

BR 901600



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

Alcídio Abrão

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 002

JANEIRO/1976

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

Alcídio Abrão

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em
Química Analítica" – Orientador Prof. Dr. Paschoal Senise.
Apresentada e defendida em 21 de agosto de 1971,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MARÇO/1974

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

Ricardo Ribeiro Pieroni

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

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	2
I.1 – Hipótese e objetivo	4
I.2 – Estudos realizados	6
I.3 – Aplicações possíveis	7
I.4 – Revisão bibliográfica	7
CAPÍTULO II	
RESUMO DOS DADOS PUBLICADOS SOBRE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES USANDO AMINAS DE ALTO PESO MOLECULAR	10
II.1 – Revisão histórica	10
II.2 – Extração de ácidos	12
II.3 – Extração de sais metálicos	13
II.4 – Sais de amônio quaternário	14
II.5 – Formação de terceira fase	16
II.6 – Mecanismo de extração	16
CAPÍTULO III	
COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO, COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO	18
III.1 – Expressão matemática para os coeficientes de partição K_D e para os coeficientes de distribuição E_{ij}^0	18
III.2 – Porcentagem de extração	20
CAPÍTULO IV	
TIOURÉIA E SEUS COMPLEXOS COM VÁRIOS ELEMENTOS	21
IV.1 – Tiouréia e suas propriedades	21
IV.2 – Reações da tiouréia com vários elementos	21
IV.3 – Natureza dos complexos formados com tiouréia	22
IV.4 – Constantes de formação dos complexos com tiouréia	22
IV.5 – Comportamento químico dos vários complexos com tiouréia	24
IV.5.1 – Bismuto	24
IV.5.2 – Chumbo	24
IV.5.3 – Cobre	24

	Página
IV.5.4 – Ferro	25
IV.5.5 – Índio e cádmio	25
IV.5.6 – Grupo da platina	25
IV.5.6.1 – Irídio e ródio	25
IV.5.6.2 – Ósmio	26
IV.5.6.3 – Platina	27
IV.5.6.4 – Paládio	27
IV.5.6.5 – Rutênio	27
IV.5.7 – Ouro e mercúrio	29
IV.5.8 – Prata	29
IV.5.9 – Pênio	29
IV.5.10 – Selênio	29
IV.5.11 – Tália	30
IV.5.12 – Telúrio	30
IV.5.13 – Zinco, níquel, cobalto, manganês e crômio	30
IV.6 – Derivados de Tiouréia	30
IV.7 – Tiouréia como gerador de H ₂ S	31

CAPÍTULO V

REAGENTES, EQUIPAMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS	31
V.1 – Reagentes	31
V.2 – Traçadores radioativos	32
V.3 – Equipamento	32
V.4 – Métodos analíticos	32
V.5 – Modo operatório para as experiências de extração	32

CAPÍTULO VI

EXPERIÊNCIAS DE EXTRAÇÃO	34
VI.1 – Técnica experimental	34
VI.2 – Urânio	34
VI.2.1 – Extração de urânio com aminas	34
VI.2.2 – Comportamento do íon urânio com tiouréia	34
VI.2.3 – Sistema HCl	35
VI.2.3.1 – Reagentes	36
VI.2.3.2 – Extração de UO ₂ Cl ₂ com TOA diluída em MIC, Xileno, benzeno e varsol	36
VI.2.3.3 – Tempo de extração (equilíbrio)	36
VI.2.3.4 – Limiar da concentração de HCl na extração de U	36
VI.2.3.5 – Capacidade de saturação da fase orgânica em urânio	38
VI.2.3.6 – Espectros de absorção molecular para os sistemas UO ₂ Cl ₂ -TOA em MIC, Xileno e benzeno	39
VI.2.3.7 – Curvas de calibração para a determinação direta de urânio na fase orgânica	39
VI.2.3.8 – Efeito da presença de tiouréia na extração	42

	Página
VI.2.3.9 -- Estabilidade da fase orgânica carregada com urânio (envelhecimento)	42
VI.2.3.10 -- Testes de urânio na fase orgânica	42
VI.2.4 -- Sistema HNO_3	43
VI.2.4.1 -- Extração de nitrato de urânio em meio HNO_3	43
VI.2.4.2 -- Espectros de absorção molecular para nitrato de urânio na fase orgânica (TOA-benzeno)	44
VI.2.5 -- Sistema H_2SO_4	44
VI.2.5.1 -- Concentração ótima da amina	44
VI.2.5.2 -- Concentração de sulfato na extração com aminas	45
VI.2.5.3 -- Velocidade de extração	45
VI.2.5.4 -- Extração do sulfato de urânio	45
VI.2.5.5 -- Capacidade e saturação da fase orgânica em U	47
VI.2.5.6 -- Curva de coloração para a determinação direta de urânio na fase orgânica	47
VI.2.5.7 -- Extração de urânio na presença de tiouréia	47
VI.2.5.8 -- Espectros de absorção molecular para o sistema UO_2SO_4 - TOA - benzeno	47
VI.2.6 -- Urânio: conclusões	48
VI.3 -- Ferro	48
VI.3.1 -- Sistema HCl : extração de ferro e outros elementos	50
VI.3.2 -- Sistema HNO_3	51
VI.3.3 -- Sistema H_2SO_4	51
VI.3.4 -- Comportamento do íon Fe^{3+} na presença de tiouréia	54
VI.3.5 -- Testes para o sistema Fe-tiouréia com tiocianato e ferrocianeto	54
VI.3.6 -- Sistema HCl : extração de FeCl_3	54
VI.3.7 -- Reextração de FeCl_3 da fase orgânica pela tiouréia	55
VI.3.8 -- Espectros de absorção molecular para as fases orgânicas FeCl_3 -TOA-diluentes (MCl_2 , Xil , Benzeno)	55
VI.3.9 -- Estabilidade da fase orgânica	55
VI.3.10 -- Sistema H_2F_2 : extração com e sem tiouréia	55
VI.3.11 -- Sistema HNO_3 : extração de ferro com e sem tiouréia	58
VI.3.12 -- Conclusões	59
VI.4 -- Cádmio	59
VI.4.1 -- Comportamento dos complexos cádmio-tiouréia	59
VI.4.2 -- Testes para os complexos cádmio-tiouréia	59
VI.4.3 -- Traçador radioativo para cádmio	59
VI.4.4 -- Extração de cloreto de cádmio com TOA	60
VI.4.5 -- Espectros de absorção molecular para cloreto de cádmio em TOA-xileno	60
VI.4.6 -- Conclusões	60
VI.5 -- Índio	61
VI.5.1 -- Extração de cloreto de índio com TOA	61
VI.5.2 -- Separação cádmio-índio por meio de TOA-benzeno	61
VI.5.3 -- Conclusões	63
VI.6 -- Zinco	63
VI.6.1 -- Extração de cloreto de zinco por TOA	63
VI.6.2 -- Traçador radioativo para zinco	63

	Página
VI.6.3 – Extração de cloreto de zinco em função da concentração de HCl	63
VI.7 – Cobre	64
VI.7.1 – Extração de cloreto de cobre por aminas	64
VI.7.2 – Comportamento do íon Cu^{++} com tiouréia	64
VI.7.3 – Extração de cloreto de cobre por TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia	65
VI.7.4 – Conclusões	66
VI.8 – Cobalto	66
VI.8.1 – Extração do cloreto de cobalto	66
VI.8.2 – Complexos cobalto-tiouréia	66
VI.8.3 – Extração de cloreto de cobalto por TOA-diluentes. Efeito da tiouréia	66
VI.8.4 – Conclusões	66
VI.9 – Níquel	67
VI.9.1 – Extração de cloreto de níquel com aminas	67
VI.9.2 – Comportamento de Ni-II com tiouréia	67
VI.9.3 – Conclusões	67
VI.10 – Manganês	67
VI.10.1 – Extração de Mn-II por aminas de alto PM	67
VI.10.2 – Extração de Mn-VII por aminas de alto PM	68
VI.10.3 – Comportamento de Mn-II e Mn-VII com tiouréia	68
VI.11 – Crômio	68
VI.11.1 – Extração de Cr-III em meio HCl com aminas	68
VI.11.2 – Extração de Cr-VI por TOA em meio ácido	68
VI.11.3 – Comportamento de Cr-III e Cr-IV com tiouréia	68
VI.11.4 – Espectros de absorção TOA-benzeno-Cr-VI	68
VI.12 – Prata	69
VI.12.1 – Extração de prata com aminas	69
VI.12.2 – Comportamento de Ag^+ com tiouréia	69
VI.12.3 – Extração de Ag^+ em meio HCl por TOA-diluentes	69
VI.12.4 – Extração do complexo prata-tiouréia com TOA	69
VI.12.5 – Reextração de Ag da TOA-benzeno com tiouréia	70
VI.12.6 – Extração de iodeto de prata por TOA	70
VI.12.7 – Traçador radioativo para prata	71
VI.12.8 – Conclusões	71
VI.13 – Bismuto	71
VI.13.1 – Extração de bismuto com aminas	71
VI.13.2 – Comportamento de Bi-III com tiouréia. Testes	71
VI.13.3 – Extração de cloreto de bismuto na presença de Tu	72
VI.13.4 – Reextração de cloreto de bismuto da F.O. com tiouréia	72
VI.13.5 – Conclusões	72
VI.14 – Chumbo	73
VI.14.1 – Extração de chumbo com aminas	73
VI.14.2 – Comportamento dos complexos chumbo-tiouréia. Testes para chumbo	73
VI.14.3 – Extração de cloreto de chumbo por TOA-diluentes em função da concentração de HCl	74
VI.14.4 – Estudo de reextração do chumbo com tiouréia	74

	Página
VI.14.5 – Extração de iodeto de chumbo por TOA	75
VI.14.6 – Conclusões	76
VI.14.7 – Preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso como traçadores. Extração a partir de ThCl ₄ com TOA-benzeno	76
VI.14.7.1 – Solução de cloreto de tório	77
VI.14.7.2 – Extração de chumbo-212 e bismuto-212 em meio HCl	77
VI.14.7.3 – Extração de chumbo-212 e bismuto-212 na presença de KI	77
VI.14.7.4 – Efeitos de carregador(Pb), tiouréia e KI na extração de chumbo-212 em ThCl ₄	79
VI.14.7.5 – Extração de tálio-208	79
VI.14.7.6 – Método para a preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso como traçadores	80
VI.15 – Tádio	80
VI.15.1 – Extração de tálio com aminas	80
VI.15.2 – Comportamento de tálio com tiouréia	80
VI.15.3 – Extração de cloreto de tálio com TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia.	80
VI.16 – Rutênio	82
VI.16.1 – Extração de rutênio com aminas em meio HCl	82
VI.16.2 – Comportamento de rutênio com tiouréia	82
VI.16.3 – Teste para o sistema rutênio-tiouréia	82
VI.16.4 – Traçador de rutênio-103-106	82
VI.16.5 – Extração de cloreto de rutênio e reextração com tiouréia	83
VI.16.6 – Extração do complexo rutênio-tiouréia com TOA	83
VI.16.7 – Espectros da fase orgânica R ₄ Cl ₃ -TOA-benzeno	84
VI.16.8 – Conclusões	84
VI.17 – Ródio	84
VI.17.1 – Extração de Ródio com aminas	84
VI.17.2 – Comportamento de Rh com tiouréia	85
VI.17.3 – Extração de Cloreto de ródio com TOA-benzeno e reextração com tiouréia ..	85
VI.17.4 – Extração do complexo ródio-tiouréia p/TOA	85
VI.18 – Paládio	85
VI.18.1 – Extração de paládio com aminas	85
VI.18.2 – Comportamento de paládio com tiouréia	86
VI.18.3 – Extração de cloreto de paládio em meio HCl com TOA-benzeno	86
VI.18.4 – Traçador de Paládio-109	86
VI.18.5 – Reextração de PdCl ₂ com tiouréia	86
VI.18.6 – Extração de Pd-tiouréia com TOA	87
VI.18.7 – Espectros da F.O. PdCl ₂ TOA-benzeno	87
VI.18.8 – Sistema HNO ₃ . Extração do nitrato de paládio com TOA-benzeno	87
VI.18.9 – Reextração do nitrato de paládio da fase orgânica usando tiouréia	87
VI.18.10 – Extração de paládio-tiouréia em meio HNO ₃	87
VI.18.11 – Sistema H ₂ SO ₄ . Extração de paládio com TOA	88
VI.18.12 – Reextração de PdSO ₄ ·TOA com tiouréia	88
VI.18.13 – Extração de paládio-tiouréia em meio H ₂ SO ₄	88
VI.18.14 – Conclusões	88
VI.19 – Platina	89
VI.19.1 – Extração da platina com aminas de alto PM	89

	Página
VI.19.2 – Comportamento de platina com tiouréia	89
VI.19.3 – Extração de cloreto de platina-IV com TOA	89
VI.19.4 – Reextração do $PtCl_4$ da fase orgânica com tiouréia	89
VI.19.5 – Extração dos complexos Pt-tiouréia com TOA-benzeno	90
VI.19.6 – Conclusões	90
VI.20 – Iridio	90
VI.20.1 – Extração com aminas de alto peso molecular	90
VI.20.2 – Comportamento de irídio com tiouréia	90
VI.20.3 – Extração de cloreto de irídio com TOA-benzeno. Efeito da presença de tiouréia na extração e na reextração. Conclusões	91
VI.21 – Ósmio	91
VI.21.1 – Extração de osmio com aminas	91
VI.21.2 – Comportamento de ósmio com tiouréia	92
VI.21.3 – Extração de Os-IV por TOA-benzeno em meio HCl	92
VI.21.4 – Extração do complexo ósmio-tiouréia	92
VI.21.5 – Reextração de ósmio da fase orgânica com tiouréia	93
VI.22 – Ouro	93
VI.22.1 – Extração de ouro com aminas de alto PM	93
VI.22.2 – Comportamento de ouro com tiouréia	93
VI.22.3 – Extração de $AuCl_3$ com TOA-diluentes em função da concentração de HCl ..	93
VI.22.4 – Traçador radioativo para ouro	93
VI.22.5 – Reextração do $AuCl_3$ -TOA com tiouréia	94
VI.22.6 – Extração do complexo Au-tiouréia com TOA-diluentes	94
VI.22.7 – Espectros de absorção molecular do cloreto de Au-III em TOA-benzeno	94
VI.22.8 – Conclusões	94
VI.23 – Mercúrio	95
VI.23.1 – Extração de mercúrio com aminas	95
VI.23.2 – Comportamento de mercúrio com tiouréia	95
VI.23.3 – Extração de cloreto de mercúrio com TOA-diluentes	95
VI.23.4 – Reextração de mercúrio da fase orgânica com tiouréia	95
VI.23.5 – Extração dos complexos Hg-tiouréia	96
VI.23.6 – Conclusões	96
VI.24 – Estanho	96
VI.24.1 – Extração com aminas	96
VI.24.2 – Comportamento de estanho com tiouréia	97
VI.24.3 – Extração de cloreto de estanho-II com TOA-benzeno	97
VI.24.4 – Reextração do $SnCl_2$ da fase orgânica com tiouréia	97
VI.24.5 – Extração de Sn-tiouréia com TOA-diluentes	97
VI.24.6 – Traçador radioativo para estanho	98
VI.24.7 – Conclusões	98
VI.25 – Antimônio	98
VI.25.1 – Extração com aminas de alto PM	98
VI.25.2 – Comportamento de antimônio com tiouréia	98
VI.25.3 – Extração de cloreto de antimônio com TOA-benzeno	99
VI.25.4 – Reextração de $SbCl_3$ da TOA-benzeno com tiouréia	99
VI.25.5 – Extração de Sb-III-tiouréia por TOA-benzeno	99

	Página
VI.25.6 – Sistema iodeto: extração com TOA-benzeno	100
VI.25.7 – Traçador radioativo para antimônio	100
VI.25.8 – Conclusões	100
VI.26 – Resultados gerais das extrações e reextrações no sistema TOA-benzeno-HCl	100
 CAPÍTULO VII	
ALGUMAS APLICAÇÕES	104
VII.1 – Urânio	104
VII.1.1 – Separação urânio-cádmio	104
VII.1.2 – Separação urânio e índio de cádmio	105
VII.1.3 – Separação urânio e ferro de cádmio	107
VII.1.4 – Separação urânio-prata	108
VII.1.5 – Separação urânio-paládio	109
VII.1.6 – Separação urânio-rutênio	109
VII.1.7 – Método para a determinação espectrofotométrica de urânio	109
VII.2 – Separação ferro-cádmio-índio	111
VII.3 – Separação cobre-cobalto	111
VII.4 – Prata	111
VII.5 – Chumbo e Bismuto	113
VII.5.1 – Preparação de chumbo-212 e bismuto-212 para uso com traçadores	114
VII.6 – Separação cádmio-índio Preparação de índio-115m livre de carregador	114
VII.7 – Separação de cobre de vários elementos	114
VII.8 – Cobalto	115
VII.9 – Rutênio	115
VII.10 – Paládio	116
VII.11 – Platina	116
VII.12 – Ouro	116
VII.13 – Estanho	117
VII.14 – Mercúrio	117
VII.15 – Determinação de elementos diretamente na fase orgânica amina-diluyente	117
VII.15.1 – Determinação de chumbo por absorção atômica	118
VII.15.2 – Determinação de prata, cádmio e zinco por absorção atômica	118
VII.16 – Separações pela cinética química de complexação com tiouréia	118
VII.17 – Separações pela cinética química de reextração com tiouréia	119
 CAPÍTULO VIII	
DISCUSSÃO	119
Reextração	120
Aplicações Gerais	121
Mecanismo	122
Colorimetria na fase orgânica. Determinação espectrofotométrica de urânio	122
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

FIGURAS

Figura 1 – Espectro de absorção UO_2Cl_2 -TOA-benzeno	40
Figura 2 – Curvas de calibração para urânio / Curva segundo Ringbom	41
Figura 3 – Espectro de Absorção para o Sistema UO_2SO_4 -TOA-benzeno	49
Figura 4 – Espectros FeCl_3 -TOA-MIC e FeCl_3 -TOA-Xileno	56
Figura 5 – Espectro UO_2Cl_2 - FeCl_3 -TOA-Xileno	57
Figura 6 – Espectros de energia gama	62
Figura 7 – Separação U-Cd-In	103
Figura 8 – Separação U-Cd-In	107

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

Alcídio Abrão

RESUMO

A extração de complexos aniônicos pelas aminas de cadeias longas oferece muitas possibilidades ao químico analista. Muitas aplicações já são de uso corrente e muitas outras são potencialmente previstas para diversas áreas, incluindo-se hidrometalurgia, química de produtos de fissão, química dos metais de transição, dos elementos do grupo da platina, dos actínídeos e dos lantanídeos, recuperação e descontaminação na disposição de resíduos. Ênfase especial é dada à química do urânio e do tório, para os quais já são incluídas aplicações de caráter industrial.

Neste trabalho é descrito o comportamento de extração de U, Fe, Cd, In, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Ag, Bi, Pb, Tl, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Au, Hg, Sn e Sb com tri-n-octilamina diluída em benzeno, xileno, varsol e metil-isobutil-cetona em meio clorídrico. Para alguns destes elementos foi estudada a extração também em meios HNO_3 , H_2SO_4 e HI. Foi estudado o efeito de tiouréia como complexante, formando espécies catiônicas com vários elementos e suas conseqüências na extração. Foi estudado também o efeito do tratamento da fase orgânica contendo o elemento extraído, por soluções ácidas de tiouréia.

O trabalho demonstra que para os elementos cujos complexos com a tiouréia são fortes, como prata, tálio-III, mercúrio, cobre, ouro, paládio, platina e rutênio, a extração é fortemente reprimida. Para complexos de força intermediária, como chumbo, antimônio e tálio-I, a tiouréia não impede a extração total, mas esta é parcialmente reprimida. Para elementos que formam complexos fracos com a tiouréia, estes são rompidos e o elemento é totalmente extraído pela amina, como é exemplo o cádmio, formando um complexo $[\text{Cd}(\text{tu})]^{++}$ fraco, mas bem extraído em meio HCl pela amina.

Este impedimento de extração através da complexação com tiouréia na fase aquosa, para vários elementos, ou a sua reextração da fase orgânica pela ação de tiouréia, vem contribuir para um melhor entendimento do mecanismo de extração com aminas de cadeia longa. Ficou evidenciado que os complexos estáveis, de natureza catiônica, formados entre tiouréia e vários elementos, não são extraídos pela amina. Isso vem confirmar o mecanismo, aceito pela maioria dos autores, de que a extração pelas aminas de alto PM é uma associação de íons entre a amina protonada e as espécies aniônicas extraídas, isto é, uma reação de troca aniônica. Este mecanismo foi comprovado uma vez mais através de experiências de troca iônica com resinas catiônica e aniônica. Espécies cloro-complexas aniônicas de Ag-I, Hg-II e Cu-II em meio HCl são fortemente fixadas em resina aniônica na forma R-Cl e totalmente eluídas por soluções HCl-tiouréia. Estas soluções clorídricas de Ag-I, Cu-II e Hg-II percoladas em coluna de resina catiônica mostraram que não houve nenhuma retenção destes elementos. Estas experiências, repetidas após a adição de tiouréia, mostraram que os complexos formados com tiouréia são totalmente retidos pela resina catiônica.

O uso de tiouréia aumentou consideravelmente a seletividade na extração e na reextração de vários elementos com tri-n-octilamina.

É dada ênfase especial à extração de urânio e sua descontaminação de vários elementos que o acompanham. Como resultado destes estudos é apresentado um método para a determinação espectrofotométrica de urânio diretamente na fase orgânica tri-n-octilamina-benzeno. O método não é o mais sensível, mas apresenta alta seletividade quando o urânio é extraído em meio HCl na presença de tiouréia.

O trabalho descreve ainda várias outras aplicações da técnica proposta, como a preparação de chumbo-212, bismuto-212 e tálio-208, extraídos de cloreto de tório por TOA-benzeno, a separação de índio-115m do seu radioisótopo gerador, cádmio-115, bem como diversos esquemas para a separação de vários elementos entre si. Uma contribuição importante é dada à química do rutênio, facilitando sua separação em misturas de produtos de fissão de difícil resolução e nas separações rutênio-bismuto, rutênio-tório e rutênio-urânio. O aproveitamento de urânio e plutônio em soluções provenientes da dissolução de elementos combustíveis queimados envolve a separação dos

produtos de fissão, entre eles o rutênio, que apresenta sérias dificuldades, tendendo sempre a acompanhar o urânio na fase orgânica usada para a sua separação (fosfato de n-tributilo e aminas). A complexação do rutênio com tiouréia permite uma extração de urânio e plutônio mais seletiva, restando o rutênio na fase aquosa.

Várias outras aplicações são indicadas para os elementos do grupo da platina, prata, mercúrio e ouro, cádmio, índio e zinco. Interessantes observações são feitas quanto à cinética de formação do complexo ferro-tiouréia (lenta), possibilitando separações deste elemento de vários outros cuja cinética é mais rápida, bem como à cinética de reextração de paládio com tiouréia em meio ácido.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As aminas de cadeias longas se mostraram excelentes agentes extratores para vários ácidos inorgânicos, muitos ácidos orgânicos e, especialmente, um grande número de complexos aniônicos metálicos. Smith e Page⁽²⁴¹⁾ mencionam as propriedades de associação das aminas alifáticas de cadeias longas com ácidos. Estas propriedades de ligação do ácido às aminas dependem do fato de que os sais formados são quase insolúveis em água, mas acentuadamente solúveis em solventes orgânicos como clorofórmio, benzeno, xileno, querosene e muitos outros. De um modo muito simplificado estas reações podem ser escritas como:



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

Desde o trabalho pioneiro de Smith e Page⁽²⁴¹⁾ um número cada vez maior de trabalhos sobre extração por aminas de alto peso molecular vem aparecendo na literatura, a grande maioria versando sobre a extração de complexos metálicos aniônicos.

Embora poucos autores^(217,258,271) tenham levantado algumas dúvidas sobre os prováveis mecanismos de extração, é um consenso geral que o mecanismo mais aceito é a transferência do elemento na forma de espécies aniônicas para a fase orgânica. Por exemplo, é bem aceita a hipótese do mecanismo de extração do urânio através da associação de íons entre espécies $\{UO_2(SO_4)_3\}^{4-}$ e aminas terciárias em meio ácido sulfúrico:



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



Assim, considerando-se as numerosas combinações de aminas primárias, secundárias, terciárias e os sais de amônio quaternário, os vários diluentes para as aminas, e, principalmente, os numerosos sistemas aniônicos possíveis, a técnica de extração com aminas oferece inúmeras possibilidades para separações químicas. Entre as vantagens oferecidas pelas aminas estão o grau de extração e o controle disponível pela escolha da estrutura da amina e do diluente. Enorme é a possibilidade de extração de cloretos, brometos, iodetos, nitratos, sulfatos, acetatos e muitos outros complexos aniônicos pelas aminas. De muita importância, por serem sistemas mais simples e mais comumente encontrados que: analítica, quer industrialmente, os cloretos, os sulfatos e por último, os nitratos, tem sido mais explorados. Um exemplo típico é a extração do íon urânio (UO_2^{2+}) para a concentração de urânio a partir de lixívia de seus minerais de baixo teor ou a sua extração separando-o de outros elementos impurificadores para a preparação de compostos de urânio de elevada pureza química. Urânio pode ser extraído de vários ácidos diluídos como sulfúrico, clorídrico, fosfórico, acético, oxálico, fluorídrico, fórmico e málico, por muitas aminas de alto peso molecular (PM), por exemplo, com MDOA em xileno⁽¹⁸⁷⁾, ou extraído de soluções diluídas de sulfato⁽⁷²⁾.

As principais variáveis controladoras da extração são aquelas que afetam a formação apropriada de complexos aniônicos, a concentração dos ânions que competem para com a amina, a natureza da amina e o diluente escolhido. O pH da solução aquosa é uma variável de grande importância, influenciando o equilíbrio de hidrólise do íon metálico ou dos ânions complexantes.

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

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

Morrison e Freiser⁽¹⁸⁹⁾ deram excelente tratamento dos princípios de extração líquido-líquido ou extração com solventes, na qual discutem as técnicas gerais envolvidas, uma revisão dos sistemas de extração e uma seleção de procedimentos representativos para os diferentes elementos. Informações pormenorizadas referentes à aplicação de extração com solventes em usinas de reprocessamento de elementos combustíveis são dadas nos Proceedings das Segunda e Terceira Conferência Internacional sobre Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, vol. 17 (1958) e vol. 10 (1964), como também pelos autores Bruce⁽⁵³⁾, Martin⁽¹⁷⁷⁾, Stoller⁽²⁴⁷⁾, Flagg⁽⁸⁵⁾ e Streton & Holdoway⁽²⁴⁹⁾.

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

Entre os requisitos para um bom sistema extrator estão:

- 1) alta capacidade de extração para as espécies desejadas;

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

Um grande número de compostos orgânicos foram experimentados para a verificação destes requisitos, principalmente após o crescente interesse pelo urânio na indústria nuclear. O éter beta-beta'-dibutoxi dietílico foi usado por muitos anos em Windscale, Inglaterra, para processar urânio irradiado⁽⁸⁷⁾ no processo Butex. O processo Redox, desenvolvido em Hanford, é baseado no uso de hexona (metil-isobutil-cetona, MIC). Um composto organo-fosforado, o fosfato de normal tributila (TBP) tem sido largamente aplicado como agente extrator no processo Purex e processos semelhantes em Hanford⁽²²⁶⁾, Marcoule⁽¹³³⁾, Trombay⁽⁹⁵⁾, Windscale II⁽²⁷⁶⁾, Fulicoro, Kjeller, Mol, Oak Ridge⁽⁷⁴⁾, Idaho Falls, Savannah River e Dounreay, sendo usado em concentrações de 20 a 30% em diluentes orgânicos, principalmente hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, enquanto os russos usam tetracloreto de carbono como diluente, como no processo Halex⁽²⁰²⁾.

Estudos sobre efeitos de radiação e estabilidade química dos diluentes indicaram que as parafinas normais em geral, e alguns poucos hidrocarbonetos aromáticos, como trimetilbenzeno e t-butil-benzeno, sofrem degradação desprezível em doses de radiação abaixo de 10^8 Rad^(23,129,260).

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

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

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

1.1 – Hipótese e Objetivo

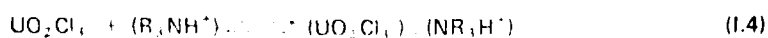
Admitamos as aminas de alto PM como sistemas extratores aniônicos líquidos, extraindo apenas espécies aniônicas. Não foi descrito ainda na literatura o uso de um complexante para certos elementos

metálicos, transformando seus cátions simples em complexos catiônicos resistentes à ação complexante de ácidos como clorídrico, nítrico, sulfúrico, iodídrico e possivelmente outros; ou então rompendo complexos aniônicos previamente existentes na solução aquosa e transformando-os em complexos catiônicos que por isso mesmo não podem mais ser extraídos pelas aminas.

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

Nos dois exemplos anteriormente citados, urânio e prata, a reação (I.2) não seria afetada pela presença de tiouréia, pois o íon UO_2^{++} não forma complexos com ela, assim não impedindo a formação posterior de espécies aniônicas com íons SO_3^{--} , Cl^- , NO_3^- e outros. Ou então forma complexos tão débeis que ânions como SO_3^{--} , por exemplo, os destruiriam para a formação de espécies aniônicas como $UO_2(SO_4)_4^{4-}$. Como consequência o trissulfato de urânio continuaria sendo extraído pela amina. Já a reação (I.3) seria totalmente impedida, pois ocorre imediatamente a formação de um complexo catiônico $Ag(tu)_3^+$ muito estável, para o qual não há associação de íons com o cátion da amina, não podendo pois ser extraído. Imaginemos agora uma extração conjunta dos íons $UO_2Cl_3^-$ e $AgCl_2^-$ em meio HCl por aminas de alto PM. Lavando-se a fase orgânica contendo estas espécies aniônicas associadas às aminas protonadas, com uma solução de HCl de mesma concentração da fase aquosa usada para a extração, mas contendo agora tiouréia, apenas a prata seria totalmente reextraída, devido a formação de complexo catiônico com a tiouréia. O urânio permaneceria totalmente na fase orgânica. Fácil é imaginar que a seletividade do sistema amina seria extraordinariamente aumentada pelo uso da tiouréia na fase aquosa de extração ou na lavagem da fase orgânica carregada.

Partimos então do conhecimento de que vários elementos metálicos formam complexos de associação com a tiouréia, de natureza catiônica, conforme os exemplos citados na Tabela III, Cap. IV. Um número cada vez maior de trabalhos tem sido publicado reforçando a convicção de que o mecanismo de extração com aminas se baseia na associação de íons, no qual o metal é extraído na forma de um ânion, como são exemplos típicos as extrações das espécies $UO_2Cl_3^-$, $ZnCl_4^{--}$, $AgCl_2^-$, $CuCl_4^{--}$, $FeCl_4^-$ e muitas outras, segundo reações cujo mecanismo mais provável permite escrever para prata e urânio, em meio HCl, as equações (I.3) e



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

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

Dependendo da estabilidade dos complexos catiônicos formados com a tiouréia, um determinado elemento poderia ser parcial ou totalmente impedido de ser extraído pelas aminas. Quando o elemento forma com a tiouréia espécies catiônicas suficientemente estáveis, a sua extração pela amina deveria ser fortemente reprimida. Estariam neste caso ferro, cobre, prata, ouro, mercúrio, tálio, platina,

paládio, ósmio e rutênio. Para os elementos que não formam complexos com a tiouréia ou cujos complexos são de fraca estabilidade, a tiouréia não impediria sua extração pelas aminas. Urânio, estanho, cádmio, índio, zinco e cobalto estariam neste caso. Certos elementos teriam sua extração pelas aminas apenas moderadamente afetada pela presença de tiouréia, como antimônio, chumbo e bismuto.

1.2 – Estudos Realizados

Os estudos aqui relatados se referem a vários aspectos fundamentais da química de extração por aminas de alto PM, na extração de 24 elementos, em sistemas HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HI. Foi estudada a extração destes elementos na presença de tiouréia como agente complexante. No Capítulo VI são descritos os resultados do efeito da tiouréia como agente complexante, formando espécies de caráter positivo (cátions) e suas conseqüências na extração de vários elementos pelas aminas, ou na lavagem de uma fase orgânica carregada com um determinado elemento, por soluções contendo tiouréia. É mostrado também no Capítulo VI, para cada elemento, o comportamento frente a esta propriedade da tiouréia. A seletividade na extração com aminas é extraordinariamente melhorada, permitindo muitas separações interessantes quando se usa tiouréia. Interessantes aplicações decorrentes da ação complexante da tiouréia, conjugada à ação extratora das aminas, são descritas no Cap. VII.

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

Preferencialmente foram estudados os sistemas contendo HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HI como agentes complexantes na fase aquosa. A extração, na maioria dos casos, foi feita por meio de tri-n-octilamina (TOA) usando-se metil-isobutil-cetona (MIC), xileno, benzeno e varsol como diluentes. Hexona não é, a rigor, um diluente inerte. Ela atua como um solvente para a extração em vários sistemas, porém, foi usada por nós para a comparação de dados. Hexona tem sido usada como diluente para aminas de alto peso molecular por vários autores. Varsol é um produto comercial usado industrialmente como diluente para solventes. Este diluente tem aproximadamente 42% de hidrocarbonetos parafínicos, 18% de hidrocarbonetos aromáticos e 40% de hidrocarbonetos naftênicos; seu P. E. está na faixa de 160-198°C. Varsol foi por nós experimentado como diluente para a tri-n-octilamina e pouco usado, pois apresentou o inconveniente de forte tendência de formação de 3ª fase. Xileno e, principalmente, benzeno foram extensivamente usados neste trabalho como diluentes para a amina.

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

O conhecimento do comportamento de extração para vários elementos num determinado sistema, na presença de tiouréia, possibilitou numerosas separações químicas de interesse, descritas mais adiante. Ênfase especial foi dada à extração de U-VI (UO₂⁺⁺) e sua descontaminação de vários elementos, estes sendo total ou parcialmente complexados pela tiouréia e ficando na fase aquosa, com o que a seletividade na extração foi enormemente aumentada. Urânio e vários outros elementos foram determinados diretamente na fase orgânica. É indicado um método para a determinação espectrofotométrica de urânio diretamente na fase orgânica.

Durante a realização deste trabalho tivemos oportunidade de empregar a tiouréia como agente precipitante de sulfetos dos vários elementos aqui estudados. Como o trabalho envolvia o uso de tiouréia como agente complexante para impedir a extração de vários elementos pela amina, ou para reextrair um certo elemento da fase orgânica amina diluente, procurou-se também utilizar a hidrólise da tiouréia para a precipitação dos sulfetos como teste para reconhecimento de vários elementos. Assim, foi estudado o

comportamento de vários elementos na presença de tiouréia em soluções alcalinas. Foram adaptados testes para a precipitação dos sulfetos de ferro, cádmio, zinco, cobre, cobalto, níquel, manganês, prata, bismuto, chumbo, tálio, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, mercúrio, estanho, antimônio e irídio. Como técnica geral a precipitação do sulfeto é facilmente conseguida adicionando-se tiouréia à solução ácida do elemento e em seguida alcalinizando com NaOH ou NH₄OH, e novamente acidulando levemente quando necessário, como para os casos de ferro e rutênio. Em muitos casos a precipitação já se dá à temperatura ambiente. A Tabela I indica os elementos precipitados por esta técnica e as condições em que realizamos a precipitação. Em todos os casos onde se conseguiu a precipitação do sulfeto, esta se mostrou muito cômoda, sem o inconveniente do cheiro de H₂S.

1.3 – Aplicações Possíveis

Das muitas aplicações que as propriedades complexantes da tiouréia nos sistemas mencionados possam ter, a separação de elementos impurificadores do urânio e sua purificação por meio de extração com aminas, uma vez que ficou demonstrado que o íon UO₂⁺⁺ não forma complexo positivo com a tiouréia e portanto continua sendo bem extraído, é de vivo interesse, quer do ponto de vista analítico, quer contemplando uma aplicação industrial de purificação de compostos de urânio.

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

1.4 – Revisão Bibliográfica

Uma revisão cuidadosa das numerosas publicações versando sobre extração com aminas de alto PM, cobrindo o período 1948 (ano do trabalho pioneiro de Smith e Page) até o final de 1970, revelou que há uma nítida predominância de trabalhos sobre o sistema HCl, seguido do sistema H₂SO₄ e depois do sistema HNO₃. Apresentamos, para cada elemento por nós estudado, um resumo da literatura corrente sobre a extração com aminas, desde suas primeiras aplicações iniciadas em 1948. No Capítulo IV fez-se uma revisão dos complexos formados pela tiouréia e suas propriedades. Extensa revisão bibliográfica também foi feita para tiouréia e sua ação complexante sobre os elementos estudados nesta tese, formando espécies de caráter positivo. Estas referências bibliográficas estão descritas no Capítulo VI.

Tabela I
Reações com Tiouréia em Meio Alcalino

Elemento	Reagente	Reações		Observações
		Temperatura Ambiente	Banho-Maria	
U-VI Fe-III	Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3	— ppt preto	— ppt preto	complexos solúveis passa a castanho (hidróxido) c/envelhecimento; volta a preto ao acidificar.
Cd-II Zn-II	NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ NaOH , NH_4OH	ppt amarelo ppt branco	ppt amarelo ppt branco	
Cu II	NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	ppt castanho	ppt preto	ppt obtido a frio escurece ao envelhecer.
Co-II	NH_4OH NaOH Na_2CO_3	sol. castanho sol. violeta sol. verde	ppt preto ppt preto ppt verde (2 min)	c/aquecimento mais prolongado, aparece ppt preto.
Ni-II	NH_4OH NaOH	sol. azul-esverdeada ppt hidróxido	não precipita ppt preto (sulfeto)	
Ag Bi	NaOH , NH_4OH NH_4OH NaOH	ppt preto ppt amarelo ppt amarelo, passa a preto c/envelhecimento.	ppt preto ppt preto ppt preto	
Pb Ru	NaOH , NH_4OH NH_4OH	ppt preto solução rósea	ppt preto sol. amarela	aquecimento prolongado precipita sulfeto.

continua

continuação

Elemento	Reagente	Reações		Observações
		Temperatura Ambiente	Banho Maria	
Ru	NaOH	solução rosea passando a castanho claro com o tempo	sol: castanho escuro	precipitado depois de aquecimento prolongado
Rh	NH ₄ OH NaOH	ppt castanho claro ppt castanho claro	ppt castanho escuro ppt castanho bem escuro	
Pd	NH ₄ OH NaOH	ppt castanho ppt castanho	ppt castanho bem esc. ppt preto	
Au	NH ₄ OH e NaOH	solução amarela	solução amarela	
Cr-III	NH ₄ OH NaOH	ppt amarelo ppt amarelo	ppt castanho ppt verde	
Hg	NaOH, NH ₄ OH	ppt preto	ppt preto	
Sn	NaOH NH ₄ OH	solução incolor ppt branco	solução incolor ppt branco	
Sb	NaOH NH ₄ OH	solução incolor ppt branco	solução incolor ppt branco	
Ir	NH ₄ OH	solução levemente amarelada.	solução levemente amarelada.	
Pt	NaOH NH ₄ OH	solução amarelo claro solução amarela, inicia precipitação. c/ envelhecimento.	solução amarelo claro ppt castanho, passando a preto c/ aquecimento prolongado.	
	NaOH	ppt castanho	castanho escuro, passando a preto.	
Ti	NH ₄ OH	ppt branco (Ti-Tu)	sol. violeta claro, precipitar. depois Ti ₂ S	
	NaOH	sol. violeta, precipitando Ti ₂ S.	ppt Ti ₂ S	
Os	NH ₄ OH	solução amarela	ppt escuro	
	NaOH	solução amarela	ppt escuro	

CAPÍTULO II

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

II.1 – Revisão Histórica

O interesse na extração de ácidos e sais metálicos de suas soluções aquosas por meio de aminas de alto PM dissolvidas em diluentes orgânicos está se expandindo muito rapidamente. Discussões dos vários fatores que afetam o equilíbrio de extração como tipo de agente extrator, ácido ou sal metálico, natureza do diluente e influência de água na fase orgânica, juntamente com a composição, dissociação ou agregação, e coeficientes de atividade dos vários complexos, como também muitas outras informações, podem ser obtidas em extensas revisões recentemente publicadas^(17,60,80,190).

