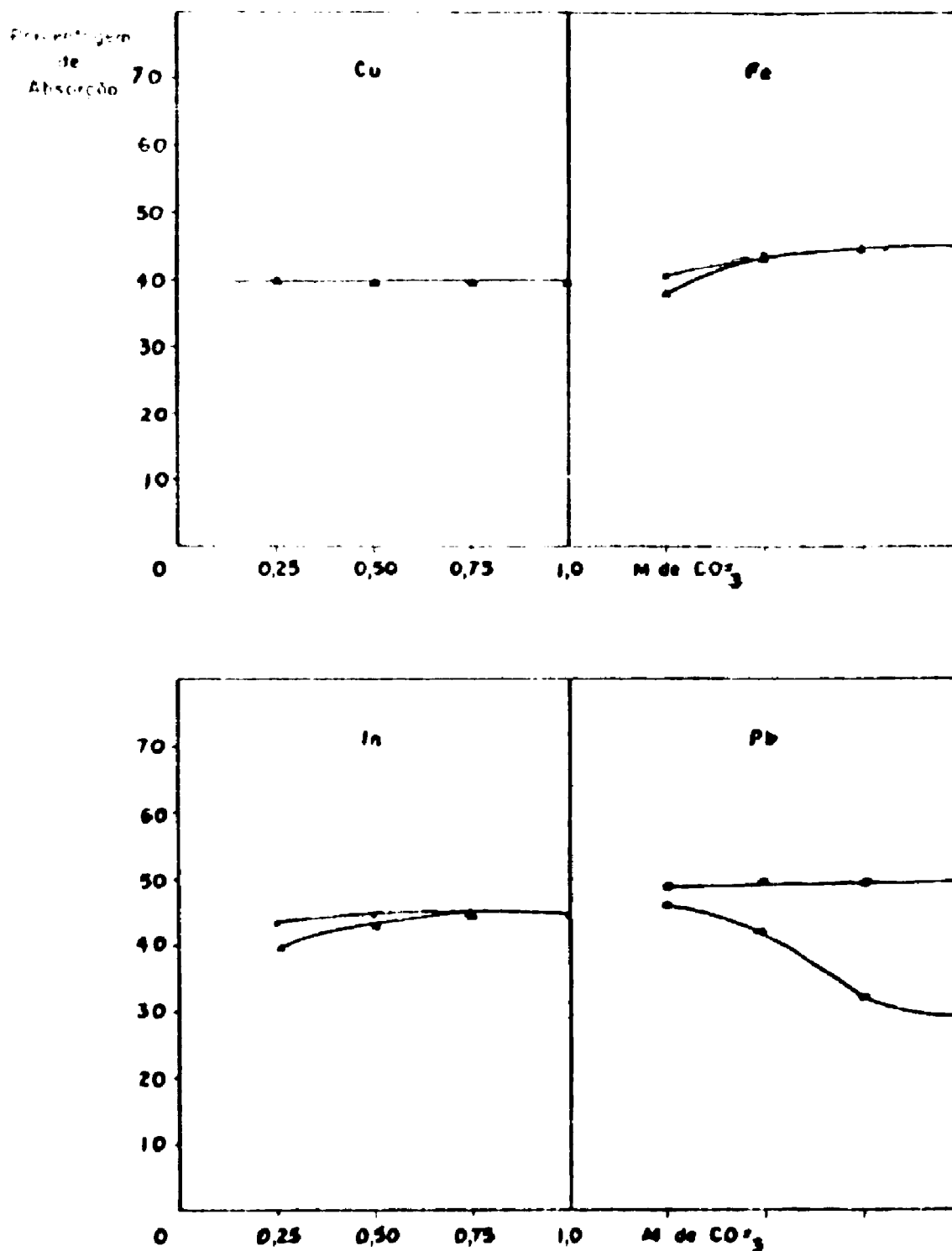


Figura 7 – Influência de Concentração de Carbonato na Extração de Cu(II), Fe(III), In(III) e Pb(II) com BPHA-benzeno.

○ – em Meio Carbonato de Sódio (pH=9,0)

Δ – em Meio Carbonato de Sódio (pH=9,0), contendo U(VI) na razão $(CO_3^{2-}/UO_2^{2+})=4:1$