Esta revisão da literatura procura mostrar mais os aspectos relacionados com o trabalho experimental descrito nos Capítulos IV, V, VI e VII, os quais dizem respeito à extração de 24 elementos, incluindo-se o urânio, de soluções contendo HCl, H₂SO₄, VO₃ e HI, por aminas de cadeias longas; foi usado, para este trabalho, quase que com exclusividade, a tri-n-octilamina (TOA), diluída em metil-isobutil-cetona (MIC), xileno, benzeno e varsol. Procurou-se mostrar ao leitor não familiarizado com as técnicas de extração com aminas algumas de suas várias possibilidades, como também algumas de suas deficiências como sistemas extratores.

Especialmente desde que Smith e Page⁽²⁴¹⁾, em 1948, mencionaram a capacidade de as aminas alifáticas de cadeias longas extraírem ácidos de suas soluções aquosas, estes compostos têm sido examinados em muitos laboratórios como sistemas extratores para sais metálicos^(6,11,26,57,89,147,159,220,231,234,259,262). Com este propósito, várias centenas de compostos orgânicos nitrogenados foram experimentados nos laboratórios de Oak Ridge (ORNL)^(51,66,68,160), concluindo-se que as aminas terciárias (PM entre 250-600) eram muito superiores ao TBP. Este era o agente extrator geralmente aplicado naquele tempo para a separação de plutônio e para a extração de íons tetravalentes em soluções de ácido nítrico^(126,138). As aminas apresentam velocidades de extração muito maior que o TBP.

Na Segunda Conferência sobre Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, 1958, as revisões de Brown e colab.⁽⁴⁹⁾ e Coleman e col.⁽⁶³⁾ mostraram as propriedades dos vários tipos de aminas. Mais tarde, várias revisões e compilações de dados experimentais sobre extração de metais com aminas foram publicados, especialmente para plutônio⁽²⁴²⁾ e abrangendo também a extração de muitos outros sais metálicos^(130,185,190,131,176). Em 1962 Coleman e colab.⁽⁶⁴⁾ consideraram os compostos orgânicos nitrogenados e fosforados como trocadores iônicos líquidos. Algumas revisões recentes sumarizam a utilização de aminas para o reprocessamento de elementos combustíveis^(17,60,301,249).

Enquanto as aplicações práticas de aminas como sistemas extratores estejam aumentando aceleradamente, o progresso quanto à teoria de extração e seus mecanismos deixam o campo aberto. Este aspecto foi discutido por Siekierski⁽²³⁷⁾.

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

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

d) ácido livre extraído pela amina

Ja em 1958, Coleman e colab.⁽⁶⁶⁾ observaram que a estrutura da amina e a natureza do diluente orgânico exercem uma profunda influência na extração. Enquanto a classe das aminas (primárias, secundárias, terciárias ou sais de amônio quaternário) exerce um pronunciado efeito, este efeito é fortemente modificado pela extensão da ramificação dos grupos alquila da amina e pela natureza do diluente usado. Observou-se que cadeias altamente ramificadas geralmente interferem com a eficiência da extração com diluentes alifáticos devido a efeitos estéricos, mas as aminas ramificadas podem ser mais compatíveis com o diluente polar, e portanto o efeito final da ramificação da cadeia sobre os coeficientes de extração depende da natureza do diluente. Por exemplo a extração de U-VI com aminas secundárias ou terciárias diluídas com clorofórmio está, geralmente, na ordem: cadeia reta > cadeia ramificada; mas usando-se querosene como diluente a ordem é reversa.

Muitos pesquisadores têm comparado os coeficientes de distribuição E_a^0 de um íon metálico com algumas características do diluente, como viscosidade, densidade, momento dipolar, índice de refração, polarização molecular e constante dielétrica^(237,244,253,254,262,266). Contudo, a influência da natureza do diluente sobre os coeficientes de distribuição E_a^0 é determinada por ambas interações, diluente-agente extrator e diluente-complexo extraído; portanto, qualquer tentativa de correlacionar o efeito do diluente com apenas uma de suas propriedades não responde satisfatoriamente. Por exemplo, em contraste com CCl_4 como diluente, o efeito global (aumento de E_a^0) para hexano e benzeno é o mesmo, mas a razão para isso é diferente, havendo predominância da interação do agente extrator no primeiro e predominância da interação do complexo extraído para este último diluente^(209,239).

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



é aproximadamente a mesma quer seja usado um alcano não-polar ou um diluente altamente polar como o-dicloroetano^(244,266).

Investigação da estabilidade de aminas de alto PM frente aos efeitos de radiação alfa e gama intensas revelaram que a extração do metal pelas n-alquilaminas é pouco afetada devido à radiação^(14,56,128,129,260,274,275,301). Ishihara e colab.^(129,260) experimentaram várias aminas secundárias e terciárias de estrutura química diferente e encontraram apenas leve influência da estrutura. Concluíram eles que para aminas com diferentes radicais substituídos existe um aumento na susceptibilidade à radiação na seguinte ordem: ciclohexil \leq alquil ramificado \leq benzil $<$ n-alkil, obviamente em contraste com a opinião aceita de que as n-alkilaminas são as mais estáveis. Quanto aos ácidos, as aminas em meio HNO_3 podem sofrer alguma degradação a quente⁽¹⁰⁶⁾.

Para as aplicações industriais, contudo, deve-se estar precavido sobre a possibilidade de degradação, os produtos sendo acumulados devido à influência simultânea de ácido nítrico, alto nível de radiação e aumento de temperatura, aparecendo sérios problemas operacionais. O ácido nitroso que se forma pela radiólise do ácido nítrico e dos nitratos⁽¹⁸⁰⁾ é especialmente pernicioso às aminas terciárias^(67,243).

Aminas terciárias em diluentes orgânicos são monoméricas^(75,119-125,191,196,227), enquanto seus sais correspondentes^(75,119-125,160,196,227) $\{R_3NH\}X$ e seus sais metálicos⁽¹⁵⁰⁾ formam agregados. Estudos desta natureza estão sendo realizados em vários países, dada sua importância, uma

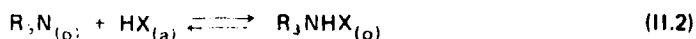
vez que a agregação do agente extrator influencia altamente a eficiência da extração dos metais. A literatura cita que sais de aminas terciárias $\{R_3NH\}_2X$ em diluentes aromáticos formam principalmente dímeros^(175,191), podendo formar polímeros em concentrações mais elevadas^(75,119-125,196,227). Porém, todos os dados sobre agregação têm sido coletados para ácidos orgânicos e aminas terciárias, portanto, não são representativos das condições de extração de metais em suas soluções de ácidos inorgânicos.

11.2 – Extração de Ácidos

Em geral as aminas são agentes extratores básicos. A determinação da basicidade das aminas alifáticas revelou que aquelas contendo substituintes que apresentam efeitos estéricos pronunciados são, via de regra, bases muito mais fracas que as aminas de baixo PM. Este efeito foi explicado como sendo devido a obstáculo estérico aos fenômenos de solvatação^(110,114).

Desde o trabalho pioneiro de Smith e Page⁽²⁴¹⁾, a extração de ácidos inorgânicos tem sido, e ainda continua, sendo estudada por vários pesquisadores. Estudos típicos de extração de vários ácidos são referidos por Coleman⁽⁶⁰⁾ e Awwal⁽¹⁷⁾. Outras referências são dadas por Gourisse⁽¹⁰⁸⁾ num estudo sobre extração de ácido nítrico e água por trilaurilamina (TLA).

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



onde os subscritos (a) = aquoso e (o) = orgânico, respectivamente. A quantidade mínima de ácido requerida para a formação do sal depende não só da amina usada (variando com sua classe e estrutura) mas também do tipo do diluente e de natureza do ânion⁽⁶⁰⁾.

A formação do par iônico na fase orgânica geralmente envolve uma fraca ligação hidrogênica entre o cátion de amônio e o ânion. Quanto menor e quanto mais básico o ânion, mais forte é a interação, mas a facilidade de extração mostra justamente a ordem oposta, por exemplo, $F^- < HSO_4^- < Cl^- < NO_3^- < ClO_4^-$. Isso é devido a interações dos íons com a fase aquosa em vez da interação com a fase orgânica, a qual prevalece na determinação da seqüência. Água é o melhor agente solvador do ânion e assim os íons deixam a fase aquosa na ordem inversa do aumento da hidratação⁽⁸¹⁾. Com o aumento da concentração do ácido, o sistema amina-diluente é capaz de extrair mais ácido do que a quantidade estequiométrica correspondente à formação do sal na equação (11.2). Esta diferença é usualmente referida na literatura como um "excesso de ácido".

O equilíbrio ácido é de fundamental importância para a extração de sais metálicos envolvendo sais de amina. Estudos quantitativos de extrações de ácidos, feitos por Allen⁽⁶⁻¹⁰⁾, enfatizaram a extração de ácido sulfúrico em relação à recuperação de urânio de lixívia sulfúrica de seus minerais. A atenção mudou depois para o estudo de extração de ácido nítrico, devido a um crescente interesse no reprocessamento de elementos combustíveis, cuja dissolução é feita preferencialmente com ácido nítrico. Urânio e plutônio são recuperados destas soluções nítricas por meio de aminas⁽²⁸⁹⁾.

O "excesso de ácido" extraído por aminas n-alquílicas varia consideravelmente com os diferentes ácidos e aumenta na ordem: sais primários < secundários < terciários < quaternários. A extração do excesso de ácido nítrico por aminas n-alquílicas terciárias aumenta quase proporcionalmente à concentração da amina e à concentração do ácido na fase aquosa^(32,33,54,90,119-125,142,148,179,215,259,269,298), mas parece ser independente da polaridade do diluente e do tamanho dos substituintes alquílicos⁽²⁴⁰⁾.

Skavdalh e Mason⁽²⁴⁰⁾ encontraram, para uma grande variação de soluções ácido nítrico-nitrato, que o excesso de ácido nítrico na fase orgânica era função da atividade de ácido nítrico na fase aquosa. Richter⁽²⁰⁷⁾ concluiu que o cubo da relação "excesso de ácido nítrico/concentração de TOA em benzeno é proporcional à atividade do ácido na fase aquosa. Por outro lado Knoch⁽¹⁴⁸⁾ mostrou que para valores acima de 2 para a relação ácido nítrico na fase orgânica/concentração da amina terciária, o excesso de ácido extraído é proporcional à atividade do HNO_3 na fase aquosa. A extração do "excesso de ácido" nítrico por aminas terciárias têm sido, de maneiras diferentes, atribuído à simples distribuição sem formação de complexos^(33,25), a certos adutos do tipo $\text{R}_3\text{N}(\text{HNO}_3)_n$ ⁽²⁵¹⁾ e à formação de um aduto definido, como $\text{R}_3\text{NHNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ^(179,228,233,271) seguido por uma solvatação simples do sal da amina por HNO_3 molecular^(148,228,233,271,298).

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

Para uma relação de ácido nítrico na fase orgânica/amina terciária ≤ 1 , Vdovenko e colab.⁽²⁶⁷⁾ encontraram que o nitrato de tri-n-hexilamina é hidratado com uma molécula de água por íon nitrato em todo o intervalo de acidez estudado. Usando octano como diluente, Høgfeldt⁽¹¹⁹⁻¹²⁵⁾ isolou um composto sólido de composição $\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1/2}$. A solubilidade de água na fase orgânica contendo amina terciária aumenta acentuadamente com o aumento da concentração de ácido nítrico na fase orgânica. Há, contudo, opiniões diferentes sobre esta extração. Ambas as sugestões de que ácido nítrico poderia existir na fase orgânica como um dímero hidratado⁽¹¹⁵⁾, $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e água, ou como um polímero⁽¹⁰⁷⁾ foram opostos por Hogfeldt⁽¹¹⁹⁻¹²⁵⁾ que advogou uma reação de distribuição simples. Mais tarde, Gourisse⁽¹⁰⁸⁾ outra vez usou o conceito do dímero hidratado para explicar a extração de água.

Pela extração do sal metálico, parte do excesso de ácido e água são expelidos da fase orgânica e a concentração do ácido na fase orgânica diminui linearmente com o aumento do conteúdo do sal metálico na fase orgânica^(150,271).

11.3 – Extração de Sais Metálicos

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

No sistema nitrato, os actínídeos-IV têm sua extração diminuída na ordem: $\text{Pu} > \text{Np} > \text{U} > \text{Th}$. Os íons dos actínídeos-VI são menos eficientemente extraídos na mesma ordem: $\text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$ ⁽¹³⁷⁾. Este aumento da extratibilidade com o aumento do número atômico é menos pronunciado para os íons tripositivos dos elementos transplutônio, os quais seguem a ordem: $\text{Cm} < \text{Am} < \text{Cf} < \text{Es}$ ^(127,182).

A extração de U-VI e da maioria dos produtos de fissão aumenta na ordem: amina primária > secundária > terciária > quaternária. Embora a extração dos produtos de fissão: cério, rutênio^(24C) e zircônio + nióbio⁽²⁶⁵⁾ varie consideravelmente com a acidez, eles são menos eficientemente extraídos do que Pu-IV de suas soluções nítricas e, tanto quanto os fatores de separação publicados representam as condições do processo, a separação de Pu da maior parte dos produtos de fissão com aminas parece ser melhor do que quando se usa TBP^(56,301).

Para interpretar a extração dos íons metálicos todos os autores admitem a formação de complexos. A grande maioria admite a formação de complexos aniônicos^(76,101,178,212,219,229,232,261,281,299,303). A semelhança entre processos de troca aniônica e extração por sais de aminas é enfatizado por muitos deles^(6-10,16,63,174,207,224).

O exemplo seguinte ilustra a extração de sais metálicos. Os sais de amônio de cadeias longas como agentes extratores estão preponderantemente na fase orgânica. Sua concentração na fase aquosa é menor que 10^{-6} M. Devido sua estrutura polar estas moléculas do agente extrator que estão na interface orientam seus ânions para a direção da fase aquosa. Medidas da tensão interfacial em sistema ácido sulfúrico sugerem que o ânion não é completamente dissociado na interface, mas está fortemente ligado aos íons de amônio⁽¹⁶¹⁾. Em seguida as espécies metálicas se aproximam da interface e podem trocar com os ânions associados ao íon alquilamônio, ou se ligam a estes ânions. O íon metálico poderia então mover através da interface para a fase orgânica durante ou depois de sua associação com moléculas adicionais do agente extrator, as quais podem ser necessárias para formar o complexo final.

Em várias tentativas para elucidar o mecanismo de extrator, o agente extrator (78,90,119,125,228), bem como os complexos metálicos extraídos^(55,60,76,79,137,150,219,271,299) na fase orgânica, têm sido investigados por métodos físico-químicos, principalmente espectroscopia ultra-violeta, infra-vermelho, ressonância nuclear magnética e também por medidas de viscosidade e condutividade. Informações sobre a composição dos complexos extraídos foram obtidas por estudos de extração ou saturação, separação dos complexos e comparação dos espectros^(55,56,62,139,271).

Com base termodinâmica alguns investigadores^(89,244,262,266) calcularam a influência do número de parâmetros na extração de metais por aminas, levando em conta as várias complicações possíveis. Outros autores^(6,10,75,77,173,196,207,227) usaram a variação dos coeficientes de extração como uma expressão para a formação de ânions complexos do metal na fase aquosa sob condições de atividade constante para o ácido ou para o ânion.

Existe uma forte tendência por parte da quase totalidade dos autores em aceitar a formação de espécies aniônicas na fase aquosa, sendo elas transferidas como tais para a fase orgânica, ou então estas espécies aniônicas podem ser formadas na interface aquosa-orgânica. Para complexos formados em meio ácido clorídrico há muitos exemplos citados, como FeCl_4^- (100,104), ZnCl_4^{2-} (223), CdCl_4^{2-} , PbCl_3^- (145), CoCl_4^- (102,104), BiCl_4^- (192,232), BiHCl_5^- (101), InCl_4^- (104), CoCl_4^{2-} (104), GaCl_4^- (104). Complexos do tipo InX_4^- , onde X^- é o ânion dos ácidos HCl, HBr, HI e HCN (neste último caso não foi identificado o complexo extraído) foram extraídos com amina⁽²⁶¹⁾, sendo também indicada uma espécie InCl_5^{2-} (178,281); outros autores indicam a extração de InCl_4^- e InCl_6^{3-} (178). Um complexo do tipo $\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ também é extraído⁽²⁶¹⁾. Também complexos aniônicos formados com ácidos cítrico, tartárico, alfa-isobutírico, acético e EDTA foram descritos em trabalhos de extração com aminas⁽¹⁸³⁾. Nitratos complexos do tipo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ (135,165,166) e $\{\text{Pu}(\text{NO}_3)_6\}^-$ (162,164) foram extraídos com aminas. A maioria dos trabalhos mostrando a extração de sulfatos aniônicos é descrita para o caso do sulfato de urânio^(9,38,66). Extrações das espécies TcO_4^- (212) e $\{\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}\}^-$ (230,303), de tiocianatos complexos como $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ (229,286) também foram descritas. Enquanto as aminas (primárias, secundárias e terciárias), como as resinas aniônicas fracas, são ineficientes em pH elevados, soluções orgânicas de compostos de amônio quaternário, do mesmo modo que as resinas aniônicas fortes, extraem urânio de suas soluções de carbonatos, o complexo $\{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\}^{4-}$ passando à fase orgânica^(42,63,73,188).

11.4 – Sais de Amônio Quaternário

Vários trabalhos foram publicados explorando o uso de sais de amônio quaternário. Enquanto as aminas primárias, secundárias e terciárias, como as resinas aniônicas fracas, só extraem em meio ácido, os sais de amônio quaternário diluídos em solventes orgânicos podem ser usados tanto em meio ácido como em meio alcalino. A grande maioria dos trabalhos usando sais de amônio quaternário em meio alcalino foi descrita para a extração de carbonatos complexos de urânio^(42,63,73,188).

A solubilidade de um sal de amônio de cadeia grande na fase aquosa, dependendo do ânion e do tipo de diluente, diminui com o aumento do peso molecular⁽¹⁹⁴⁾. Por outro lado, a solubilidade destes sais aumenta numa grande variedade de diluentes orgânicos imiscíveis em água.

Em benzeno, por exemplo, a viscosidade não é diferente para os nitratos de amônio terciário e quaternário de estrutura comparável⁽²²⁸⁾

Vários sais de amônio quaternário de baixo PM têm sido experimentados em diferentes diluentes orgânicos, mostrando-se agentes extratores úteis para muitos íons metálicos^(9,113,185,255,266). Porém, eles são consideravelmente solúveis em água e, portanto, menos atraentes num processo contínuo de extração, devido às perdas desses compostos relativamente caros.

Dos compostos de amônio quaternário de cadeia longa, os haletos são mais solúveis na fase orgânica do que os nitratos correspondentes. Contudo, sua aplicação em escala piloto pode apresentar severos problemas de corrosão. Wilson⁽²⁸⁵⁾ usando hidrocarbonetos como diluentes orgânicos, observou outra desvantagem para os sais de amônio quaternário, isto é, uma auto-oxidação dos iodetos de tetraheptil-amônio.

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

Goldsmith e colab.⁽⁹⁹⁾ sugeriram, em 1955, o uso de compostos de dialquil-dimetil-amônio para a recuperação de Pu-IV. Horner e colab.⁽¹²⁶⁾ obtiveram resultados promissores usando os sais de amônio quaternário Aliquat-336 e B 104. Mostraram que a extração de Pu-IV aumenta até HNO₃ 8M, em contraste com as aminas terciárias, as quais mostram um máximo na extração de Pu-IV entre HNO₃ 3 e 4M. Ao mesmo tempo, trabalhando com nitrato de urânio, Kaplan e colab.⁽¹³⁶⁾ estabeleceram a formação de compostos de fórmula geral (R₄N)UO₂(NO₃)₃, facilmente extraídos em solventes orgânicos.

Depois das primeiras extrações com sais de amônio quaternário, em 1955, o número destes compostos colocados à venda comercialmente aumentou bastante, tendo sido usados principalmente em medicina e em diferentes indústrias como emulsificadores e surfactantes. Foi somente em 1963, entretanto, que as extrações com estes compostos foram retomadas por Lopes-Mencher e Gehm⁽¹⁵⁷⁾. Eles confirmaram as primeiras observações do alto poder de extração de Pu-IV por nitrato de lauril-dimetil benzil-amônio em altas concentrações de ácido, comparando os resultados com aminas terciárias. Porém, em HNO₃ de concentração moderada, abaixo de 1M, as aminas terciárias se mostraram melhores agentes extratores. Depois, Koch⁽¹⁵⁰⁾ investigou a extração de Pu-IV e U-VI em soluções de ácido nítrico usando o sal de amônio quaternário Aliquat-336, enquanto os laboratórios de Kjeller, Noruega, usaram nitrato de metil-trilauril-amônio para o mesmo tipo de extração.

Estudando a extração de Am-III e Cm-III em soluções HNO₃ + LiNO₃, van Ooyen⁽²⁶³⁾ pode, satisfatoriamente, descrever a distribuição de Am-III admitindo a formação de complexos Am(NO₃)₄R₄N e Am(NO₃)₄R₄N · (R₄NNO₃) com o agente extrator livre, isto é, não complexado com ácido nítrico.

Muitas outras publicações se referem ao uso de sais de amônio quaternário na extração de uma variedade de íons metálicos em outros sistemas, especialmente HCl. Clifford e colab.⁽¹⁵⁹⁾ extraíram U-VI de soluções de carbonato complexando o urânio com 8-quinolinol e usando sais de amônio quaternário. Os mesmos autores afirmam que urânio pode também ser extraído quando complexado com benzoina alfa-oxima, cupferron, peróxido, pirogalol e hidroxilamina.

A extração de complexos por associação de íons entre U-VI e nitratos de tetrapropilamônio em metil-isobutilcetona é a base de métodos de separações específicas para U⁽¹⁶⁵⁾, Np⁽¹⁶²⁾ e Pu⁽¹⁶³⁾. Admite-se que o urânio é extraído como trinitrato de U-VI-tetrapropilamônio: {R₄N}⁺ {UO₂(NO₃)₃}⁻⁽¹³⁵⁾. A extração de Co-II em meio HCl com vários sais de amônio quaternário comerciais, dissolvidos em 1,2-dicloroetano, foi estudada por Wilson e colab.⁽²⁸⁷⁾.

11.5 – Formação de Terceira Fase

Uma das desvantagens dos sais de amônio quaternário e seus complexos metálicos é a limitada solubilidade em diluentes orgânicos. Em geral, os sais de amônio mostram a seguinte ordem de solubilidade: terciários > secundários > primários, e para os ânions: sulfato > cloreto > nitrato⁽⁵¹⁾.

Quando a concentração do sal metálico na fase orgânica contendo sais de amônio quaternário atinge um certo limite^(60,288), ocorre separação em duas fases orgânicas, uma leve e outra pesada. Esta separação em duas fases orgânicas geralmente é explicada pela baixa polaridade dos diluentes como os hidrocarbonetos alifáticos. A fase orgânica pesada, também chamada terceira fase, contém quase a totalidade do sal de amônio quaternário e do sal metálico presentes em toda a fase orgânica⁽²⁷¹⁾.

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

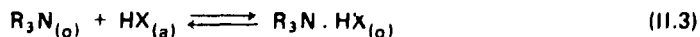
Desde que a escolha da amina e da acidez pode ser feita por outras considerações, o ajuste do diluente é o principal meio de controle para manter a estabilidade da fase. Isso usualmente é conseguido pela adição de um álcool de alto PM e trocando o diluente, de hidrocarboneto alifático para hidrocarboneto aromático. Algumas vezes o aumento de temperatura aumenta o intervalo de estabilidade de fases⁽⁷⁶⁾, mas causa também uma diminuição da extração do metal.

Estudando a formação da terceira fase Talat-Erben⁽²⁵²⁾ calculou um valor aproximado no qual a separação ocorre, relacionando uma certa diferença na polaridade entre o soluto e o solvente. Já Rosen⁽²⁰⁹⁾, Kertes e Habousha⁽¹⁴¹⁾ propuseram uma falha de miscibilidade, enquanto Verstegen⁽²⁷¹⁾ e Danesi⁽⁷⁶⁾ sugerem a formação de agregados do sal metálico na fase orgânica leve e do agente extrator na fase orgânica pesada.

Durante a realização da parte experimental desta tese foi verificada por nós a formação da terceira fase para o sistema TOA-varsol em meio HNO₃, HCl e H₂SO₄, na extração de urânio, paládio e platina. A substituição de varsol por benzeno, xileno e metil-isobutil-cetona eliminou completamente a formação da 3a. fase para estes sistemas mencionados.

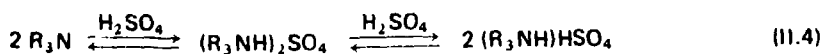
11.6 – Mecanismo de Extração

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

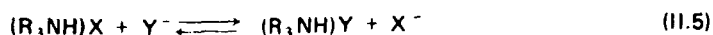


onde R é um grupamento alifático ou aromático de cadeia longa e X é um ânion de um ácido simples (como Cl⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, Ac⁻); ou então um complexo metálico (como FeCl₄⁻, AgCl₂⁻, UO₂Cl₃⁻); os subscritos (a) e (o) indicam as fases aquosa e orgânica, respectivamente.

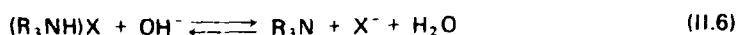
As extrações pelas três classes de aminas (primárias, secundárias e terciárias) são semelhantes em seus aspectos gerais. Soluções orgânicas da amina livre extraem ácidos de soluções aquosas para formar os sais de alquilamônio, como representado pela equação (11.3). Consideremos, por exemplo, o mecanismo de extração do ácido sulfúrico, que usualmente é empregado na hidrometalurgia de urânio e tório. Forma-se primeiramente o sulfato normal e depois de ocorrer a extração de mais ácido para formar o bisulfato:



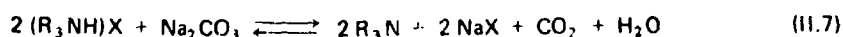
Admite-se que um ânion pode ser prontamente trocado por outro na fase aquosa:



sendo citado que a ordem de preferência para as aminas é semelhante à das resinas aniônicas, por exemplo, $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > HSO_4^- > F^-$. Sendo as aminas bases fracas, a reextração do ácido pode ser feita de modo reverso, pelo contacto da fase orgânica com soluções alcalinas, regenerando a base livre:

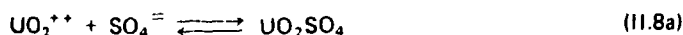


Com carbonato tem-se:

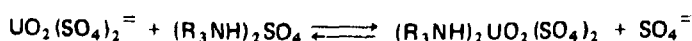
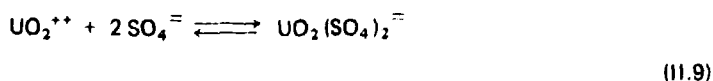


Mesmo soluções neutras podem hidrolisar o sal da amina e reextrair o ácido a ela ligado, na direção oposta da equação (11.3).

A extração com aminas e sais de amônio quaternário admite uma associação de íons. Várias referências sobre os prováveis mecanismos de extração foram indicadas nas secções 11.2, 11.3 e 11.4. Íons metálicos são extraídos em meio ácido quando existem como ânions, como é o caso típico de cromato, dicromato, molibdato, vanadato, ou então quando formam complexos aniônicos, como é o caso bem conhecido de sulfato de urânio e cloreto de ferro-III. No caso do urânio a extração pode ser descrita primeiro para um sulfato normal de urânio, formando, posteriormente, um complexo com o sulfato de amina⁽⁶⁶⁾:

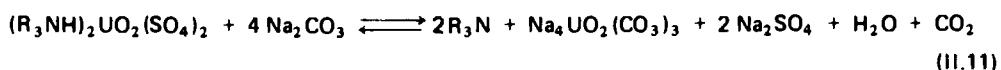
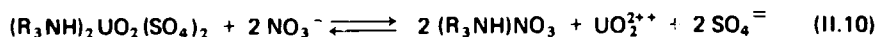


ou então, como uma troca aniônica do íon sulfato por um sulfato aniônico de urânio, já existente na fase aquosa:



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

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



O mecanismo de extração de ácido sulfúrico e urânio por aminas terciárias foi estudado por Verstegen⁽²⁷⁰⁾. Ele interpretou a extração de urânio em soluções contendo sulfato e ácido sulfúrico por aminas diluídas em querosene ou benzeno de modo a envolver a formação de um complexo do tipo $(R_2SO_4)_n \cdot UO_2SO_4$, onde n pode ser 1, 3, 6 ou 12.

Estudos fundamentais do processo de extração por aminas, particularmente para urânio, foram feitos por Allen^(6,10) e McDowell e colab.^(11,159), Fomin e colab.⁽⁹⁰⁾, Carswell e Lawrence⁽⁵⁷⁾. Foram publicados estudos de mecanismos de extração para zinco⁽²²³⁾, ferro^(100,104) e cobalto^(102,104) em sistemas cloreto-aminas. Good e colab.^(100,104) mencionam o mecanismo de extração e a natureza das espécies extraídas para Ferro-III e cobalto-III para o sistema HCl-aminas. A extração de Tc-VII com vários compostos orgânicos nitrogenados é mencionada por Boyd e Larson⁽³⁶⁾ que acharam ser o mecanismo uma troca iônica. A extração de U-VI em meio HCl por TOA- CCl_4 foi descrita por Bizot e Tremillon⁽³⁵⁾ que propuseram a formação da espécie complexa extraída como sendo $(R_3NHCl)_2UO_2Cl_2$, onde R_3N é a tri-n-octilamina.

CAPÍTULO III

COEFICIENTE DE PARTIÇÃO, COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO

III.1 – Expressão Matemática para os Coeficientes de Partição K_D e para os Coeficientes de Distribuição E_a^0 .

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

Em 1872, Berthelot e Jungfleish⁽³¹⁾ demonstraram que a razão das concentrações nas fases era uma constante e, conseqüentemente, independente da quantidade total d soluto M. Esta razão é definida como:

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

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

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

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

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

ou

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

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

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

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

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

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

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

Da equação (III 5) observa-se que os coeficientes de atividade $j_{M(o)}$ e $j_{M(a)}$ podem influenciar fortemente a relação $\{M\}_{(o)} / \{M\}_{(a)}$. Portanto, a regra simples de Berthelot e Jungfleish⁽³¹⁾ (equação III 1) pode valer apenas quando $j_{M(o)}$ e $j_{M(a)}$ são constantes, ou pelo menos sua relação deve ser constante

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

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

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

Para a extração de sais metálicos onde a formação de espécies extraíveis envolve reação entre o metal e o agente extrator, podem ser derivadas equações para E_a^o , nas quais o comportamento de extração é descrito em função dos parâmetros experimentais. O soluto M, como também o agente extrator, pode, contudo, ser envolvido em reações em ambas as fases, como por exemplo, associações, dissociações, interações como outros componentes ou reagentes do sistema. Para estas interações podem ser aplicadas correções avaliando o efeito que elas podem ter na concentração (ou atividade) das espécies que se distribuem⁽²⁶²⁾.

Para a derivação das fórmulas foram feitas as seguintes considerações:

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

III.2 – Porcentagem de Extração

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

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

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

CAPÍTULO IV

TIOURÉIA E SEUS COMPLEXOS COM VÁRIOS ELEMENTOS

IV.1 – Tiouréia e suas Propriedades

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

Tiouréia forma compostos com os seguintes elementos: prata, bismuto, cádmio, cobre, mercúrio, chumbo, ferro, irídio, ósmio, paládio, platina, rutênio, antimônio, telúrio, ouro, tálio, ródio, rênio. Reage com soluções ácidas de Ce-IV, descolorando-as, por reduzir o cério a Ce-III. Soluções ácidas de selenitos e selenatos são também por ela reduzidos, a redução levando a selênio elementar. Soluções ácidas de Cr-VI ($Cr_2O_7^{2-}$) são reduzidas a Cr-III e soluções ácidas de Mn-VII (MnO_4^-) são reduzidas a Mn-II.

IV.2 – Reações da Tiouréia com Vários Elementos

Tiouréia reage com numerosos cátions e ânions para dar soluções coloridas de importância em química analítica. Um resumo destas reações, investigadas por Yoe e Overholser⁽²⁹⁷⁾ é dado na Tabela II.

Vários dos produtos obtidos pela reação com tiouréia são incolores e em alguns casos são pouco solúveis, como para prata, mercúrio, chumbo e tálio em suas soluções ácidas, relativamente concentradas no elemento. Entre os elementos que formam produtos coloridos em solução ácida estão bismuto (amarelo), telúrio (amarelo)⁽¹⁹³⁾ e rutênio (azul). Selênio-IV é reduzido à forma elementar, vermelho. Antimônio dá uma coloração amarelo fraca e paládio dá coloração amarelo forte. Rênio desenvolve coloração amarela na presença de cloreto estano.

Tiouréia é um agente redutor relativamente forte. Em meio ácido é oxidada ao dissulfeto de formamídina, $\begin{array}{c} H_2N \\ \diagdown \\ C-S-S-C \\ \diagup \\ HN \end{array} \begin{array}{c} NH_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ =NH \end{array}$, que existe como um sal (íon) em solução. A oxidação da tiouréia ao dissulfeto, pela ação de agentes oxidantes fortes como cloratos, cromatos e bromatos, pode ser usada para a sua determinação⁽¹⁶⁹⁾.

As propriedades básicas da tiouréia são extremamente fracas, como foi demonstrado⁽²⁵⁶⁾ por uma insignificante mudança no pH de uma solução diluída de ácido forte à qual foi adicionada tiouréia (constante de ionização básica provavelmente menor que 10^{-15} em solução aquosa).

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

Tabela II
Reações de Tiouréia com Íons Metálicos⁽²⁹⁶⁾

Íon	Meio	Reação
Ag ⁺	neutro	precipitado pardo
Ag ⁺	amoniacal	precipitado preto
Bi ³⁺	ácido	cor amarela brilhante
Ce ⁴⁺	ácido	descora
Cu ⁺⁺	amoniacal	precipitado castanho
Cu ⁺⁺	ácido	precipitado branco
Fe ³⁺	ácido	cor rósea fraca
Hg ₂ ²⁺	ácido	precipitado cinza
IrCl ₆ ⁼	ácido	descora
OsO ₅ ⁼	neutro	cor castanho
OsO ₅ ⁼	ácido	cor vermelha
OsO ₅ ⁼	amoniacal	cor cinza
Pd ⁺⁺	ácido ou amoniacal	cor amarela
PtCl ₆ ⁼	amoniacal	cor castanho
RuCl ₄ ⁻	ácido	cor azul-esverdeada
Sb ³⁺	ácido	cor amarela pálida
SeO ₃ ⁼	ácido	precipitado vermelho
Tl ⁺	neutro	precipitado branco
Tl ⁺	ácido	precipitado branco

IV.3 – Natureza dos Complexos Formados com Tiouréia

Os complexos formados pela tiouréia são, na sua quase totalidade, de natureza catiônica. Reunimos na Tabela III as principais espécies conhecidas e mencionadas na literatura. As espécies formadas com ósmio (Os-VIII e Os-IV) são Os(tu)₆⁺⁺⁺, onde o ósmio foi reduzido a Os-III⁽²⁵⁶⁾. Por outro lado, é mencionado na literatura que Ru-III e Ru-IV formam complexos nos quais um -H do grupo -NH₂ é substituído por um átomo de metal dando as espécies {Ru^{III}(NHCSNH₂)₂}⁺⁺ e {Ru^{III}(NHCSNH₂)₃}⁽²⁹⁴⁾. Em condições analíticas bismuto reage com tiouréia na relação 1 Bi : 3 tiouréias, formando um cátion Bi(tu)₃⁺⁺⁺.

IV.4 – Constantes de Formação dos Complexos com Tiouréia

Muitos dos complexos formados com tiouréia são extraordinariamente estáveis. A Tabela IV dá as constantes de formação para alguns destes complexos. Os complexos solúveis formados pela tiouréia com Cu-I, Hg-II e Ag-I são tão estáveis que tiouréia pode ser usada como um reagente mascarador para estes elementos, como por exemplo no caso da determinação de zinco ou cádmio com quinaldinato de sódio⁽²⁰⁴⁾. De u'a maneira análoga ela pode ser usada às vezes como agente complexante para cobre, evitando a interferência deste elemento em vários métodos colorimétricos. Cobre-II é reduzido a Cu-I e o complexo {Cu(tu)}⁺ formado é incolor. Por outro lado, na Tabela IV, são mencionados complexos de Cu-II com 3 e 4 tiouréias.

A cor amarela do complexo formado com antimônio em meio ácido é destruída pela ação de fluoreto, mas a cor amarela do complexo com bismuto não é afetada. West e Tokos⁽²⁷⁹⁾ estudaram o efeito de vários íons no teste de bismuto com tiouréia, encontrando os seguintes resultados: Sb⁺⁺⁺, Pd⁺⁺, VO₃⁻ e TeO₃⁼ são interferências positivas; Hg⁺ (preto), SeO₃⁼ (vermelho), SeO₄⁼

(vermelho), Os-VIII (castanho a róseo) e íons coloridos como Cr^{+++} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, MnO_4^- , Rh^{+++} e Pt^{4+} interferem ou produzindo cor ou por já serem coloridos.

Tabela III
Principais Complexos Metal-Tiouréia Conhecidos

Elemento	Espécie	Referência
Os-III	$\{\text{Os}(\text{tu})_6\}^{+++}$	(256)
Ru-III,IV	$\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHCSNH}_2)\}^{++}$	(294)
	$\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHCSNH}_2)_3\}$	(294)
Bi-III	$\{\text{Bi}(\text{tu})_3\}^{+++}$	(34)
	$\{\text{Bi}(\text{tu})_6\}^{+++}$	
Cu-I	$\{\text{Cu}(\text{tu})\}^+$	
Cu-II	$\{\text{Cu}(\text{tu})_3\}^{++}$, $\{\text{Cu}(\text{tu})_4\}^{++}$	(34)
Pb-II	$2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11 \text{CS}(\text{NH}_3)_2$	(171)
	$\{\text{Pb}(\text{tu})_6\}^{++}$	(34)
	$\{\text{Pb}(\text{tu})_3\}^{++}$	
Cd-II	$\{\text{Cd}(\text{tu})\}^{++}$, $\{\text{Cd}(\text{tu})_2\}^{++}$, $\{\text{Cd}(\text{tu})_3\}^{++}$	(34)
Pt-II	$\{\text{Pt}(\text{tu})_2\}^{++}$ e $\{\text{Pt}(\text{tu})_4\}^{++}$	(151,203)
Ag-I	$\{\text{Ag}(\text{tu})_3\}^+$	(34)
Hg-II	$\{\text{Hg}(\text{tu})_2\}^{++}$, $\{\text{Hg}(\text{tu})_3\}^{++}$, $\{\text{Hg}(\text{tu})_4\}^{++}$	(34)
Re-V	$\{\text{ReO}_2(\text{tu})_4\}^+$	(211)
Tl-I	$\{\text{Tl}(\text{tu})_4\}^+$	(83)

Tabela IV
Complexos com Tiouréia⁽³⁴⁾

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

IV.5 – Comportamento Químico dos Vários Complexos com Tiouréia

Para melhor compreensão em nossos estudos dos sistemas de extração de vários elementos em meio ácido pelas aminas de alto PM, nos quais foi estudada a influência da tiouréia como agente complexante, fizemos um levantamento dos trabalhos relacionando todos os elementos envolvidos nesta tese e sua interação com tiouréia. Um resumo deste levantamento é apresentado em seguida.

VI.5.1 – Bismuto

Bismuto forma com tiouréia, em soluções ácidas, um complexo amarelo, solúvel. Esta reação tem sido aplicada diretamente na determinação de bismuto (centésimos de %) em ligas à base de chumbo e à base de estanho⁽¹³⁾. Estanho e antimônio têm sua precipitação evitada se previamente complexados com ácidos tartárico e cítrico. O complexo bismuto-tiouréia é medido em 435 m μ . Outro procedimento⁽²⁹⁾ emprega separação prévia para obter melhores resultados: estanho, antimônio e arsênio são volatilizados como brometos e bismuto é separado como oxiclreto, antes de sua determinação final como complexo com tiouréia.

O espectro de absorção do complexo bismuto-tiouréia varia com os ânions presentes. Usualmente se emprega ácido nítrico para acidificar. Variação na concentração do ácido nítrico de 0,5 a 1,7 M tem pouco efeito na intensidade da cor. A lei Lambert-Beer é obedecida e a cor é estável pelo menos um dia. A intensidade da cor diminui com a temperatura. Ag-I, Hg-II, Pb-II, Cu-II, Cd-II, Tl-I e Sn-II dão precipitados brancos com tiouréia, em meio ácido, se presentes em consideráveis quantidades, mas não são precipitados se sua concentração é baixa; cobre é descorado. Mahr⁽¹⁷¹⁾ indica que tais precipitados podem ser filtrados e o bismuto determinado no filtrado, sem erro. Mas Leutwein⁽¹⁵⁴⁾ mostrou que o precipitado de chumbo-tiouréia arrasta bismuto. Antimônio dá coloração amarela fraca, que pode ser destruída pela adição de fluoreto; telúrico também dá cor amarela, enquanto selênio é precipitado na forma elementar.

A determinação de bismuto por titulação complexométrica com ácido etileno-dinitrilo-tetraacético (EDTA) é feita usando-se tiouréia como indicador. O desaparecimento dos últimos traços da cor amarela devido ao complexo bismuto-tiouréia indica o ponto final da titulação⁽⁹²⁾. O pH mais indicado para esta titulação é 1,1 – 2,3^(112,144).

IV.5.2 – Chumbo

Em soluções relativamente concentradas de Pb⁺⁺ e acidificadas com ácido nítrico, tiouréia forma um complexo insolúvel cuja fórmula acredita-se ser 2 Pb(NO₃)₂ · 11 CS(NH₃)₂⁽¹⁷¹⁾. Este complexo é também referido na literatura com a fórmula [Pb(tu)₆](NO₃)₂ e usado para separar chumbo de estanho e antimônio. Chumbo é seletivamente precipitado com tiouréia em meio HCl-HNO₃ a 0°C. O precipitado é separado e dissolvido com água quente, o chumbo sendo titulado com EDTA. A precipitação com tiouréia também pode ser feita em meio HNO₃ 1-2M, no qual o composto que se forma é o indicado acima, com seis moléculas de tiouréia para um Pb.

IV.5.3 – Cobre

Existe alguma confusão na literatura quanto às espécies formadas entre cobre e tiouréia em meio ácido. Alguns autores indicam que solução de Cu-II é descorada pela adição de tiouréia, pela redução de Cu-II a Cu-I, seguida da formação do complexo [Cu(tu)]⁺. A Tabela IV indica as constantes de formação para as espécies [Cu(CSN₂H₄)₃]⁺⁺ e [Cu(CSN₂H₂)₄]⁺⁺ e existe também a indicação de um composto precipitado pela adição de ferricianeto⁽²⁴⁸⁾ a uma solução de cobre complexado por tiouréia, cuja fórmula é indicada como [Cu(tu)]₃[Fe(CN)₆] · 2H₂O, no qual o cobre é monovalente.

Onstott e Laitinen⁽¹⁹⁵⁾ estudaram os complexos de cobre com tiouréia via polarográfica.

IV.5.4 – Ferro

Existem poucas referências na literatura. Soluções ácidas de Fe-III adquirem coloração rósea a vermelha quando tratadas com tiouréia. Durante a realização deste trabalho tivemos oportunidade de muitas vezes complexar Fe-III com tiouréia. Observamos que as soluções ácidas de Fe⁺⁺⁺ adquirem coloração rósea a vermelha, dependendo da concentração do ferro, à temperatura ambiente, a coloração não persistindo e descorando com o envelhecimento. Dentro de 3 a 15 minutos, dependendo da concentração de Fe-III, da acidez da solução e da quantidade de tiouréia adicionada, a solução se torna incolor. Aquecendo-se a solução, a cor vermelha desaparece entre 30 segundos a 2 minutos. Estas soluções incolores de ferro-tiouréia dão, com o íon SCN⁻, uma coloração rósea muito fraca, mas quando tratadas com ferrocianeto uma coloração verde a azul é observada para soluções diluídas e um precipitado esverdeado é obtido com soluções mais concentradas em ferro. Esta reação pode ser usada como um bom teste para a identificação de ferro complexado por tiouréia, quando SCN⁻ praticamente falha.

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

IV.5.5 – Índio e Cádmi

Cádmi forma complexos do tipo {Cd(tu)}⁺⁺, {Cd(tu)₂}⁺⁺ e {Cd(tu)₃}⁺⁺, relativamente fracos (vide Tabelas III e IV). Federova⁽⁸⁴⁾ estudou as constantes de dissociação dos complexos de Cd e Pd com tiouréia pelo método polarográfico. Sais de cádmio reagem com tiouréia^(168,117) e sal de Reineck {Cr(NH₃)₂(CNS)₄}NH₄ formando um composto insolúvel Cd(tu)₂{Cr(NH₃)₂(CNS)₄}₂, o qual pode ser usada para a determinação de cádmio.

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

IV.5.6 – Grupo da Platina

Para os elementos do grupo da platina existem descritos na literatura vários trabalhos interessantes nos quais as propriedades dos produtos formados com a tiouréia (e seus derivados) são mencionados. Para estes elementos as reações coloridas são exploradas para a sua identificação ou determinação.

Whitmore e Schneider⁽²⁸³⁾ investigaram o uso de tiouréia como reagente para a detecção microquímica de metais do grupo da platina. Os resultados obtidos quando um fragmento sólido de tiouréia é adicionado a uma solução a 1% dos vários metais do grupo da platina são dados na Tabela V.

Geilmann e Neeb⁽⁹⁴⁾ investigaram as reações coloridas de oito tiouréias substituídas e tiosemicarbazidas com todos os metais do grupo da platina e deram procedimentos analíticos para a determinação de rutênio com difeniltiouréia e 2,4-difeniltiosemicarbazida.

IV.5.6.1 – Irídio e Ródio

Soluções ácidas de IrCl₆⁼ são descoradas pela ação da tiouréia. Esta propriedade permite, por exemplo, a determinação colorimétrica de rutênio, que forma com tiouréia compostos coloridos (azuis), na presença de irídio.

Berg e Senn⁽³⁰⁾ indicam que o complexo Ir-IV-tiouréia se comporta como um ânion e que o complexo Rh-III-tiouréia se comporta como um cátion, propriedade esta que possibilita a separação destes dois elementos.

Tabela V

Reações dos Metais do Grupo da Platina com Tiouréia

Material	Descrição do Teste
RuCl ₃	cor azul
RhCl ₃	por evaporação se formam pequenas placas hexagonais, castanho-avermelhadas. Não é um bom teste.
PdCl ₂	cristais amarelos, romboedros
Na ₂ OsCl ₆	não dá reação aparente
IrCl ₄	asolução é descorada. Podem se formar cristais muitos pequenos, do tipo roseta, incolores.
H ₂ PtCl ₆	dendritos compridos, castanho-avermelhados
AuCl ₃	precipitado castanho, gradualmente se torna preto Às vezes se formam placas hexagonais incolores.

IV.5.6.2 – Ósmio

Tetróxido de ósmio dá com tiouréia um complexo vermelho, solúvel, primeiro descrito por Tchugaev⁽²⁵⁶⁾. Esta reação serviu mais tarde como base para um excelente método colorimétrico, a cor sendo desenvolvida em ácido sulfúrico diluído^(19,20,82,214). Aparentemente o ósmio neste complexo é trivalente, admitindo-se a composição $\{Os(NH_2 \cdot CS \cdot NH_2)_6\}^{+++}$. O intervalo ótimo de concentração é de 8 a 40 partes por milhão (ppm). Ródio, irídio e platina não interferem. Rutênio, porém, é uma interferência séria, formando um complexo de cor azul, solúvel. Paládio forma cor amarela, constituindo-se em leve interferência. Recomenda-se trabalhar em meio ácido sulfúrico onde a cor se desenvolve melhor do que em meio ácido clorídrico.

Gilchrist⁽⁹⁶⁾ considera que a reação de ósmio com tiouréia é um dos testes mais sensíveis para ósmio, podendo detectar 1 parte de Os em 5.000.000 partes de solução. Para concentrações maiores que 1:2.500.000 se desenvolve uma cor rósea dentro de 15 minutos.

Tchugaev⁽²⁵⁷⁾ isolou um produto cristalino vermelho ao qual atribuiu a composição $\{Os(tu)_6\}Cl_3 \cdot H_2O$. Sauerbrunn e Sandell⁽²²¹⁾ mostraram que o ósmio realmente é trivalente neste complexo, no qual existe como o cátion $\{Os(tu)_6\}^{+++}$ em solução.

Para a determinação colorimétrica de ósmio a acidez e a concentração da tiouréia não são críticos e podem variar num intervalo grande. Embora possa ser determinado em meio HCl, ácido sulfúrico é preferível, evitando-se a formação de complexos mistos cloro-tiouréia, que podem ser formados quando a relação $Cl^- / \text{tiouréia}$ é grande.

Em meio HCl a cor varia com a concentração de HCl. Quando ósmio está presente como OsO₄ em HCl 2-4M a cor é plenamente desenvolvida depois de 5 minutos à temperatura ambiente. Com ácido sulfúrico também a cor é desenvolvida dentro de 5 minutos ou talvez até mais rapidamente. Por outro

lado, quando ósmio está presente como clooroosmato em meio HCl, a cor vermelha aparece lentamente, mesmo à temperatura de ebulição. A adição de cloreto estano₂ produz um desenvolvimento de cor mais rapidamente, neste caso auxiliando a redução dos Os-IV a Os-III. A cor é estável por uma semana ou mais. A lei de Lambert-Beer é obedecida até 100 ppm de Os.

Esta reação de ósmio com tiouréia é característica e foi usada por Tschugaev⁽²⁵⁶⁾ e outros^(12,91,96,238,293) para a detecção de ósmio, mas o teste não pode ser aplicado diretamente a soluções contendo grandes quantidades de ácido nítrico, uma vez que nestas condições a tiouréia é decomposta. Contudo, o teste pode ser feito depois de destruir previamente o ácido nítrico com SO₂.

IV.5.6.3 – Platina

Ácido cloroplatínico forma soluções amarelas com tiouréia. Esta foi usada para distinguir entre os isômeros complexos de platina. O pronunciado efeito trans da tiouréia em reações de substituição em compostos do tipo PtA₂S₂ é a base do teste de Kurnakov⁽¹⁵¹⁾ para distinguir entre isômeros cis e trans. Por exemplo, o composto cis Pt(NH₃)₂Cl₂ reage com tiouréia para formar Pt(Tu)₄Cl₂, mas o isômero trans dá Pt(tu)₂Cl₂^(151,203).

IV.5.6.4 – Paládio

Sais de Pd-II em soluções ácidas ou amoniacais reagem com tiouréia dando soluções amarelas. Esta reação é sensível a 5 ppm de Pd⁽²⁹⁷⁾. Arreghine⁽¹²⁾ usou tiouréia para a detecção microquímica de paládio. O teste é mais sensível na presença de ânions inorgânicos. Agulhas hexagonais são obtidas com cloreto, brometo ou iodeto, enquanto pequenas folhas triclinicas amarelas se formam na presença de fluoreto, sulfato, cromato e fosfato. Com esta reação é possível detectar 0,5 microgramos de Pd.

IV.5.6.5 – Rutênio

Soluções de rutênio em meio HCl quando tratadas com tiouréia e aquecidas adquirem cor azul. Esta reação tem sido usada para a detecção de 0,003 mg de Ru/ml de solução^(91,238,264). Sandell⁽²¹³⁾ também estudou o uso de tiouréia para a determinação colorimétrica de pequenas quantidades de rutênio. A intensidade da cor formada depende da acidez da solução. Em soluções cuja acidez varia de 0,1 a 4M HCl, a cor varia de esverdeada a azul, com intensidade maior em concentrações ácidas mais elevadas. Em HCl 6M uma cor violeta é produzida. A cor pode ser desenvolvida em soluções cuja acidez varia de 2 a 5M, embora esta última seja preferida. A cor se desenvolve rapidamente com aquecimento e é razoavelmente estável. Soluções contendo 50 microgramos de Ru em 10 ml dão uma turbidez leve ao aquecer com tiouréia, provavelmente devido à baixa solubilidade do produto de reação. Uma solução contendo 25 microgramos de Ru no mesmo volume permanece clara.

Sais de Ru-III e Ru-IV dão cor azul com tiouréia-HCl 1:1 e etanol⁽²⁰⁾. O complexo é semelhante ao formado com ditioamida, mas a cor não é tão sensível. Dos metais do grupo da platina, apenas ósmio e paládio interferem, dando cor vermelho e amarelo, respectivamente.

Produtos fortemente coloridos são obtidos em meio ácido quando sais de rutênio são complexados a quente com tiouréia e seus derivados do tipo S = C $\begin{matrix} \diagup \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{NR}_2 \end{matrix}$ onde R = H, alquila, arila ou

NHR₁. Ósmio também reage com alguns destes compostos. Vários reagentes deste tipo foram estudados qualitativamente por Steiger⁽²⁴⁶⁾, cujos resultados estão na Tabela VI. Alguns dos produtos formados são pouco solúveis em água, mas podem ser mantidos em solução pela adição de álcool.

Tabela VI

Reações de Derivados da Tiouréia com Rutênio

Reagente	Cor do Produto	Limite de Detecção $\mu\text{g Ru/ml}$
1. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH-CH}_3 \end{array}$	azul	0,08
2. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	azul	0,08
3. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N(CH}_3)_2 \\ \text{NH-CH}_3 \end{array}$	vermelho	0,13
4. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N(CH}_3)_2 \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$	violeta	0,13
5. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH-NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	vermelho - verde	0,14
6. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	—
7. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	0,025
8. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{N-C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	violeta	0,017
9. $\text{HS}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{N-NH-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	0,025
10. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH-NH}_2 \\ \text{NH-NH}_2 \end{array}$	vermelho	0,6
11. $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	violeta	—

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

Interessante notar que para o rutênio a literatura indica a possibilidade de formação de compostos catiônicos e compostos neutros com tiouréia. Yaffe e Voigt⁽²⁹⁴⁾ encontraram que ambos Ru-III e Ru-IV em soluções de ácido perclórico formam os mesmos complexos azuis $\{Ru^{III}(HNC-SNH_2)\}^{++}$ e $\{Ru^{III}(HNCSNH_2)_3\}$ com tiouréia. Também tiosemicarbazida e 4-fenil-tiosemicarbazida dão espécies do tipo $\{Ru^{III}R\}^{++}$, onde R representa a tiosemicarbazida menos um H⁽²⁹⁵⁾; as cores são azul e vermelho.

A intensidade da cor (azul e violeta) produzida com tiouréia e rutênio depende marcadamente da concentração do ácido, do tempo de aquecimento e da temperatura. Ayres e Young⁽²⁰⁾ recomendam o desenvolvimento da cor entre rutênio e tiouréia em meio HCl para evitar a precipitação de produtos coloridos quando a concentração de rutênio é relativamente elevada. Ósmio e paládio interferem seriamente por absorverem no mesmo comprimento de onda (620 m μ) usado para medir a absorbância dos complexos de rutênio. Fe-III, Cu-II, Co-II, Cr-III e, em menor escala, Ni-II, interferem. Ródio, irídio e platina não dão cor nas mesmas condições.

Geilman e Neeb⁽⁹⁴⁾ investigaram as reações coloridas para 8 tiouréias substituídas e tiosemicarbazidas com todos os metais do grupo de platina e deram procedimentos para a determinação de rutênio com difeniltiouréia e 2,4-difeniltiosemicarbazida. Também Knight e colab.⁽¹⁻¹⁶⁾ recomendaram o uso de s-difeniltiouréia para a determinação de rutênio e deram procedimentos nos quais a cor é desenvolvida em solução alcoólica.

IV.5.7 – Ouro e Mercúrio

Estes dois elementos formam complexos bem estáveis com tiouréia. As constantes de formação para as espécies com Hg-II e 2,3 e 4 moléculas de tiouréia estão na Tabela III. Um teste para ouro usando tiouréia é descrito por Whitmore⁽²⁸³⁾.

IV.5.8 – Prata

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

IV.5.9 – Rênio

Tiouréia forma espécies coloridas com sais de rênio em meio ácido, sendo indicada a espécie $\{ReO_2(tu)_4\}^+$ formada na presença de cloreto estânico ou cloreto titanoso. Difeniltiouréia reage de maneira análoga. Estas reações podem ser usadas para determinar pequenas quantidades de rênio⁽²¹¹⁾.

IV.5.10 – Selênio

Tiouréia reduz soluções ácidas de selenitos a selênio elementar em forma coloidal. Ela é um excelente agente redutor para selênio. Instantaneamente libera selênio como um pó vermelho das soluções de selenitos e selenatos em meio ácido clorídrico, mesmo quando apenas traços do elemento estão presentes. Esta reação é capaz de detectar 5 ppm de selenito⁽²⁹⁷⁾. Não há outro redutor tão satisfatório para selênio na presença de HCl e vários outros íons. Falciola⁽⁸³⁾ fez desta reação a base para um teste de toque para selênio.

IV.5.11 – Tálzio

Yoe e Overholser⁽²⁹⁷⁾ indicam a formação de um precipitado branco quando soluções de Tl^+ são tratadas com tiouréia em meio neutro ou ácido. Como para o chumbo tálzio também forma um precipitado com a tiouréia correspondendo à fórmula $TlNO_2 \cdot 4 tu$. O perclorato de chumbo e tiouréia, $\{Pb(ClO_4)_2 \cdot 6 tu\}$ e facilmente solúvel em água, enquanto o correspondente formado com tálzio, $\{Tl(ClO_4) \cdot 4 tu\}$ é dificilmente solúvel. Assim, é possível uma separação de tálzio de vários elementos em meio $HClO_4$ ⁽¹⁷⁰⁾.

IV.5.12 – Telúrio

Ao contrário do selênio, não se forma telúrio elementar quando tiouréia é adicionada às soluções de teluritos ou teluratos. Isso é verdadeiro tanto para soluções diluídas como para as concentradas, quer em meio ácido, quer em meio neutro. Quando a solução de telúrio é concentrada se forma um precipitado cristalino, amarelo, o qual é insolúvel nos solventes orgânicos comuns, exceto etanol. Esta reação com tiouréia é muito sensível, aparecendo coloração amarela já com 1 parte de Te em 500.000 partes de solução. Esta reação pode ser feita sobre um pedaço de papel de filtro, embora bismuto e platina dêem cor semelhante⁽⁸³⁾.

A intensa coloração amarela produzida pela reação do telúrio com tiouréia é útil na determinação colorimétrica de Te em soluções moderadamente concentradas em ácidos. Nielsch e Giefer⁽¹⁹³⁾ estudaram o comportamento espectrofotométrico do complexo com tiouréia em meio ácido nítrico, sulfúrico e fosfórico. Cobre não interfere. Este fato, associado ao efeito de telúrio poder ser determinado em ácido nítrico relativamente concentrado torna o método particularmente útil em análises de cobre. Entretanto a acidez não deve ser extremamente alta, pois ácido nítrico decompõe a tiouréia.

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

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

Não encontramos referências sobre a formação de complexos destes elementos com tiouréia. Apenas menção de que soluções de Cr-VI oxidam tiouréia passando a Cr-III. Zinco pode ser determinado por precipitação com quinaldina, mas nas condições ordinárias, cobalto, prata e mercúrio interferem, sendo também precipitados. Porém, com adição de tiouréia, prata, mercúrio e cobre formam complexos estáveis, permitindo a precipitação do zinco com quinaldinato de sódio⁽²⁰⁴⁾.

IV.6 – Derivados da Tiouréia

Yoe e Overholser⁽²⁹⁷⁾ estudaram várias tiouréias substituídas como reagentes analíticos. Estes derivados da tiouréia reagem de maneira semelhante à própria tiouréia. Steiger⁽²⁴⁶⁾ estudou as reações

para vários derivados da tiouréia do tipo $S = C \begin{matrix} \diagup N = R_2 \\ \diagdown N = R_2 \end{matrix}$ nas quais $R = H$, radical alquila, radical arila

ou um radical - NHR. Muitos destes compostos reagem com rutênio para dar soluções coloridas variando de vermelho a azul e alguns reagem também com ósmio para dar soluções verdes. Um resumo destas reações é dado na Tabela VI.

Tiouréias substituídas e tiosemicarbazidas reagem com ósmio, especialmente na presença de cloreto estano, dando produtos coloridos, alguns dos quais são extraídos em cloroformio ou outros solventes orgânicos⁽²⁴⁶⁾. Geilmann e Neeb⁽⁹⁴⁾ deram procedimentos para a determinação de ósmio com

0,0'-ditoliltiouréia (cor vermelha) e 1,4-difeniltiosemicarbazida (cor violeta). Paládio, ródio e rutênio dão produtos coloridos com 0,0'-ditoliltiouréia, os quais são extraídos em clorofórmio; irídio e platina dão cores muito fracas ou não dão cor, podendo estar presentes em pequenas quantidades.

Soluções de perrenato em meio HCl 5-7M reagem a quente com 2,4-difeniltiosemicarbazida dando produto vermelho extraível em clorofórmio⁽⁹³⁾. Várias das tiouréias substituídas são mesmo mais sensíveis do que a tiouréia para bismuto e cobre, mas sua baixa solubilidade é uma desvantagem. As reações de várias tiouréias substituídas com os metais do grupo da platina foram estudadas por vários autores^(94,146,216).

IV.7 – Tiouréia como Gerador de H₂S

Como já mencionado, tiouréia é estável em solução aquosa à temperatura ambiente, mas pode se decompor lentamente em altas temperaturas, sendo H₂S um dos produtos formados. Como era de se prever, este reagente, como a já divulgada tioacetamida, poderia ser usado para a precipitação de sulfetos "in situ". Poucos trabalhos são mencionados na literatura explorando esta propriedade da tiouréia. Ela já foi usada para a precipitação de cádmio e chumbo⁽²⁷⁸⁾. Bauer e Wehling⁽²⁷⁾ recomendam o uso de tiouréia como agente para precipitar sulfetos de metais pesados, indicando que a precipitação é quantitativa e os sulfetos têm composição estequiométrica. Estes autores sugerem a separação de misturas cobre-cobalto, cobre-arsênio, cobre-estanho e chumbo-antimônio, pela precipitação controlada dos sulfetos por meio de tiouréia. Pollard separa irídio de crômio pelo método da tiouréia, precipitando sulfeto de irídio em meio ácido perclórico⁽²⁰⁰⁾.

Tiouréia foi usada para a precipitação de sulfeto de cobre na presença de EDTA⁽¹⁾, adicionada ao complexo Cu-EDTA em meio fracamente ácido e em seguida alcalinizando com NaOH e aquecendo. O complexo Cu-EDTA é facilmente rompido, precipitando-se o sulfeto de cobre e possibilitando a recuperação econômica de EDTA em soluções de terras raras fracionadas por meio de EDTA-Cu-Resina Catiônica, em escala piloto. O precipitado é denso, facilmente filtrável e a precipitação não apresenta cheiro de H₂S.

CAPÍTULO V

REAGENTES, EQUIPAMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS

V.1 – Reagentes

A amina terciária tri-n-octil-amina (TOA) é de procedência da Kock-Light Laboratories Ltd., Inglaterra, e foi usada sem tratamento adicional, diluída a 5% (volume/volume) em metil-isobutil-cetona, xileno, benzeno, estes diluentes de qualidade P. A., e também diluída em varsol, um solvente comercial fornecido pela Esso do Brasil S. A. Outros reagentes, como ácidos HNO₃, H₂SO₄, HCl, e sais como KI, NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, e tiouréia eram de grau analítico.

Soluções de sais de urânio foram preparadas a partir dos óxidos UO₃ ou U₃O₈, provenientes da calcinação de diuranato de amônio de elevada pureza química. Cloreto e nitrato de tório foram preparados a partir de hidróxido de tório de elevada pureza química, purificado por extração com TBP-varsol.

V.2 – Traçadores Radioativos

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

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

V.3 – Equipamento

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

V.4 – Métodos Analíticos

Na determinação de vários elementos e nas padronizações de várias soluções foram usadas técnicas como gravimetria, volumetria, radiometria (espectrometria de raios gama), espectrofotometria de absorção molecular e de absorção atômica. Por exemplo, soluções de urânio foram tituladas, após redução com cloreto estanoso, re-oxidação com Fe-III e titulação do Fe-II com dicromato na presença de difenilamina como indicador⁽¹⁷²⁾. Soluções de cádmio, zinco, cobre, manganês, chumbo e bismuto foram tituladas, quando necessário, por complexometria com EDTA.

V.5 – Modo Operatório para as Experiências de Extração

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

- a) extração do elemento pela amina a partir de uma fase aquosa na qual não existe tiouréia como agente complexante;
- b) extração do mesmo elemento pela amina a partir de uma fase aquosa de mesma composição em a), mas com adição prévia de tiouréia como agente complexante;
- c) lavagem da fase orgânica contendo uma determinada espécie aniônica extraída, com uma solução de mesma composição que a fase aquosa usada para a extração, a menos da presença da espécie extraível e contendo tiouréia como agente complexante;
- d) foram estudadas as extrações, para cada elemento, nos sistemas HCl, H₂SO₄ e HNO₃, procurando-se manter esta seqüência. O ácido clorídrico foi extensivamente usado, para todos os elementos aqui estudados, dada a facilidade de formação de complexos aniônicos com grande número de elementos. Em alguns casos foi estudada a extração na presença de iodeto (Ag, Pb, Bi, Tl);
- e) os controles analíticos, como por exemplo a determinação da espécie extraída ou reextraída, foram feitos pelas técnicas radiométricas (traçadores radioativos), absorção atômica, espectrofotometria e titulação complexométrica, dependendo das conveniências em cada sistema. Procurou-se, na medida do possível, usar traçadores radioativos. A Tabela VII reúne os traçadores radioativos usados e suas características. Sempre que possível ou conveniente, uma determinada espécie extraída pela amina foi determinada na própria fase orgânica, por radiometria, ou por espectrofotometria de absorção atômica, neste caso, queimando-se a fase orgânica diretamente.

Tabela VII

Traçadores Radioativos Usados neste Trabalho e suas Características

Radioisótopo	Meia Vida	Formação	Descendente	Energia Gama (MeV)
$^{59}_{26}\text{Fe}$	45,6 d.	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	^{59}Co estável	0,143; 0,192; 1,10 e 1,29
$^{115}_{48}\text{Cd}$	53,5 h.	$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)^{115}\text{Cd}$	$^{115\text{m}}_{49}\text{In}$ (4,50 h)	0,33($^{115\text{m}}\text{In}$); 0,53(^{115}Cd)
$^{65}_{30}\text{Zn}$	245 d.	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	^{65}Cu estável	1,115 e 0,511
$^{64}_{29}\text{Cu}$	12,8 h.	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	—	1,511 e 1,34
$^{60}_{27}\text{Co}$	5,263 a.	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	^{60}Ni estável	1,173 e 1,332
$^{56}_{25}\text{Mn}$	2,576 h.	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$	^{56}Fe estável	0,847, 1,811 e 2,110
$^{51}_{24}\text{Cr}$	27,8 d.	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	—	0,315
$^{110\text{m}}_{47}\text{Ag}$	255 d.	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110}\text{Ag}$	^{110}Ag (29 seg.)	0,658; 0,706; 0,764; 0,818 0,885 e outros.
$^{212}_{82}\text{Pb}$	10,64 h.	série nat. do Th	^{212}Bi (60,5 min)	0,239 e 0,300
$^{212}_{83}\text{Bi}$	60,5 min.	série nat. do Th	^{212}Po	0,004; 0,288; 0,46; 0,727; 0,785 e 1,62
$^{208}_{81}\text{Tl}$	3,10 min.	série nat. do Th	—	0,511; 0,583 e 0,860
$^{204}_{81}\text{Tl}$	3,8 a.	$^{203}\text{Tl}(n,\gamma)^{204}\text{Tl}$	^{204}Pb estável	raios X
$^{103}_{44}\text{Ru}$	39,8 d.	$^{102}\text{Ru}(n,\gamma)$ e fissão	$^{103\text{m}}\text{Rh}$	0,497 e 0,610

continua

continuação

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

Adaptado de: LEDERER, C. M. et alii. *Tables of isotopes*. 6. ed. New York, Wiley, 1967.

CAPÍTULO VI

EXPERIÊNCIAS DE EXTRAÇÃO

VI.1 – Técnica Experimental

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

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

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

VI.2 – Urânio

VI.2.1 – Extração de Urânio com Aminas

Desde 1952 uma grande variedade de aminas e compostos organo-nitrogenados foram estudados pelo Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., Estados Unidos, com a finalidade principal de aproveitar o urânio e outros íons valiosos em lixívia de seus minerais^(41,51,73,188). O chamado processo Amex (extração com aminas) foi desenvolvido durante aquele trabalho e foi instalado para a produção de urânio em várias usinas e para outras aplicações, indo desde hidrometalurgia até aplicações analíticas e radioquímicas.

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

VI.2.2 – Comportamento do Íon Uranilo com Tiouréia

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

Assim, a seletividade durante a extração é muito melhorada, pela transferência de urânio de uma fase aquosa contendo tiouréia, pois vários elementos que com ela formam complexos cationicos não

são extraídos pela amina, sendo o urânio bem extraído. Para citar um dos elementos mais comuns nas soluções de urânio, mencionaremos o exemplo do ferro que, dependendo do tipo da amina, do seu diluente orgânico e do sistema ácido, é mais ou menos acentuadamente extraído juntamente com o urânio. Neste trabalho ficou demonstrado que o ferro é mantido pela tiouréia na fase aquosa para os sistemas HCl, H₂SO₄ e HNO₃, enquanto o urânio é extraído pela amina. O mesmo foi comprovado para outros elementos, como cobre, prata, tálio, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, mercúrio, irídio, ósmio e selênio.

VI.2.3 – Sistema HCl

Uma das primeiras referências de que urânio é extraído por aminas de cadeias longas foi feita por Moore⁽¹⁸⁷⁾, já em 1952, e observações semelhantes foram feitas depois por Bailes⁽²²⁾.

Em contraste com a extração do íon uranilo em meio sulfúrico, onde concentrações relativamente baixas de SO₄⁼ são suficientes para formar complexos aniônicos apropriados para a extração com amina e, por outro lado, concentrações muito altas de sulfato competem com a extração, esta é muito baixa para soluções diluídas de cloreto (a extração é ainda menos eficiente para nitrato de uranilo), aumentando sensivelmente com o aumento das concentrações destes ânions⁽¹⁵⁶⁾. Isso porque é necessária uma concentração razoavelmente alta de Cl⁻ ou NO₃⁻ para formar o complexo aniônico extraível.

Moore⁽¹⁸⁴⁾ fez uso da extração de urânio em meio HCl usando tri-iso-octil-amina (TIOA)-xileno, para a separação de urânio dos lantanídeos e do tório, uma vez que estes não formam clorocomplexos aniônicos. A curva de extração para UO₂⁺⁺ em meio ácido clorídrico mostra que a extração é acima de 90% em HCl 3M e maior que 95% em HCl 4M. Mostra aquele autor também que o equilíbrio é rápido, atingindo em 1 minuto, extraindo acima de 99,2% do U.

Contudo, Moore⁽¹⁸⁴⁾ extrai urânio em meio clorídrico em concentrações a partir de HCl 2M, quando a transferência de urânio para a fase orgânica já é apreciável. Por várias razões, estávamos também interessados na extração de urânio em meio clorídrico, porém, em concentrações ácidas mais baixas. Por isso foram feitas experiências para determinar o limiar da concentração de HCl na qual urânio iniciava a ser extraído.

A separação U, Pa e Th é mencionada por Ichikawa e colab.⁽¹²⁸⁾ como sendo bem mais eficiente em meio HCl do que em H₂SO₄ ou HNO₃.

Bailes⁽²²⁾ estudou a extração de U-IV e U-VI em meio HCl. Moore⁽¹⁸⁴⁾ estudou a extração de U com TIOA-xileno e metil-isobutil-cetona (MIC). Sob condições específicas, excelente separação do U pode ser conseguida de tório, alcalinos, alcalinos-terrosos, lantanídeos, actinídeos-III, zircônio, nióbio, rutênio e muitos outros elementos que não formam clorocomplexos extraíveis. A técnica é aplicável para traços ou macroquantidades. Extraído-se U em meio HCl 5M, somente Ru e Nb, dos produtos de fissão, são apreciavelmente extraídos. Nióbio pode ser lavado da fase orgânica com HCl 5M. Rutênio permanece na fase orgânica quando o U é reextraído com HCl 0,1M.

Laux e Brown⁽¹⁵³⁾ usaram TIOA-xileno para a separação quantitativa de urânio do zircônio em HCl 4M. Webster e colaboradores⁽²⁷⁷⁾ usaram TIOA-xileno na separação de U dos produtos de fissão, antes da determinação do urânio-235 por diluição isotópica. Reynolds e Eldridge⁽²⁰⁵⁾ usaram tri-n-benzilamina (TBA)-clorofórmio para extrair U de HCl 8M antes da determinação de urânio-235 por espectrometria de raios gama. A extração de U-VI em meio HCl com TOA-CCl₄ foi descrita por Bizot e Tremillon⁽³⁵⁾. Ichikawa e Urono⁽¹²⁸⁾ mencionam que a extração de U-VI em meio HCl com a amina secundária Amberlite LA-1 é superior à de outros sistemas ácidos.

A extração de cloreto de uranilo na presença de cloretos metálicos como agentes salificadores é feita por Tikhomirov e colab.⁽²⁵⁸⁾ usando tri-n-octil-amina.

VI.2.3.1 – Reagentes

- 1) Soluções de cloreto de urânio foram preparadas por dissolução de diuranato de amônio e UO_3 de elevada pureza química, por adição controlada de HCl até dissolução completa, sem grande excesso de ácido. O urânio foi titulado pelo método do dicromato de potássio-difenilamina, após redução por cloreto estano⁽¹⁷²⁾ e reoxidação com Fe-III.
- 2) Neste trabalho foi usada a tri-n-octilamina (TOA), uma amina terciária bastante recomendada para a extração de urânio e muitos outros elementos. Foram feitas diluições da amina, a 5% (V/V) usando os diluentes escolhidos. A amina não sofreu tratamento prévio.

VI.2.3.2 – Extração de UO_2Cl_2 com TOA Diluída em M_1C_2 , Xileno, Benzeno e Varsol.

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

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

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

VI.2.3.3 – Tempo de Extração (Equilíbrio)

O equilíbrio químico de extração por aminas em meio HCl é atingido rapidamente⁽²⁹²⁾. Neste trabalho, para cada íon extraído, foi primeiramente feita uma verificação da velocidade de extração para o sistema usado, chegando-se à conclusão que o equilíbrio é atingido em menos de um minuto. Todas as extrações foram feitas agitando-se durante um minuto.

A velocidade de extração para urânio no sistema sulfato é extremamente alta, o equilíbrio é atingido em poucos segundos⁽¹⁸⁹⁾, com amina livre ou na forma de sulfato.

VI.2.3.4 – Limiar da Concentração de HCl na Extração de U.

A extração de cloreto de urânio em função da concentração de HCl na fase aquosa pode ser vista na Tabela VIII, para TOA-MIC, relação de fase = 1, extração durante 1 minuto, centrifugação

durante 1 minuto. A fase orgânica foi transferida para a célula e as leituras foram feitas em 430 m μ . Em cada extração foram usados 10,713 mg de U. Observa-se que para HCl 4M a extração do urânio é completa, em apenas um estágio.

Tabela VIII

Extração de UO_2Cl_2 por TOA-MIC, em f : HCl }
5 ml FA = 10,713 mg U Leituras: 430 m μ

HCl (M)	%U extraído
0,17	desprezível
0,33	4,7
0,50	14,0
1,05	18,7
1,51	28,0
2,01	42,1
2,51	74,8
3,03	88,8
3,52	93,5
4,02	100,0*

* teste de urânio com ferrocianeto na fase aquosa foi negativo.

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

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

As extrações para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-benzeno também se mostraram muito eficientes quando feitas nas mesmas condições que para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-Xil, os resultados se mostrando muito próximos nestes dois sistemas. Por isso deixamos de apresentar a tabela correspondente. Pode-se, portanto, preferir um ou outro diluente (xileno, benzeno) em função de suas características, por exemplo, preferindo benzeno devido ao seu ponto de ebulição mais baixo (80,1°C), facilitando sua separação da amina por destilação, ou usando xileno (P. E. 139-144°C), evitando perdas e modificação da concentração da amina por evaporação do diluente.

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

A extração do cloreto de urânio se comportou bem para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-varsol, mas apresentou o grave inconveniente da formação da chamada 3ª fase. Todo o urânio é removido da fase

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

Tabela IX

Extração de UO_2Cl_2 por TOA-XIL, em f { HCl }
 5 ml FA = 10,713 mg U Leituras 430 m μ
 Extração: 1 min. Centrifugação: 1 min.

HCl (M)	%U extraído
0,15	desprezível
0,30	5,0
0,50	13,6
1,05	27,1
1,51	61,00
2,01	73,1
2,51	86,8
3,01	99,2
4,02	100,0 *

* teste negativo de urânio na fase aquosa com ferrocianeto

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

Como já indicado na literatura para casos parecidos, foi tentada a modificação da fase orgânica usando-se porcentagem crescente de n-octanol como agente modificador do solvente TOA-varsol. Com 5% de n-octanol (v/v) na fase orgânica, a extração do urânio se mostrou tão eficiente como nos casos de benzeno e xileno, não mais ocorrendo a formação da 3ª fase. A separação de fases foi muito boa, permitindo assim ótima extração do urânio.

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

VI.2.3.5 – Capacidade de Saturação da FO em Urânio

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

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

VI.2.3.6 – Espectros de Absorção Molecular para os Sistemas UO_2Cl_2 -TOA em MIC, Xileno e Benzeno

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

Foram observados e registrados os máximos de absorção para o sistema UO_2Cl_2 -HCl-TOA em função do diluente: metil-isobutil-cetona, xileno e benzeno.

Os espectros registrados para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-MIC, mostram os seguintes máximos de absorção: 405,0 – 413,0 – 417,0 – 426,0 – 430,0 – 444,0 – 460,0 – 476,5 e 493,0 m μ . Foram feitas curvas de calibração para a determinação de urânio diretamente na fase orgânica, para o sistema UO_2Cl_2 -TOA-MIC, usando-se o máximo de absorção mais intenso, em 430,0 m μ . Urânio pode ser convenientemente determinado nestas condições.

Contudo, deixamos de lado também a metil-isobutil-cetona como diluente para a amina devido ao seu cheiro irritante, por estar sujeita à oxidação (principalmente em meio HNO_3) e também por ser altamente solúvel em ácidos acima de 5M, formando com a fase aquosa uma única fase⁽¹⁶³⁾, o que representa sério inconveniente para a extração em ácidos mais concentrados.

Em seguida foram registrados os espectros para os sistemas UO_2Cl_2 -TOA-Xileno e UO_2Cl_2 -TOA-benzeno, observando-se que os máximos de absorção para estes dois diluentes são os mesmos e praticamente se confundem com o espectro do sistema UO_2Cl_2 -TOA-MIC. Não encontramos na literatura nenhuma referência ao registro dos espectros de absorção molecular para UO_2Cl_2 -TOA diluído com hexona, xileno e benzeno. A Figura 1 mostra o espectro de uma fase orgânica UO_2Cl_2 -TOA-benzeno.