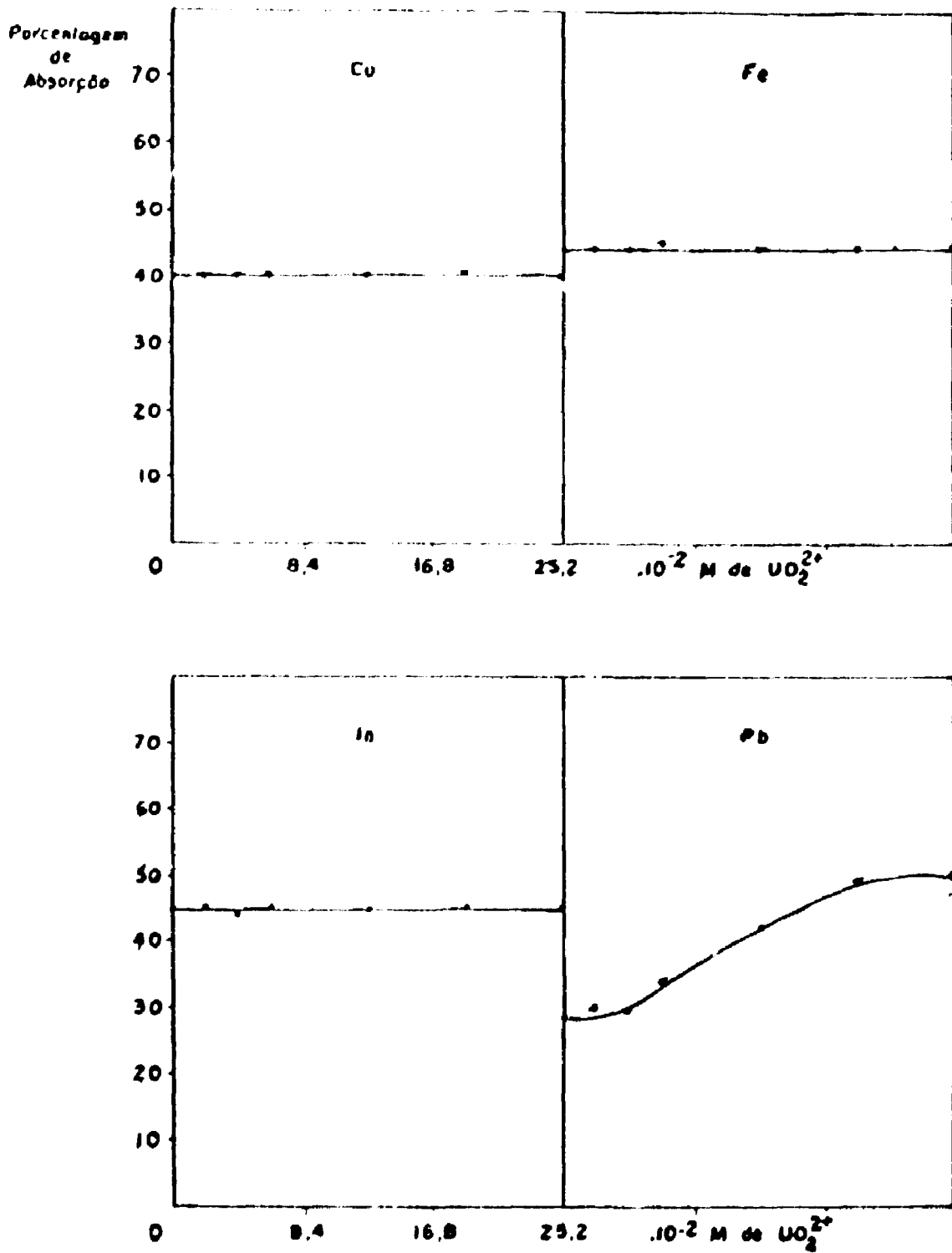


Figura 6 - Influência da Concentração de Urânio na Extração de Cu(II), Fe(III), In(III) e Pb(II) por BPHA-benzeno, em Meio Carbonato de Sódio 1,0 M (pH=9,0)

Dissolve-se o resíduo com água bidestilada e leva-se quantitativamente a um volume de 10 ml. Faz-se a determinação dos elementos nesta solução por EAA.

Os resultados das extrações estão na Tabela IV.

Tabela IV

Extração Conjunta de Cu(II), Fe(III), In(III) e Pb(II) por BPHA-benzeno em Meio Carbonato de Sódio 1,0 M (pH=9,0) Contendo 60 g U/l (Massa Total: 3,0 g de U (VI))

elemento extraído (%) experimento	Cu	Fe	In	Pb
1	100,0	101,0	96,4	98,8
2	99,5	100,0	96,4	98,8
3	100,0	98,8	94,0	100,0
4	98,3	97,0	98,8	100,4
5	99,8	98,8	98,0	99,3
média	99,5	99,1	96,7	99,4

3.11 – Método para a Determinação de Cu, Fe, In e Pb Presentes como Traços em Urânio

Baseados nos estudos feitos neste trabalho, propomos um método de separação em grupo e determinação de traços de Cu, Fe, In e Pb, presentes em matriz de urânio.

PROCEDIMENTO: dissolvem-se as diversas matrizes de urânio (diuranato de amônio (DUA), UO_2 , UO_3 , U_3O_8) preparando-se uma solução de cloreto de urânio, preferencialmente 200 g U/l, pH = 1,0. Para UO_2 e U_3O_8 esta dissolução deve ser auxiliada por agente oxidante, por exemplo: $HNO_3 - H_2O_2$.

Adiciona-se uma alíquota desta solução em carbonato de sódio 2 M, sob agitação, calculada para se ter a proporção de $4 CO_3^{2-} / 1 UO_2^{2+}$, ajustando-se o pH = 9,0 com HCl 1,0 M. Faz-se a diluição final de tal modo que a solução seja 60 g U/l em meio Na_2CO_3 1,0 M.

Com 50 ml desta solução fazem-se três extrações consecutivas, com 3 ml cada de BPHA 0,5%-benzeno, agitando-se manualmente durante um minuto, em funil de separação de 125 ml.

Os extratos orgânicos são filtrados em papel e reunidos num balão volumétrico de 10 ml, lavando-se o papel e completando-se o volume com benzeno.

Esta solução orgânica é queimada no espectrofotômetro de absorção atômica e os valores de absorção para cada elemento são comparados em curvas padrões.

3.11.1 – Curvas Padrões

As curvas padrões foram feitas adicionando-se conjuntamente quantidades conhecidas e crescentes de padrões de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II), a 50 ml de solução de carbonato de sódio 1,0 M (pH = 9,0) e contendo 60 g U/l, fazendo as extrações e determinações conforme o método já descrito.

Com finalidade comparativa foram feitas curvas padrões extraíndo-se os mesmos íons de solução de carbonato de sódio 1,0 M, pH = 9,0, na ausência de urânio.

As figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam as curvas padrões para Cu, Fe, In e Pb em meios aquoso e orgânico, nas seguintes faixas de concentração 0 a 4; 0 a 9; 0 a 60 e 0 a 60 μg de elemento/ml, respectivamente.

3.11.2 – Reprodutibilidade

Os cálculos de reprodutibilidade do método aqui proposto foram feitos com os dados de análises de 10 amostras, idênticas, de cloreto de urânio, nas quais adicionaram-se, conjuntamente, quantidades iguais e conhecidas dos elementos estudados.

Os valores dos desvios padrões relativos ($\sigma\%$) estão na tabela V.

Tabela V

Desvio Padrão Relativo ($\sigma\%$) para o Método de Determinação de Cu, Fe, In e Pb, em Matriz de Urânio, por EAA. Separação por Extração com BPHA-benzeno em Meio Tricarbonato de Urânio, pelo Método Proposto Neste Trabalho

Elemento	Concentração final (μg elemento/ml de FO)	$\sigma\%$
Cu	2,28	1,5
Fe	5,32	1,0
In	30,3	2,0
Pb	30,2	1,9

3.11.3 – Sensibilidade

As sensibilidades obtidas para as determinações dos elementos por EAA são: 0,06; 0,1; 0,66 e 0,5 μg de elemento/ml do FO, podendo-se determinar até 0,2; 0,33; 2,2 e 1,6 μg de elemento/g de U, respectivamente para Cu, Fe, In e Pb.

3.11.4 – Aplicação do Método Proposto

Os resultados das análises para amostras de diuranato de amônio (DUA), nuclearmente puro, produzido na CEQ e de padrões de U_3O_8 da New Brunswick Laboratory, New Jersey – U.S.A., pelo método proposto nesta dissertação, estão na tabela VI.