VI.2.3.7 – Curvas de Calibração para a Determinação Direta de Urânio na Fase Orgânica

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

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

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

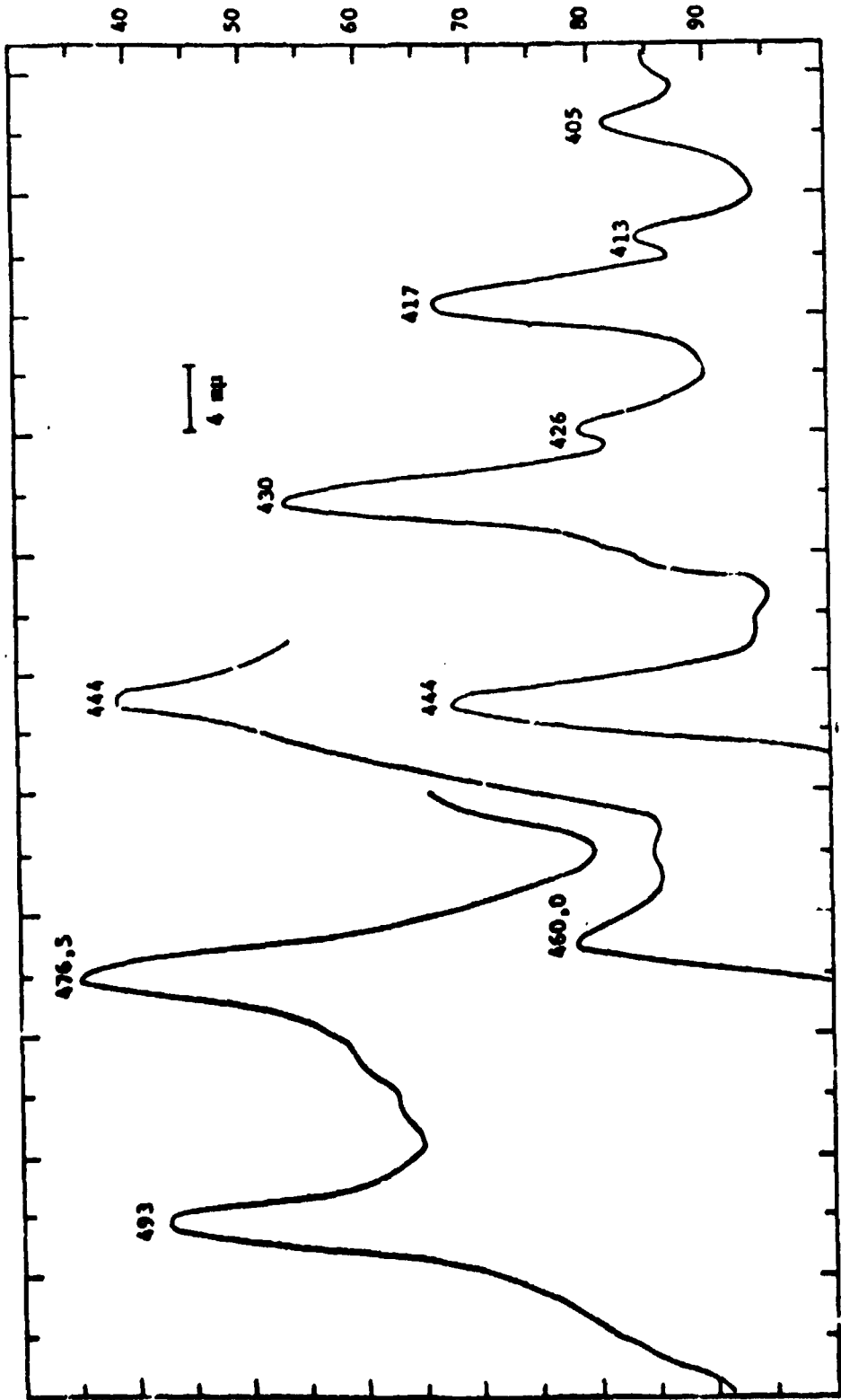


Figura 1 — Espectro de Absorção $UO_2Cl_2 \cdot TOA$ -Benzeno

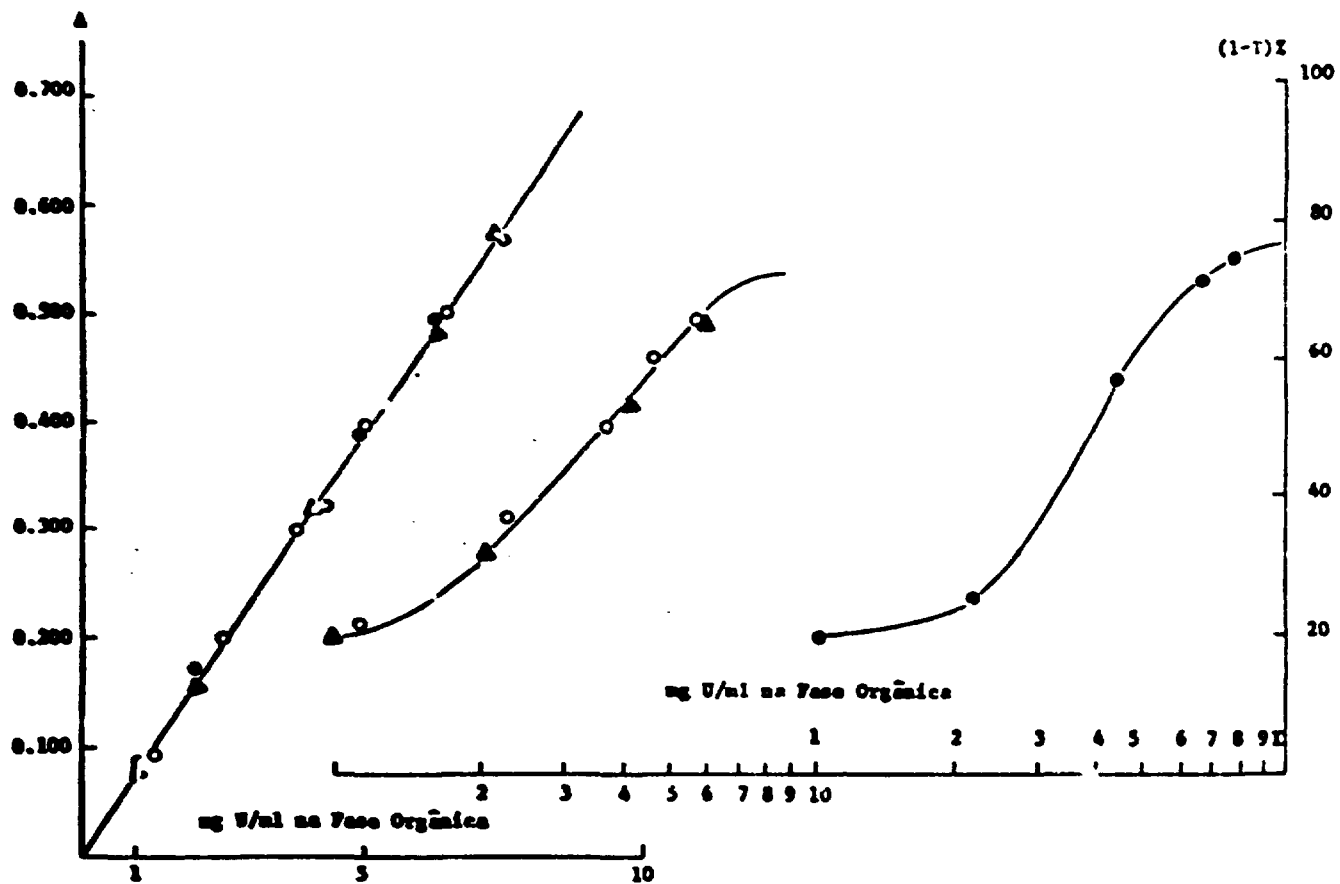


Figura 2 - Curvas de calibração para urânio e curvas segundo Ringbom

- UO₂SO₄·TOA-Benzene (460 mμ)
- △ UO₂Cl₂·TOA-Benzene (430 mμ)
- UO₂Cl₂·TOA-MiC (430 mμ)

VI.2.3.8 – Efeito da Presença de Tiouréia na Extração

As extrações de cloreto de urânio foram repetidas para os mesmos sistemas (TOA-MIC, Xileno, benzeno), usando-se fases aquosas exatamente de mesma composição, a menos da presença de tiouréia (0,5 ml) de solução saturada de tiouréia, aproximadamente 70 mg Tu). Ficou comprovado que a tiouréia não impede a extração de urânio pela amina. Assim, os espectros registrados se mostraram exatamente com o aspecto dos anteriores e as curvas de calibração se reproduziram muito bem quando o urânio foi extraído de uma fase aquosa contendo tiouréia.

VI.2.3.9 – Estabilidade da Fase Orgânica Carregada com Urânio (Envelhecimento)

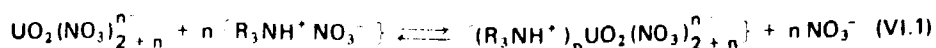
As fases orgânicas carregadas com cloreto de urânio apresentaram estabilidade excelente por 24 horas, não apresentando turbidez ou sinais de alteração. Foi acompanhada a estabilidade medindo-se a absorvância para uma mesma fase orgânica guardada no escuro e outra mantida exposta à luz solar. Após 48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

VI.2.3.10 – Testes de Urânio na Fase Orgânica

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

VI.2.4 – Sistema HNO_3

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



Os coeficientes de extração do urânio aumentam com o aumento da molaridade do HNO_3 na fase aquosa, atingem um máximo em aproximadamente HNO_3 6M, para depois diminuírem. Este comportamento é explicado como sendo devido à presença de diferentes tipos de complexos do íon urânio na fase aquosa. Admite-se que abaixo de HNO_3 6M predominam as espécies extraíveis $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2+n}^{n-}$ e acima de HNO_3 6M prevalecem as espécies complexas $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3$ não extraíveis, como foi indicado por espectros de absorção e comportamento em troca iônica⁽²¹⁷⁾.

A extração do urânio em meio nítrico por aminas de alto peso molecular já havia sido observada por Moore⁽¹⁸⁷⁾. A extração de actínídeos, incluindo-se U-IV e U-VI, em meio HNO_3 , com TOA-xileno, foi estudada por Keder e colab.⁽¹⁴⁰⁾ e o mecanismo de extração do nitrato de urânio em

meio HNO_3 por aminas de cadeias longas foi estudado por Siró (236). A extração de nitrato de urânio na presença de produtos de fissão por TIOA, tridodecilamina e outras aminas de alto PM foi feita por Zifferero e Baroncelli (302). A recuperação de urânio em resíduos de usinas de fluorização, com o auxílio de aminas terciárias em meio nítrico, foi feita por Coleman e colab (65). A separação de urânio do protactínio e tório usando-se amina secundária Amberlite La-1 em meio HNO_3 foi feita por Ichikawa e Urono (128), estes autores achando que a separação em meio HCl é melhor que em meio HNO_3 ou H_2SO_4 . Os coeficientes de distribuição para U-VI, Pu-IV e RuNO_3 -III entre soluções aquosas de HNO_3 e TIOA e tridodecilamina diluídas em querosene e xileno foram determinados por Knoch e Lindner (149). A extração de U-VI em meio HNO_3 6M com TOA-xileno é mencionada por Keder e colab (140) e com TOA-Amsco D-95 por Coleman e colab (66). A extração de U-VI com tri-isononilamina em xileno e o correspondente mecanismo de extração foram propostos por Bertocci (32). A extração de U-VI com TIOA 20%-xileno, em soluções ácido-deficientes de nitrato de alumínio é mencionada por Schults e colab (225), enquanto a extração de nitrato de urânio com sais de amônio quaternário foi mencionada por Kaplan e colab (136), Haefner e colab (113) e Maeck e colab (165).

A identificação das espécies iônicas extraídas em meio ácido nítrico por TOA-xileno foi feita espectrofotometricamente por Keder (139). A extração de nitrato de U-IV por TOA em meio HNO_3 foi estudada por Wilson e Keder (290), sendo os espectros determinados na fase orgânica. A extração de nitratos de urânio complexos, por associação de íons com sais de amônio quaternário, é mencionada por Maeck e colab (165), sendo o mecanismo de extração discutido por Kaplan e colaboradores (135). Estudos de extração de vários nitratos, incluindo-se cobre, cádmio, Fe-III e UO_2^{++} , foram feitos por Versteegen (271) usando TOA como agente extrator, sendo discutido também o mecanismo de extração. A extração de U-VI com TOA na presença de vários cátions como agentes salificadores em meio HNO_3 foi estudada por Tikhomirov e colab (258), enquanto dados para a extração de U-VI em meio HNO_3 são fornecidos por vários autores (140, 235, 268, 289, 300). O estudo da terceira fase na extração de nitrato de urânio com TOA-dodecano modificado com noctanol é feito por Versteegen (272). Estudos dos complexos formados entre nitrato de urânio e nitrato de aminas primárias, secundárias, terciárias e sais de amônio quaternário, dissolvidos em vários diluentes orgânicos, foram feitos por meio dos espectros visíveis por Danesi e colab (26). A determinação dos coeficientes de extração de U-VI em função da concentração do ácido nítrico na fase aquosa, variando de 0,2 a 1,1M, foi feita por Spence e colab (245); estes coeficientes são relativamente pequenos quando comparados com os sistemas HCl e H_2SO_4 . A extração de urânio em meio HNO_3 1, 2, 4 e 6M com trilaurlamina diluída em éter 710 e dibutilcelosolve (DBC) e também a extração de U-VI em HNO_3 0,5-1,0M por alamina 336-DBC, foi estudada por Jenkins (132), que achou baixos coeficientes de extração nestas condições.

A extração de U-VI em meio HNO_3 6M e HNO_3 0,1M NaNO_3 6M foi estudada por Sato (217) usando TOA diluída em vários diluentes. A extração de U-VI por aminas, em meio HNO_3 , tem sido estudada por vários autores (24, 140), mostrando que o máximo de extração para urânio ocorre entre 6 e 7M HNO_3 ; abaixo e acima desta concentração a extração diminui. A extração em meio NaNO_3 6M HNO_3 0,1M é muito mais eficiente, devido à diminuição da competição do HNO_3 pela amina, conforme previsto por vários autores, entre eles, Sato (216-218). Este autor (217) indica que o tempo para se atingir o equilíbrio no sistema nitrato de urânio-amina é relativamente grande, cerca de 10 minutos, ao contrário do que ocorre para os sistemas HCl e H_2SO_4 . A extração de nitrato de urânio em meio HNO_3 é baixa, nas condições ótimas de extração, isto é, em HNO_3 6 a 7M, estando abaixo de 20% para a maioria dos diluentes usados para tri-n-octilamina (217).

VI.2.4.1 – Extração de Nitrato de Urânio em Meio HNO_3

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

Com esta solução foram feitas extrações com TOA-xileno e TOA-benzeno, em função de concentração crescente de HNO_3 , e como já mencionado, usando-se relação de fases FA/FO = 1.

Verificamos que até 0,5M HNO_3 a extração de urânio é insignificante, porém ocorre a extração do próprio ácido nítrico pela amina, provocando a hidrólise do íon UO_2^{++} na fase aquosa, com precipitação do urânio. Aumentando-se a concentração de HNO_3 até 4M a extração de urânio ainda é ineficiente, quando comparada com as extrações em HCl 4M e H_2SO_4 0,5M. A extração passa por um máximo em HNO_3 7M, conforme indicado na literatura⁽²¹⁷⁾, sendo aproximadamente 15% em TOA-benzeno.

Levando-se em consideração os vários inconvenientes de se fazer a extração em meio HNO_3 muito concentrado (7M), devido a oxidação da amina e da tiouréia (nesta tese é dada ênfase à extração por aminas na presença de tiouréia); a oxidação de vários diluentes orgânicos usados para a amina, principalmente da metil-isobutil-cetona, e o elevado consumo do ácido nítrico, deixamos de lado a extração de UO_2^{++} em meio HNO_3 para considerar a extração em HNO_3 diluído na presença de nitratos como agentes salificadores. Desta maneira, estudamos a extração de urânio em meio HNO_3 0,1M na presença de NH_4NO_3 , NaNO_3 e LiNO_3 , usando-se cada sal numa concentração de 6M na fase aquosa.

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

VI.2.4.2 – Espectros de Absorção Molecular para Nitrato de Urânio na Fase Orgânica TOA-benzeno

Como para o sistema UO_2Cl_2 - HCl -TOA-diluentes, foram registrados os espectros de absorção molecular para o sistema $\text{UO}_2(\text{NC}_3)_2$ -TOA-benzeno. São bem nítidos vários máximos de absorção: 406,0 – 414,5 – 426,5 – 440,0 – 454,0 – 469,0, correspondentes aos indicados nos espectros obtidos por Danesi e colab.⁽⁷⁶⁾ para sistemas nitrato de urânio-aminas terciárias-benzeno.

VI.2.5 – Sistema H_2SO_4

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

A possibilidade do uso de aminas de cadeias longas para a extração de urânio em lixívias sulfúricas foi indicada por Ross e colab.⁽²⁰⁸⁾, enquanto o processo Amex (extração com aminas) é indicado como bastante eficiente para a extração de urânio e tório de suas lixívias sulfúricas^(72,198). O uso de aminas para a extração de tório e urânio, seguido da extração de elementos das terras raras em soluções sulfúricas provenientes da dissolução da monazita foi indicado por Brown e colab.⁽⁴³⁾. Os laboratórios ORNL (Oak Ridge, Tenn., USA) estudaram o uso de aminas de cadeias longas, secundárias e terciárias, para a extração de urânio^(51,61,71,188) e tório⁽⁷⁰⁾. Urânio pode ser seletivamente extraído em pH 0,86 de soluções aquosas contendo 50 ou mais g/l SO_4^{--} , usando-se aminas diluídas, por exemplo, em querosene.

VI.2.5.1 – Concentração Ótima da Amina

A grande maioria dos trabalhos cita 0,1M (5% v/v) como concentração escolhida para a amina em querosene ou contendo alguns % de álcool caprílico (ou outro álcool de cadeia longa), a extração de urânio e tório sendo razoavelmente eficiente a partir de suas lixívias sulfúricas. Amina 5% (v/v) em diluente orgânico quase sempre é indicada como concentração ótima⁽¹⁸⁹⁾. Também em trabalhos de química analítica comumente é recomendada uma concentração de 0,1M (5% v/v) amina em vários

diluentes. Neste trabalho escolhemos esta concentração para a tri-n-octilamina em hexona, xileno, benzeno e varsol.

VI.2.5.2 – Concentração de Sulfato na Extração com Aminas

Urânio é extraído de suas lixívias sulfúricas a partir de soluções contendo 30 g/l em SO_4^{2-} , muitos trabalhos recomendando a extração em $[\text{SO}_4^{2-}] = 1\text{M}$. É mencionado o fato de que a extração de urânio decresce lentamente com o aumento da concentração de SO_4^{2-} .

A extração de U VI em meio ácido sulfúrico diluído é mencionada por Moore⁽¹⁸⁷⁾ em soluções diluídas de sulfato por Brown e colab.⁽⁷²⁾ Estudos da extração do sulfato de urânio em meio $[\text{SO}_4^{2-}] = 1\text{M}$ e pH 1, como também em H_2SO_4 3M foram feitos por Brown, indicando que a extração diminui com o aumento da concentração de sulfato⁽³⁹⁾. Porém, os coeficientes de extração ainda são elevados (maior que 300) quando se usa N-benzilheptadecilamina 0,1M para extrair sulfato de urânio de uma fase aquosa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ H_2SO_4 4M, quando a concentração do H_2SO_4 é 0,5M ou menos, caindo para aproximadamente $E_{\text{U}}^0 = 1$ em concentrações H_2SO_4 3M. Em meio H_2SO_4 acima de 4M as soluções orgânicas de amina se separam em duas fases (fenômeno da 3ª fase).

VI.2.5.3 – Velocidade de Extração

Para a extração do sulfato de urânio, em meio H_2SO_4 ou sulfatos metálicos, a velocidade de extração é extremamente alta, o equilíbrio sendo atingido em alguns segundos, com a amina na sua forma livre ou na forma de sulfato⁽¹⁸⁹⁾.

VI.2.5.4 – Extração do Sulfato de Urânio

Uma grande variedade de aminas e compostos organo-nitrogenados foram estudados pelo Oak Ridge National Laboratory, Tenn., Estados Unidos, a partir de 1952, com a finalidade principal de aproveitar o urânio e outros íons valiosos em lixívias sulfúricas de seus minerais^(22,41,48,52,73,188,61,198). O chamado processo Amex (amine extraction) resultou deste esforço, tendo sido instalado para a produção de urânio em várias usinas e também para outras aplicações, incluindo-se hidrometalurgia e aplicações radioquímicas.

O comportamento geral da extração de sulfato de urânio por aminas de alto PM é mencionado por Coleman e colab.⁽⁶⁶⁾.

Os principais parâmetros que controlam a extração dos íons metálicos em soluções de sulfatos incluem a concentração do íon SO_4^{2-} na fase aquosa, as concentrações de outros agentes complexantes que competem para o íon metálico, as concentrações de outros ânions que competem com a amina, pH da fase aquosa, temperatura, concentração efetiva do sulfato de amina livre (não associada com a espécie extraída) e a concentração do íon metálico nos casos onde ocorrem formações de espécies poliméricas e complexos polinucleares. Sendo descritos na literatura dados relativamente abundantes para a maioria destes parâmetros, neste estudo verificamos a seletividade da extração do sulfato de urânio na presença de tiourea, fazendo-se a comprovação da hipótese de trabalho levantada inicialmente.

A extração de U VI de soluções de sulfato mais ácidas que pH 3 não são afetadas pela concentração do U, os E_{U}^0 não são afetados pela variação da concentração de urânio, exceto indiretamente através da concentração de agente extrator livre (amina). Assim, as extrações de urânio neste trabalho, para o sistema sulfato, foram feitas sempre em pH abaixo de 3 e em concentração de amina constante (5% v/v, em vários diluentes). Um excesso de sulfato compete com a extração do íon metálico, no caso UO_2^{++} , mas um pequeno excesso de sulfato é requerido para a extração máxima do sulfato de urânio. Geralmente, e descrita na literatura, a extração do sulfato de urânio em pH 0,5

a 2,0 e concentração de $\text{SO}_4^{2-} = 1\text{M}$. Para fases aquosas de pH 1 a 2 e $\text{SO}_4 = 1\text{M}$, a extração com aminas terciárias revelaram E_a^0 entre 50 a 100⁽⁶⁶⁾. Nas concentrações usualmente empregadas, o íon bissulfato (HSO_4^-) compete mais com a amina do que o íon SO_4^{2-} , logo, a extração de urânio decresce com o aumento da acidez.

A extração do sulfato de urânio é ainda considerável em acidez até 3M em H_2SO_4 , usando-se N-benzilheptadecilamina⁽⁵²⁾. Moore⁽¹⁸⁾ faz a extração de U-VI em H_2SO_4 variando a concentração do ácido de 0,25 a 3M e variando a concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de 0 a 3,75M, de modo a fazer em cada extração uma concentração do íon $\text{SO}_4^{2-} = 4\text{M}$, conseguindo-se fatores de extração variando de 1000 a 1 quando o aumento da concentração do H_2SO_4 variou de 0,25 a 3M. Van Cleave e Eager⁽⁵⁸⁾ aplicaram um desenvolvimento fatorial para a extração de urânio usando a amina secundária Amberlite LA-1, variando o pH da fase aquosa de 1,0 a 1,8, a concentração de SO_4^{2-} de 40 a 80 g/l e a de urânio de 1 a 2 g/l em U_3O_8 e a concentração da amina de 0,10 a 0,15M, encontrando coeficientes de extração acima de 387, com apenas poucos E_a^0 caindo abaixo de 100. Os mesmos autores investigaram também o uso de tri-iso-octilamina (TIOA) como agente extrator para urânio em lixívia sulfúrica, os resultados destes estudos de equilíbrio indicando ser a TIOA tão boa, ou talvez bem superior, à amina Amberlite LA-1 para extração do sulfato de urânio.

Bhatnagar e colab.⁽³⁴⁾ usaram a amina secundária Amberlite LA-2 para a extração de urânio em meio ácido sulfúrico. Tem sido indicado que a quantidade de urânio extraído pela amina aumenta em função do pH, crescendo a extração no intervalo pH 0,5 a 2,8 mas subindo o pH da lixívia acima de 1,5 observa-se turbidez permanente⁽²⁰¹⁾. Brown e colab.⁽⁴⁹⁾ indicam que os coeficientes de extração para urânio usando TOA 0,1M-querosene em solução $\text{SO}_4^{2-} = 1\text{M}$ e pH 1 são da ordem de 130 e para TIOA são da ordem de 100. A extração de urânio em meio sulfúrico por aminas de alto peso molecular foi também estudada por Preuss⁽²⁰¹⁾, Petrow⁽¹⁹⁹⁾, Brown⁽⁵¹⁾, Crouse^(73,71) e Moore⁽¹⁸⁸⁾.

Observa-se assim que o uso de aminas de alto PM como agentes extratores para urânio foi concentrado no sistema sulfato. Desde a primeira observação⁽¹⁸⁷⁾ sobre a extração de U-VI em meio H_2SO_4 , numerosos trabalhos apareceram descrevendo vários sistemas. Uma boa revisão sobre a extração de urânio com aminas foi feita pelos laboratórios ORNL, onde os primeiros estudos foram centralizados nos trabalhos descritos por Coleman⁽⁶⁶⁾, Brown⁽²¹⁸⁾ e Moore⁽¹⁸⁸⁾. Estes autores selecionaram mais de 200 compostos orgânicos nitrogenados e acharam as seguintes aminas entre os melhores compostos para a extração seletiva de urânio, separando-o de seus contaminantes: tri-n-octilamina (TOA), tri-iso-octilamina (TIOA), trilaurilamina (TLA), tri-n-benzilamina (TBA), amina 9D-178 (marca registrada), octadecilamina e N-benzilheptadecilamina. O alto poder de extração desta última têm sido usado para concentrar soluções muito diluídas em urânio para a análise deste elemento⁽⁵²⁾. Já foi mencionado aqui o processo Amex, agora empregado em muitas refinarias de urânio. Este processo utiliza a alta seletividade das aminas secundárias ou terciárias, 0,1M em querosene ou outros diluentes, para extrair sulfato de urânio e produzir concentrados de urânio de boa qualidade, partindo de soluções de sulfato de baixos teores em urânio e altamente contaminadas por outros elementos^(40 50,109). Preuss e Sanders⁽²⁰¹⁾ selecionaram 50 aminas como agentes extratores de urânio em meio ácido sulfúrico. Consideraram como as mais promissoras: tri-n-octilamina, dodecenil-alquilamina 81, dodecenil-alquilamina JM, Armeen-2-212, dodecenil-lauril-amina, Primene JMR e didocenil-n-butilamina. Estes reagentes extraem urânio satisfatoriamente de lixívia contendo 0,67 g/l em U, numa concentração de $\text{SO}_4^{2-} = 40\text{ g/l}$, na presença de vários contaminantes, entre eles o ferro.

Hassialis e colab.⁽¹¹⁶⁾ estudaram a recuperação de urânio dos xistos de Chatanooga, lixivados com ácido sulfúrico. Acharam que a amina N-benzil-1(3-etilpentil)-4-etoxioctilamina (NBA) diluída em querosene é um reagente altamente eficiente e seletivo para urânio. Petrow e colab.⁽¹⁹⁹⁾ estudaram várias aminas comerciais 0,1M em Amsco-125, como extratores para urânio em meio H_2SO_4 0,5M, tendo escolhido como satisfatórias as aminas 9D-178, amina S-24, TIOA, TLA, amina RC-3749, amina D-205, amina 7F-802 e N-benzil-heptadecilamina. Mais recentemente Brown e Crouse⁽⁶⁹⁾ mencionaram processos de recuperação de urânio e tório nas lixívia sulfúricas de monazita, obtendo ótima recuperação para U e Th, com vantagens sobre os processos convencionais de precipitação. Tório é extraído no primeiro ciclo usando-se amina primária diluída em hidrocarbonetos e o urânio é extraído no segundo ciclo, usando-se amina secundária ou terciária diluída em hidrocarbonetos.

Estudos de extração de U-VI em meio ácido sulfúrico e na presença de sulfatos como agentes salificadores foram feitos por Tikhomirov e colab.⁽²⁵⁸⁾, que usaram TOA 0,1M, em meio H_2SO_4 0,05M e adição de sulfatos de lítio, sódio, amônio, magnésio e alumínio de 0,1 a 4M, determinando os E_a^0 correspondentes. Estes mesmos autores estudaram a influência dos sulfatos de sódio, magnésio e alumínio na extração de urânio-VI em meio H_2SO_4 1 e 2M, determinando os E_a^0 correspondentes.

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

VI.2.5.5 – Capacidade de Saturação da Fase Orgânica em U

Foi feita a saturação da fase orgânica TOA-benzeno fazendo-se a extração de urânio de uma fase 0,35M em H_2SO_4 ; a extração foi total em um só estágio. Foi encontrado uma saturação correspondente a 6 mg U/ml de fase orgânica, valor concordante com o indicado na literatura⁽⁷¹⁾. Igualmente foram feitas extrações de sulfato de urânio na presença de ácido sulfúrico e sulfato de sódio como agente salificador, usando-se H_2SO_4 0,28 a 0,35M na presença de Na_2SO_4 0,35M e relação FA/FO = 1; em todas as experiências o urânio foi extraído completamente. Os mesmos resultados foram encontrados para xileno e benzeno como diluentes da TOA.

VI.2.5.6 – Curva de Calibração para a Determinação Direta de Urânio na Fase Orgânica

Visando uma determinação de urânio na fase orgânica, levando em consideração a determinação de urânio em eluídos da unidade piloto de purificação de urânio por troca iônica da Divisão de Engenharia Química do I.E.A.⁽⁴⁾, eluídos estes constituindo misturas de sulfato de amônio e sulfato de urânio, foi construída curva de calibração de sulfato de urânio na fase orgânica TOA-benzeno. As absorvâncias foram medidas em 460 m μ . Estas soluções orgânicas de sulfato de urânio apresentaram também boa estabilidade frente ao envelhecimento, se prestando convenientemente à medida espectrofotométrica.

A curva de calibração da Figura 2 foi obtida extraído-se o sulfato de urânio de uma fase aquosa cuja composição é H_2SO_4 0,14M, $SO_4 = 1,64M$, usando-se Na_2SO_4 como agente salificador, relação de fases = 1, extração 1 minuto, usando-se 5 ml de fase aquosa contendo 6,39 – 12,78 – 19,17 – 25,26 e 31,95 mg de U, respectivamente, obtendo-se fases orgânicas correspondentes a 1,28 – 2,56 – 3,80 – 5,05 e 6,39 mg/U/ml. Todas as extrações foram controladas, sendo os testes de urânio com ferrocianeto, feitos na fase aquosa após a extração, sempre negativos. A extração de sulfato de urânio foi, pois, completa em apenas um estágio nas condições mencionadas.

VI.2.5.7 – Extração de Urânio na Presença de Tiouréia

Como para a extração de cloreto de urânio e nitrato de urânio, também para a extração de sulfato de urânio foram feitos estudos na presença de tiouréia. A curva de calibração da Figura 2 foi repetida na presença de tiouréia (usando-se 0,5 ml de tiouréia saturada para cada ponto da curva), havendo perfeita reprodutibilidade dos resultados. Concluímos aqui também que a tiouréia não impede a extração do urânio por TOA-benzeno no sistema $UO_2(SO_4) \cdot H_2SO_4$ -TOA-diluentes (benzeno e xileno).

VI.2.5.8 – Espectros de Absorção Molecular para o Sistema UO_2SO_4 -TOA-Benzeno

Como para os sistemas UO_2Cl_2 -HCl-TOA-benzeno e $UO_2(NO_3)_2$ -HNO₃-TOA-benzeno, também foram registrados os espectros de absorção molecular para o sistema $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4$ -TOA-benzeno,

cujos máximos de absorção podem ser vistos na Figura 3. São aí observados os seguintes picos de absorção: 409,5 – 432,0 – 445,0 – 460,0 e 475,0; podem ser usados para as curvas de calibração e determinação de urânio diretamente na fase orgânica.

VI.2.6 – Urânio: Conclusões

Dos estudos precedentes podemos emitir as seguintes conclusões:

- 1) As extrações de U-VI com amina terciária (TOA) são bastante eficientes em soluções diluídas de H_2SO_4 (0,05 a 1,0M), requerem acidez consideravelmente maior em meio HCl, o cloreto de urânio tendo o seu limiar de extração em aproximadamente 0,5M (~ 15% de extração). As extrações são ineficientes em meio HNO_3 livre, quando comparadas com as extrações em meio HCl e H_2SO_4 , não extraíndo mais que 20% de U em HNO_3 6-7M (máximo de extração) para o sistema TOA 5% em benzeno e em xileno.

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

- 2) Estando bastante interessados na determinação de urânio diretamente na fase orgânica, foram registrados os espectros de absorção molecular para os sistemas UO_2Cl_2 -HCl-TOA diluída em hexano, xileno e benzeno; UO_2SO_4 - H_2SO_4 -TOA diluída em xileno e benzeno e $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 -TOA diluída em benzeno e xileno. Estes espectros são muito parecidos entre si, sendo que o sistema cloreto apresenta maior número de máximos de absorção, onde ressaltamos a existência do máximo em 493,0 $m\mu$, que não aparece nos sistemas nitrato e sulfato.

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

Apenas para o sistema nitrato encontramos referência⁽⁷⁶⁾ na literatura, para os espectros na região visível; os valores para os máximos de absorção registrados por nós são correspondentes àqueles.

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

- 3) Ficou demonstrado que tiouréia não forma complexos com o íon UO_2^{++} , ou se forma os complexos são muito fracos, não interferindo na extração de U-VI em meio HCl, HNO_3 e H_2SO_4 , com TOA dissolvida em vários diluentes orgânicos. Foram encontradas dificuldades na extração de nitrato de urânio na presença de HNO_3 acima de 2M, na presença de tiouréia, pois ocorre oxidação e destruição da molécula de tiouréia, com evolução de gases, o que interfere na extração.

VI.3 – Ferro

Ferro é o elemento mais comumente encontrado junto ao urânio, principalmente em lixívias obtidas por tratamento químico de seus minerais. Na purificação e concentração de urânio por meio de extração com aminas o íon Fe^{+++} tende a ser extraído juntamente com o urânio; a extração de Fe-III é mais acentuada no sistema cloreto.

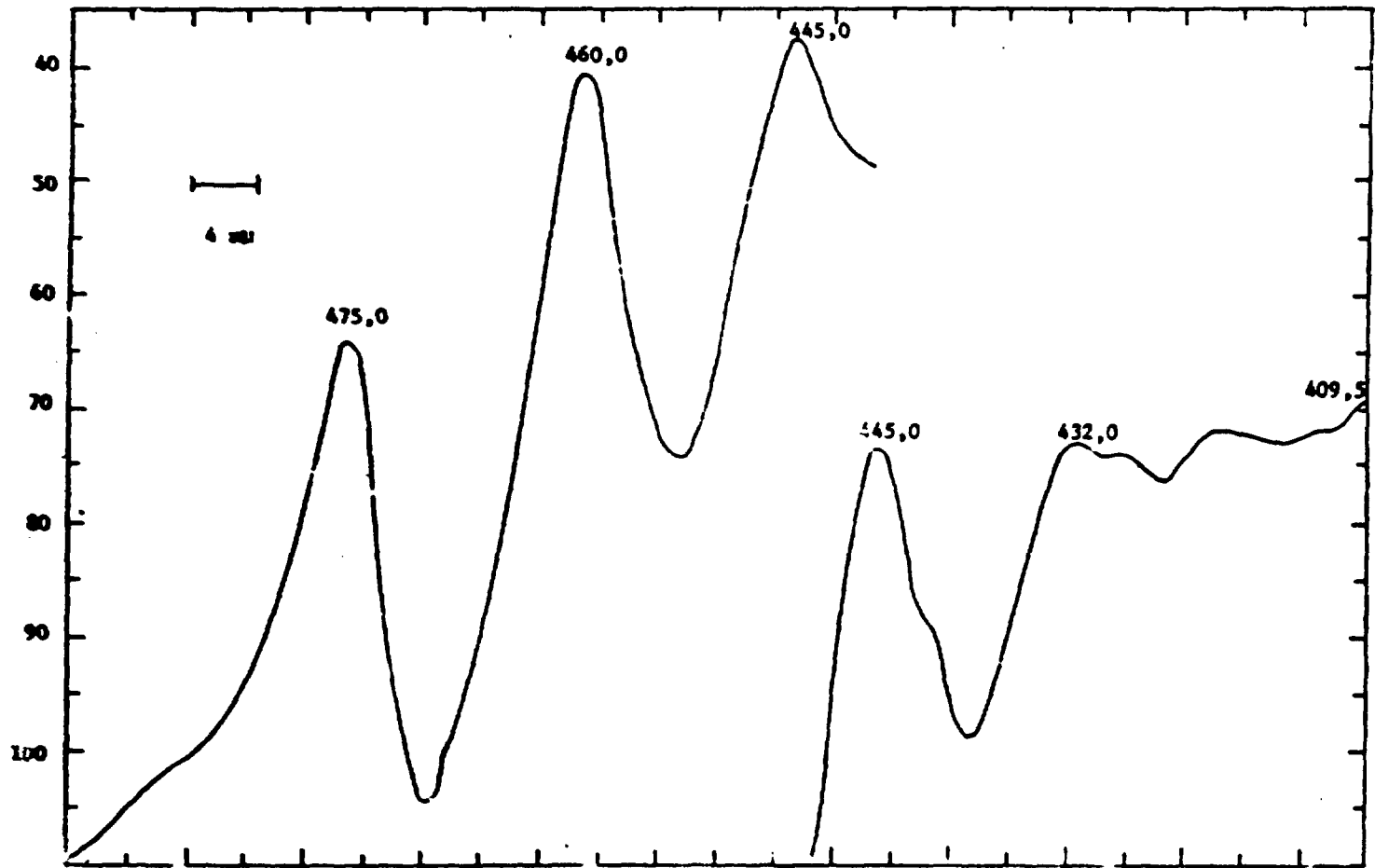


Figura 3 - Espectro de Absorção, sistema UO_2SO_4 -TOA-Benzeno

Tabela X

Máximos de Absorção para Cloreto, Sulfato e Nitrato de Uranilo Extraídos por TOA em Hexona, Xileno e Benzeno

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

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

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

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

A = Absorbância.

Neste trabalho verificamos o comportamento de Fe-III na extração com amina terciária (TOA) diluída em hexona, benzeno e xileno, em meios HCl, HNO₃ e H₂SO₄. Ênfase especial foi dada à extração de Fe-III na presença de tiouréia como agente complexante.

VI.3.1 – Sistema HCl: Extração de Ferro e outros Elementos

Estudos de extração de Fe-III, Cr-III, Mn-II, Ni-II, Cu-II, Zn-II e Co-II por aminas terciárias como metil-dioctil-amina (MDOA) e tribenzilamina (TBA) foram feitos por Mahlman e colab.⁽¹⁶⁷⁾. Todos estes elementos da primeira série de transição são parcial ou totalmente extraídos, dependendo da concentração do HCl na fase aquosa. Correlacionando a extração dos cloretos destes elementos com o cloreto de urânio, por exemplo na concentração ácida na qual a extração do UO₂Cl₂ é máxima, isto é, em HCl 4M, observamos que a extração é a seguinte⁽¹⁶⁷⁾: Cr-III (2,12%), Mn-II (1,17%), Fe-III (94,69%), Ni-II (0,34%), Cu-II (38,88%), Zn-II (100,00%), Co-II (7,01%), para um sistema MDOA-tricloroetileno e relação de fases FO/FA = 2.

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

Ferro praticamente só é extraído quando no estado de oxidação III⁽²⁸⁰⁾, sua extração pela amina cai drasticamente quando reduzido a Fe-II. Os elementos que nas mesmas condições de extração do cloreto de urânio também formam complexos aniônicos com HCl são extraídos pelas aminas terciárias (TIOA) diluídas em xileno^(167,184,186), como Fe-III, Co-II, Zn-II, Zr-IV, Hf-IV, V-V, Nb-V, Pa-V, Cr-VI, Mo-VI, U-VI, Pu-VI, Pu-IV, Np-VI, Np-V, e Np-IV. A extração de Fe-III, V-V e Cr-VI pode ser diminuída pela redução destes íons.

A extração de U-VI e U-IV em meio HCl foi estudada por Long e colab.⁽¹⁵⁶⁾, que indicaram ser a extração de urânio, na sua forma reduzida, pelas aminas de alto peso molecular, mais seletiva, uma

vez que a extração de outros metais é inibida pela redução. As alquilaminas não extraem urânio apreciavelmente de soluções diluídas em HCl, mas à medida que a concentração do ácido vai aumentando, a extração de ambos, U-VI e U-IV, aumenta, de modo que podem ser extraídos muito bem em meio HCl 3 a 10M. Nestas condições, as aminas extraem vários elementos, entre eles Mo-VI e Fe-III, sendo que a extração destes dois elementos pode ser diminuída por redução.

O mecanismo para a extração de Fe-III em amina para o sistema HCl foi proposto por Good e Bryan⁽¹⁰⁰⁾

Zinco em meio HCl é bem extraído com MDOA e TBA⁽¹⁶⁷⁾, sendo quantitativamente extraído de HCl acima de 2M com MDOA 8% em tricloroetileno ou xileno; esta mesma fase orgânica extrai Fe-III, Cu-II, Mn-II, Cr-III^(118,167). Em meio HCl 2 a 3M zinco é quantitativamente separado de Mn, Co e Ni numa só extração. Pequenas quantidades de Cu-II e Cr-III extraídas podem ser diminuídas por lavagem apropriada da fase orgânica. Fe-III constitui a maior interferência e deve ser removido primeiro ou então reduzido a Fe-II, este sendo bem menos eficientemente extraído. Maeck e colab.⁽¹⁶³⁾ mencionam que a extração dos clorocomplexos de Zn-II, Pd-II e Bi-III diminui com o aumento da concentração de HCl na fase aquosa quando se usam sais de amônio quaternário. Wilson e colab.⁽²⁸⁷⁾ estudaram a extração dos clorocomplexos de Fe-III, Co-II, Zn-II e Ti-III em meio HCl ou LiCl com sais de amônio quaternário.

A separação de traços de zinco em meio HCl por extração com TIOA e sua determinação posterior com ditizona foi feita por Ott e colab.⁽¹⁹⁷⁾. Zinco é reextraído para uma fase aquosa na qual o ferro e outros metais pesados, também reextraídos, são complexados antes da determinação com ditizona. Neste trabalho os autores extraíram zinco de uma fase aquosa 2M em HCl e o reextraíram com HNO₃ 0,5M. Foi analisado níquel eletrolítico por esta técnica para a determinação do conteúdo de zinco; dos elementos que geralmente contaminam o níquel, acredita-se que apenas Fe e pequena porcentagem de cobre e chumbo acompanham o zinco na fase orgânica amina-diluyente.

McClellan e Benson⁽¹⁵⁸⁾ estudaram a extração de Al-III, Cr-III, Co-II, Cu-II, Fe-III, Mn-II e Ni-II em meio HCl usando várias aminas alifáticas de alto PM. Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ indicam a excelente extração de cloreto férrico (97,8%) em HCl 1M por TIOA metil-isobutil-cetone.

VI.3.2 – Sistema HNO₃

A literatura sobre extração de ferro por aminas de alto peso molecular em meio nítrico é escassa. Moore⁽¹⁸²⁾ estudou a extração de vários lantanídeos e actinídeos em meio ácido nítrico usando um sal de amônio quaternário (Aliquat-336) em xileno, fazendo também o estudo de extração de ferro. Seus resultados indicam que Fe-III é pouco extraído em HNO₃ 0,02M (0,7% de extração), caindo para 0,2% em HNO₃ 0,2M e, de HNO₃ 0,3 a 1,2M, a extração é muito ineficiente, não extraindo além de 0,01% de ferro.

VI.3.3 – Sistemas H₂SO₄

Fe-III é parcialmente extraído em meio sulfato por aminas de alto PM, juntamente com o sulfato de urânio. A modificação da fase orgânica amina-diluyente pela adição de 5% de álcool tri-decílico melhora a seletividade⁽⁴³⁾ da extração em relação ao ferro, sem diminuir a extração do urânio por aminas com TIOA e di(tridecil P). A extração de Fe-III com aminas depende altamente de sua estrutura^(51,188). As aminas primárias extraem Fe-III fortemente, as secundárias extraem menos eficientemente, mas a extração ainda é significativa, e a extração pelas aminas terciárias é relativamente baixa.

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

significante⁽¹⁸⁹⁾. A velocidade de extração para Fe-III em meio sulfato, por aminas de alto PM, é bem alta, porém não tão alta quanto para o urânio⁽¹⁸⁹⁾.

Fe-III é extraído, em pH 2, por TOA-diluído já em pequeno excesso de íon $\text{SO}_4^{=}$ ⁽⁶⁶⁾. A literatura indica⁽²¹⁾ que as espécies de Fe-III extraídas podem ser espécies complexas hidrolisadas ou pelo menos parcialmente dimerizadas como sulfatos complexos, talvez do tipo $(\text{FeOHSO}_4^+)_2 \cdot 2 (\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$. Na extração de muitos metais há um efeito adicional indireto do pH na extração, através do equilíbrio de hidrólise do íon extraído; por exemplo, os coeficientes de extração para Fe, V e Mo aumentam rapidamente quando o pH sobe para a região de pH 2⁽⁶⁶⁾. A extração de Fe-III com amina primária⁽⁶⁶⁾ apresenta $E_a^0 = 20$, com amina secundária $E_a^0 < 0,1$ e com amina terciária $E_a^0 = 0,01$, as extrações feitas em pH 1 a 2 e $\{\text{SO}_4^{=}\} = 1\text{M}$.

A seletividade na extração com aminas pode ser extraordinariamente alterada pela variação da sua estrutura, podendo-se obter elevados fatores de separação entre muitos pares de metais pela escolha apropriada do tipo de amina. Por exemplo, para o par Th e U-VI pode-se escolher um ou outro elemento a ser extraído, com o uso de amina primária ou terciária. Tório é preferencialmente extraído com amina primária e U-VI com amina terciária. Mudando-se o diluente também pode afetar a extração de diferentes metais, isto é, há uma alteração da seletividade. Já citamos o exemplo de extração de Fe-III com di(tridecil)amina-querosene, sendo ele apreciavelmente extraído juntamente com o U-VI de suas lixívia mineral, havendo séria interferência no processo de aproveitamento do urânio. Porém, a modificação da fase orgânica pela adição de 5% (v/v) de um álcool de cadeia longa, como o tridecanol, traz como consequência uma diminuição considerável da extração de ferro, havendo efeito muito pequeno sobre a extração de urânio⁽⁴³⁾. Em nossas experiências ficou demonstrado que o uso de tiouréia na fase aquosa complexa o ferro de tal modo que a sua extração pela amina é fortemente inibida.

Num processo de purificação de tório por extração com a amina primária⁽¹⁵⁾ Primene JM-T-querosene, em meio sulfato diluído e pH 1,2 – 2,1, a fase orgânica contaminada com ferro foi lavada com uma solução a 25% de SO_2 , sendo o ferro consideravelmente removido devido à redução a Fe-II.

Certos elementos extraídos pela amina podem ser reextraídos eficientemente por tratamento alcalino da fase orgânica, por exemplo com carbonato de sódio. Estão neste caso vanádio pentavalente e molibdênio, sendo ambos solubilizados pela solução alcalina e eficientemente reextraídos. Outros elementos, como o Fe-III, são precipitados, e podem ser removidos por uma filtração antes da precipitação do urânio⁽⁴⁹⁾.

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

No processo Amex a di(tridecil)amina tem se mostrado o agente extrator mais aconselhável para a extração do tório, com alto poder de extração para este elemento e apresentando maior seletividade sobre o Fe-III⁽⁴⁹⁾. Estudos de extração de sulfato férrico mostraram que os E_a^0 são da ordem de 40 para as aminas primárias, < 5 para as aminas secundárias e $< 0,01$ para as aminas terciárias, em meio $\text{SO}_4^{=}$ 1M e pH 1. Várias aminas foram estudadas por Good e colab.⁽¹⁰³⁾ para a extração de sulfatos complexos aniônicos de Fe, Co e Ni.

VI.3.4 – Comportamento do Íon Fe^{+++} na Presença de Tiouréia

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

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

VI.3.5 – Testes para o Sistema Fe-Tiouréia com Tiocianato e Ferrocianeto

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

Testes na Fase Aquosa

- a) **KSCN.** As soluções incolores de Fe-tiouréia dão, com o íon SCN^- , uma coloração rósea muito fraca.
- b) **Ferrocianeto.** As soluções aquosas de Fe-III complexado com tiouréia dão, quando tratadas com solução de ferrocianeto de potássio, uma coloração verde a azul, para soluções diluídas de ferro, obtendo-se um precipitado esverdeado para soluções um pouco mais concentradas. Portanto, esta reação pode ser usada como um bom teste para a identificação de ferro complexado com tiouréia, quando o teste com SCN^- praticamente é negativo. Tem-se uma idéia da sensibilidade deste teste mencionado-se que uma solução aquosa de $FeCl_3$ em diluição tal que com ferrocianeto dá apenas uma coloração azul (na ausência de tiouréia), quando complexado com tiouréia e tratada com ferrocianeto produz um precipitado esverdeado relativamente volumoso.
- c) **NaOH.** Soluções incolores de Fe-tiouréia quando alcalinizadas com NaOH produzem imediatamente um precipitado preto, de sulfeto ferroso. Com excesso de NaOH, aos poucos o precipitado vai mudando de cor, passando a castanho, pela precipitação do hidróxido de ferro, porém ao acidificar levemente com HCl volta a produzir o precipitado preto de sulfeto. Estas precipitações de sulfetos pesados, como mencionado no capítulo IV, são bastante convenientes, pela simplicidade com que são executadas e pela ausência de cheiro de sulfidreto.

Teste de Ferro na Fase Orgânica

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

- a) **KSCN.** Agitando-se a fase orgânica com solução aquosa de tiocianato, a amina adquire coloração rósea a vermelha típica, dependendo da concentração do Fe^{+++} extraído. As soluções são geralmente limpidas, podendo ser diluídas com o próprio diluente da amina, como por exemplo foi feito para MIC, benzeno e xileno; esta fase orgânica poderá possibilitar a determinação de ferro
- b) **Ferrocianeto** A amina contendo Fe-III adquire, quando agitada com solução aquosa de ferrocianeto, uma coloração azul típica do ferrocianeto férrico, também solúvel na fase orgânica quando a concentração de ferro extraída é relativamente baixa. Esta reação também poderia ser explorada para a identificação e determinação de ferro diretamente na fase orgânica
- c) **NaOH-Tiouréia.** A fase orgânica amina-diluente contendo Fe-III extraído, quando tratada com solução de tiouréia e depois levemente alcalinizada com NaOH provoca a precipitação de sulfeto de ferro, como já descrito. Este teste poderá ser também usada para outros elementos na fase orgânica.

VI.3.6 – Sistema HCl: Extração de FeCl_3

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

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

As extrações de Fe-III foram feitas em HCl 0.5 – 1.0 – 2.0 – 3.0 e 4.0M, com e sem tiouréia como agente complexante. Verificamos que, nas condições habituais de extração para este trabalho, num só estágio, relação de fases (FA/FO) = 1 o Fe-III é eficientemente extraído pela amina já em meio HCl 0.5M, sendo que em HCl 1M a extração é praticamente completa. A extração do cloreto férrico em meio HCl 4M foi escolhida por estar na região de extração máxima do cloreto de urânio, no qual estávamos também interessados. Usando ferro-59 como traçador, comprovamos a excelente extração de Fe-III em meio HCl de 1 a 4M, esta extração podendo ser considerada acima de 99% para os sistemas TOA-MIC, TOA-Xil, TOA-benzeno e TOA-varsol modificado (5% n-octanol), quando na ausência de tiouréia. Estas experiências foram repetidas na presença de tiouréia como agente complexante para o ferro. Revelaram que para uma fase aquosa contendo 10 mg de Fe e 0,6 ml de solução saturada de tiouréia, a complexação feita a 70 – 80°C durante 5 minutos, a extração à temperatura ambiente, em HCl 1M, 2M e 4M, FA/FO = 1, apenas 3 a 4% de ferro eram transferidos para as fases orgânicas TOA-Xil, TOA-benzeno e TOA-varsol modificado, mas era bem mais acentuada para a fase TOA-MIC, que extraiu de 23 a 25% de ferro.

Assim, concluímos que para o sistema HCl, no qual o Fe-III é excelentemente extraído pela amina (TOA), a extração sendo praticamente completa a partir de HCl 1M, a presença de tiouréia complexa o ferro formando espécies positivas, de modo que a sua transferência para a fase orgânica é quase totalmente impedida. Dos diluentes usados, MIC é o que melhor favorece a extração de ferro na presença de tiouréia, permitindo uma extração de 23 – 25%, enquanto benzeno, xileno e varsol

modificado extraem de 3 a 4% apenas. Portanto, é notável o efeito de complexação da tiouréia para o ferro reprimindo drasticamente a sua extração para uma fase orgânica amina-diluyente em meio clorídrico

VI.3.7 – Reextração de FeCl_3 da FO pela Tiouréia

As fases orgânicas TOA 5% – diluentes (xileno, benzeno, MIC e varsol modificado) contendo cloreto férrico extraído, foram tratadas com soluções aquosas de mesma concentração em HCl usada durante a extração e contendo agora tiouréia. Constatamos que em todas as experiências não houve reextração de ferro para esta fase aquosa HCl-Ti. Isso demonstrou que a tiouréia só pode complexar o ferro na fase aquosa, antes da extração. Uma vez transferido o FeCl_3 para a amina, a tiouréia não mais pode complexar o Fe^{+++} assim não contribuindo para a sua reextração. Esta propriedade poderá ser explorada analiticamente, como mostraremos mais adiante

VI.3.8 – Espectros de Absorção Molecular para as Fases Orgânicas FeCl_3 -TOA-Diluentes (MIC-Xil-benzeno).

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

VI.3.9 – Estabilidade da Fase Orgânica

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

VI.3.10 – Sistema H_2SO_4 – Extração de Ferro com e sem Tiouréia Presente

Como para o sistema HCl, foi estudada a complexação do íon Fe^{+++} com tiouréia em meio H_2SO_4 . Aparentemente o mecanismo da reação de complexação é o mesmo que para o meio HCl, a

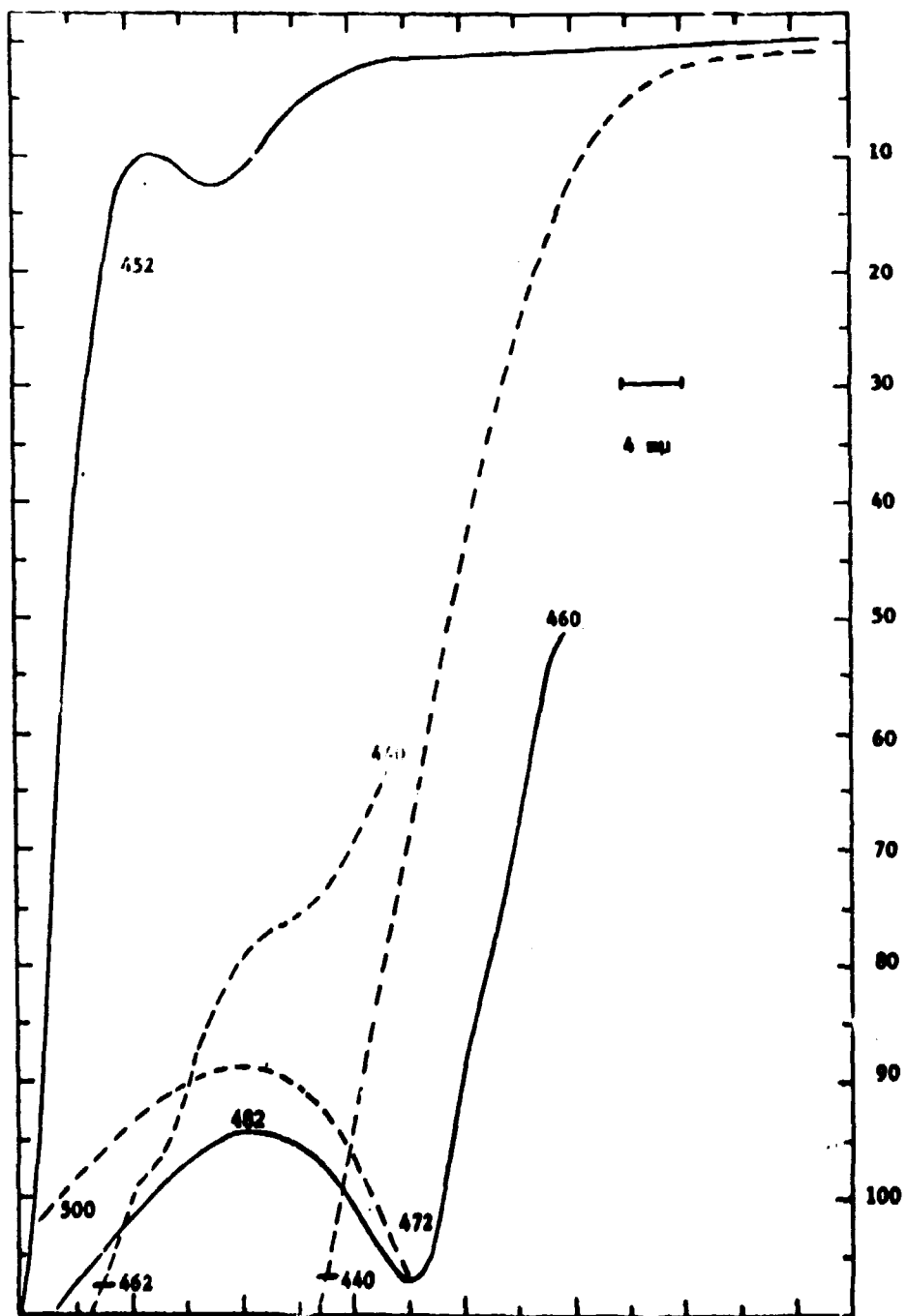


Figura 4

— Espectro FeCl₃ · TOA·MeC
- - Espectro FeCl₃ · TOA·Xileno

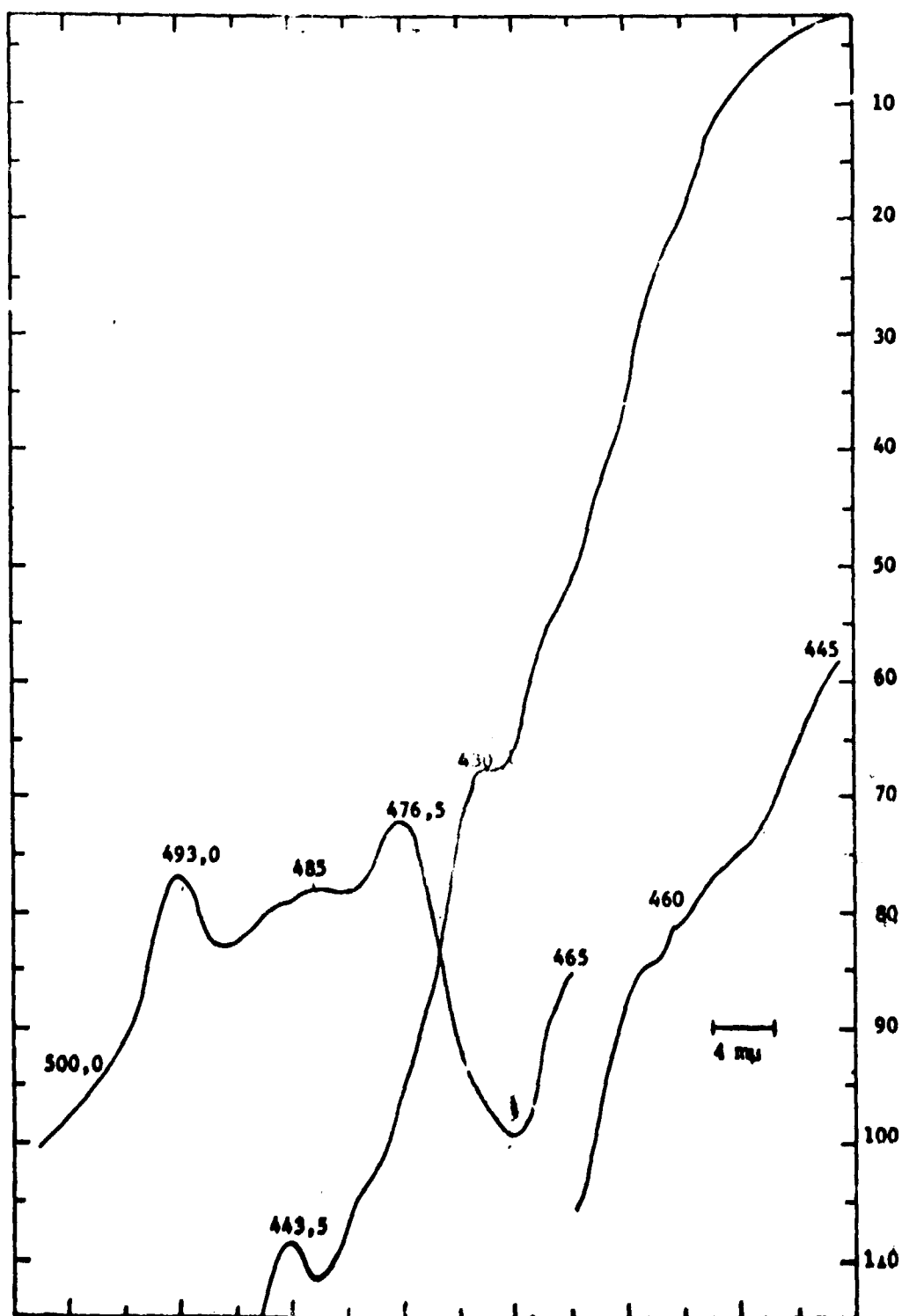


Figura 5 - $UO_2Cl_2 \cdot FeCl_3 \cdot TOA \cdot Xileno$

solução de Fe-III adquirindo coloração vermelha pela adição de tiouréia, à temperatura ambiente, que vai aos poucos, com o envelhecimento, descorando até incolor, o que ocorre de 3 a 15 minutos. A quente esta complexação é acelerada, a solução descorando em um minuto. Dependendo da quantidade de ferro presente, pode ocorrer leve turbidez, devido à formação de enxofre coloidal ou talvez algum composto ferro-tiouréia menos solúvel. Em soluções diluídas de Fe não se observa esta turbidez.

Foram executadas experiências de extração do sulfato férrico nas condições ótimas de extração do sulfato de urânio com TOA. Assim foram feitas extrações de sulfato férrico de soluções aquosas 1M em SO_4^{2-} , pH 0,5 a 2,0, relação FA/FO = 1. Em todas as experiências, comprovando os resultados descritos na literatura, a extração de ferro foi baixa. Comprovamos também em meio sulfúrico que a presença de tiouréia reduz pronunciadamente a extração do ferro pela amina.

Extrações de soluções contendo 10 mg de Fe em SO_4^{2-} 1M, pH 0,5, em 3 ml de solução aquosa, a extração com igual volume de TOA 5%-benzeno foi de 6%. Esta mesma experiência repetida após a complexação do ferro com tiouréia a quente, a extração feita à temperatura ambiente, apenas 0,9% de ferro foi transferido para a amina.

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

VI.3.11 – Sistema HNO_3 – Extração de Ferro com e sem Tiouréia Presente

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

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

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

Foram feitas também experiências de extração do nitrato férrico na presença de tiouréia, em meio aquoso HNO_3 1M e concentração total de NO_3^- = 5M, pela adição de nitrato de sódio. A complexação foi feita a frio, esperando-se 15 minutos; a extração com TOA-benzeno feita logo em seguida, revelando uma extração de 6% de ferro para a fase orgânica (60% na ausência de Tu). Estas experiências indicaram que é possível fazer a extração em meio nítrico, substituindo o ácido por nitratos como agentes salificadores, podendo o ferro ser complexado pela tiouréia.

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

VI.3.12 – Conclusões

Fe-III é eficientemente extraído por TOA em meio HCl, relativamente bem extraído em meio HNO_3 5 a 7M e fracamente extraído em meio ácido sulfúrico. A complexação do ferro com tiouréia inibe fortemente sua extração nos meios HCl, HNO_3 e H_2SO_4 . Apenas para o sistema HNO_3 foram encontradas dificuldades devido à tendência de oxidação da molécula de tiouréia.

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

VI.4 – Cádmio

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

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

VI.4.1 – Comportamento dos Complexos Cádmio – Tiouréia

São descritos os seguintes complexos para cádmio com tiouréia (Tabela III, Cap. IV): $\{\text{Cd}(\text{tu})\}^{++}$, $\{\text{Cd}(\text{tu})_2\}^{++}$ e $\{\text{Cd}(\text{tu})_3\}^{++}$, todos relativamente débeis. Ficou evidenciado que tiouréia não impede a extração do cádmio em meio HCl pela TOA-benzeno ou TOA-xileno.

VI.4.2 – Testes para os Complexos Cádmio – Tiouréia

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

- a) **NaOH e NH_4OH .** Soluções ácidas de Cd^{++} complexado com tiouréia, quando alcalinizadas com NH_4OH e melhor com NaOH, produzem um precipitado amarelo de CdS, já à temperatura ambiente. A reação é mais rápida a quente. Este teste foi aplicado para um controle qualitativo, tanto em meio aquoso como na fase orgânica TOA-benzeno e TOA-xileno, permitindo identificar pequenas quantidades de cádmio (em várias experiências identificamos de 0,3 a 0,5 mg de Cd em 5 ml de solução). Este teste de precipitação de CdS com tiouréia foi também aplicado na presença de urânio, alcalinizado com carbonato de sódio, o urânio permanecendo solúvel.

VI.4.3 – Traçador Radioativo para Cádmio

Para maior facilidade e rapidez para a determinação do cádmio, as experiências de extração com amina foram feitas usando-se cádmio-115 como traçador radioativo. Este foi obtido por irradiação de cádmio metálico no fluxo de nêutrons do Reator de pesquisas do I.E.A. Cádmio metálico irradiado foi dissolvido em ácido clorídrico. Foram tomados cuidados para a medida radiométrica, feita por

espectrometria gama, considerando que o decaimento radioativo do cádmio-115 gera um outro radioisótopo, o índio-115m. As características destes radioisótopos, bem como dos demais traçadores radioativos usados durante este trabalho se acham na Tabela VII, Capítulo V.

VI.4.4 – Extração de Cloreto de Cádmio com TOA

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

As extrações de cloreto de cádmio foram feitas à temperatura ambiente, relação FA/FO = 1. Estudamos a extração de $Cd \cdot HCl \leq 1M$, concluindo que a extração já é praticamente completa em HCl 0,25M, num só estágio, com extração acima de 99,5%. Em HCl 1M a extração é 99,7%, mesmo na presença de tiouréia, a complexação tendo sido feita a quente. Nestas experiências foram usados de 1 a 10 mg de Cd em 3 a 5 ml de fase aquosa. Em HCl 0,05M a extração é incompleta, mas apreciável; em HCl 0,08M a extração já é da ordem de 99%. A Tabela XI indica as % de extração para o cloreto de cádmio com TOA-benzeno.

Tabela XI

Extração de Cd e In com TOA-Benzeno em Meio HCl

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

VI.4.5 – Espectros de Absorção Molecular para Cloreto de Cádmio em TOA-Xileno

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

VI.4.6 – Conclusões

Mirza e colab⁽¹⁸¹⁾ fizeram a extração de cloreto de cádmio em HCl 1 a 6M usando TIOA-MIC como fase orgânica. Nesta tese verificamos que TOA-xileno extrai cádmio mais eficientemente que TIOA-MIC. Por outro lado, estudamos a extração de cádmio em HCl abaixo de 1M, verificando que a extração é excelente. Este fato poderá ser explorado em química analítica.

O uso de tiouréia como agente complexante não impediu a extração do cloreto de cádmio pela amina. A lavagem da fase orgânica TOA-xil contendo cloreto de cádmio com solução HCl-tiouréia não contribuiu para a sua reextração.

VI.5 – Índio

Não encontramos nenhuma referência sobre a associação de In-III com moléculas de tiouréia. Como para o cádmio, verificamos neste trabalho que tiouréia não complexa o índio em meio ácido de modo a retê-lo na fase aquosa quando submetido à extração por TOA-diluentes, como também a tiouréia não contribui para a reextração do índio de uma fase orgânica TOA-benzeno. Por ser um sistema de muito interesse, Cd e In podendo ser separados de outros elementos e entre si por extração com aminas, a sua extração com TOA-benzeno foi estudada pormenorizadamente. A separação Cd-In é de muito interesse em radioquímica e medicina, estando os isótopos cádmio-115 e índio-115m geneticamente ligados. Para as experiências foi usada a solução de cádmio-115-índio-115m obtida como descrita em VI.4.3

VI.5.1 – Extração de Cloreto de Índio com TOA

Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de cloreto de cádmio e índio a partir de HCl 1M até 6M. Mostraram que índio é 100% extraído em HCl 1M e 2M, caindo sua extração levemente (99%) em HCl 6M. Como já mencionado para o cádmio, estávamos interessados na extração do índio em HCl de concentrações abaixo de 1M. As experiências por nós realizadas indicaram que cloreto de índio só começa a ser extraído em HCl > 0,20M. Repetição das experiências na presença de tiouréia indicaram que este complexante não exerce nenhuma influência na extração do índio ou na sua reextração quando a fase orgânica TOA-benzeno é lavada com HCl-tiouréia.

VI.5.2 – Separação Cádmio-Índio por Meio de TOA-Benzeno

Verificamos que cloreto de índio pode ser extraído com TOA-benzeno somente a partir de HCl 0,20M, quando nesta concentração praticamente todo cádmio já foi extraído pela amina. Exploramos esta propriedade para realizar a separação cádmio-índio. Fazendo-se a extração de uma solução cádmio-115 – índio-115m em HCl 0,08 a 0,20M, relação FA/FO = 1, extração 1 minuto, consegue-se num só estágio a completa separação deste par geneticamente ligado. Cádmio é preferencialmente extraído para a fase orgânica em baixas concentrações de HCl, enquanto índio requer maior concentração. Conseguimos assim uma separação de índio, livre de carregador, do radioisótopo gerador, com muita facilidade. O termo "livre de carregador" significa que todos os átomos do elemento referido são radioativos, isto é, não existem átomos estáveis do elemento considerado.

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

Numa outra experiência a solução dos traçadores cádmio-115 – índio-115m foi neutralizada com NH₄OH na presença de alaranjado de metila como indicador, reacidificada com HCl e diluída para ter uma concentração final de HCl = 0,08M. Em seguida foi feita a extração com igual volume de TOA-benzeno. Ficou demonstrado que todo o cádmio foi extraído, não havendo contaminação de índio-115m na fase orgânica; todo índio ficou na fase aquosa, livre de cádmio-115. Assim, conclui-se que em baixa acidez, na faixa de HCl 0,08 a 0,20M o cádmio é quantitativamente extraído, enquanto todo o índio permanece na fase aquosa.

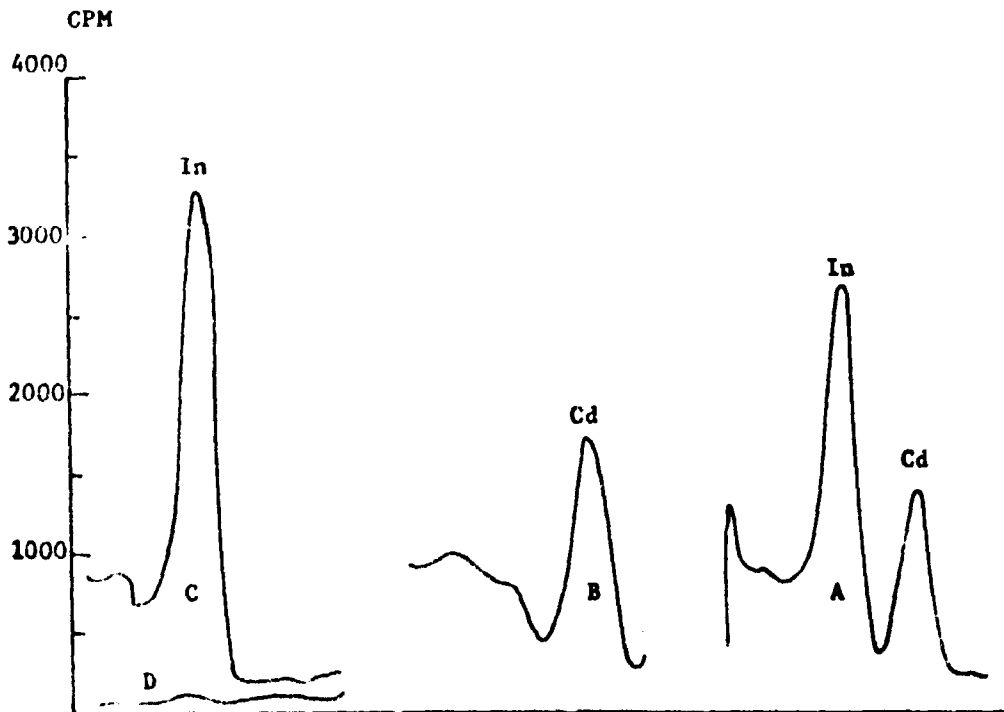


Figura 6 - Espectros de energia gama

- A - Padrão $^{115}\text{Cd} + ^{115\text{m}}\text{In}$ em equilíbrio
- B - Fase orgânica - ^{115}Cd puro
- C - Fase Aquosa - $^{115\text{m}}\text{In}$ puro
- D - Fase Aquosa após 7 meias-vidas (escala 1 K)

VI.5.3 – Conclusões

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

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

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

VI.6 – Zinco

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

VI.6.1 – Extração de Cloreto de Zinco por TOA

A extração de zinco em meio HCl 1M (97,6%) até HCl 6M (100,0%) por TIOA-MIC foi estudada por Mirza⁽¹⁸¹⁾. Neste trabalho estudamos a extração de zinco em concentrações de HCl abaixo de 1M, como também acima desta concentração, verificando ainda a influência da tiouréia na extração do cloreto de zinco. Constatamos que tiouréia forma complexos com zinco, impedindo, parcialmente, a extração pela amina. Os complexos zinco-tiouréia devem ser relativamente fracos, mas já contribuem para impedir a transferência quantitativa do zinco para a fase TOA-benzeno, quando nas mesmas condições, mas sem tiouréia, a extração é completa.

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

VI.6.2 – Traçador de Zinco

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

VI.6.3 – Extração de Cloreto de Zinco em Função da Concentração do HCl

Foi feita uma série de experiências de extração de cloreto de zinco por TOA-benzeno, em função de concentração de HCl. Nestas experiências foram usados 3,16 mg de Zn em 3 ml de fase aquosa,

extraíndo-se com igual volume de fase orgânica, durante um minuto, observando-se boa separação de fases. Estas foram separadas após a centrifugação. A Tabela XI! apresenta os resultados destas extrações. Concluímos por estas experiências que a extração de cloreto de zinco é eficiente já em HCl 0,5M, num só estágio, e praticamente completa em HCl 2M, confirmando dados da literatura⁽¹⁸¹⁾. Ficou também evidenciado que a complexação com tiouréia, quer à temperatura ambiente, quer a quente, é praticamente a mesma. A presença de tiouréia na fase aquosa exerce um efeito depressor na extração com TOA-benzeno. Notamos que a presença de tiouréia na fase aquosa, embora não impeça a extração completa do zinco nas condições de extração ótima (HCl 1 a 2M), exerce um efeito depressor, restando parcialmente o zinco na fase aquosa, como pode ser visto nos resultados da Tabela XII.

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

Tabela XII

Extração de Zn com TOA-Benzeno em Meio HCl

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

VI.7 – Cobre

VI.7.1 – Extração de Cloreto de Cobre por Aminas

Cobre é um elemento da primeira fila de transição que forma complexos aniônicos em meio HCl, possibilitando assim sua extração por meio de aminas de alto PM. Contudo, a extração com aminas só é significativa, segundo McClellan et al⁽¹⁵⁸⁾ a partir de HCl 7M. Por outro lado, cobre é um elemento fortemente complexado pela tiouréia. Demonstramos neste trabalho que a extração de cloreto de cobre por TOA, em meio HCl numa concentração ótima para sua extração, é totalmente inibida quando a fase aquosa é tratada com tiouréia suficiente para a complexação do cobre. Demonstramos também que, estando o cloreto de cobre extraído numa fase orgânica TOA-diluído, esta lavada com HCl de mesma concentração usada na extração mas contendo tiouréia, imediatamente reextrai todo o cobre.

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

Soluções ácidas de Cu^{++} quando tratadas com tiouréia são descoradas imediatamente, à temperatura ambiente, devido à formação de complexos bastante estáveis com a tiouréia. (Tabela III e IV,

Cap. IV) Estas soluções complexadas com tiouréia quando alcalinizadas com NH_4OH , à temperatura ambiente, produzem um precipitado castanho claro, que muito lentamente vai escurecendo; por aquecimento se transforma num precipitado preto, no primeiro minuto. Quando alcalinizados com NaOH , os complexos cobre-tiouréia imediatamente produzem um precipitado castanho, à temperatura ambiente, escurecendo gradativamente; a quente a precipitação do sulfeto de cobre nestas soluções é imediata e quantitativa. Estas propriedades foram usadas como teste para o cobre em solução aquosa e também, na fase orgânica.

VI 7.3 – Extração de Cloreto de Cobre por TOA-Benzeno. Efeito da Presença de Tiouréia

Foram feitas extrações de cloreto de Cu-II em meio HCl 0,5 a 10M, com e sem tiouréia na fase aquosa. Ao contrário do que indica a literatura⁽¹⁵⁸⁾ encontramos, para o sistema TOA-benzeno, que as extrações de cobre já são consideráveis em HCl 3M, passando por um máximo em HCl 6,0, para depois diminuir até HCl 10M. As fases orgânicas com TOA-benzeno e TOA-MIC adquirem coloração laranja forte. Repetindo-se estas extrações em meio HCl , mas complexando previamente o cobre com tiouréia, à temperatura ambiente, a transferência do cobre é fortemente inibida, ficando praticamente todo ele na fase aquosa, em todo o intervalo de concentração de HCl estudado.

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

A Tabela XIII indica os resultados destas experiências.

Tabela XIII

Extração e Reextração de Cobre em HCl por TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

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

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

VI.7.4 – Conclusões

Concluímos neste trabalho que para o sistema TOA-benzeno há maior transferência de cloreto de cobre para a fase orgânica do que o indicado pela literatura⁽¹⁵⁸⁾ para o sistema TIOA-MIC, a extração sendo já apreciável em HCl 3,0M. Por outro lado, as experiências realizadas permitem concluir que os complexos cobre-tiouréia, muito estáveis, não são extraídos em meio HCl, para a fase orgânica TOA-diluentes (MIC, Xileno e benzeno), todo o cobre permanecendo praticamente na fase aquosa. Constatamos também que a tiouréia remove eficientemente o cobre das fases orgânicas TOA-diluyente, na qual fora extraído como cloreto em meio HCl. Neste particular cobre difere totalmente de ferro, cádmio, índio e zinco. Esta propriedade, como veremos adiante, poderá ser explorada em muitas aplicações analíticas.

As extrações de cobre em meio HNO₃ e H₂SO₄, de menor interesse, foram estudadas para o sistema TOA-benzeno, constatando-se que as extrações são baixas (menor que 1%) e o pouco cobre extraído é também eficientemente removido pela ação da tiouréia.

VI.8 – Cobalto

VI.8.1 – Extração do Cloreto de Cobalto

Cobalto apresenta uma certa semelhança com o cobre no sentido de formar clorocomplexos aniônicos em HCl relativamente concentrado, acima de 5M, e podendo também ser eficientemente extraído por aminas de alto peso molecular. McClellan e Benson⁽¹⁵⁸⁾ indicaram uma extração de 93% de Co-II em HCl 7,7M com TOA-CCl₄, enquanto Mirza e colaboradores⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de cloreto de cobalto em HCl de 1 a 6M com TIOA-MIC, mostrando que a extração começa a ser significativa a partir de HCl 3M (5,8%), sendo 55% extraído em HCl 6M.