3.12 – Comportamento de Cd, Co, Hg, Mn, Ni e Zn com BPHA

Foram feitos alguns testes exploratórios quanto ao comportamento de Cd (II), Co (III), Hg (II), Mn (II), Ni (II) e Zn (II), individualmente, com BPHA-benzeno, nas mesmas condições do método proposto no ítem 3.11, página 10. As massas de padrões adicionados foram as contidas em 0,2 ml das soluções padrões da coluna 2, da tabela II, ítem 3.1.1, página 11.

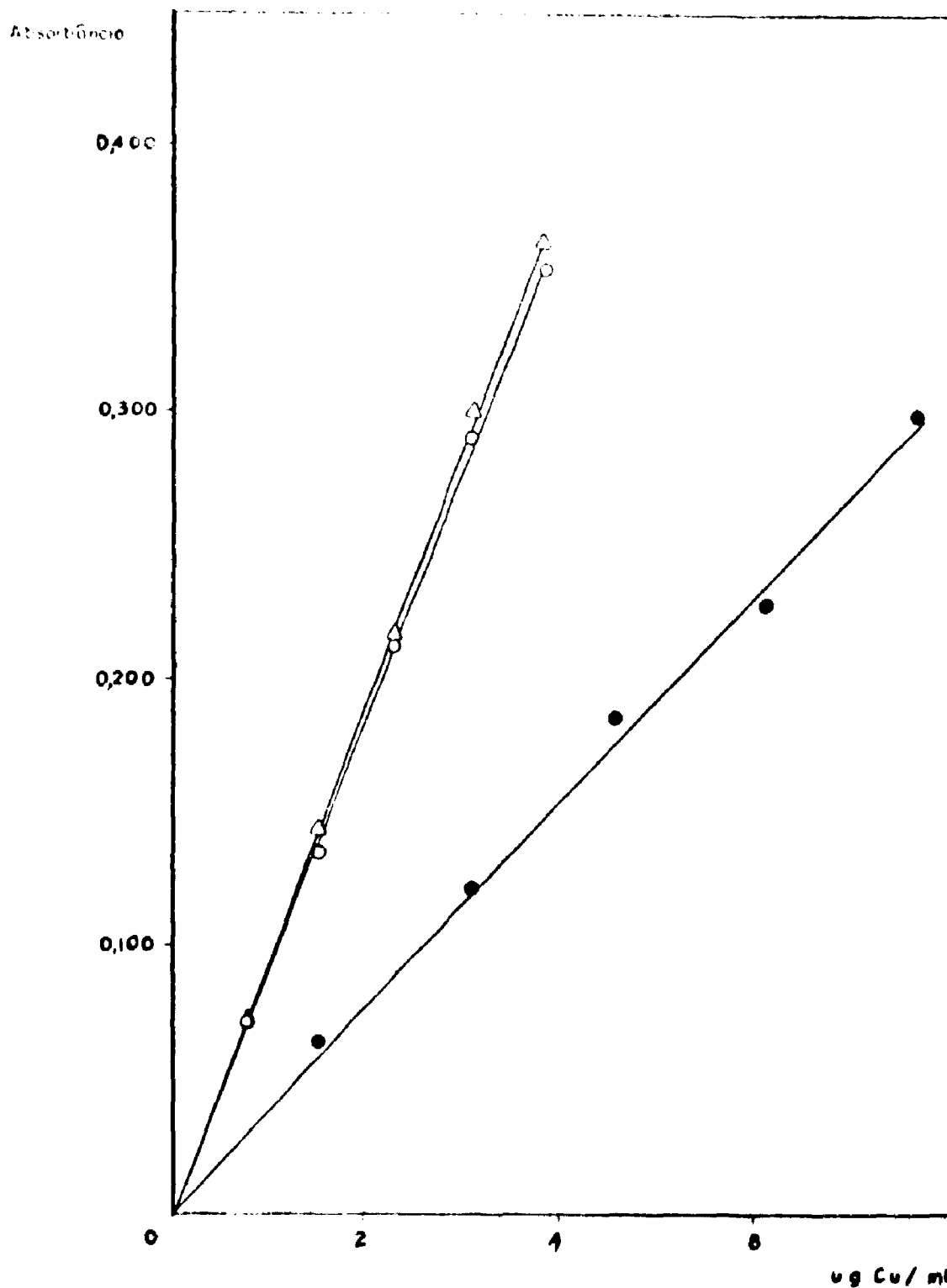


Figura 9 - Curva de Calibração para a Determinação de Cu por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

- - Fase Aquosa - solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em água bidestilada.
- - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno, após extração de Cu em meio carbonato de sódio 1,0 M, contendo 0,252 moles de U/l.
- △ - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno, após extração de Cu em meio carbonato de sódio 1,0 M