VI.8.2 – Complexos Cobalto-Tiouréia

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

VI.8.3 – Extração de Cloreto de Cobalto por TOA-Diluentes. Efeito da Tiouréia

As experiências de extração de cloreto de cobalto foram realizadas usando-se uma solução de CoCl₂ de 1 g/l em Co, evaporando-se em banho-maria até *secura* e retomando-se com HCl de concentração desejada. As extrações foram feitas em relação FA/FO = 1, usando-se TOA-benzeno como fase orgânica, com 3 mg de Co na fase aquosa (3 a 5 ml). A extração do cloreto de cobalto a partir de soluções 10M em HCl são praticamente quantitativas, a fase orgânica adquirindo intensa coloração azul. As experiências foram acompanhadas usando-se cobalto-60 como traçador. Foram repetidas tendo-se previamente adicionado tiouréia, concluindo-se que este complexante não exerceu nenhuma influência sobre a extração do cobalto pela amina. Por outro lado, uma fase orgânica TOA-benzeno contendo CoCl₂ extraído de solução HCl 10M, foi tratada com HCl 10M-tiouréia, não havendo nenhuma reextração de cobalto para esta fase aquosa.

VI.8.4 – Conclusões

As experiências aqui realizadas permitem concluir que não há formação de complexos

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

Cloreto de cobalto extraído pela amina colore a fase orgânica de azul, esta reação podendo ser explorada para a determinação espectrofotométrica de cobalto.

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

VI.9 – Níquel

VI.9.1 – Extração de Cloreto de Níquel com Aminas

A literatura indica que níquel, em meio clorídrico, não é extraído por aminas de alto peso molecular. A falha se deve à dificuldade de formação de cloro-complexos aniônicos de níquel. McClellan e colab.⁽¹⁵⁸⁾ aplicaram várias aminas, incluindo-se TOA e TIOA, para a extração de cloreto⁽¹⁶⁷⁾ de níquel, concluindo que não há extração. Mahlman e colab.⁽¹⁶⁷⁾ estudaram a extração de níquel em HCl 0,1 a 10M, com MDOA-tricloroetileno, encontrando extração < 1% em qualquer concentração do ácido. Sendo o cloreto de cobalto relativamente bem extraído, isso possibilita uma boa separação cobalto-níquel.

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

VI.9.2 – Comportamento de Ni-II com Tiouréia

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

VI.9.3 – Conclusões

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

VI.10 – Manganês

VI.10.1 – Extração de Mn-II por Aminas de Alto PM

A literatura indica baixa eficiência de extração para Mn-II em meio HCl usando aminas de alto PM. McClellan e colab.⁽¹⁵⁸⁾ estudaram a extração de Mn-II em meio HCl com várias aminas diluídas em CCl_4 , mostrando que realmente é baixa a extração de Mn-II. Por exemplo, eles indicaram que não houve extração em HCl 9,1M usando TIOA- CCl_4 , enquanto uma extração relativamente alta (83%) foi observada para isodecilamina- CCl_4 e HCl 8,6M. Mirza e colaboradores⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de Mn-II em meio HCl, com TIOA-MIC, encontrando baixas extrações em HCl 1 e 2M (0%), 3 e 4M (0,1%), 5M (1,3%) e 6M (4,8%).

VI.10.2 – Extração de Mn-VII por Aminas de Alto PM

Como era de se esperar, a extração de MnO_4^- em meios HCl e H_2SO_4 é considerável, a fase orgânica adquirindo coloração rosa claro. Mas, assim que é extraído, o permanganato oxida a amina, sendo reduzido a Mn-II, muito rapidamente, não sendo, portanto, aconselhável a extração de MnO_4^- por deteriorar a amina.

VI.10.3 – Comportamento de Mn-II e Mn-VII com Tiouréia

Não encontramos referências indicando formação de complexos entre Mn-II e tiouréia. Como era de se esperar, tioureia reduz soluções ácidas de MnO_4^- a Mn-II, que por sua vez não forma complexos com tiouréia e também não é extraído apreciavelmente por aminas em meio HCl, nos sistemas por nós estudados (TOA-MIC, TOA-benzeno e TOA-xileno).

VI.11 – Crômio

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

McClellan e Benson⁽¹⁵⁸⁾ estudaram a extração de Cr-III em meio HCl para várias aminas diluídas em CCl_4 , concluindo que Cr-III não é extraído por nenhuma das aminas usadas, incluindo-se TOA e TIOA. Realmente, nesta tese foi por nós confirmado que TOA diluída em MIC, xileno, benzeno e varsol modificado não extraiu Cr-III em meio HCl de 3 a 11M.

VI.11.2 – Extração de Cr-VI por TOA em meio Ácido

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

VI.11.3 – Comportamento de Cr-III e Cr-VI com Tiouréia

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

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

VI.11.4 – Espectros de Absorção TOA-Benzeno-Cr-VI

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

VI.12 – Prata

VI.12.1 – Extração de Prata com Aminas

O elemento prata, como é bem conhecido, apresenta forte tendência de formar clorocomplexos aniônicos em meio HCl, sendo indicadas as seguintes espécies: AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} e AgCl_4^{3-} . Uma revisão da literatura indica que prata é muito bem extraída em meio HCl por aminas de alto PM, já em baixas concentrações de HCl. Seguindo a linha de trabalho por nós proposta, foram feitas extrações de Ag em meio HCl de várias concentrações, com e sem complexação com tiouréia. A reextração de cloreto de prata da fase amina também foi estudada usando-se tiouréia como agente reextrator.

Mirza e col.⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de prata em meio HCl 1 a 6M, com TIOA-MIC, encontrando que é totalmente extraída em HCl 1M a 4M (100%), a extração abaixando em maiores concentrações do ácido, em 5M (91,3%) e em 6M (66,3%). Como para ferro, cádmio, índio e zinco, também para a prata estávamos interessados em conhecer o comportamento de extração por TOA-diluentes em concentrações de HCl menores que 1M, para o que uma série de experiências foi feita. Os resultados poderão ser vistos na Tabela XIV. Encontramos valores de extração de prata com TOA-benzeno mais baixos que os indicados por Mirza e colab. para TIOA-MIC, nas concentrações aproximadas de HCl

VI.12.2 – Comportamento de Ag^+ com Tiouréia

Prata forma complexos muito estáveis com tiouréia em meio ácido (Tabelas III e IV, Capítulo IV). O efeito de complexação da tiouréia sobre o íon Ag^+ é tão pronunciado que constatamos ser AgCl, recentemente precipitado, completamente dissolvido pela adição de tiouréia. Também verificamos que os precipitados de AgBr e AgI, recentemente preparados, quando tratados com tiouréia em meio ácido, são totalmente dissolvidos com facilidade. Este fato poderá ser explorado com muita vantagem em Química Analítica.

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

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

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

VI.12.4 – Extração do Complexo Prata-Tiouréia com TOA

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

prata. Estas soluções límpidas de Ag-HCl-tiouréia quando tratadas com TOA-benzeno permitem uma extração mínima de Ag para a fase orgânica.

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

VI.12.5 – Reextração de Ag da TOA-Benzeno com Tiouréia

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

Tabela XIV

Extração e Reextração de Prata em Meio HCl
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração (FA/FO) = 1

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

VI.12.6 – Extração de Iodeto de Prata por TOA

Tendo em vista o grande interesse experimentamos também o sistema iodeto. Prata é excelentemente bem extraída por aminas em sistemas contendo brometo e iodeto. Como para o AgCl, também o precipitado de AgI é completamente solubilizado pela fase orgânica TOA-benzeno, sendo transferido totalmente para a amina. Foram feitas várias experiências em meio HNO₃ (que não permite boa extração de prata pela amina) contendo KI. O precipitado de AgI formado foi imediatamente extraído pela adição da fase orgânica no mesmo tubo de precipitação. A extração foi completa. A fase orgânica, ao contrário do sistema Ag-HCl-TOA-benzeno, se mostrou colorida de amarelo, como era de se esperar.

Como para o sistema Ag-HCl-TOA-benzeno, também foi estudada a reextração do iodeto de prata com HCl-tiouréia e com HNO₃-tiouréia, a prata sendo reextraída, nos dois casos, completamente, para a fase aquosa. A nova fase aquosa, contendo prata complexada por tiouréia, quando tratada com NaOH ou NH₄OH precipita sulfeto de prata, à temperatura ambiente, melhor a quente. A precipitação é instantânea.

VI 12.7 – Prata – 110m como Traçador Radioativo

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

VI 12.8 – Conclusões

São os seguintes os fatos notórios a ressaltar:

- 1) Prata é excelentemente extraída por TOA-diluentes em meio HCl de 0,08M a 2M, daí para a frente a eficiência de extração diminui.
- 2) Precipitados de AgCl, AgBr e AgI recentemente obtidos são totalmente dissolvidos por meio de TOA-benzeno em meio HCl, devido à excelente extração de prata pela amina.
- 3) Prata complexada com tiouréia em meio HCl inibe drasticamente a sua extração pela amina, em qualquer concentração de HCl.
- 4) Precipitados de AgCl, AgBr, AgI, recentemente preparados são completa e facilmente dissolvidos por adição de tiouréia em meio ácido (HCl, HNO_3).
- 5) Tendo-se cloreto, brometo e iodeto de prata extraídos em TOA-benzeno, quando as fases orgânicas correspondentes são tratadas com soluções tiouréia-HCl ou tiouréia- HNO_3 , a prata é totalmente extraída.

Várias aplicações interessantes serão indicadas no capítulo VII

VI.13 – Bismuto

VI.13.1 – Extração de Bismuto com Aminas

A literatura referente à extração de Bi em meio HCl com aminas de alto peso molecular é relativamente escassa. Sheppard e Warnock^(2,32) estudaram a extração de bismuto e polônio em meios HCl e HBr com triaunilammonaxiteno, encontrando que a distribuição de Bi e Po em meios HCl é máxima para as concentrações mais baixas do ácido, a redor de HCl 0,2M. Neste trabalho fizemos extrações de bismuto em meio HCl 0,1 a 5,0M usando TOA diluído em MeC, xiteno e benzeno, com e sem tiouréia presente na fase aquosa.

VI.13.2 – Comportamento de Bismuto-Tiouréia. Testes

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

Estas soluções de bismuto-tiouréia quando alcalinizadas com NH_4OH produzem um precipitado amarelo, que não se altera com o envelhecimento, à temperatura ambiente. Mesmo o precipitado de hidróxido de bismuto obtido pela alcalinização com amônia, com a adição de tiouréia se torna

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

VI.13.3 – Extração de Cloreto de Bismuto na Presença de Tiouréia

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

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

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

VI.13.4 – Reextração de Cloreto de Bismuto da Fase Orgânica com Tiouréia

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

VI.13.5 – Conclusões

Bismuto é bem extraído por TOA-xileno e TOA-benzeno em meio HCl 0,1 a 5,0M, intervalo de concentração do ácido por nós estudado. A complexação do bismuto pela tiouréia impede acentuadamente a extração do cloreto de bismuto para a fase orgânica, a repressão sendo mais eficiente para concentrações menores de HCl . Tiouréia reextrai relativamente bem o bismuto da fase orgânica, principalmente para soluções tiouréia – HCl 0,1 a 2,0M. Concluímos ainda que fazendo-se a extração de bismuto em meio HCl 0,1 a 1,0M contendo tiouréia, a transferência do bismuto para a fase orgânica é mínima. Algum bismuto que passa à fase orgânica nestas condições poderá ser completamente removido por uma lavagem da fase orgânica usando-se solução HCl -tiouréia ou HNO_3 -tiouréia.

A reextração do cloreto de bismuto da fase orgânica poderá ser feita com água. Usando-se, numa experiência, uma fase orgânica contendo 5 mg de bismuto ao reextrair com água

obtivemos uma fase aquosa turva dada a hidrólise do cloreto de bismuto. Repetida esta experiência, mas reextraindo o bismuto com solução aquosa de tiouréia não acidificada, constatamos que a reextração é bem mais conveniente, sendo o bismuto transferido para a fase aquosa formando uma solução límpida

Tabela XV

Extração e Reextração de Bismuto em Meio HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

obs : os valores são médias de 3 resultados.

A Tabela XV apresenta os resultados das extrações e reextrações de bismuto em meio HCl, com e sem tiouréia presente. Em algumas experiências o bismuto foi determinado por titulação complexométrica com EDTA^(92,112-144) em pH 1,1 – 1,2, usando-se a própria tiouréia como indicador. Porém, na maioria das experiências foi usado bismuto-212 como traçador. Este foi obtido por extração de 50 ml de solução de ThCl₄ de 109 g/l em ThO₂, 0,5M em HCl, contendo 0,5 g de KI. A fase orgânica foi lavada com água e depois tratada duas vezes com solução de NaOH 1M, para reextração de ²¹²Pb – ²¹²Bi – ²⁰⁸Tl. A solução aquosa contendo aqueles traçadores foram adicionados carregadores de chumbo e de bismuto e EDTA, o bismuto sendo precipitado a quente⁽¹⁵⁵⁾, redissolvido com HCl e novamente precipitado com NaOH na presença de EDTA. A pureza radioativa do traçador de bismuto-212 assim obtido foi controlada pela determinação da meia vida e através da inspeção da presença do fotopico do chumbo 212 (0,23 Mev). Foram feitas algumas contagens seguidas, durante cinco minutos para verificar se os traçadores estavam em equilíbrio (devido ao talio-208).

VI.14 – Chumbo

VI.14.1 – Extração de Chumbo com Aminas

Dada a sua tendência de formar cloretos aniónicos em meio ácido, chumbo é relativamente bem extraído por aminas de alto PM em meio HCl. Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de chumbo em meio ácido clorídrico usando TIOA-MIC, encontrando que a extração do cloreto de chumbo em HCl 6M é praticamente constante, aproximadamente 77%. Como já mencionado para outros elementos, estávamos interessados em conhecer a extração em ácido clorídrico abaixo de 1M. Assim, também para o chumbo, foram feitas várias experiências para se conhecer o comportamento de extração por TOA-benzeno e TOA-xileno. Estas experiências foram feitas também tendo complexado o chumbo na fase aquosa, bem como foram feitos estudos de reextração do cloreto de chumbo por meio de tiouréia.

VI 14.2 – Comportamento dos Complexos Chumbo-Tiouréia

Testes para Chumbo

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

O precipitado de chumbo-tiouréia, obtido pela adição do complexante a uma solução de nitrato de chumbo quando tratado por NH_3OH a frio se transforma num precipitado amorfo; por aquecimento o precipitado vai escurecendo, se tornando totalmente preto (sulfeto de chumbo) no primeiro minuto, as paredes do tubo ficando espelhadas. O precipitado chumbo-tiouréia alcalinizado com NH_3OH , a frio, só muito lentamente vai escurecendo. O mesmo não ocorre com a alcalinização por NaOH; já a frio o precipitado escurece imediatamente, também formando um espelho nas paredes do tubo. Soluções de Pb^{2+} alcalinizadas com NaOH (plumbitos) e tratadas com tiouréia já a temperatura ambiente, formam o sulfeto um pouco mais demoradamente quando comparado com alcalinização do precipitado Pb-Tu por F_2OH , mas em dois minutos a precipitação do PbS é completa.

VI.14.3 – Extração de Cloreto de Chumbo por TOA-Diluentes em Função da Concentração de HCl

A literatura indica a extração de cloreto de chumbo a partir de HCl 1M. Como no caso de vários elementos aqui estudados (urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, prata, bismuto), também para o chumbo estávamos interessados em conhecer a menor concentração de HCl na qual ele seria significativamente extraído por TOA-xii e TOA-benzeno.

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

VI 14.4 – Estudo de Reextração do Chumbo com Tiouréia

As fases orgânicas TOA-benzeno e TOA-xii (o comportamento para chumbo é praticamente o mesmo para os dois diluentes), contendo cloreto de chumbo extraído, foram tratadas com soluções de tiouréia em meio HCl de mesma concentração usada para a extração. Observamos que a reextração, em toda faixa de acidez estudada é eficiente, porém, vai diminuindo com o aumento da concentração do HCl. Reextrações com tiouréia-HCl em concentrações mais baixas do ácido são preferíveis. Dependendo também da quantidade de

chumbo contido na fase orgânica, a reextração com tioureia pode provocar precipitação de cristais Pb-Tu, estes passando à fase aquosa

A Tabela XVI indica alguns resultados destes estudos

Tabela XVI

Extração e Reextração de Chumbo em Meio HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

Os resultados da Tabela XVI foram obtidos fazendo-se a reextração com igual volume de fase aquosa contendo mesma concentração de HCl e 1 ml de tiouréia saturada, agitação 1 minuto, à temperatura ambiente. Na ausência de tiouréia a extração de cloreto de chumbo já é boa em aproximadamente HCl 0,2M; de HCl 1M para acima não melhora significativamente, o que concorda com os dados da literatura⁽¹⁸¹⁾ para TIOA-MIC. Observamos que à medida que aumenta a acidez, diminui a reextração do chumbo pela tiouréia. Na extração do chumbo complexado com tiouréia, a complexação foi feita à temperatura ambiente, esperando-se 15 minutos após a adição da tiouréia para depois proceder à extração. Neste caso observamos que com o aumento da concentração do HCl de 0,17 a 1,0M, a extração de chumbo diminui, para depois subir levemente. Todas as extrações e reextrações da Tabela XVI foram feitas num só estágio. Outra observação feita nestes estudos de extração do complexo chumbo-tiouréia é que, quando a quantidade de chumbo na fase aquosa permite a precipitação pela adição da tiouréia, então a extração do chumbo cai drasticamente, quase todo ele ficando nos cristais formados. Nas experiências da Tabela XVI não ocorreu nenhuma precipitação devido à adição de tiouréia na fase aquosa. O mesmo poderá ser dito em relação à reextração. Naqueles casos onde a fase orgânica continha chumbo suficiente para produzir precipitado quando contactada com tiouréia, a reextração se mostrou mais pronunciada.

VI.14.5 – Extração de Iodeto de Chumbo por TOA

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

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

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

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

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

VI.14.6 – Conclusões

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

VI.14.7 – Preparação de Chumbo-212 e Bismuto-212 para Uso como Traçadores. Extração a partir de $ThCl_4$ com TOA-Benzeno

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

VI.14.7.1 – Solução de Cloreto de Tório

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

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

VI.14.7.2 - Extração de Chumbo-212 e Bismuto-212 em meio HCl

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

Como fora previsto, a extração de ^{212}Pb e ^{212}Bi em meio HCl, a partir de cloreto de tório, apresentou baixos valores, encontrando-se neste trabalho que a extração de radiochumbo é, para a mesma concentração de HCl, mais baixa do que em soluções puras de chumbo. A Tabela XVII apresenta alguns resultados.

Tabela XVII

Extração de Chumbo 212 Livre de Carregador, em Função da [HCl], a partir de Solução ThCl_4 , por TOA-Benzeno

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

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

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

Desejava-se uma extração mais eficiente, afim de facilitar o trabalho de marcação para as experiências envolvendo chumbo e bismuto, sendo os traçadores ^{212}Pb e ^{212}Bi bastante convenientes para isso. Foi tentada a extração usando-se adição de pequenas quantidades de KI à solução de cloreto de tório, obtendo-se excelentes extrações como mostram os resultados da Tabela XVIII. A mesma solução de ThCl_4 pode ser usada repetidas vezes, sem mais adição de KI, com ótimos resultados de extração, num só estágio. Para isso se faz necessário um período de repouso de 4 a 5 dias, para aqueles radioisótopos naturais sejam gerados novamente.

Tabela XVIII

Extração de Chumbo-212 Livre de Carregador na Presença de KI
 Extração: 1 m.n., FA/FO = 1, TOA 5%-benzeno-ThCl₄

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

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

Tabela XIX

Extração de Chumbo-212 Livre de Carregador na Presença de KI,
 em Função da [HCl]. 3 ml de ThCl₄. TOA-Benzeno

HCl (M)	KI (mg)	% ²¹² Pb extraído	observações
0,2	—	29,3	—
0,5	—	31,0	—
1,0	—	37,5	—
0,2	15	93,3	—
0,2	50	97,0	—
0,2	100	99,0	—
0,5	100	99,0	1a. extração
		99,3	2a. extração
		98,8	3a. extração

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

Tabela XX

Extração de Chumbo-212 Livre de Carregador em Função da
 Concentração de KI. HCl 0,2M. 3 ml ThCl₄. TOA-Benzeno

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

Concluimos, pois, que a presença de KI permite a extração quantitativa de chumbo-212 em soluções de ThCl_4 levemente acidificadas com HCl. Em todas as experiências foi verificado que bismuto-212 e tálio-208 acompanham o chumbo.

VI.14.7.4 - Efeitos de Carregador (Pb), de Tiouréia e de KI na Extração de Chumbo-212 em ThCl_4

Experiências de extração de chumbo-212 a partir de solução de ThCl_4 , cuja acidez era 0,5M em HCl, acusaram uma extração ao redor de 30-35%. Estas mesmas experiências repetidas após a adição de 1 ml de tiouréia saturada e observando um repouso de 20 minutos para a complexação, apresentaram uma extração de chumbo-212 de apenas 10%. Portanto, concluimos que tiouréia não impede completamente a extração do chumbo, mas a reprime consideravelmente, para as soluções livres de carregadores isotópicos.

Repetindo-se a extração destas mesmas soluções de ThCl_4 0,5M em HCl, contendo 1 ml de tiouréia saturada, observando-se um período de repouso de 20 minutos para a complexação, seguido da adição de 100 mg de KI e imediatamente extraídas, foram observadas extrações da ordem de 80% para o chumbo-212. Esta mesma experiência na ausência de tiouréia atinge 99% de extração. Portanto, também no sistema contendo KI a tiouréia diminui a eficiência de extração.

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

A Tabela XXI apresenta alguns resultados destes estudos.

Tabela XXI

Extração de Chumbo-212 a Partir de ThCl_4 em HCl 0,5M
Efeitos de Carregador (Pb), Tiouréia e KI. 0,5 g ThO_2

Pb como carregador (mg)	KI (mg)	Ti saturada (ml)	% ^{212}Pb extraído
—	—	—	32,0
—	—	1 ml	9,6
—	100	1 ml	81,2
—	100	—	99,0
1,0	—	—	32,0
1,0	—	1 ml	8,0

VI.14.7.5 -- Extração de Tálio-208

Nas experiências de extração do ThCl_4 usando-se TOA-benzeno ficou demonstrado que há um rompimento no equilíbrio dos radioisótopos do final da série do tório-232, notando-se uma tendência de

maior extração do tálio-208 do que chumbo-212 e bismuto-212. Por isso, os extratos orgânicos assim obtidos, se usados para contagens gama totais, devem ter um período de repouso de 10 a 20 minutos, para o decaimento do tálio-208 (3,1 min) e restabelecimento do equilíbrio transiente.

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

VI.14.7.6 – Método para a Preparação de Chumbo-212 e Bismuto-212 para Uso como Traçadores

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

VI.15 – Tálio

VI.15.1 – Extração de Tálio com Aminas

A literatura sobre a extração de tálio por aminas de alto PM é escassa. Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de tálio em meio HCl 1M(26%) a 6M (44%), usando TIOA diluída em hexona. Como vemos pelos resultados apresentados por aqueles pesquisadores, a extração é relativamente ineficiente. Dada a instabilidade dos compostos de Tl-III, o trabalho de Mirza et al.⁽¹⁸¹⁾ provavelmente se refere à extração de Tl-I, uma vez que o diluente usado (hexona) tem características redutoras

VI.15.2 – Comportamento de Tálio com Tiouréia

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

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

VI.15.3 – Extração de Cloreto de Tálio por TOA-Benzeno. Efeito da Presença de Tiouréia

Neste trabalho foi estudada a extração de cloretos de Tl-I e Tl-III em meio HCl 0,5 a 5,0M, como TOA-benzeno, como também a reextração usando-se soluções de tiouréia-HCl de mesma concentração. Foi estudada ainda a extração dos complexos tálio-tiouréia. A parte quantitativa foi feita

usando tório-204 como traçador, obtido pela irradiação de cloreto de TI-I e usado após um período de vários dias de repouso, para o decaimento de atividade de meias vidas curtas. Cada experiência usou de 0,5 a 1,0 mg de tório total. Tório-III foi obtido pela oxidação do TI-I com mistura HCl-HNO₃, seguido de precipitação do hidróxido de TI-III e reprecipitação com HCl.

Tabela XXII

Extração e Reextração de TI-I em Meio HCl por TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

HCl (M)	% de tório-I extraído		% de tório reextraído das FO da 2ª coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,5	53,0	19,3* e 5,0**	57,0 ***
1,0	51,5	11,3* e 5,0**	59,5 ***
2,0	49,7	13,0	58,3
3,0	50,1	12,2	56,0
5,0	50,6	14,6	57,1

* Ocorreu precipitação de TI-Tu em HCl 0,5 e 1,0 M.
** Extração após separação do precipitado
*** Ocorreu precipitação durante a reextração.

Observamos que os resultados obtidos para a extração de TI-I são ligeiramente mais elevados que os indicados por Mirza e col.⁽¹⁸¹⁾ para o sistema TIOA-hexona. A complexação de tório a frio e a quente não altera os resultados, isto é, a eficiência de complexação do tório pela tiouréia é a mesma nos dois casos. Observamos também que, dependendo da concentração de tório, em HCl 0,5 a 1,0M ocorre precipitação de TI-Tu; acima desta concentração de HCl o complexo é solúvel. Uma série de experiências usando 2 mg de TI revelou que a precipitação ocorre em HCl 0,5 a 1,0M, nesta última concentração o precipitado é visivelmente mais volumoso; ao que tudo indica é o intervalo de concentração ótima para a precipitação do tório pela tiouréia. Entre HCl 2,5 a 3,0M o precipitado é redissolvido

A Tabela XXIII indica os resultados obtidos usando-se TI-III.

Tabela XXIII

Extração e Reextração de TI-III em HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

HCl (M)	% TI-III extraído		% de tório reextraído das FO da 2ª. coluna
	sem tiouréia	com tiouréia	
0,5	76,0	1,3 *	93,5 **
1,0	78,5	1,5 *	94,7 **
2,0	73,5	0,9	93,0
3,0	78,0	0,1	95,7
5,0	79,0	0,8	98,8

* Ocorreu precipitação de TI-Tu, foi extraído na presença do precipitado.
** Ocorreu precipitação de TI-Tu na reextração. Centrifugar e filtrar a fase orgânica em papel umedecido com benzeno

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

VI 16 – Rutênio

VI 16 1 – Extração de Rutênio com Aminas em Meio HCl

A química de extração do rutênio é de enorme interesse, principalmente na tecnologia nuclear^(222 230,291), onde este elemento aparece como produto de fissão^(98 284) de alto rendimento, devendo ser separado de urânio, plutônio e outros elementos após a dissolução do combustível nuclear. A extração de rutênio em meio nítrico foi feita por Zyyagintseve e colab⁽³⁰³⁾ usando várias aminas, entre elas TOA e TLA. Lane e colab⁽¹⁵²⁾ estudaram a extração de rutênio em soluções nítricas de reprocessamento usando aminas de alto PM diluídas em éter. Mirza e colaboradores⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de rutênio em meio HCl com TIOA-MIC, encontrando extrações relativamente boas em HCl 1M(72,0%), 3M(76,0%), caindo levemente em 4M(70,0%) e 6M(63,20%). Neste trabalho fizemos, como para os outros elementos, a extração de rutênio em meio HCl, estudando a influência de tiouréia na extração e na reextração

VI.16.2 – Comportamento de Rutênio com Tiouréia

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

VI 16.3 – Testes para o Sistema Rutênio-Tiouréia

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

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

VI.16 4 – Traçador de Rutênio-103-106

Para facilitar as experiências, as soluções de rutênio foram marcadas com ^{103}Ru e ^{106}Ru preparado a partir de mistura de produtos de fissão, por cromatografia em resinas iônicas⁽⁵⁾, esta separação realizada nos laboratórios da Divisão de Radioquímica do I.E.A.

Após a adição do traçador as soluções de Ru, estas foram evaporadas até secura, retomadas com HCl 5M, evaporadas novamente e retomadas em HCl, para serem igualadas as

condições de oxidação do rutênio estável e do traçador. Em seguida foram feitas extrações em várias concentrações de HCl.

VI.16.5 – Extração de Cloreto de Rutênio e Reextração com Tiouréia

Foram feitas experiências de extração de cloreto de rutênio em meio HCl 0,1 a 10M, com TOA-MIC e TOA-benzeno. Foram usados de 0,5 a 5 mg de Ru na fase aquosa, em 3 a 5 ml de solução. Em nenhuma experiência a extração foi completa, confirmando os dados de Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾. As fases orgânicas adquirem coloração amarela pela extração do cloreto de rutênio trivalente. Em meio HCl 3M, num só estágio de extração, com igual volume de TOA-benzeno, foram conseguidos 67,8% de extração, portanto, levemente melhor que os resultados de Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾.

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

VI.16.6 – Extração do Complexo Rutênio-Tiouréia com TOA

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

Tabela XXIV

Extração e Reextração de Ru-III em HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Tiouréia na Extração e Reextração

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

VI.16.7 – Espectros da Fase Orgânica RuCl_3 -TOA-Benzeno

Foi registrado o espectro de absorção molecular (região visível) de uma fase orgânica TOA-benzeno contendo 1 mg de Ru extraído como cloreto a partir de uma solução aquosa 3M em HCl. A fase orgânica se apresentava amarelo-laranja. Nota-se um máximo de absorção próximo em 480 m μ . As soluções orgânica: TOA-benzeno contendo cloreto de rutênio são estáveis, podendo ser usadas para a determinação espectrofotométrica de rutênio.

VI.16.8 – Conclusões

Os estudos aqui apresentados permitem concluir:

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

VI.17 – Ródio

VI.17.1 -- Extração de Ródio por aminas

A extração de ródio em meios HNO_3 com TIOA-xileno foi estudada por Wish e Foti⁽²⁹²⁾, que encontraram $E_a^0 = 2$ em meio HCl 0,1, a extração decrescendo com o aumento da acidez, sendo que em HCl 10M os coeficientes de extração são da ordem de 0,07. Neste trabalho fizemos extração de Rh-III em meio HCl 0,1 a 10,0M, usando como fase orgânica TOA 5% em benzeno.

VI.17.2 – Comportamento de Ródio com Tiouréia

A literatura sobre interação tiouréia-ródio é escassa.

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

VI.17.3 – Extração de Cloreto de Ródio com TOA-Benzeno e Reextração com Tiouréia

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

Tabela XXV

Extração de RhCl_3 em Meio HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração

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

VI.17.4 – Extração do Complexo Ródio-Tiouréia por TOA

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

VI.18 – Paládio

VI.18.1 – Extração de Paládio com Aminas

A literatura sobre extração de paládio com aminas de alto peso molecular é escassa. Knattak e Magee⁽¹⁴³⁾ estudaram a extração de platina e paládio na presença de cloreto estano por aminas de alto peso molecular, incluindo-se Primene B1-R, tribenzilamina e tri-n-octilamina, diluídas em benzeno ou clorofórmio. Nestas condições encontraram que paládio e platina são eficientemente extraídos pelas aminas em meio HCl .

Neste trabalho estudamos o comportamento de extração de paládio em meio HCl 0,1 a 10M, como também nos meios HNO_3 e H_2SO_4 . As extrações foram feitas também na presença de tiouréia como complexante para paládio, sendo este mesmo agente experimentado para a reextração de fases orgânicas contendo cloreto, nitrato e sulfato de paládio.

VI.18.2 – Comportamento de Paládio com Tiouréia

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

VI.18.3 – Extração de Cloreto de Paládio em Meio HCl com TOA-Benzeno

Verificamos neste trabalho que cloreto de Pd-II é excelentemente extraído por TOA-benzeno e TOA-MIC de HCl 0,1 a 10M. A fase orgânica adquire coloração amarelo intenso, enquanto a fase aquosa é descorada. Encontramos que a extração do PdCl_2 é excelente em HCl 0,1 a 4M, tendendo a cair com o aumento da concentração de HCl. Todas as extrações foram feitas à temperatura ambiente, com igual volume de fase orgânica, agitando-se durante um minuto. A Tabela XXVI apresenta os resultados de extração.

Tabela XXVI

Extração e Reextração de Pd-II em HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Reextração e na Extração

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

VI.18.4 – Traçador de Paládio-109

Foi usado ^{109}Pd como traçador radioativo, obtido por irradiação de um precipitado de dimetilgloxinato de paládio preparado por precipitação do cloreto de paládio com dimetilgloxima em meio ácido, o precipitado tendo sido bem lavado com etanol-água. Procurou-se com isso eliminar a presença de Cr^{3+} , que na irradiação forma cloro-37, o qual queríamos evitar. O material irradiado foi dissolvido com HNO_3 concentrado, evaporado até secura, retomado com HCl. As contagens foram feitas num espectrômetro de raios gama (contagem total).

VI.18.5 – Reextração de PdCl_2 com Tiouréia

As fases orgânicas contendo PdCl_2 extraído foram tratadas com soluções de tiouréia-HCl de mesma concentração usada na extração. A reextração é bastante eficiente, como se pode ver pelos resultados da Tabela XXVI. Observamos um fato interessante durante a reextração com tiouréia. A fase orgânica, que se apresenta com uma coloração amarelo-castanho, após a adição de tiouréia e agitação suave, muda para amarelo citrino, bem transparente. Contudo, não ocorre transferência de paládio para a fase aquosa. Para que isso ocorra é necessário uma agitação mais violenta, sendo então a reextração

praticamente completa, num só estágio. Tendo em vista este mecanismo peculiar e diferente do da maioria dos elementos aqui estudados, as contagens foram feitas após um repouso de 10 minutos, para o estabelecimento do equilíbrio radioquímico entre ^{109}Pd e seu descendente $^{109\text{m}}\text{Ag}$, pois poderia haver reextração seletiva de prata. Com agitação mais violenta, tanto paládio como prata são reextraídos totalmente. Após agitação violenta, a fase orgânica decora imediatamente, todo paládio passando à fase aquosa (diferença de Fe, Ru, Cd e In e muito parecido com Ag, Au, Cu).

VI.18.6 – Extração de Pd-Tiouréia com TOA

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

VI.18.7 – Espectros da Fase Orgânica PdCl_2 -TOA-Benzeno

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

VI.18.8 – Sistema HNO_3 . Extração do Nitrato de Paládio com TOA-Benzeno

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

VI.18.9 – Reextração do Nitrato de Paládio da Fase Orgânica Usando Tiouréia

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

VI.18.10 – Extração de Paládio-Tiouréia em Meio HNO_3

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

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

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

VI.18.12 – Reextração de $PdSO_4$ -TOA com Tiouréia

Estas fases orgânicas contendo Pd-II extraído em meio ácido sulfúrico foram tratadas com solução tiouréia- H_2SO_4 de mesma concentração usada para a extração. A reextração para este sistema se mostrou como para os sistemas HCl e HNO_3 . Também a fase orgânica muda a tonalidade após agitação suave com a tiouréia, passando de amarelo castanho para amarelo citrino. Com agitação vigorosa durante um minuto a fase orgânica fica levemente turva, às vezes aparecendo pequeno precipitado na interface, mas o paládio passa na sua quase totalidade à fase aquosa. Filtração da fase orgânica em papel umedecido com benzeno mostrou que a amina é praticamente incolor após a reextração, restando no papel de filtro um pequeno precipitado amarelo, o qual continha apenas aproximadamente 1% do paládio total. Pode-se, portanto, concluir que houve boa reextração, mas há a possibilidade de se formar algum precipitado, difícil de ser separado da fase orgânica, a não ser por filtração (centrifugação falha).

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

VI.18.13 – Extração de Paládio-Tiouréia em Meio H_2SO_4

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

VI.18.14 – Conclusões

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

- 1) Paládio é excelentemente extraído em meios HCl, HNO_3 e H_2SO_4 .
- 2) A complexação de paládio por tiouréia, já facilmente conseguida à temperatura ambiente e ocorrendo instantaneamente, inibe completamente a extração de paládio pela TOA-benzeno na presença de qualquer dos 3 ácidos mencionados.
- 3) Paládio é bem reextraído da fase orgânica pelo tratamento com tiouréia – ácido. Os sistemas HCl e HNO_3 não apresentam nenhuma dificuldade para a reextração, mas o sistema H_2SO_4 apresentou forte tendência de formação de turbidez e mesmo pequeno precipitado, que tende a ficar na fase orgânica, requerendo filtração. Nos 3 ácidos a

reextração é eficiente, isto é, acima de 99% do Pd são reextraídos; apenas no sistema sulfúrico há a dificuldade de clarificação da fase orgânica, a qual, após filtração, revela não conter significante porcentagem de Pd.

- 4) Um fato interessante foi observado na reextração de paládio nos 3 sistemas Primeiro, com agitação suave da fase orgânica com solução de tiouréia – ácido, aquela sofre uma mudança de cor, passando de amarelo laranja para amarelo citrino, sem haver reextração do paládio. Segundo, com agitação mais vigorosa das fases há completa reextração do Pd.

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

VI.19 – Platina

VI.19.1 – Extração de Platina com Aminas de Alto PM

Literatura sobre extração de platina por meio de aminas de cadeias longas é escassa⁽²⁸⁾. Khattak e Magee⁽¹⁴³⁾ aplicaram a extração de clorocomplexos de platina na presença de cloreto estano usando várias aminas, entre elas a tri-n-octilamina diluída em benzeno ou clorofórmio, sendo a platina determinada espectrofotometricamente na fase orgânica. Neste trabalho estudamos a extração de Pt-IV em meio HCl usando TOA-benzeno como fase orgânica. Foi estudado o efeito de tiouréia na complexação de platina na fase aquosa, bem como na reextração do cloreto de platina da fase orgânica.

VI.19.2 – Comportamento de Platina com Tiouréia

Platina forma complexos com tiouréia em meio ácido. Estes complexos são solúveis e apresentam-se com cor amarelo citrino. Verificamos que soluções ácidas de $PtCl_6^{=}$ após a adição de tiouréia adquirem tonalidade amarelo mais forte. Estas soluções quando tratadas com NH_4OH permanecem amarelas, mas com o envelhecimento começa a aparecer um precipitado castanho. Com aquecimento (5 minutos em banho maria) a precipitação é completa, o precipitado é bem escuro. Alcalinizando estas soluções dos complexos Pt-tiouréia com NaOH, já à temperatura ambiente, logo inicia a precipitação, sendo completa a quente. O precipitado obtido é preto e filtra bem.

VI.19.3 – Extração de Cloreto de Platina-IV com TOA

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

VI.19.4 – Reextração do Cloreto de Platina da Fase Orgânica com Tiouréia

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

VI.19.5 – Extração dos Complexos Pt-Tiouréia com TOA-Benzeno

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

Tabela XXVII

Extração e Reextração de Pt-IV em HCl por TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

* complexação a quente, 5 minutos em banho-maria.

VI.19.6 – Conclusões

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

VI.20 – Irídio

VI.20.1 – Extração com Aminas de Alto Peso Molecular

A extração de irídio em meio HCl é ineficiente. Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de cloreto de irídio com TIOA-MIC, encontrando baixa extração em meio HCl 1M(3,1%), 2M(2,4%), 3M(1,3%), 4M(0,6%), 5M(0,1%) e 6M(0%). Assim, vemos pelos resultados daqueles autores que, além de extrair ineficientemente, com o aumento da concentração de HCl a extração diminui. Nesta tese encontramos também baixa extração de cloreto de irídio em HCl 0,05 a 10M.

VI.20.2 – Comportamento de Irídio com Tiouréia

Há pouca literatura sobre o comportamento de tiouréia sobre irídio. Em meio ácido as soluções de irídio são descoradas pela ação de tiouréia. Berg e Senn⁽³⁰⁾ indicam que o complexo tiouréia com irídio-IV se comporta como um ânion. Estas soluções, tendo o irídio complexado a frio,

tratadas com NH_4OH a frio e a quente, ficam apenas levemente amarelos, não ocorrendo precipitação após 5 min. em banho-maria. O mesmo acontece com Ir-tu formado a quente, quando tratadas com NH_4OH e NaOH .

VI.20.3 – Extração de Cloreto de Irídio com TOA-Benzeno. Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

Foram feitas experiências de extração em meio HCl 0,05 a 10M, usando-se 2 mg de Ir em 3 a 5 ml de fase aquosa, extraída com igual volume de TOA-benzeno. De maneira geral, a extração até 6M é baixa, confirmando os dados da literatura⁽¹⁸¹⁾. Porém, em HCl 10M encontramos 4,5% de extração. Mesmo levando-se em conta a baixa extração de Ir-IV em meio HCl, foi possível verificar que tiouréia na fase aquosa contribui para diminuir ainda mais a extração, bem como, o efeito de tiouréia-HCl na fase orgânica contribui para a reextração do irídio. A fase orgânica é amarela mas quando agitada com tiouréia-HCl passa a incolor. Soluções ácidas de Ir-IV em meio HCl, bem amarelas, ao adicionar tiouréia descoram imediatamente. As espécies irídio-tiouréia são ainda menos extraídas do que o cloreto de irídio. A Tabela XXVIII apresenta alguns resultados das extrações de irídio.

Tabela XXVIII

Extração e Reextração de Irídio em HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

VI.20.4 – Conclusões

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

VI.21 – Ósmio

VI.21.1 – Extração de Ósmio com Aminas

A literatura sobre extração de ósmio por aminas de alto peso molecular é escassa. Kattak e colab.⁽¹⁴³⁾ estudaram a extração de platina e elementos associados, entre eles ósmio, por aminas de alto PM na presença de cloreto estano como redutor, concluindo que ósmio não é extraído.

VI.21.2 – Comportamento de Ósmio com Tiouréia

É bem conhecida a formação de complexos ósmio-tiouréia, vermelhos, em meio ácido, como já descrito no Cap. IV.

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

VI.21.3 – Extração de Os-IV por TOA-Benzeno em Meio HCl

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

VI.21.4 – Extração do Complexo Ósmio-Tiouréia

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

Tabela XXIX

Extração e Reextração de Os-IV em Meio HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

VI.21.5 – Reextração de Ósmio da Fase Orgânica com Tiouréia

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

VI.22 – Ouro

VI.22.1 – Extração de Ouro com Aminas de Alto PM

A literatura sobre extração de ouro com aminas de alto PM é bastante escassa. Groenewald⁽¹¹¹⁾ estudou a extração de cianeto de Au-I por sais de amônio quaternário, entre eles, Aliquat-336, diluídos em di-isobutil-cetona, determinando o ouro na fase orgânica diretamente por espectrofotometria de absorção atômica

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

VI.22.2 – Comportamento de Ouro com Tiouréia

Há poucas referências sobre formação de complexos de tiouréia com ouro (Cap. IV). Neste trabalho verificamos que soluções ácidas de Au-III quando tratadas com tiouréia imediatamente ficam incolores, mesmo à temperatura ambiente. Estas soluções quando alcalinizadas com NaOH adquirem tonalidade amarelo intenso, mas não ocorre nenhuma precipitação – comportamento que difere da grande maioria dos elementos submetidos a este teste. As soluções de Au-III-tiouréia alcalinizadas com NaOH e depois tratadas com H_2O_2 apresentam Au reduzido, o teste é muito bom.

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

VI.22.3 – Extração de $AuCl_3$ com TOA-Diluentes, em Função da Concentração de HCl

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

VI.22.4 – Traçador de Ouro-198

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

VI.22.5 – Reextração do $AuCl_3$ -TOA com Tiouréia

As fases orgânicas TOA-benzeno ou TOA-MIC contendo $AuCl_3$ foram tratadas com HCl tiouréia. Ouro é fácil e eficientemente reextraído da amina por este tratamento. A fase

orgânica se apresenta bem amarela, citrino; ao primeiro contacto com a solução de tiouréia é imediatamente descorada, o ouro passando totalmente à fase aquosa. A Tabela XXX mostra alguns resultados desta reextração.

VI.22.6 – Extração do Complexo Au-Tiouréia com TOA-Diluentes

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

Tabela XXX

Extração e Reextração de Ouro em HCl com TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e Reextração

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

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

VI.22.7 – Espectros de Absorção Molecular de Cloreto de Au-III em TOA-Benzeno

As fases orgânicas contendo AuCl₃ extraído em TOA-benzeno e TOA-MIC se apresentam coloridas de um amarelo citrino, podendo provavelmente ser usadas para a determinação direta de ouro. Foi registrado o espectro de absorção molecular, sendo observado um máximo de absorção em 480 m μ .

VI.22.8 – Conclusões

As experiências aqui realizadas permitem formular as seguintes conclusões:

- 1) Cloreto de Au-III é eficientemente extraído por TOA-diluentes em extenso intervalo de concentração de HCl.
- 2) Au-III em meio HCl forma complexos estáveis com tiouréia; estes compostos não são extraídos pela amina.

- 3) Fases orgânicas contendo AuCl_3 em TOA-benzeno e TOA-MIC são eficientemente reextraídas com soluções tiouréia-HCl. Para se fazer uma comparação, tentamos a reextração de ouro da fase orgânica com água e com soluções alcalinas como carbonato de sódio e de amônio; nestes casos a reextração foi muito ineficiente. Portanto, já na reextração com água o ouro difere por exemplo de ferro e urânio, que são bem reextraídos, podendo-se reextraí-lo depois com tiouréia.
- 4) Fases orgânicas contendo AuCl_3 poderão ser usadas para a determinação direta de ouro por espectrofotometria de absorção molecular e também por absorção atômica.

VI.23 – Mercúrio

VI.23.1 – Extração de Mercúrio com Aminas

Literatura sobre extração de mercúrio com aminas também é escassa. Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ estudaram a extração de cloreto de mercúrio com TIOA-MIC, mostrando que a extração aumenta com a concentração do HCl: 1M(64%), 2M(65%), 3M(67%), 4M(88%), 5M(89,5%) e 6M(100%). Estudamos a extração de mercúrio em meio HCl por TOA-benzeno e TOA-MIC, bem como o efeito da tiouréia sobre a extração e a reextração de mercúrio.

VI.23.2 – Comportamento de Mercúrio com Tiouréia

Mercúrio forma vários complexos com tiouréia em meio ácido. Estes complexos são extraordinariamente fortes, como pode ser visto pelas constantes de estabilidade (Cap. IV, Tabelas III e IV). Soluções de Hg-II em meio HCl quando complexadas com tiouréia e em seguida alcalinizadas com NaOH produziram, imediatamente, à temperatura ambiente, precipitado preto de sulfeto. Como para bismuto, prata e antimônio, soluções aquosas pouco ácidas, nas quais o fenômeno de hidrólise foi iniciado (mercúrio, bismuto, antimônio) ou a precipitação dos cloretos teve lugar (prata e mercúrio) são tornadas completamente límpidas pelo tratamento com tiouréia. Verificamos este efeito usando soluções de nitrato de Hg-II, diluídas em água, ou então precipitando nelas o cloreto de mercúrio pela adição de HCl, em seguida adicionando tiouréia. As soluções são totalmente clarificadas, dependendo da concentração do HCl usado. Numa série de experiências usando-se 2 mg de Hg^{++} em HCl 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 e 6,0M, mesma quantidade de tiouréia adicionada, verificou-se que a precipitação de Hg-tiouréia em HCl 2M (maior volume de precipitado), diminuindo o volume do precipitado em HCl acima de 3M.

Também as fases orgânicas TOA-benzeno contendo cloreto de mercúrio extraído, quando tratadas com tiouréia e logo alcalinizadas com NaOH, produzem imediatamente precipitado preto de sulfeto.

VI.23.3 – Extração de Cloreto de Mercúrio com TOA-Diluentes

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

VI.23.4 – Reextração de Mercúrio da Fase Orgânica com Tiouréia

Como para cobre, prata, paládio e ouro, as soluções orgânicas TOA-MIC e TOA-benzeno, quando tratadas com soluções tiouréia-HCl de mesma concentração usada na extração, têm o mercúrio totalmente reextraído.

VI.23.5 – Extração dos Complexos Hg-Tiouréia

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

Tabela XXXI

Extração e Reextração de Mercúrio em HCl por TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

VI.23.6 – Conclusões

As experiências por nós realizadas permitem emitir as seguintes conclusões:

- 1) Hg-II em meio HCl é bem extraído por TOA-benzeno e TOA-MIC
- 2) Hg-II em meio ácido (HCl, HNO₃) forma complexos extraordinariamente estáveis com tiouréia, não extraídos pela amina.
- 3) Fases orgânicas TOA-benzeno e TOA-MIC contendo HgCl₂ extraído, quando tratadas com solução tiouréia-HCl permitem a reextração total do mercúrio. Hg-II extraído pela amina é tão fortemente associada a ela que a reextração com água é praticamente impossível⁽¹⁸¹⁾. Este comportamento pode permitir interessantes separações, vários elementos podendo ser reextraídos da amina com água como ferro, urânio, cobre, sendo o mercúrio finalmente reextraído com tiouréia ácido. Várias aplicações interessantes serão indicadas no Capítulo VII

VI.24 – Estanho

VI.24.1 – Extração com Aminas

Estanho-II em meio HCl é bem extraído por aminas de alto peso molecular. Mirza e colab.⁽¹⁸¹⁾ usando TIOA-MIC encontraram as seguintes extrações para Sn-II: HCl 1M(90%), 2M(90%), 3M(91,2%), 4M(91,4%), 5M(96%) e 6M(100%). Estudamos aqui a extração de cloreto de Sn-II em meio HCl 0,1 a 10M e a influência da tiouréia na extração e na reextração do estanho.

VI.24.2 – Comportamento de Estanho com Tiouréia

Não encontramos nenhuma literatura sobre formação de complexos de tiouréia com estanho. Alguns testes por nós realizados mostraram que soluções ácidas de SnCl_2 após a adição de tiouréia e em seguida alcalinizadas com NaOH não apresentam precipitação, mesmo a quente (banho maria, 10 minutos). Este comportamento do Sn-II com tiouréia em meio alcalino poderá ser explorado para separar Sn de outros elementos que são precipitados como sulfetos. A solução contendo SnCl_2 e tiouréia, quando alcalinizada com NH_4OH produz precipitado branco, que não se altera mesmo com o aquecimento em banho-maria durante 10 minutos.

VI.24.3 – Extração de Cloreto de Sn-II com TOA-Benzeno

Foram feitas experiências de extração de cloreto de Sn-II em meio HCl 0,1 a 10M, com boa eficiência já em HCl 0,5M, conforme poderá ser visto pela Tabela XXXII. Para HCl 1 a 6M encontramos valores de extração em meio TOA-benzeno levemente superiores aos indicados por Mirza e colab.^(1,11).

VI.24.4 – Reextração do SnCl_2 da Fase Orgânica com Tu

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

Tabela XXXII

Extração de Sn-II por TOA-Benzeno em Função da Concentração de HCl
Efeito da Tiouréia na Extração e Reextração

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

VI.24.5 – Extração de Sn-Tiouréia com TOA-Diluentes

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

VI.24.6 – Traçador de Estanho-113

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

VI.24.7 – Conclusões

Estas experiências permitiram emitir as seguintes conclusões:

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

VI.25 – Antimônio

VI.25.1 – Extração com Aminas de Alto PM

Indica a literatura⁽¹⁸¹⁾ que antimônio em meio $\text{HCl} > 4\text{M}$ é bem extraído por TIOA-MIC: HCl 1M(0,6%), 2M(15,8%), 3M(55,3%), 4 a 6M(100%). Neste trabalho realizamos extrações de antimônio em meio HCl 0,4 a 10M, estudando também a influência de tiouréia na fase aquosa e na reextração.

VI.25.2 – Comportamento de Antimônio com Tiouréia

Há pouca literatura sobre a interação de tiouréia com sais de antimônio. Este elemento forma com tiouréia complexos de cor amarela em meio ácido. Nas experiências por nós realizadas, como para bismuto e mercúrio, também para antimônio a presença de tiouréia evita precipitações por hidrólise. Por exemplo, a dissolução de SbCl_3 em HCl diluído, de modo que por hidrólise se obteve um precipitado branco, com a adição de solução aquosa de tiouréia este precipitado foi dissolvido completamente, obtendo-se uma solução amarela, límpida, de cloreto de antimônio complexado por tiouréia. Esta solução, mesmo por aquecimento durante 30 minutos em banho-maria, não produz precipitado por hidrólise, mostrando-se bastante estabilizada. Soluções de antimônio complexadas com tiouréia em meio HCl diluído, à temperatura ambiente, observando-se um período de repouso de 2 minutos, quando alcalinizadas com NH_4OH , produz em um

precipitado branco, floculoso, desaparecendo a cor amarela. Este precipitado se mantém inalterado durante o envelhecimento, à temperatura ambiente; mesmo por aquecimento não é precipitado o sulfeto. Tratando-se o complexo antimônio-tiouréia com NaOH, produz-se um precipitado branco, solúvel no excesso; aquecimento da solução resultante por dez minutos em banho-maria não produz precipitação. O complexo de antimônio-tiouréia obtido a quente (5 minutos em banho-maria) e em seguida alcalinizado com NH_4OH , produz um precipitado amarelo, floculoso, que por aquecimento passa a violeta. Repetindo-se este teste com NaOH, obtém-se uma solução amarela intenso, límpida, à temperatura ambiente; por aquecimento, ocorre leve turbidez, observando-se pequeno precipitado violeta após centrifugação. A precipitação contudo é incompleta. Tudo indica que a complexação com tiouréia a quente é mais eficiente.

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

Uma outra observação interessante feita durante este trabalho foi a intensificação da cor amarela da reação de Sb-III como o Sb^{3+} em meio ácido, após a adição de tiouréia. A solução ácida de Sb-III contendo iodeto é amarela, mas após a adição da tiouréia, a cor amarela é notoriamente intensificada. Soluções diluídas de iodeto de antimônio, fracamente amarelas, com a adição de tiouréia ficam intensamente amarelas.

VI.25.3 – Extração do Cloreto de Antimônio com TOA-Benzeno

Foram feitas extrações de Sb-III em meio HCl 0,4 a 10M, procurando também conhecer o efeito da tiouréia na extração e na reextração. Contrariamente às indicações da literatura⁽¹⁸¹⁾, conseguimos excelentes extrações do cloreto de antimônio em meio HCl 0,4 a 10M com TOA-benzeno. Soluções de Sb-III abaixo de 0,4M, contendo 2 mg de Sb como carregador, eram bastante turvas; assim, foram feitas extrações a partir de HCl 0,4M, sendo a solução ainda levemente turva, mas pela extração o precipitado foi redissolvido, sendo o antimônio extraído pela amina. A Tabela XXXIII apresenta os resultados das extrações de SbCl_3 por TOA-benzeno.

VI.25.4 – Reextração de SbCl_3 da TOA-Benzeno com Tiouréia

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

VI.25.5 – Extração de Complexo Sb-Tiouréia por TOA-Benzeno

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

Tabela XXXIII

Extração e Reextração de Antimônio em HCl por TOA-Benzeno
Efeito da Presença de Tiouréia na Extração e na Reextração

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

VI.25.6 – Sistema Iodeto: Extração com TOA-Benzeno

Como no caso do chumbo, julgamos de interesse o estudo da extração de Sb-III na presença de iodeto de potássio. Foram feitas algumas experiências seguindo-se o mesmo critério usado para o sistema HCl. Até HCl 2M contendo 100 mg de KI adicionados, as extrações são comparáveis à extração do SbCl₃, apenas um pouco mais altas; o mesmo aconteceu com a reextração por tiouréia. Não foram feitas experiências acima de HCl 2M.

VI.25.7 – Traçador de Antimônio

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

VI.25.8 – Conclusões

Concluimos que, ao contrário do indicado na literatura⁽¹⁸¹⁾ Sb-III é bem extraído em HCl 0,4 a 10M por TOA-benzeno. Tiouréia impede apenas parcialmente a extração do antimônio em HCl até 0,5M, daí para cima sendo bem extraído; o mesmo acontece com a reextração, que é mais eficiente para baixas concentrações de HCl.

VI.26 – Resultados Gerais das Extrações e Reextrações no Sistema TOA-Benzeno-HCl

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

Tabela XXXIV
Sistema TOA-Benzeno-HCl

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

continuação

102

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

* removido o ppt

** complex. frio

*** complex. quente

continuação

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

E (1a linha) = extração do cloreto RE (2a. linha) = reextração com tiouréia e HCl de mesma concentração usado na extração
 EC (3a linha) = extração dos complexos elemento-tiouréia tr = traços

CAPÍTULO VII

ALGUMAS APLICAÇÕES

VII.1 – Urânio

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

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

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

- 1) através da extração de elementos bem extraíveis em meio HCl de baixa concentração, como cádmio, chumbo, índio, bismuto, zinco, estanho, prata, antimônio, rutênio, paládio, platina, níquel, tálio e mercúrio; o urânio permanece na fase aquosa por não formar complexos aniônicos extraíveis nestas condições;
- 2) fazendo-se a extração do cloreto de urânio em meio HCl em concentração tal que elementos como cobre, cobalto e níquel não podem ainda ser extraídos;
- 3) restando o elemento na fase aquosa, por complexação com tiouréia, enquanto o U-VI é extraído;
- 4) extraíndo o íon UO_2^{++} e aqueles elementos que são extraíveis nas mesmas condições, mas que podem ser extraídos da fase orgânica por tratamento com tiouréia, enquanto o urânio permanece na amina;
- 5) usando outro meio aquoso no qual o elemento acompanhante pode ser extraído pela amina enquanto o urânio não o é. Como exemplo citaremos a extração de paládio neste trabalho em meio HNO_3 diluído, em concentração tal que o nitrato de urânio não é extraído.

VII.1.1 – Separação Urânio-Cádmio

Esta separação tem muito interesse para a química do urânio, por eliminar o cádmio (elemento de alta secção de choque para nêutrons térmicos) e por possibilitar sua determinação em urânio. Cádmio aparece no urânio irradiado como produto de fissão (cádmio-115m)⁽⁹⁷⁾.

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

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

Tabela XXXV

Separação de Cádmiio em Urânio em Meio HCl, com TOA-Benzeno
Extração: 1 minuto, um só Estágio

HCl (M)	U (mg)	U extraído	Cd (mg)	Cd extraído (%)	volume (ml)		observação
					FA	FO	
0,17	10,7	—	9,34	~ 99	3	3	UO ₃
0,25	10,7	—	0,34	99	3	3	UO ₃
0,25	500	traços*	9,34	99	10	3	UO ₃
0,25	500	traços*	4,67	99	15	3	DUA
0,25	1000	traços*	4,67	99	15	5	DUA
0,20	10000	traços	1,0	88 89**	25	5	DUA

* removidos lavando-se a FO com igual volume HCl 0,25 M.
DUA = diuranato de amônio.
** duas extrações.

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

VII.1.2 – Separação Urânio e Índio de Cádmiio

Nas condições descritas para a separação cádmio-urânio em VII.1.1., o índio acompanha o urânio, permanecendo na fase aquosa. Como estas experiências foram seguidas usando-se traçadores ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$, fácil foi constatar a partição dos três elementos. Numa experiência, 535 mg de U, como cloreto de urânio, em HCl 0,17M, contendo 1 mg de Cd- ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$, em 5 ml de solução, foram extraídos com 3 ml de TOA-benzeno, durante um minuto. Todo o cádmio foi praticamente extraído (acima de 99%), sendo acompanhado por alguma atividade de $^{115\text{m}}\text{In}$. A fase aquosa foi submetida a uma segunda extração, mostrando a nova fase orgânica que apenas $^{115\text{m}}\text{In}$ havia sido extraído, e que todo cádmio havia sido extraído na primeira extração. Depois de registrados os espectros de energia gama, as fases orgânicas foram reunidas e lavadas com um volume de HCl 0,2M, para reextrair traços de urânio, tendo reextraído, como era previsto, alguma atividade de $^{115\text{m}}\text{In}$. Concluímos, pois, que todo o urânio permanece na fase aquosa, praticamente todo índio é separado do cádmio pela extração e pela lavagem da fase orgânica, e que todo cádmio permanece na fase orgânica. Os espectros de raios gama (Figura 7) ilustram bem esta experiência.

Trabalhando-se com maior quantidade de urânio observamos que uma só extração não é suficiente para a separação total do cádmio. Dez gramas de diuranato de amônio (DUA) de elevada pureza foram dissolvidos com HCl tendo um excesso para uma acidez final de 0,2M e recebido adição de ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$ (1 mg de cádmio), num volume final de 25 ml. Uma primeira extração com 5 ml de fase

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

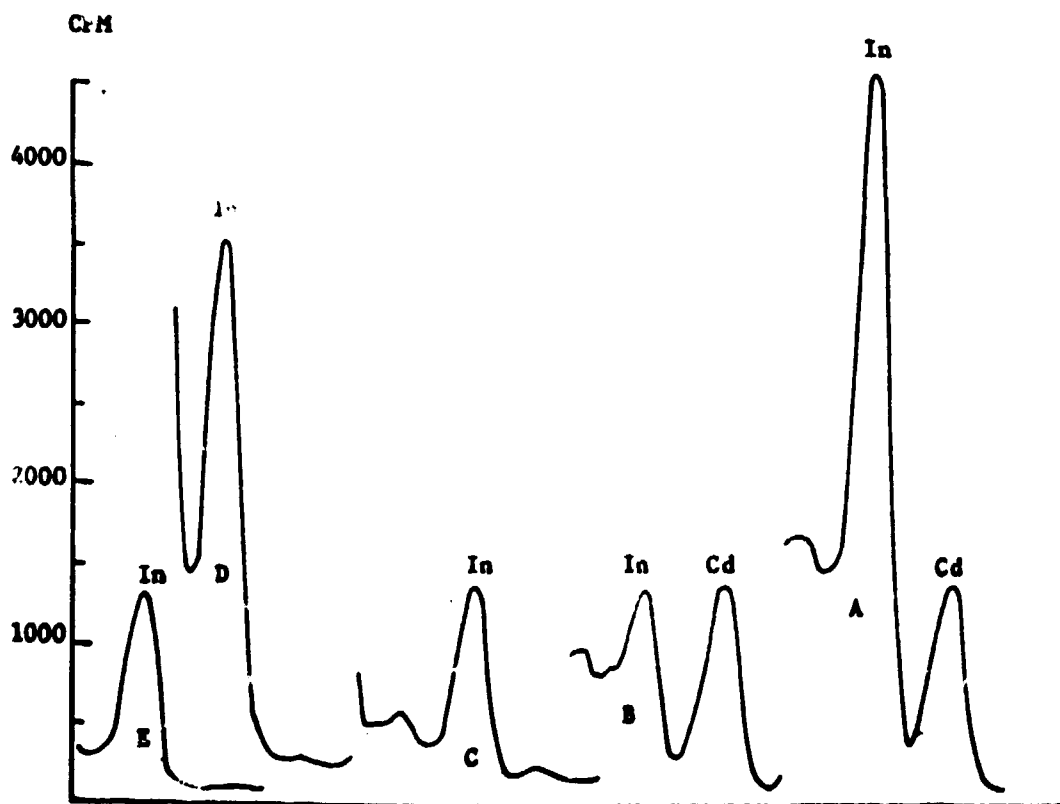


Figura 7 - Separação U-Cd-In

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

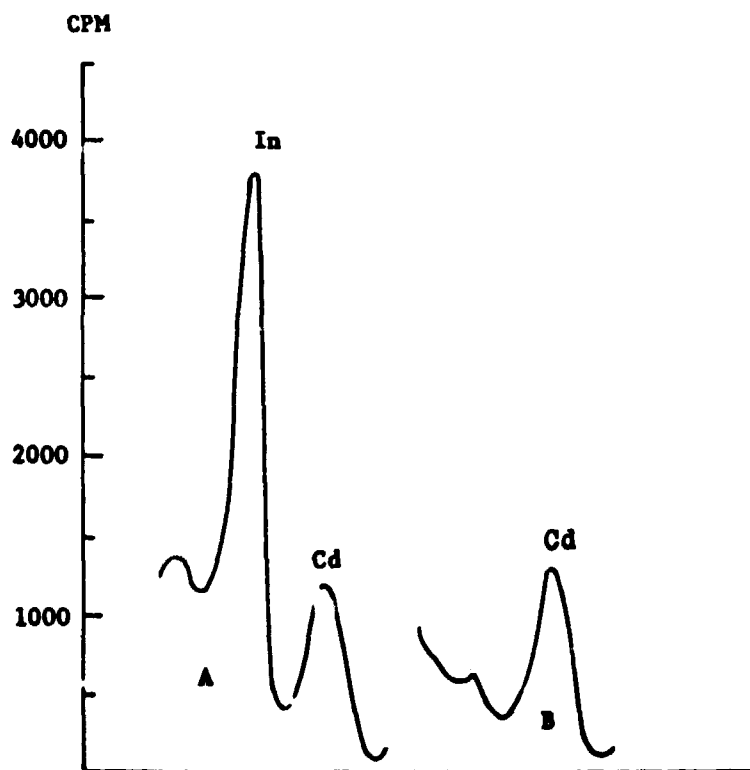


Figura 8 -- Separação U-Cd-In

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

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

VII.1.3 – Separação Urânio e Ferro de Cádmi

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

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

- b) adicionando-se tiouréia, aquecendo, resfriando, acertando a acidez para HCl 3-4M e extraíndo-se apenas o cloreto de urânio, ficando o ferro na fase aquosa.

Foram feitas experiências usando-se 3 g de urânio em HCl 0,5M contendo 5 mg de ferro. Este foi separado com 3 extrações de igual volume TOA-benzeno e lavando-se a fase orgânica com 3 volumes de HCl 0,5M. A separação foi total. Porém, consideramos que é mais prático complexar primeiro o ferro com tiouréia e extrair o urânio. Repetindo-se esta experiência com 5 g de urânio e 5 mg de ferro, a complexação foi feita à temperatura ambiente, esperando-se 20 minutos, extraíndo-se em seguida com TOA-benzeno. Aproximadamente 98,5% do ferro ficaram retidos na fase aquosa.

Esta separação ferro-urânio foi repetida para o sistema nitrato, usando-se Ferro-59 como traçador. Uma solução contendo 1 g de U e 20 mg de Fe-III levemente acidificada com ácido nítrico recebeu a adição de 1 ml de solução saturada de tiouréia, a mistura foi aquecida durante 2 minutos e logo resfriada, em seguida adicionando-se HNO_3 para se ter uma concentração final de HNO_3 2M. O nitrato de urânio foi extraído usando-se 3 volumes de TOA-benzeno; a fase aquosa foi evaporada e após destruição da matéria orgânica foi retomada com 3 ml de HCl, tendo-se determinado o ferro através do fotopico de ferro-59. Uma alíquota da fase orgânica homogeneizada foi também medida por espectrometria de raios gama. Os resultados indicaram que apenas 6% do ferro total passaram à fase orgânica, o que está de acordo com experiências de extração de ferro em meio HNO_3 contendo tiouréia, na ausência de urânio.

VII.1.4 – Separação Urânio-Prata

A separação de prata em soluções de sais de urânio é de grande interesse por se desejar conhecer o conteúdo de pequenas quantidades de Ag contaminando o U, como também por determinar prata como produto de fissão: ^{109m}Ag , ^{111}Ag , ^{112}Ag , ^{113}Ag e ^{114}Ag .

Foram feitas experiências de separação de prata em soluções de cloreto de urânio, com o objetivo de se determinar microquantidade de prata em urânio. Em experiências nas quais foram usadas 20 g de diuranato de amônio de elevada pureza química, o sal foi dissolvido cuidadosamente com HCl, evitando-se excesso do ácido. Após a adição de 100 microgramos de $\text{Ag-}^{110m}\text{Ag}$ foi tentada a extração com TOA-benzeno. A extração de prata foi muito baixa, sendo ainda menor após sucessivas adições de HCl. Concluiu-se assim que para grandes quantidades de cloreto de urânio a extração de prata pela amina é ineficiente, não podendo ser aplicada. Esta experiência foi repetida dissolvendo-se 20 g de DUA com HNO_3 e adicionando-se ácido clorídrico para se ter HCl 0,5M. Esta solução (25 ml), contendo 100 microgramos de $\text{Ag-}^{110m}\text{Ag}$, foi extraída com 5 ml de TOA-benzeno. A fase orgânica foi separada, a solução de urânio foi lavada com 5 ml de benzeno puro, as fases orgânicas reunidas no tubo de contagem (vidro) e evaporadas em banho-maria até 3 ml e contadas (contagem total, espectrometria gama). Esta experiência acusou uma extração de 80,0% de Ag, indicando assim que poderá perfeitamente ser usada, aplicando-se 2 a 3 extrações sucessivas, para a separação e determinação de prata em urânio.

Experiências de separação de prata em soluções de UO_2^{++} foram feitas também usando-se 20 g de diuranato de amônio dissolvido em HCl cuja concentração final foi acertada para 3M, adição de ^{110m}Ag e em seguida adição de 2 ml de tiouréia saturada, esperando-se 5 minutos para a complexação. O urânio foi removido por sucessivas extrações com igual volume TOA-benzeno, a prata ficando totalmente retida na fase aquosa. Experiências para a determinação de prata em urânio estão em andamento para a análise de diuranato de amônio produzido no I.E.A., a prata sendo determinada por absorção atômica diretamente na fase orgânica, após a sua extração em meio HNO_3 -HCl. Como já mencionado no Capítulo VI, a extração de prata em meio contendo KI permite excelente transferência da prata para a fase orgânica amina-diluente. Experiências exploratórias revelaram que a extração de prata em soluções de nitrato de urânio contendo KI podem possibilitar a determinação daquele elemento mais facilmente que em meio HCl. A determinação da prata está sendo tentada diretamente na fase orgânica por espectrofotometria de absorção atômica.

VII.1.5 – Separação de Urânio-Paládio

Como para a prata, também há bastante interesse em métodos que possibilitem a separação e determinação de paládio em urânio. Alguns radioisótopos deste elemento aparecem como produtos de fissão no urânio: ^{111}Pd e ^{112}Pd .

Ao contrário das experiências de extração de prata, a extração de pequenas quantidades de paládio em cloreto de urânio se mostrou muito eficiente. Usando-se 20 g de diuranato de amônio dissolvido em HCl e acidez final ajustada para 0,5M, num volume de 50 ml de solução, a extração de paládio com 2 porções de 3 ml de TOA-benzeno foi acima de 99,5%. A fase orgânica foi lavada com HCl 0,5M para remover traços de urânio. Foi usado ^{109}Pd como traçador, sendo a massa total de Pd adicionado igual a 100 microgramas.

Por outro lado, paládio, como prata, poderá ficar totalmente retido na fase aquosa complexado pela tiouréia extraíndo-se o urânio em meio HCl mais concentrado.

Vimos também (Cap. VI) que a extração de paládio é muito boa em meio HNO_3 . Assim, a separação paládio-urânio poderá ser feita em meio HNO_3 , sendo o paládio bem extraído pela amina, em condições ajustadas de modo a não extrair o nitrato de urânio, que requer elevadas concentrações de HNO_3 ou de nitratos.

VII.1.6 – Separação Urânio-Rutênio

Rutênio é outro elemento que aparece associado ao urânio sendo formado como produto de fissão (^{103}Ru e ^{106}Ru)⁽⁹⁸⁾. A química do rutênio é bastante ingrata, requerendo muito cuidado por parte do analista.

Para a separação rutênio-urânio foi aproveitada a propriedade de formação de complexos estáveis do Ru com tiouréia. As experiências de separação de pequenas quantidades de rutênio em cloreto de urânio foram feitas adicionando-se radiorutênio $^{103,106}\text{Ru}$ como RuCl_3 à solução de urânio, complexando-se o rutênio com tiouréia a quente durante dois minutos e extraíndo-se o cloreto de urânio em HCl 3M com TOA-benzeno. Os espectros de raios gama revelaram que cerca de 92% do rutênio ficaram retidos na fase aquosa.

VII.1.7 – Método para a Determinação Espectrofotométrica de Urânio

Fazendo uso dos conhecimentos adquiridos durante a realização desta tese, idealizamos e colocamos em prática um procedimento para a determinação de urânio em várias soluções para as quais é, frequentemente, requerida a determinação de urânio. Estas soluções são originadas em diversas fases dos processos de purificação de urânio nas unidades pilotos de purificação em funcionamento no I.E.A., como também originadas em experiências diversas em pesquisas sobre urânio.

O método aqui descrito determina urânio diretamente na fase orgânica por espectrofotometria. Urânio é extraído por tri-n-octilamina 5% em benzeno de suas soluções clorídricas e as leituras são feitas em 430 m μ . A extração do urânio é feita em HCl 3-4M e mostramos nesta tese que nestas condições vários outros elementos são extraídos juntamente com o urânio, entre eles ferro, cobre, cádmio, índio, zinco, prata, bismuto, tálio, chumbo, ouro, ósmio e platina. Destes elementos, apenas aqueles que colorem a fase orgânica se constituem em interferências sérias, como ferro, cobre, ouro, rutênio, paládio, ósmio e platina. Experimentalmente demonstramos que as interferências destes sete elementos na determinação espectrofotométrica de urânio é eliminada pelo uso de tiouréia como agente complexante, impedindo a sua extração pela amina e permitindo ser extraído apenas o urânio.

Nas soluções usualmente encontradas em nossos laboratórios, dos contaminantes citados, os mais freqüentes são o cobre e o ferro, o primeiro numa concentração menor que 0,1% e o ferro em

concentrações até 1% calculados sobre o urânio. Assim, para demonstração da eficiência do método, a concentração deste dois elementos foi proposadamente aumentada até 1-5%, extraindo-se o urânio nestas soluções e determinando-o na fase orgânica diretamente por espectrofotometria.

Método A. Determinação de Urânio em Diuranato de Sódio

A determinação de urânio foi feita em soluções de cloreto de urânio (aproximadamente 10 g U/l) provenientes da dissolução de diuranato de sódio, cuja composição média⁽³⁷⁾ é apresentada na Tabela XXXVI, às quais foram feitas adição de ferro e cobre para totalizar de 1 a 5% sobre urânio.

Tabela XXXVI
Composição Média do Diuranato de Sódio⁽³⁷⁾

Elemento	%
U como U ₃ O ₈	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Mo	0,0005
As	0,01
P como PO ₄	0,3
S como SO ₄	1,5
F	0,02
Halogênios	0,015
Th como ThO ₂	0,3 a 8,0
Terras raras	0,2
Sm + Eu + Gd + Dy	0,02 max.
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Ti	0,015
Si como SiO ₂	1,5
Na como Na ₂ O	9,2

Para a determinação de urânio nestas soluções pipeta-se uma alíquota contendo de 10 a 50 miligramas de U para um tubo de centrífuga com rolha esmerilhada (o próprio tubo de extração), quece-se em banho-maria, precipita-se com NH₄OH e centrifuga-se. O sobrenadante é removido e desprezado. O precipitado é dissolvido com 5 a 10 gotas de HCl 5M, o suficiente para a dissolução, adicionando-se 2 ml de solução saturada de tiouréia, aquecendo-se a solução no mesmo tubo em banho-maria durante 5 minutos, esfriando-se e adicionando-se ácido necessário para se ter no final 5 a 6 ml de solução 3-4M em HCl.

Em seguida é feita a extração usando-se 3 porções de 3 ml de TOA-5%-benzeno, extraindo-se durante um minuto, removendo-se as fases orgânicas com uma micropipeta provida de bulbo de borracha diretamente para um balão volumétrico de 10 ml, filtrando-se por um papel de boa porosidade (SS faixa preta) previamente umedecido com benzeno. Após a 3ª extração o papel é lavado com benzeno até completar o volume. A solução é homogeneizada, transferida para uma célula de 1 cm e as leituras feitas em 430,0 mμ, usando-se como referência uma fase orgânica TOA-benzeno que extraiu 5-6 ml de solução contendo 2 ml de solução saturada de tiouréia e sendo 3-4 M em HCl.

A curva padrão é feita usando-se a mesma técnica, extraindo-se ao redor de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de urânio e colocando-se em balão volumétrico de 10 ml. Foi usada uma solução padrão de cloreto de urânio contendo 10,713 mg de U/ml, pipetando-se 1, 2, 3, 4 e 5 ml. Uma curva (Figura 2) segundo Ringbom⁽¹⁸⁾ indicaram um intervalo ótimo de uma concentração de 1,8 a 7,0 mg U/ml na fase orgânica.

A Tabela XXXVII indica alguns resultados da determinação de urânio numa solução contendo 10,190 g/l em U (determinação volumétrica⁽¹⁷²⁾), pelo método aqui descrito.

Tabela XXXVII

Determinação Espectrofotométrica de Urânio em Diuranato de Sódio
Diretamente na Fase Orgânica TOA-Benzeno. Leitura em 430,0 m μ

Determinação n ^o	Adicionado (%/U)		Urânio encontrado g/l (*)	Erro (%)
	cobre	ferro		
1	—	—	10,100	- 0,88
2	—	—	10,220	+ 0,29
3	1,0	1,0	10,200	+ 0,09
4	2,0	2,0	10,220	+ 0,29
5	5,0	5,0	10,240	+ 0,49
6	5,0	—	10,180	- 0,10
7	—	5,0	10,240	+ 0,49

(*) média para duas paralelas

Método B. Determinação de Urânio em Soluções muito Impuras

No caso de soluções de urânio altamente impurificadas, principalmente para soluções contendo mais de 5% de ferro e cobre, a etapa inicial é feita precipitando-se o urânio com NH_4OH na presença de ácido etilendinitrilotetraacético (EDTA). O precipitado é dissolvido com HCl e depois da adição de tiouréia, a determinação do urânio é feita seguindo o procedimento já descrito.

VII.2 – Separação Ferro-Cádmio-Índio

Este tipo de separação é de bastante interesse em química de fissão e também em radioquímica. Cádmio e Índio, tanto em concentrações submicroquímicas (como os respectivos radioisótopos livres de carregadores) como em pequenas quantidades, são eficientemente coletados por meio de hidróxido férrico, devendo depois serem separados do ferro. Cádmio aparece também como produto de fissão ^{115}Cd , o mesmo acontecendo com o índio $^{115\text{m}}\text{In}$, estando os dois elementos geneticamente ligados através de ^{115}Cd que decai formando ^{115}In .

Interessantes separações destes 3 elementos foram conseguidas aqui usando-se duas linhas de trabalho:

- cádmio é extraído primeiro, em meio HCl 0,17-0,20M com TOA-Benzeno, enquanto índio e ferro ficam na fase aquosa. Traços de ferro extraídos pela amina foram lavados com HCl 0,2M;

- b) em seguida, a separação ferro-índio é conseguida complexando-se o ferro com tiouréia, aumentando-se a concentração de HCl para 0,5M-1M, e extraindo-se o índio, enquanto o complexo ferro tiouréia fica na fase aquosa.

Estas experiências foram feitas usando-se maciças quantidades de ferro (20 a 100 mg de Fe-III), de 0,5 a 1,0 mg de Cd irradiado, sendo que o índio-115m se achava sem carregador isotópico.

Outras separações seguindo esta linha de trabalho são possíveis. Por exemplo foram feitas separações dos pares cádmio-cobre, zinco-cobre e zinco-ferro, sempre complexando o cobre e o ferro com tiouréia, extraindo-se o cádmio e o zinco com TOA-benzeno em meio HCl de concentração apropriada.

A separação cádmio-cobre é de bastante interesse analítico, estes dois elementos sendo precipitados juntos nos procedimentos analíticos clássicos e a sua separação feita na presença de HCl precipitando-se os sulfetos. Apenas o sulfeto de cádmio é precipitado, pois a constante de estabilidade do cianeto de cobre é maior que a do correspondente cianeto complexo de cádmio. Devido à alta toxicidade do HCN, vários métodos foram descritos para a separação destes dois elementos evitando o uso do ácido cianídrico^(3,134,273,282). Na separação aqui proposta, o cobre é retido na fase aquosa complexado pela tiouréia, enquanto o cloreto de cádmio é extraído pela TOA-benzeno. A identificação do cobre na fase aquosa é feita simplesmente alcalinizando com NaOH ou NH₄OH, precipitando o sulfeto; este é dissolvido com HNO₃ e comprovado pela adição de NH₄OH. Cádmio é identificado na fase orgânica, extraindo-se com carbonato de sódio ou de amônio, adicionando-se tiouréia e aquecendo-se, aparecendo o precipitado de CdS característico.