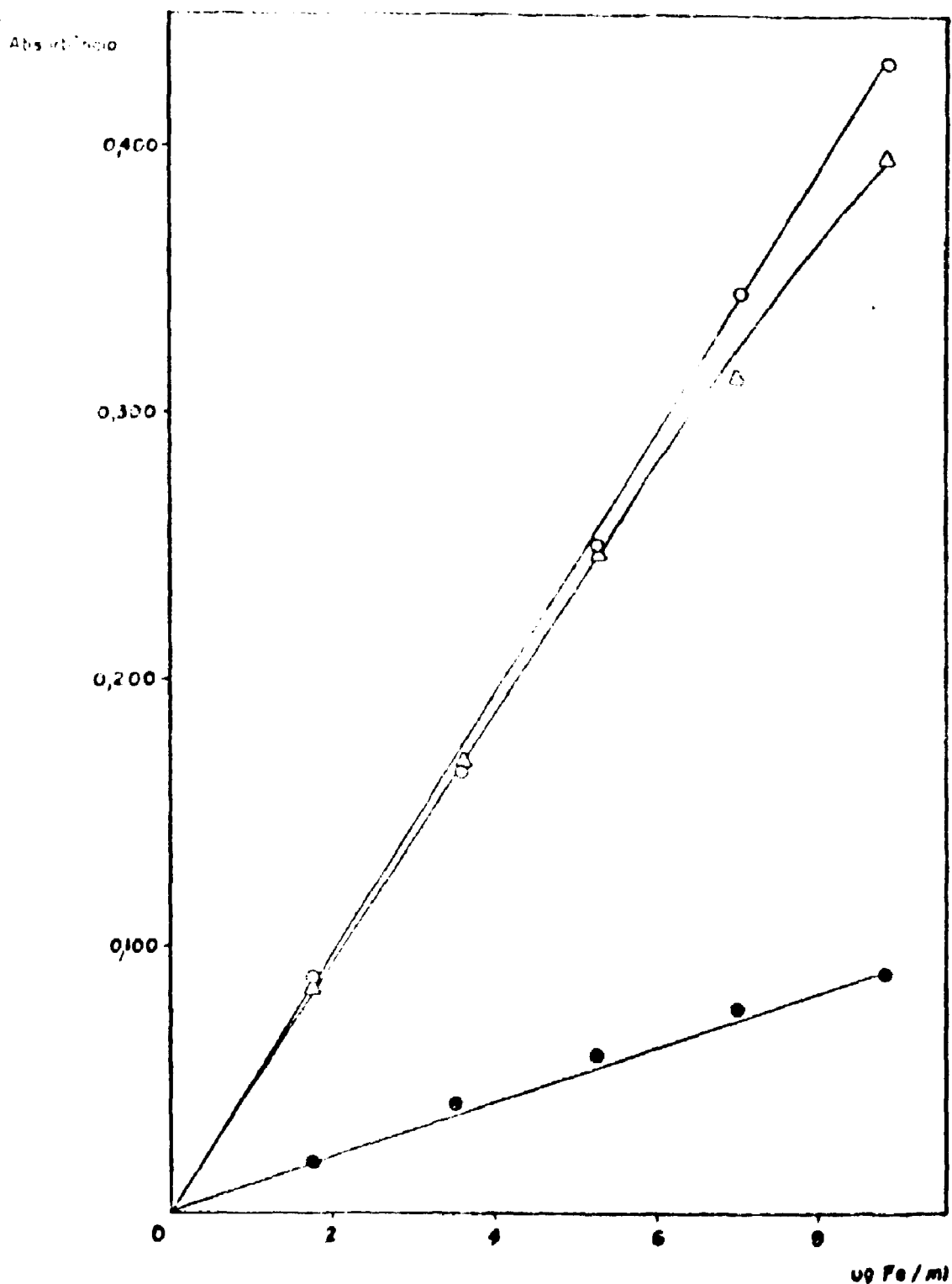


Figura 10 - Curva de Calibração para a Determinação de Fe por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

- - Fase Aquosa - solução de FeCl_3 em água bidestilada.
- - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno após extração de Fe em meio carbonato de sódio 1,0 M contendo 0,252 moles de U/l.
- △ - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno após extração de Fe em meio carbonato de sódio 1,0 M

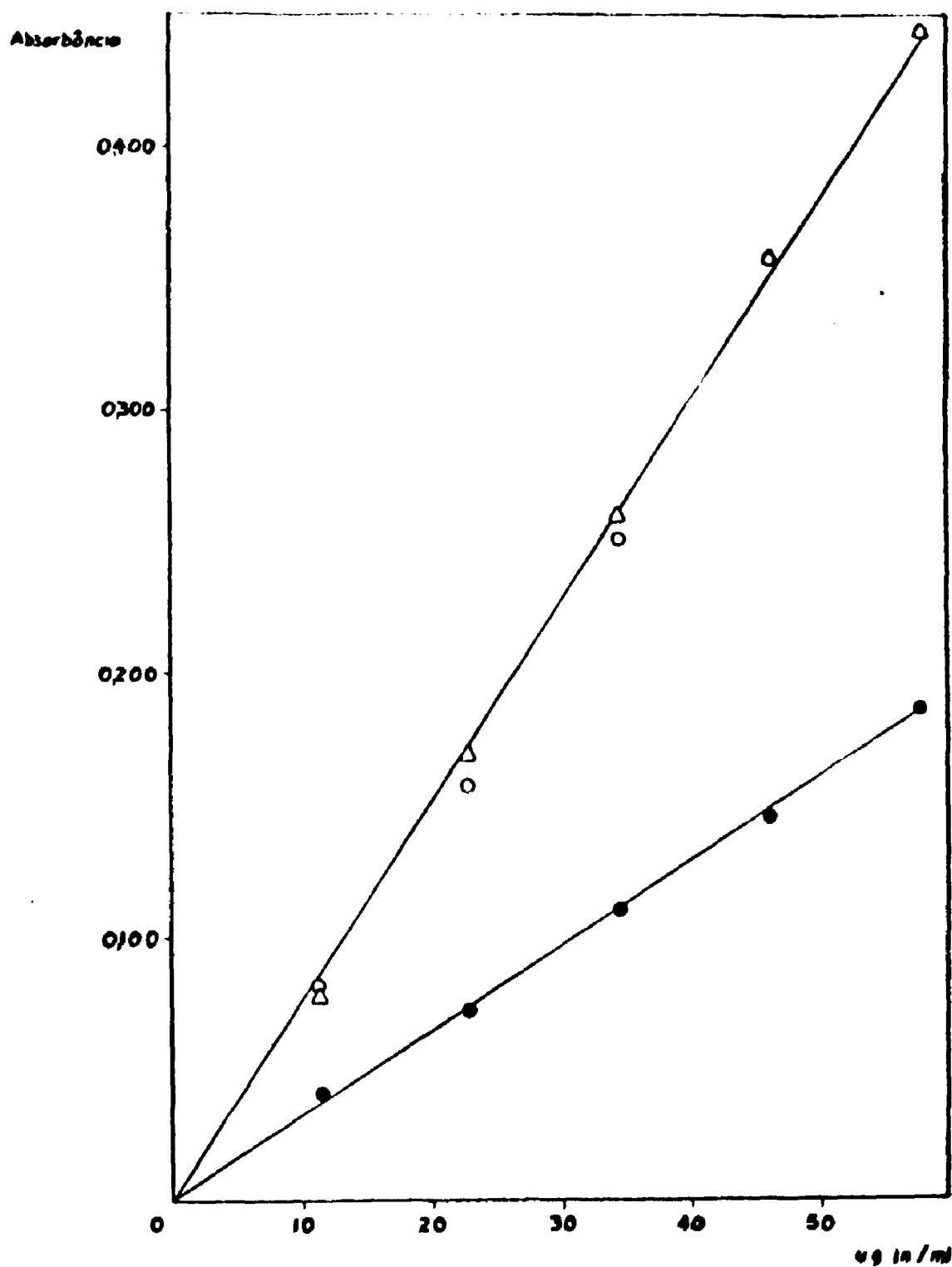


Figura 11 - Curva de Calibração para a Determinação de In por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

● - Fase Aquosa - solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ em água bidestilada.

○ - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno após extração de In em meio carbonato de sódio 1,0 M contendo 0,252 moles de U/I.

△ - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno após extração de In em meio carbonato de sódio 1,0 M

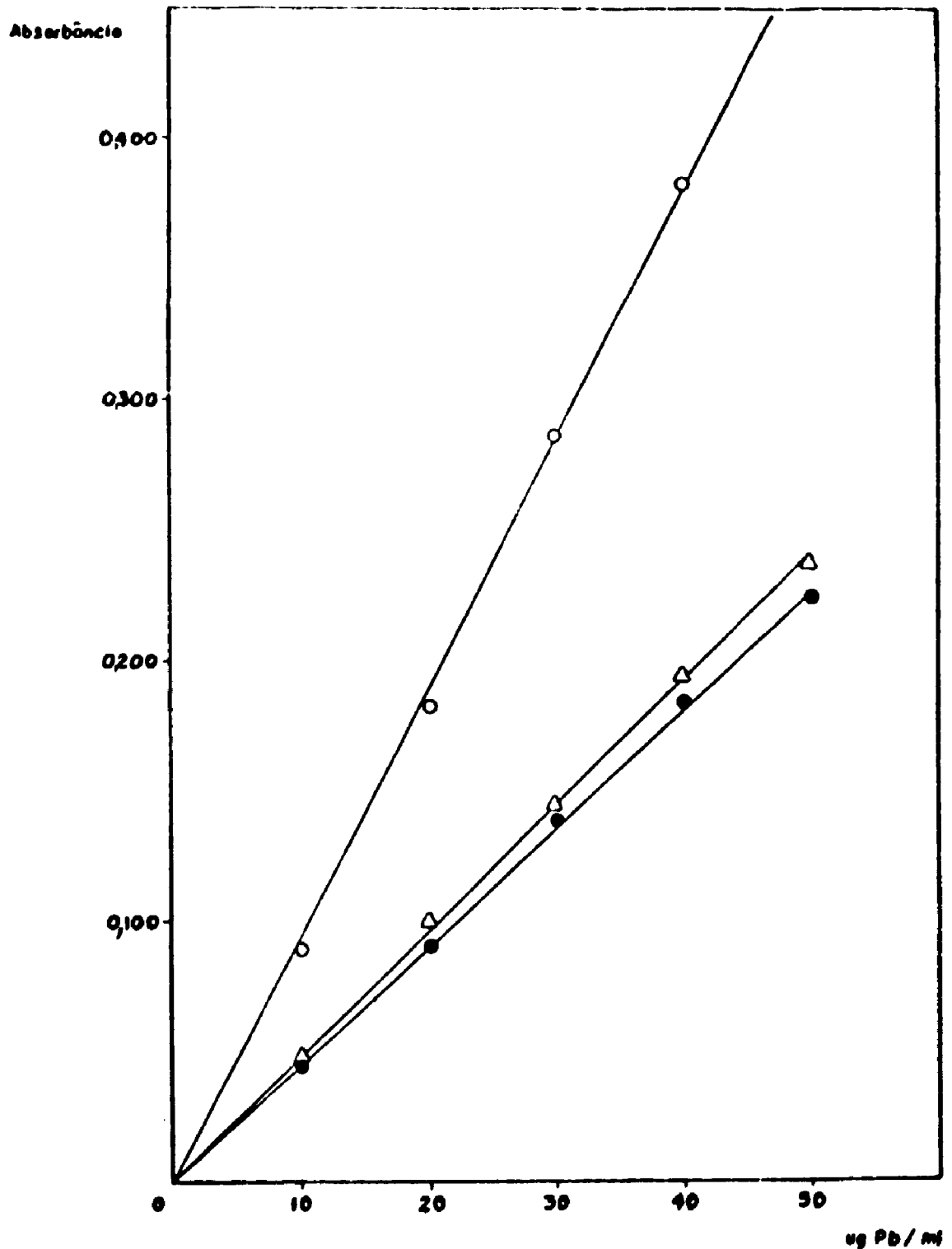


Figura 12 - Curva de Calibração para a Determinação de Pb por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

- - Fase Aquosa - solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água bidestilada.
- - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno após extração de Pb em meio carbonato de sódio 1,0 M contendo 0,252 moles de U/I.
- △ - Fase Orgânica - BPHA 0,5%-benzeno após extração de Pb em meio carbonato de sódio 1,0 M

Tabela VI

Determinação de Cu, Fe, In e Pb em Amostras de DUA e U_3O_8 .
 Extração com BPHA-Benzeno em Meio N_2CO_3 1,0 M (pH=9,0)
 Contendo 0,252 moles de Urânio/l (Massa Total 3 g U (VI))

Amostra nº	DUA nº	Impurezas (μg de elemento/g U)			
		Cu	Fe	In	Pb
1	60	< 0,2	1,3	< 2,2	< 1,6
2	61	< 0,2	4,5	< 2,2	< 1,6
3	62	< 0,2	< 0,3	< 2,2	< 1,6
4	63	< 0,2	< 0,3	< 2,2	< 1,6
5	64	< 0,2	0,3	< 2,2	< 1,6
6	65	< 0,2	14,5	< 2,2	< 1,6
7	66	< 0,2	< 0,3	< 2,2	< 1,6
8	67	< 0,2	2,1	< 2,2	< 1,6
9	68	< 0,2	< 0,3	< 2,2	< 1,6
10	69	< 0,2	< 0,3	< 2,2	< 1,6
11	U_3O_8 *	36	491	< 2,2	32

* As concentrações de Cu, Fe, In e Pb constadas no certificado de pureza da amostra de U_3O_8 são respectivamente: 51; 520; < 1 e 50 $\mu\text{g/gU}$.

A queima dos extratos orgânicos no espectrofotômetro de absorção atômica confirmou que realmente estes íons são pouco extraídos nas condições propostas.

Uma observação importante feita neste ensaio foi a ausência de espuma quando se estudou o comportamento de extração de Co (II) e Ni (II) (ver comentário item 3.3).

Este fato deve-se talvez ao uso do maior volume da fase aquosa (50 ml) que o usado (5 ml) nos experimentos descritos em 3.3.

Um estudo da formação ou não de precipitado em função da massa dos íons adicionados conjuntamente a 50 ml de fase aquosa, usando-se o mesmo procedimento do item 3.11, página , é apresentado na tabela VII.

Repetindo-se o mesmo experimento, porém, sem Co (II) e Ni (II), observou-se que não havia formação de precipitado em todos casos apresentados na tabela VII.

Estes estudos demonstraram a inconveniência do uso do método de separação de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II), para matrizes de urânio contendo mais que 34 μg de Co (II) e de Ni (II) / gU.

Tabela VII

Formação de Precipitados de BPHA metais, para Diversas Massas de Ions Metálicos, Adicionadas Conjuntamente a 50 ml de UO_2^{2+} 0,252 M em Na_2CO_3 1,0 M (pH= 9,0). Contacto Durante um Minuto com 3 ml de BPHA benzeno (massa total 3 g U (VI))

Concentração dos Elementos μg elemento/gU						Formação de Precipitado
Cd	Co	Hg	Mn	Ni	Zn	
0,7	17	72	1,8	17	1,7	não
1,4	34	144	3,6	34	3,4	não
2,1	51	216	5,4	51	5,1	sim
2,8	68	288	7,2	68	6,8	sim
3,5	85	360	8,0	85	8,5	sim

4 -- CONCLUSÃO

Demonstrou-se neste trabalho a possibilidade da separação quantitativa dos traços de Cu (II), Fe (III), In (III) e Pb (II), como um grupo, de matriz de urânio de pureza nuclear, usando-se carbonato como mascarante da reação do íon uranilo com ligante BPHA. Conseguiu-se esta separação extraíndo-se em benzeno os quelatos formados entre estes íons metálicos e BPHA.

Fez-se a determinação destes elementos em matriz de urânio por queima direta do extrato orgânico no espectrofotômetro de absorção atômica. Este procedimento se mostrou muito conveniente, pois, em meio orgânico ocorre um aumento na absorção dos elementos estudados, aumentando a sensibilidade do método de determinação.

Fez-se o mascaramento da reação do íon uranilo com BPHA utilizando-se carbonato de sódio, devido a simplicidade na preparação do complexo de tricarbonato de uranilo e sódio e da maior solubilidade deste complexo na fase aquosa, favorecendo o uso de menor volume de FA e maior quantidade de matriz, o que é muito conveniente em análise de traços.

O aumento do pH para valores acima de 8,25 revelou ser uma influência decisiva, diminuindo a extração de Fe (III) e In (III). Acredita-se que esta ação se deva à formação de hidróxidos destes elementos em pH mais elevado, vencendo a competição no equilíbrio químico.

Escolheu-se o valor 9,0 como pH de trabalho para o método de separação, pois, além de permitir uma boa extração dos elementos, existe nesta região de pH uma certa ação tampão do sistema CO_3^{2-}/HCO_3^- facilitando o ajuste deste valor de pH.

O uso de uma relação FO/FA $\ll 1$ permitindo assim, além da separação, a concentração dos elementos traços na fase orgânica, mostrou-se satisfatória em meio carbonato de uranilo numa relação menor ou igual a 4:1 (CO_3^{2-}/UO_2^{2+}), até uma concentração total de $Na_2CO_3 = 1,0 M$. Para relações maiores ocorrerá o mascaramento da reação de Pb (II) com BPHA, diminuindo a extração deste íon. Logo, o urânio atua como agente desmascarante do Pb (II) em meio carbonato.

Upor e Nagy, num conjunto de trabalhos, estudando a retenção de íons metálicos em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$,^(56,62) também observaram a mesma influência da concentração de carbonato, diminuindo a retenção e coprecipitação dos íons estudados, bem como a ação desmascarante de alguns íons, entre os quais UO_2^{2+} e Th^{4+} . Tomida⁽⁵⁵⁾ também observou a influência da concentração de carbonato na retenção de lantanídeos e tório em colunas de alumina e resinas de troca iônica.

Ao contrário do comportamento de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$ e $\text{Pb}(\text{II})$, o método aqui descrito mostrou-se inadequado para $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$, acreditando-se que isto se deva à baixa solubilidade em benzeno dos quelatos formados com BPHA em meio carbonato. Este fenômeno foi relatado recentemente por Bag⁽⁵⁾, que demonstrou a polimerização dos complexos de BPHA e $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Mn}(\text{II})$. Isto impede a solubilidade dos mesmos em certos solventes orgânicos.

Para $\text{Hg}(\text{II})$ deve ocorrer a precipitação de hidróxido de mercúrio - II que indo diretamente a óxido, vai mascarar a reação deste íon com BPHA. Este fato foi descrito por Riedel⁽⁴²⁾.

4.1 - Sugestões

O mascaramento do íon urânio com carbonato e o uso de agente quelante para certos íons presentes como microconstituintes evidencia-se como uma linha de pesquisa interessante para a separação de traços metálicos de matriz de urânio.

É grande o número de métodos de extração de íons metálicos por solventes usando soluções de diferentes agentes quelantes em $\text{pH} > 8$. Logo, com uma escolha adequada do agente quelante, do solvente e do pH da fase aquosa, poder-se-ia conseguir separações bem seletivas.

Alguns experimentos com 8-hidróxiquinolina, 8-hidróxiquinaldina, acetilacetona e dietilditiocarbamato de sódio já foram feitos em nossos laboratórios, com resultados encorajadores.

Além disto, a técnica pode ser usada para outras separações, como por exemplo, de traços metálicos em matriz de tório ou zircônio, que são bem complexados com carbonato.

A separação de $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ usando-se cromatografia de extração em colunas de alumina ou sílica, impregnadas com BPHA, nas mesmas condições de concentração de urânio, concentração de carbonato e pH, usadas neste trabalho, é outra alternativa a ser experimentada. Esta possibilidade existe, pois, foi observado que os precipitados formados quando da tentativa de extração destes íons pelo método proposto neste trabalho, continham quase que totalmente as massas destes elementos, adicionadas previamente.

Alguns ensaios neste sentido já foram feitos em nossos laboratórios, notando-se que o urânio em meio carbonato $\text{pH} = 9,0$ não é retido em coluna de sílica impregnada com BPHA, enquanto alguns íons como $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ o são.

Os estudos da separação de traços de matriz de urânio em meio carbonato de amônio é uma linha interessante a ser desenvolvida, pois, no ciclo do combustível nuclear existe um processo (AMEX) onde a purificação do urânio é feita extraíndo-se o íon urânio para a fase orgânica e depois fazendo-se reversão para a fase aquosa com carbonatos de amônio ou de sódio. Obtém-se assim o tricarbonato de urânio e amônio ou sódio. Esta solução é aquecida, ocorrendo então a precipitação de hidróxido de urânio rico em amônio ou do DUS, respectivamente⁽¹⁶⁾. O controle da pureza do combustível nuclear poderia ser feito na solução de tricarbonato de urânio e amônio, diretamente na usina, extraíndo-se as impurezas com agente quelante.

ABSTRACT

It has been demonstrated in this work that there exist as possibility of separating quantitatively ~~the~~ trace impurities like Cu, Fe, In and Pb, present in uranium base materials of nuclear grade. The method consists in using a solvent extraction technique which makes use of N-benzoylphenylhydroxylamine (BPHA) benzene solution and separation has been effected in a medium containing .252 moles per liter of sodium-uranyl tricarbonate at pH of 9.0. Carbonate ions under such conditions inhibit uranium extraction by masking uranyl ion BPHA reaction.

It was noticed during the course of this work that the uranyl ions show a demasking action, releasing, thereby, Pb (II) ions which are being extracted from carbonate medium.

The Atomic Absorption Spectrophotometry Technique was used to obtain the experimental data.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALIMARIN, I. P. et alii. The relationship between the extractability of inner complex (chelate) and the pH of the aqueous phase: minima on extraction curves. *J. analyt. Chem. USSR*, New York, 17(5) 543-8, Aug. 1962.
2. _____ et alii. *Uspekhi. Khim.*, 31:989, 1962 apud DE, A. K. et alii. *Solvent extraction of metals*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970. p.114. item 58.
3. ASHBROOK, A. W. & RITCEY, G. M. Spectrophotometric determination of aluminum in uranium metal and its compounds. *Can. J. Chem.*, Ottawa, 39:1109-12, 1961.
4. AYRES, G. H. *Análisis químico cuantitativo*. Madrid, Ed. Castillo, 1970.
5. BAG, S. P. & LAHIRI, S. Transition metal complexes of N-benzoylphenyl hydroxylamine structures and formation constants. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 38:1611-3, 1976.
6. BAMBERGER, E. Versuche zur Darstellung von B-Phenylhydroxylamin-O-methylather. *Ber. dt. chem. Ges.*, Berlin, 52:1111-23, 1919.
7. BERG, E. W. Elimination of undesired reactions through use of sequestering (masking) agents. In: _____ *Physical and chemical methods of separation*. New York, McGraw-Hill, 1963. p.343-57.
8. BLAKE, C. A. et alii. Studies in the carbonate-uranium system. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., 78:5978-83, 1956.
9. BRILL, K. *Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório*. São Paulo, Orquima S. A., 1959. (LOP-2).
10. BROWN, K. B. & SCHMITT, J. M. *Studies in the carbonate-uranium system. 2. The solubility of sodium uranyl tricarbonate in solutions of certain sodium salts*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Y-12 Area, Oct. 1950. (AEC-3229).
11. BRYDON, G. A. & RYAN, D. E. Thiobenzoylphenylhydroxylamine: potential analytical reagent. *Analyt. chim. Acta*, New York, 35:190-4, 1966.

12. CHERNYAEV, I. I., ed. Uranyl carbonate complexes. In: Complex compounds of uranium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966. p.12-37.
13. et alii. The structure of complex uranyl compounds. In: UNITED NATIONS, Geneva. *Proceedings of the second United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy held in Geneva, 1 September-13 September 1958*, v.28: *Basic Chemistry in nuclear energy*. Geneva, 1958. p.235-49.
14. CHWASTOWSKA, J. & MINCZEWSKI, J. The use of benzoylphenylhydroxylamine for extractive separation of heavy metals. 1. Extraction of copper, iron, lead, nickel, cobalt and cadmium. *Chemia analit.*, Warszawa, 8:157-62, 1963 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 59:14644h, 1963.
15. CINNEID, S. O. et alii. Equilibria in uranyl carbonate systems. 1. The overall stability constant of $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{6-}$. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 37:1013-8, 1975.
16. CROUSE, D. J. et alii. *Progress report on separation and recovery of uranium and thorium from sulfate liquors by the Amex process*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jan. 1957. (ORNL-2173).
17. DAS, B. & SHOME, S. C. Determination of lanthanum with N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 32:52-6, 1965.
18. DAS, H. R. & SHOME, S. C. Determination of indium and gallium with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 27:545-50, 1962.
19. DAS, J. & SHOME, S. C. Gravimetric determination of beryllium with N-benzoylphenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 24:37-40, 1961.
20. DE, A. K. et alii. *Solvent extraction of metals*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970.
21. DUTT, N. K. & SESHADRI, T. Organic reagents used in inorganic analysis. 5. Determination of formation constants of uranium (VI) chelates with several hydroxamic and N-arylhydroxamic acids. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 31:3153-7, 1969.
22. _____. Chemistry of lanthanons-XXIV: Formation constants of rare earth complexes with N-benzoyl N-phenylhydroxylamine (BPHA). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 31:3336-8, 1969.
23. DYRSSEN, D. Studies on the extraction of metal complexes. 32. N-phenyl-benzohydroxamic acid. *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 10:353-9, 1956.
24. EBELMEN, J. Liebig's Ann. (3), 5, 189, 1852 apud McCLAIN, L. A. The carbonate chemistry of uranium. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August-20 August 1955*, v.8: *Production technology of the materials used for nuclear energy*. Geneva, 1958. p.37, item 44.
25. FIOLETOVA, A. E. Determination of small amounts of aluminum in uranium by a luminescent method. *J. analyt. Chem. USSR*, New York, 17(3):305-7, May/June, 1962.

26. FROMAGE, F. & FIORINA, S. Sur les carbonates et hydrogencarbonate plombate (II) de potassium. *C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 268(C-17):1764-6, 1969.
27. GOMIERO, L. A. et alii. *Determinação espectrofluorimétrica de micro-quantidades de alumínio em urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1976. (IEA-428).
28. JAIMI, J. P. & SOGANI, N. O. Stability constants of Pd (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Mn (II), chelates of N-BPHA. *Zh. Naturforsch.*, 22(3):922, 1967 apud *Chem Abstr.*, Easton, Pa., 68-16583g, 1968.
29. KAIMAL, V. R. M. & SHOME, S. C. Gravimetric determination of tungsten (VI) with N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 31:268-71, 1964.
30. _____ & SHOME, S. C. Separation of titanium from other elements with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 27:300-2, 1962.
31. LYLE, S. J. & SHENDRIKAR, A. D. A separation scheme for gallium, indium, thallium, germanium, tin and lead by solvent extraction with N-benzoyl-n-phenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 32:575-82, 1965.
32. McCLAIN, L. A. et alii. The carbonate chemistry of uranium. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August-20 August 1955*, v.8: *Production technology of the materials used for nuclear energy*. New York, 1956. p.26-37.
33. MAIN, A. R. Determination of uranium reduction with stannous chloride. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 26:1507-9, 1954.
34. MAJUNDAR, A. K. *N-BPHA and its analogues*. Oxford, Pergamon, 1972.
35. MORAES, S.; CIPRIANI, M. & ABRÃO, A. *Separação de traços de zinco e de paládio em urânio por extração com tri-n-octilamina. Determinação direta na fase orgânica por absorção atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1974. (IEA-367).
36. _____. *Separation of Cu, In, Fe and Sn from nuclear grade thorium by tri-n-octyl amines-5 M HCl and their determination by atomic absorption spectrophotometry*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mar. 1976. (IEA-406).
37. MORRISON, G. H. & FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, Wiley, 1957.
38. NI, C. M. et alii. Extraction of tungsten (W) with p-phenylbenzohydroxamic acid (PBHA). *Hue Hsueh Tung Pao*, (11): 46-7, 1962 apud *Chem Abstr.*, Easton, Pa., 61:15326, 1964.
39. PER'KOV, I. G. & KOMAR', N. P. The system ferric ions N-benzoylphenylhydroxylamine (BPHA)-water-chloroform: communication 1. *J. analyt. Chem. USSR*, New York, 22(5):429-36, May 1967.
40. PERRIN, D. D. *Masking and desmasking of chemical reactions: theoretical aspects and practical applications*. New York, Wiley-Interscience, 1970.

41. RAMIREZ-MUÑOZ, J. *Atomic-absorption spectroscopy and analysis by atomic-absorption fluorimetry*. Amsterdam, Elsevier, 1968.
42. RIEDEL, A. Systematic study of the extraction of metals using N-benzoyl N-phenylhydroxylamine. *J. radioanalyt. Chem.*, Lausanne, Swiss., 13:125-34, 1973.
43. SCHWEITZER, G. K. & ANDERSON, M. M. The solvent extraction equilibria of some indium (III) chelates. *J. inorg. nucl. Chem.*, New York, 30:11051-6, 1968.
44. _____ & COE, G. R. Studies of the solvent extraction of indium oxinate. *Analytica chim. Acta*, New York, 24:311-5, 1961.
45. _____ & HOWE, III, L. H. Solvent extraction studies of some cobalt (II) chelates. *Analytica chim. Acta*, New York, 37:316-24, 1967.
46. SHENDRIKAR, A. D. Substituted hydroxylamine as analytical reagents. *Talanta*, Oxford, 16:51-63, 1969.
47. SHOME, S. C. *Current Sci., India*, 13:257, 1944 apud SHENDRIKAR, A. D. Substituted hydroxylamine as analytical reagents. *Talanta*, Oxford, 16:63, item 53, 1969.
48. _____. Gravimetric determination of copper, iron, aluminum and titanium with N-benzoylphenylhydroxylamine. *Analyt. Lond.*, 70:27-32, 1950.
49. SHUKLA, J. D. et alii. Rapid solvent extraction of uranium (VI) with N-phenylbenzohydroxamic acid. *Separ. Sci.*, 8(3):387-93, 1973 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 29:68, 1974.
50. SINHA, S. K. & SHOME, S. C. *Current Sci., India*, 26:249, 1957 apud SHENDRIKAR, A. D. Substituted hydroxylamine as analytical reagents. *Talanta*, Oxford, 16:63, item 60, 1969.
51. _____ & SHOME, S. C. Gravimetric determination of molybdenum and its separation from other metals with N-benzoylphenylhydroxylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, 24:33-6, 1961.
52. STARY, J. *The solvent extraction of metal chelates*. Oxford, Pergamon, 1964.
53. _____. Systematic study of the solvent extraction of metal oxinates. *Analytica chim. Acta*, New York, 28:132-49, 1963.
54. SUDAKOV, F. D. The masking of reactions. *Russ. chem. Rev.*, London, 37(2):142-55, 1968.
55. TOMIDA, E. K. *Comportamento cromatográfico dos carbonatocomplexos de lantanídeos e de tório em alumina. Comparação com resinas de troca iônica*. São Paulo, 1975. (Tese de Doutorado).
56. UPOR, E. Investigating the separation of trace elements by precipitation and extraction. *Kem. Közlem.*, 34(1):45-71, 1970, apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 25:44436, 1971.

57. UPOR, E. Separation of the trace elements by precipitation and extraction. *Kem. Kozlem.*, 34:45-71, 1970 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 25:54734, 1971.
58. _____ & NAGY, G. Possibilities of reducing losses in the separation of trace elements by precipitation: determination of adsorption complexes. In: BUZAS, I., ed. *Proceedings of the third analytical chemical conference, Budapest, August 24-29, 1970*. Budapest, Akademiai Kiado, 1970, v.1, p.227-31 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 25:31944, 1971.
59. _____ & NAGY, G. Separation of trace by precipitation. 9. Further study of the sorption of uranium (VI) in carbonate media. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 70(3):185-8, 1971 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 26:14790, 1972.
60. _____ & NAGY, G. _____ 10. Sorption of Th^{4+} , and Zr^{4+} , and Hf^{4+} on $\text{Fe}(\text{OH})_3$ from Na_2CO_3 solution. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 78(1):47-55, 1973 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 29:7559, 1974.
61. _____ & NAGY, G. Separation of uranium with of carbonate: effect of thorium hydroxide desorbent. *Magy. Kem. Foly.*, 73:20-5, 1967 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Rige, Tenn., 22:42626, 1968.
62. _____ & NAGY, G. Some problems in the separation of traces of elements by precipitation. 4. Separation through the carbonates: its use in determining trace contaminants in uranium compounds. *Acta chim. Hung.*, Budapest, 52(3):235-42, 1967.
63. YATSIMIRSKII, K. B. & VASIL'EV, V. P. *Instability constants of complex compounds*. London Pergamon, 1960.
64. ZOLOTOV, Y. A. & KUZ'MIN, N. M. Extraction in emission and atomic absorption flame fotometry: direct spraing of extracts into the flame-review. *J. analyt. Chem.*, USSR, New York, 22:654-62.