VII.3 – Separação Cobre-Cobalto

Este tipo de separação apresenta interesse em química analítica e também em radioquímica, em alguns casos havendo exigência de separações de cobre livre de carregador de grandes quantidades de cobalto. É a situação que se apresenta por exemplo na irradiação de cobalto por partículas alfa, produzindo um radioisótopo de cobre: ⁵⁹Co(alfa, n)⁶²Cu; este radioisótopo tem meia vida relativamente curta (9,7 min) exigindo portanto um método rápido para sua separação do alvo irradiado. A técnica de extração com aminas em meio HCl aqui discutida permite uma separação desta natureza.

Cobre e cobalto são extraídos pela amina em concentrações de HCl relativamente altas, acima de 5M, os dois elementos apresentando comportamento semelhante. Portanto, eles não podem ser separados apenas por extração com TOA em meio HCl. Porém a separação através da complexação do cobre com tiouréia é muito fácil. A complexação é feita mesmo à temperatura ambiente, extraindo-se em seguida o cobalto. Ou então, vindo de uma situação na qual os dois elementos foram extraídos pela TOA-benzeno, basta tratar a fase orgânica com solução HCl-tiouréia, sendo apenas o cobre reextraído.

Uma situação parecida ocorre na preparação de cobre-66 (5,1 min), cobre-67 (58,5 h) e cobre-68 (32 seg), obtidos por irradiação de zinco: ⁶⁶Zn(n, p) ⁶⁶Cu, ⁶⁸Zn(gamma, p) ⁶⁷Cu, ⁶⁷Zn(d, 2p) ⁶⁷Cu e ⁶⁸Zn(n, p) ⁶⁸Cu. Os radioisótopos de cobre são obtidos na forma livre de carregador e podem ser separados do alvo irradiado fazendo-se a extração em meio HCl, extraindo-se o zinco e deixando o cobre na fase aquosa, complexado com tiouréia.

VII.4 – Prata

Interessantes separações de prata de vários elementos podem ser conseguidas usando as seguintes propriedades:

- a) a extração de prata em baixa concentração de HCl; já em HCl 0,1M pode-se extrair 97% de prata, num só estágio, a partir de suas soluções puras. Assim, são possíveis extrações

de Ag^+ na presença de urânio, índio, cobalto, ferro e cobre. A extração de pequenas quantidades de prata na presença de muito urânio já foi discutida em VII-1.4 ;

- b) os complexos estáveis formados pela tiouréia com certos elementos, como a prata, não são extraíveis pela amina, podendo p.ex. permitir separações de cádmio, índio, zinco, estanho – elementos estes que são extraídos já em concentrações relativamente baixas de HCl, enquanto a prata fica complexada na fase aquosa pela tiouréia;
- c) reextração da prata por tratamento da fase orgânica com tiouréia, permitindo separação de elementos coextraídos em meio HCl, tais como urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto;
- d) solubilização de sais pouco solúveis em meio ácido, como AgCl e AgI , pela adição de tiouréia

Vê-se assim que através de sua facilidade de extração pelas aminas em baixas concentrações de HCl (ou HI) ou através de sua forte complexação pela tiouréia, a prata pode ser separada de vários elementos

Prata está associada a vários dos elementos acima citados. Por exemplo, aparece como produto de fissão em urânio: ^{111}Ag (7,5 d) e ^{112}Ag (3,2 h). É formada a partir de cádmio bombardeado por prótons⁽²⁵⁰⁾, ^{106}Cd (p, alfa) ^{103}Ag (59 min), ou aparece como descendente do cádmio: ^{104}Cd decai formando ^{104}Ag (27 min), e ^{107}Cd decai formando ^{107m}Ag (44 seg). AgCl é freqüentemente usado como coletor em processos radioquímicos, devendo depois ser a prata separada do elemento coletado. Em trabalhos de separação de prata em mistura de produtos de fissão, um dos elementos freqüentemente coprecipitados pelo AgCl é o rutênio (^{106}Ru), apresentando este elemento alguma dificuldade para ser separado da prata. Extraíndo-se os dois elementos, Ag e Ru, em meio HCl com TOA benzeno, em seguida pode-se separá-los fazendo-se a reextração da prata com HCl-tiouréia, enquanto o rutênio permanece na fase orgânica

Vários procedimentos usam extensivamente a precipitação do sulfeto de prata no final da determinação. Tem sido usado H_2S ou hidrólise de tioacetamida⁽⁸⁵⁾ em meio neutro ou amoniacal para a precipitação de Ag_2S . Neste trabalho foi verificado que tiouréia substitui bem a tioacetamida, um reagente bem mais caro

Finalmente, em alguns procedimentos radioquímicos, a prata de fissão é separada como AgCl . Um dos inconvenientes apontados é a coprecipitação de iodeto, também como produto de fissão. Isso obriga a uma dissolução do precipitado com NH_4OH seguida de precipitação do sulfeto. Aqui também pode ser explorada a facilidade de dissolução do AgCl pela tiouréia, com a vantagem de em seguida ser a prata precipitada como sulfeto pela simples adição de NH_4OH ou NaOH . O precipitado formado a quente é bastante denso e filtra bem

VII.5 – Chumbo e Bismuto

Estes dois elementos aparecem freqüentemente associados, como por exemplo nas famílias naturais do urânio, tório e actínio, ou em processos nucleares como ^{204}Pb (d, 2n) ^{204}Bi e ^{206}Pb (d, 2n) ^{206}Bi .

Foi mostrado aqui que as extrações destes elementos em meio HCl contendo KI são bem superiores àquelas feitas em meio HCl. O uso de KI permitiu eficiente separação dos radioisótopos de chumbo e bismuto das soluções de cloreto de tório, quando estes elementos eram fracamente extraídos em meio HCl. Esta técnica é de fundamental importância para a preparação de radiochumbo e radiobismuto a partir das soluções de tório, de grande interesse em radioquímica. Por exemplo, o

comportamento de coprecipitação de chumbo em vários sistemas foi estudado sistematicamente numa extensão bem maior do que para qualquer outro elemento. Isso foi possível graças principalmente à disponibilidade de ^{212}Pb livre de carregador, obtido da família do tório-232, sua conveniente meia vida e características de decaimento, que conduziram ao seu uso tão divulgado em estudos de comportamento químico em sistemas contendo quantidades imponderáveis de radiochumbo.

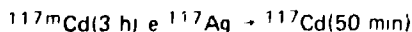
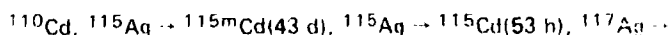
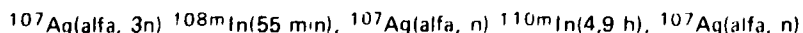
VII.5.1 – Preparação de ^{212}Pb e ^{212}Bi para Uso como Traçadores

Dado o grande interesse na obtenção destes radioisótopos na forma livre de carregadores, vários trabalhos foram descritos para a sua separação de soluções de sais de tório. Kahne Langhorst⁽¹³⁴⁾ usaram resina catiônica forte para esta preparação. Outros procedimentos são baseados em extração com solventes ou cromatografia em papel e também por coprecipitação com reagentes orgânicos⁽²⁾. O método aqui proposto para a preparação destes traçadores, extraíndo-os de uma solução de ThCl_4 em meio HCl diluído e contendo KI adicionado, é bastante conveniente, rápido e de alto rendimento. O procedimento está descrito em VI 14 7 6

VII.6 – Separação Cádmiu – Índio. Preparação de $^{115\text{m}}\text{In}$ Livre de Carregador

Cádmiu e índio aparecem como radioisótopos geneticamente associados quando da irradiação de cádmio com neutrões: $^{114}\text{Cd}(\text{n}, \text{gama}) \rightarrow ^{115}\text{Cd} \rightarrow ^{115\text{m}}\text{In}$; estes radioisótopos aparecem também como produtos de fissão em urânio. A separação destes dois radioisótopos é de extrema importância em radioquímica para a preparação de $^{115\text{m}}\text{In}$, usado como traçador livre de carregador e também em diagnósticos médicos. A separação aqui proposta se baseia na extração seletiva do cádmio em meio HCl 0,08 a 0,20M, ficando todo o índio na fase aquosa. Após a regeneração do $^{115\text{m}}\text{In}$ por crescimento radioativo a partir do seu gerador, a fase orgânica TOA-benzeno pode ser novamente tratada com solução HCl 0,08 a 0,20M, reextraíndo novamente o índio. A separação (VI.5.2) é rápida e eficiente. O índio obtido é radioativamente puro

Índio e cádmio aparecem também freqüentemente associados à prata, podendo estes elementos serem separados pelas técnicas aqui propostas. Alguns exemplos destas associações são



Separações freqüentemente exigidas em radioquímica são cádmio em mistura de produtos de fissão, cádmio de prata usada como alvo de irradiação, cádmio de tório usado como alvo de irradiação e cádmio de cobre. Em todos estes casos poderão ser aplicados esquemas am-nas-diluentes em HCl tiouréia, na extração ou na reextração.

VII.7 – Separação de Cobre de Vários Elementos

Cobre é bem extraído pelas amins a partir de HCl 4M. O complexo cobre-tiouréia não é extraído, enquanto o cloreto de cobre é bem reextraído da fase orgânica por meio de tiouréia, propriedade esta que possibilita interessantes separações. Assim, quando complexado por tiouréia, cobre pode ser separado de urânio, cádmio, chumbo, índio, zinco, cobalto, estanho e antimônio, sendo estes elementos extraídos pela amina (TOA-benzeno), enquanto todo o cobre fica retido na fase aquosa. Usando-se agora a propriedade de ser o cobre bem reextraído da fase orgânica com tiouréia, ele poderá ser separado de urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio, ródio, e estanho - estes permanecendo na fase orgânica.

Além de permitir separações explorando a formação de complexos cobre-tiouréia, este elemento pode ser separado de vários outros pela variação da concentração de HCl. Cobre pode ser separado daqueles elementos que apresentam boa extração já em baixa concentração de HCl, como por exemplo urânio-VI, cádmio e índio, zinco, estanho-II, bismuto-III, chumbo, antimônio, tálio, ferro, prata, rutênio, paládio, platina, ouro e mercúrio.

Alguns destes esquemas poderão ser aplicados em separações radioquímicas como para: ^{59}Co (alfa, n), ^{62}Cu (9,7 min), ^{64}Zn (n, p), ^{64}Cu , ^{66}Zn (n, p), ^{66}Cu (5,1 min), ^{68}Zn (gamma, p), ^{67}Cu (58,5 h), ^{67}Zn (d, 2p), ^{67}Cu , ^{68}Zn (n, p), ^{68}Cu (32 seg) – nas quais é exigida uma separação rápida.

Em vários processos o cobre é separado no final por uma precipitação na forma de sulfeto. Como já descrito para a prata em VII.4., também o cobre poderá ser precipitado pela hidrólise da tiouréia, em substituição ao H_2S gerado comumente ou à hidrólise da tioacetamida

VII.8 – Cobalto

A separação níquel-cobalto, de muito interesse em química analítica, já é descrita na literatura, apenas o cobalto sendo extraído pelas aminas em meio HCl acima de 5M^(158,167,181).

A extração de cloreto de cobalto colore a fase orgânica de azul intenso, podendo-se determiná-lo espectrofotometricamente por leitura direta na fase orgânica. Íons coloridos também extraídos pelas aminas podem ser separados usando a diferença de concentração de HCl na qual o elemento é extraído ou então usando a propriedade de complexação de certos elementos pela tiouréia. Assim, Fe-III, Ru-III, Pd-II, Pt-IV, Au-III, U-VI, podem ser extraídos antes que o cobalto, numa concentração de HCl tal que ele não é extraído. Pode-se também reter certos elementos na fase aquosa complexados pela tiouréia, como é o caso do cobre, pois este elemento seria extraído juntamente com o cobalto. Além disso, existe ainda a possibilidade de extrair estes elementos em meio HCl 0,1 a 3M, em seguida aumentar a concentração do HCl para extrair estes elementos em meio HCl 0,1 a 3M, em seguida aumentar a concentração do HCl para extrair cobre e cobalto, finalmente reextraindo apenas o cobre da fase orgânica por tratamento com tiouréia-HCl, o cobalto permanecendo na fase orgânica.

VII.9 – Rutênio

O pronunciado efeito de complexação do rutênio pela tiouréia, seus complexos sendo pouco extraídos pela TOA-benzeno em meio HCl, permite boas separações de vários outros elementos como cádmio, antimônio, índio, zinco e estanho – estes sendo bem extraídos. A separação de rutênio de elementos como cobre, prata, chumbo, tálio, paládio, ouro e mercúrio pode ser conseguida extraíndo-se estes elementos pela amina e tratando a fase orgânica com tiouréia-HCl, quando então o rutênio permanece na fase orgânica, os demais elementos sendo reextraídos. Separações desta natureza são de grande interesse em química de fissão. Rutênio é um dos mais importantes produtos de fissão (^{103}Ru com 3,7% e ^{106}Ru com 0,5% de rendimento de fissão). Dada a formação de um grande número de complexos e podendo existir em vários estados de valência, a química do rutênio é bastante difícil. Ele apresenta um comportamento relativamente complicado na extração por solventes^(88,210), sendo por exemplo parcialmente extraído por fosfato de n-tributila (TBP) e tendendo a acompanhar o urânio e plutônio quando extraídos em soluções de elementos combustíveis "queimados", oferecendo séria dificuldade de separação. Neste trabalho é dado boa contribuição à química de extração do rutênio, facilitando a sua separação de vários elementos.

Vimos, assim, que é fácil uma separação de rutênio do urânio, complexando-se Ru com tiouréia em meio ácido clorídrico e extraíndo-se o UO_2^{++} com TOA-benzeno.

Para os elementos do grupo da platina é requerida, muitas vezes, uma separação rutênio – paládio⁽²⁸⁾. Sugerimos aqui uma extração em meio HCl com TOA-benzeno, tratando-se a

fase orgânica com tiourea-HCl, quando todo paládio é reextraído e a maior parte do rutênio permanece na fase orgânica

VII.10 – Paládio

Paládio é um elemento bem extraído pelas aminas em soluções diluídas de HCl. Por outro lado, é bem reextraído por soluções HCl/tiourea quando na fase orgânica amina diluente, facilitando então várias separações. Por exemplo, uma separação de muito interesse para o grupo da platina é paládio-cobre (cobre é um metal de base, sempre acompanhando o grupo de platina); os dois elementos podem ser separados já explorando a diferença de concentração do HCl na fase aquosa, o paládio sendo bem extraído em HCl diluído, enquanto que o cobre necessita concentrações relativamente altas de HCl. Separações do paládio de elementos como ferro, urânio, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio, e estanho, foram feitas através da reextração com tiourea, sendo o paládio eficientemente reextraído, os demais permanecendo na fase orgânica.

Paládio é excepcionalmente bem extraído pelas aminas quando em meio HNO_3 , enquanto vários outros elementos não são extraídos nestas condições, como prata (há alguma extração), cobre e zinco. Por outro lado, como para o sistema HCl, o paládio é também bem reextraído da fase orgânica quando contactada com tiourea. Estas propriedades de extração em meio nítrico e reextração com tiourea ampliam muito os esquemas de separação para o elemento paládio.

As propriedades aqui descritas podem ser aplicadas para a solução de problemas que surgem em várias separações de interesse radioquímico, das quais citamos alguns exemplos: ^{96}Ru (alfa, 2n), ^{98}Pd (17,5 min), ^{96}Ru (alpha, n), ^{99}Pd (21,6 min), ^{98}Ru (alfa, n), ^{101}Pd (8,5 h), ^{109}Ag (n, p), ^{109m}Pd (4,75 min), ^{109}Ag (d, 2p), ^{109}Pd (13,5 h), ^{114}Cd (n, alfa), ^{111}Pd (22 min) e separações de ^{112}Pd (21 h) como produto de fissão em urânio.

VII.11 – Platina

Como o paládio e o ouro, a platina é bem extraída em baixas concentrações de HCl. Assim este elemento pode ser separado de cobre, por exemplo, que freqüentemente o acompanha, pela simples extração com TOA/benzeno em HCl 0,1 a 1,0M; o cobre não é extraído. Por outro lado, sendo a platina bem reextraída da fase orgânica por tratamento com tiourea, pode ser separada de elementos como U, Fe, Cd, In, Zn, Sn, Sb e Ru, que não são reextraídos.

As técnicas aqui descritas poderão ser aplicadas para a resolução de pares de radioisótopos geneticamente ligados, como: Ir(d, 2n), ^{191}Pt (3,0 d).

Elementos que se acham associados à platina na natureza, como ouro, mercúrio, prata, cobre, níquel, ferro e chumbo, poderão ser separados por esquemas aqui discutidos.

Na tecnologia nuclear a platina aparece às vezes associada ao urânio em ligas binárias, devendo ser separada. Richmond e colab.⁽²⁰⁶⁾ usaram H_2S para uma separação U-Pt. Esta mesma separação pode ser feita facilmente, mantendo-se a platina complexada pela tiourea na fase aquosa, extraíndo-se o cloreto de urânio pela amina.

VII.12 – Ouro

Ouro é um elemento facilmente extraído por TOA em HCl diluído facilmente reextraído da fase orgânica por contacto com tiourea e, quando complexado na fase aquosa pela tiourea, não pode ser extraído pela amina. Estas propriedades permitem ótimas separações de ouro de vários outros elementos. Assim poderá ser extraído em meio HCl diluído quando então é separado de urânio,

cobalto, ferro, cobre, ródio e irídio, estes permanecendo na fase aquosa por requererem maior concentração de HCl para a sua extração. Ouro quando complexado pela tiouréia na fase aquosa poderá ser separado de urânio, cádmio, índio, zinco, chumbo, cobalto, estanho – estes sendo extraídos pela amina. Finalmente, estando o ouro extraído como clorocomplexo pela TOA-benzeno, juntamente com elementos como urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio e estanho, pode ser reextraído da fase orgânica com tiouréia-HCl, os demais acompanhantes ficando na amina.

Verificamos também que estando o ouro na fase orgânica amina, juntamente com ferro e urânio, pode ele ser separado destes elementos por simples reextração com água, o urânio e o ferro deixam a fase orgânica, enquanto o ouro oferece alguma dificuldade para ser reextraído com água. Finalmente, poderá ele ser reextraído com tiouréia.

As técnicas descritas neste trabalho contribuem para a resolução analítica de pares de elementos em situações tais como Ir(alfa, 4n) ^{191}Au (3,0 h), Pt(d, 3n) ^{191}Au , Ir(alfa, 3n) ^{192}Au (4,7 h), Pt(d, 2n) ^{192}Au , Pt(d, 3n) ^{193}Au (16 h), Ir(d, 3n) ^{194}Au (39,5 h), Pt(d, 2n) ^{194}Au , Ir(alfa, 2n) ^{195}Au , Pt(d, n) ^{195}Au (185 d), Pt(d, n) ^{196}Au (5,6 d), ^{198}Hg (n, p) ^{198}Au (2,7 d), Pt(d, n) ^{199}Au (3,15 d), ^{199}Hg (n, p) ^{199}Au , ^{200}Hg (n, p) ^{200}Au (48 min), ^{202}Hg (gama, p) ^{201}Au (26 min) e ^{201}Hg (n, p) ^{201}Au . Assim, freqüentemente, em trabalhos de bombardeio de platina, irídio e mercúrio metálicos em aceleradores (cyclotron), são requeridas separações rápidas de ouro na forma livre de carregador, induzido pelo bombardeio. Os esquemas aqui sugeridos poderiam ser aplicados.

VII.13 – Estanho

Este elemento não mostrou nenhuma tendência de formação de complexos com tiouréia, sendo bem extraído pela amina na presença deste complexante. Também o cloreto estanoso não é reextraído da fase orgânica pela tiouréia. Assim, estanho pode ser separado de elementos como ferro, cobre, prata, rutênio, ródio, ósmio, paládio, platina, ouro e mercúrio, mantidos na fase aquosa por complexação com tiouréia. Ou então, estando o estanho na fase orgânica, pode ser separado de elementos como cobre, prata, bismuto, chumbo, tálio, paládio, ouro, mercúrio e platina – estes sendo reextraídos da amina (TOA-benzeno) pela tiouréia-HCl, enquanto estanho permanece na fase orgânica.

VII.14 – Mercúrio

Mercúrio se comporta como o ouro em relação à tiouréia. Quando extraído em meio HCl pelas aminas (TOA-benzeno) é dificilmente reextraído com água, permanecendo na fase orgânica. Neste caso pode ser separado de elementos como ferro, urânio, cobre e cobalto. Estudamos a reextração de mercúrio com tiouréia, sendo ele facilmente reextraído da fase orgânica, resolvendo assim, com muita vantagem, o inconveniente de mercúrio permanecer na fase orgânica após reextração com vários reagentes⁽¹⁸¹⁾.

Como o ouro, as propriedades do mercúrio com relação à complexação com tiouréia e extração pelas aminas de alto peso molecular, possibilitam várias separações.

VII.15 – Determinação de Elementos Diretamente na Fase Orgânica Amina-Diluente

Indicamos neste trabalho várias possibilidades de determinações de alguns elementos diretamente na fase orgânica na qual eles foram extraídos. Foi mostrado o exemplo de determinação de U-VI, cujas curvas de calibração para os sistemas HCl e H_2SO_4 foram construídas usando-se medidas espectrofotométricas. Vimos por exemplo que fazendo-se a extração do íon UO_2^{++} na presença de tiouréia em meio HCl ou H_2SO_4 , alguns elementos que poderiam interferir no mesmo máximo de absorção usado para as leituras do urânio podem ser eliminados, entre eles: ferro-III, paládio-II, ouro-III, cobre e platina.

Excelentes determinações por espectrofotometria de absorção atômica podem ser feitas usando-se a fase orgânica TOA-diluentes, queimando a diretamente. Foram iniciados em nossos laboratórios trabalhos para a separação e determinação de elementos como chumbo, bismuto, ferro, cobre, cobalto, estanho, prata, zinco, cádmio, ouro, paládio e platina em urânio e tório.

VII.15.1 – Determinação de Chumbo por Absorção Atômica

Preliminarmente foram feitas extrações de cloreto de chumbo em soluções aquosas 0,5M em HCl; 25 ml de fase aquosa foram extraídos com TOA 5%-benzeno usando-se 4, 3 e 3 ml de fase orgânica, sucessivamente. As fases orgânicas foram reunidas em balão volumétrico de 10 ml, completado o volume com benzeno puro. As leituras foram feitas em chama de hidrogênio-ar, na linha 2833,0 Å. A fase aquosa após a extração foi evaporada e colocada em volume de 10 ml e queimadas diretamente. As curvas padrões foram feitas em meio HCl 0,5M – 20% isopropanol e contendo 2, 4, 6 e 8 ppm em Pb. As leituras caem numa linha reta.

Estas experiências preliminares permitiram concluir que a determinação de chumbo pela queima direta da fase orgânica amina-benzeno não apresenta problema na queima, mas a extração do chumbo em 3 estágios não foi além de 75% nas condições descritas. Como se pretende determinar chumbo e outros elementos em urânio e tório e, sabendo-se de antemão que a adição de KI (VI.14.5) melhora muito a extração do chumbo em HCl diluído (0,5M), foram iniciados estudos para a extração de chumbo em meio HCl diluído na presença de KI em soluções de cloreto de urânio e cloreto de tório. As fases orgânicas serão queimadas diretamente. As experiências preliminares mostraram que a determinação dentro desta linha de trabalho é perfeitamente viável.

VII.15.2 – Determinação de Prata, Cádmio e Zinco por Absorção Atômica

Como para o chumbo, foram feitas determinações de prata, cádmio e zinco diretamente na fase orgânica TOA-benzeno por absorção atômica. As primeiras experiências mostraram que estes elementos podem ser perfeitamente determinados dentro deste esquema, sendo extraídos em meio HCl diluído. Foram feitas curvas de calibração para os 3 elementos de 1 a 10 ppm, usando-se 10 ml de fase orgânica TOA 5%-benzeno, as extrações tendo sido feita em 3 contactos sucessivos com 4, 3 e 3 ml, cada um dos três elementos tendo sido extraído de uma fase aquosa de 25 ml. Estas experiências haviam sido antes controladas por meio dos respectivos traçadores, a extração feita em condições idênticas. Para os três elementos a extração foi quantitativa em meio HCl 0,5M. Porém, quando se passou a extraí-los em soluções de cloreto de urânio contendo acima de 5g de U, o rendimento começou a cair, principalmente para a prata. Prevendo-se uma determinação de prata e cádmio em diuranato de amônio, cuja contaminação é da ordem de 0,1 até 1 ppm no DUA examinado, as extrações devem ser feitas em soluções contendo de 10 a 25 g de DUA. Nesta situação, pelo conhecimento já adquirido durante a execução deste trabalho, a eficiência de extração da prata cai acentuadamente. Por outro lado, já vimos que a presença de KI em meio HCl permite extrações eficientes para chumbo e prata em meio levemente ácido, permitindo assim uma separação melhor do urânio. Desta modo, as experiências foram retomadas para a extração em meio HCl-KI e determinação por absorção atômica diretamente na fase orgânica.

VII.16 – Separações pela Cinética Química de Complexação com Tiouréia

Foi observado, conforme já descrito neste trabalho, que dos elementos complexados pela tiouréia, o ferro apresenta baixa velocidade de formação dos complexos; esta complexação, dependendo da concentração do ácido e da quantidade de ferro presente, pode requerer até 20 minutos para se tornar completa. A quente a reação é bastante acelerada. Vários elementos são instantaneamente complexados pela tiouréia, já a frio, como é o caso de cobre, prata, paládio, platina, ouro e mercúrio.

A cinética química de formação dos complexos com a tiouréia poderá ser explorada para a

separação de ferro de vários elementos, como os acima citados, cuja velocidade de reação com a tiouréia é extremamente rápida à temperatura ambiente, não sendo portanto extraídos pela amina, enquanto o ferro o é.

VII.17 – Separações pela Cinética Química de Reextração com Tiouréia

Foi observado neste trabalho que paládio apresenta um comportamento anômalo durante sua reextração por tiouréia quando presente numa fase orgânica TOA-benzeno, tendo sido extraído em meio HNO_3 , HCl ou H_2SO_4 . Vimos que soluções tiouréia-ácido nos 3 sistemas reextraem eficientemente o paládio da fase orgânica, mas requer uma agitação energética da mistura, enquanto para a maioria dos outros elementos a reextração já se dá com uma agitação suave. Foram iniciados estudos para se tentar explorar esta resistência oferecida pelo paládio na sua reextração pela tiouréia. Elementos facilmente reextraídos da fase orgânica por agitação suave, como cobre, prata, bismuto, chumbo, tálio, ouro, mercúrio e platina podem ser removidos primeiro, em seguida a agitação da mistura deve ser feita mais violentamente, reextraíndo o paládio. Elementos como urânio, ferro, cádmio, índio, zinco, cobalto, rutênio, ródio e estanho não são reextraídos pelo tratamento com a tiouréia, permanecendo na fase orgânica.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO

Como já mencionado, a extração de complexos aniônicos com aminas apresenta enorme flexibilidade quando são considerados fatores como a classe da amina, o seu diluente e a modificação da fase orgânica pela adição de certos compostos orgânicos (por exemplo, álcoois de cadeias longas), a composição da fase aquosa e a sua modificação pela presença de agentes complexantes. A simples escolha da classe da amina melhora a seletividade da extração. Neste trabalho não foi explorada esta versatilidade das aminas, tendo sido fixado apenas um representante da classe terciária para a extração de complexos aniônicos. Tri-n-octilamina (TOA) foi usada numa concentração fixada em 5% (v/v) diluída em apenas quatro diluentes: metil-isobutil-cetona, xileno, benzeno e varsol. O uso de hexona foi logo abandonado, devido a alguns inconvenientes sérios considerados para este trabalho. O uso de varsol foi, também, restringido a um mínimo, dada a sua tendência de formação da 3a. fase. Procurou-se trabalhar com xileno e benzeno como diluentes para a amina, sendo benzeno mais extensivamente usado por apresentar ponto de ebulição mais baixo, permitindo sua destilação e concentração da fase orgânica mais comodamente, atendendo apenas a um requisito de ordem analítica, podendo não satisfazer imposições de ordem comercial.

A escolha do diluente depende de vários fatores. Para o uso em processos onde o diluente deve ser barato, não-tóxico e não muito volátil, a primeira escolha é querosene, ou querosene modificada com álcool de cadeia longa, ou em casos especiais, um hidrocarboneto aromático pesado. Há menos limitações em aplicações analíticas e físico-química, para as quais os diluentes como benzeno, xileno e hexano, metil-isobutil-cetona, nitrometano, clorofórmio e muitos outros podem ser preferidos. MIC é um exemplo típico da escolha do diluente. É relativamente volátil, de cheiro irritante, miscível em HCl acima de 5M formando uma só fase e podendo ser facilmente oxidada. Não é, a rigor, um diluente inerte. Ela atua como um solvente para a extração de vários elementos em diversos sistemas. Foi encontrado neste trabalho, que ela possibilita u'a maior extração de ferro no sistema HCl -TOA após a complexação com tiouréia, quando comparada com benzeno, xileno e varsol como diluentes. Além dos inconvenientes já apontados, é também de preço superior aos outros diluentes, e, mais grave ainda, apresenta fenômenos de interação com as espécies a serem extraídas. Isso foi observado com o sistema ferro-tiouréia, no qual a MIC favorece uma transferência maior do ferro para a fase orgânica, quando comparado com os outros diluentes por nós usados.

Foi também verificado por nós que querosene e varsol não modificados apresentam freqüentemente o fenômeno da 3a fase (nas extrações de Fe-III e U-VI em meios HCl e H₂SO₄), razão pela qual foram preteridos, tendo sido usados xileno e benzeno, este mais extensivamente aplicado como diluente para a TOA. Claro está que esta opção é de tendência analítica, devendo aqueles diluentes serem considerados para uma aplicação industrial.

A fase aquosa ficou limitada à presença de apenas quatro ânions: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ e I⁻, trabalhando-se geralmente com os ácidos nítrico, sulfúrico, clorídrico e, no caso especial do urânio, a sua extração foi feita na presença de pouco ácido junto a um seu sal alcalino como agente salificador, como misturas Na₂SO₄-H₂SO₄ e NaNO₃-HNO₃. O meio clorídrico foi aqui mais extensivamente usado na fase aquosa por ser, sabidamente, formador de grande número de complexos aniônicos com vários elementos, os clorocomplexos apresentando forte tendência de extração pelas aminas.

Finalmente, foi escolhido um complexante muito interessante, com a peculiaridade de formar espécies positivas, não extraíveis pelo sistema amina-diluente. Este agente complexante apresenta, ainda, a propriedade de, quando compactado com a fase orgânica, reextrair várias espécies aniônicas associadas à amina, formando espécies positivas cuja tendência é deixar a amina. Este agente complexante é a tiouréia. Muitos outros derivados substituídos da tiouréia poderiam ser usados, podendo mesmo apresentar resultados muito interessantes e permitindo ampliar ainda mais a versatilidade e a seletividade do sistema de extração por aminas. Porém, aqui também, este fator foi fixado no uso de apenas tiouréia como representante da classe. Entre outras razões, o seu preço acessível e a facilidade de ser encontrada no comércio em grandes quantidades, permitindo ser usada analítica ou industrialmente, justificam esta escolha.

Este trabalho demonstra que a hipótese por nós formulada foi plenamente confirmada. Foi advogada a tese de que, uma vez aceito o método de extração como uma associação de íons entre o cátion da amina protonada ou o cátion |R₄N|⁺ de um sal de amônio quaternário e uma espécie aniônica, esta podendo ser um ânion simples ou um complexo aniônico contendo um metal, a adição de tiouréia à fase aquosa transforma a espécie aniônica num complexo catiônico, este não sendo mais extraído pela amina. Para os elementos cujos complexos formados pela tiouréia são fortes, como prata, tálio-III, mercúrio, cobre, ouro, paládio, platina e rutênio, a extração é fortemente reprimida. Para complexos de força intermediária, como chumbo, antimônio e tálio-I, a tiouréia não impede a extração total, mas esta é parcialmente reprimida. Para elementos que formam complexos fracos com a tiouréia, estes são rompidos e o elemento é totalmente extraído pela amina. É o caso de cádmio, formando um complexo fraco |Cd(tu)|⁺, porém o cádmio é bem extraído em meio HCl pela amina. Este impedimento da extração através da tiouréia, para vários elementos, ou a sua reextração da fase orgânica pela ação da tiouréia, vem contribuir para um maior entendimento do mecanismo de extração com aminas.

Utilizou-se ainda, neste trabalho, mais uma propriedade adicional da tiouréia: sua facilidade de ser hidrolisada, gerando sulfidreto, na precipitação de vários sulfetos para identificação e separação de vários elementos.

A modificação da fase orgânica para evitar a formação da 3a. fase pode trazer como conseqüência um abaixamento da extração da espécie considerada, como no caso de urânio⁽⁶⁶⁾ ou a modificação da fase orgânica para diminuir a extração de ferro junto com o urânio afeta a extração deste elemento⁽⁴³⁾. Neste particular o uso de tiouréia complexando certos elementos já na fase aquosa traz enorme vantagem, não contribuindo para diminuir a extração do urânio. Pelo contrário, além de melhorar a purificação do urânio, não extraíndo elementos como o ferro, a capacidade da amina não é gasta parcialmente pela associação com íons indesejáveis.

Reextração

A faculdade com que as aminas respondem a diferentes maneiras de reextração permite uma versatilidade considerável no estabelecimento do processo químico. Alguns elementos mostram grande

dificuldade de serem reextraídos por água ou HCl diluído, como o ouro, o paládio, a platina e o mercúrio – este último com forte tendência de permanecer firmemente associado à amina⁽¹⁸¹⁾, praticamente não sendo reextraído com ácidos ou com água.

Neste trabalho foi dado ênfase especial à reextração por meio de tiouréia. Foi mostrado que vários elementos são eficientemente reextraídos por contato com tiouréia, enquanto outros não o são. Esta propriedade, bastante explorada neste trabalho, permitiu uma ampliação da seletividade nos processos de extração com aminas.

Aplicações Gerais

O conhecimento do comportamento de vários elementos extraíveis pelas aminas (foram estudados 26 íons) frente à ação complexante da tiouréia na fase aquosa submetida à extração, bem como o comportamento da tiouréia em sua ação como agente reextrator para vários elementos na fase orgânica, permitiu muitas aplicações para a química de separação e para a resolução de várias misturas de elementos que antes eram bem mais difíceis de serem separados.

Várias aplicações foram feitas e muitas outras sugeridas para campos de trabalhos os mais diversos: produtos de fissão, com especial atenção para um simplificação nos métodos de separação de rutênio (enorme importância na tecnologia nuclear); elementos do grupo da platina; separação e preparação de radioisótopos; química de urânio, sendo ele extraído livre de vários elementos que seriam coextraídos em meios clorídrico e sulfúrico. Foi ainda indicado o uso da tiouréia para evitar hidrólise de certos elementos em meio fracamente ácido (Bi, Hg, Sb), como também para gerar H₂S na precipitação de vários elementos. Foi mostrado, ainda, o uso de tiouréia na dissolução de alguns precipitados, como os haletos de prata e de mercúrio.

Dos vários elementos estudados, o rutênio apresenta um comportamento químico bastante difícil e em muitos procedimentos, quer analíticos, quer industriais, usando técnicas como troca iônica ou extração por solventes. Embora os complexos coloridos formados entre rutênio-III e tiouréia, do tipo $[Ru(HNC-SNH_2)]^{++}$ e $[Ru(HNC-SNH_2)_3]$ possam ser extraídos em éter, neste trabalho constatamos que eles praticamente não são extraídos pelas aminas, facilitando muito os esquemas de separação do rutênio, requeridos por exemplo na resolução de misturas de produtos de fissão, de ligas U-Ru, e em separações Ru-Bi e Ru-Th.

Mostramos neste trabalho a aplicação do sistema amina-tiouréia para a resolução de vários problemas de ordem analítica. Uma separação de muito interesse é Rh, Ag e Cd (produtos de fissão), cuja resolução com resinas aniônicas oferece alguma dificuldade. Esta foi tentada pela extração com TIOA^(29?), perdurando ainda alguns obstáculos, por exemplo, a separação Cd de Ag em meio HCl 10M acarreta 20% de extração de prata. Nossas experiências mostraram que é possível reter ródio e prata na fase aquosa complexados pela tiouréia, enquanto cádmio é extraído pela amina em meio HCl diluído.

Para os elementos do grupo da platina são possíveis separações explorando a formação de complexos catiônicos de platina, rutênio, paládio e ósmio com a tiouréia, não extraídos pelas aminas. Cádmio é um elemento que aparece freqüentemente associado à prata e ao paládio. Mostramos que é possível reter o paládio na fase aquosa quando complexado com tiouréia, sendo o cádmio e o índio extraídos pela amina; uma alternativa é extrair os três elementos pela amina e reextrair apenas o paládio com tiouréia.

A seletividade, principalmente em meio HCl, foi bastante melhorada para vários grupos de elementos pelo uso de tiouréia como complexante, contribuindo para aumentar ainda mais a flexibilidade das separações com aminas.

A separação Ag-Cu-Hg é de muito interesse em radioquímica; um dos inconvenientes apontados como sério é a contaminação com iodetos (também produto de fissão), daí ser imperiosa a precipitação

de prata como Ag_2S . Para a resolução das separações envolvendo estes 3 elementos o uso de tiouréia representa uma melhoria e simplificação dos processos como foi demonstrado.

A tendência em processos radioquímicos é obter separações cada vez mais rápidas. Uma técnica simples para se conseguir este objetivo é a extração por solventes. Mostramos que em muitos casos a extração por aminas, com a ajuda de um complexante como a tiouréia, simplifica muito a separação, tornando a técnica mais rápida e mais seletiva.

Mecanismo

Os prováveis mecanismos de extração no caso de aminas de alto peso molecular foram discutidos no Cap. II. Foi visto que há uma forte tendência por parte da maioria dos pesquisadores em admitir um mecanismo por associação de íons entre o cátion de amônio e um ânion de carga singular. Embora em vários casos hajam dúvidas quanto à extração de ânions com mais de uma carga, de modo geral, não foram observadas extrações significantes para qualquer espécie aniônica binegativa ou com carga maior, como CrO_4^- , WO_4^- , AsO_3^{3-} , exceto para Cr-VI em meio ácido. Neste caso, a espécie extraída é admitida como sendo HCrO_4^- . Muito estudada foi a extração de cloro-complexos. A extração de íons que formam cloretos complexos superiores, como Zn-II, Bi-III, Pd-II, tem a sua extração diminuída com o aumento da concentração de HCl. A extração de prata também diminui acentuadamente com o aumento da concentração de HCl. Uma explicação é dada admitindo-se a formação de um ânion do tipo HCl_2^- (105).

Verstegen⁽²⁷¹⁾ estudando a extração de nitratos metálicos com TOA considera que esta extração não precisa ser, necessariamente, atribuída como um processo de troca iônica.

O uso de um complexante de características peculiares – a tiouréia – formando espécies positivas, muitas delas não extraíveis pelas aminas, foi extensivamente explorada neste trabalho. Qualquer que seja o mecanismo atribuído para a extração com aminas, já extraindo espécies aniônicas existentes na fase aquosa, ou que se formam durante a transferência para a fase orgânica, ficou bem claro que, para os elementos com os quais a tiouréia forma complexos catiônicos estáveis, destruindo os complexos aniônicos previamente existentes na fase aquosa, ou então, evitando sua formação, a extração com aminas é drasticamente inibida.

Uma comprovação deste fato foi por nós feita também usando resinas aniônica e catiônica fortes. Prata em HCl 0,1M foi totalmente retida numa coluna de resina aniônica (forma R-Cl) e bem eluída com HCl 0,1M-tiouréia. Mercúrio-II em HCl 0,1M foi totalmente retido numa coluna de resina aniônica (forma R-Cl) e totalmente eluído com HCl 0,1M-tiouréia. Percolando-se uma solução de HgCl_2 em HCl 1M numa coluna de resina catiônica (forma R-H) não houve nenhuma retenção de mercúrio. Repetindo-se esta experiência na presença de tiouréia, o mercúrio foi totalmente retido. Também uma solução de cobre-II em HCl 7,5M quando percolada na resina aniônica (R-Cl), mostrou retenção do cobre; este foi totalmente eluído com HCl 7,5M-tiouréia. Percolando-se solução de CuCl_2 em HCl 7,5M-tiouréia numa coluna de resina aniônica (R-Cl), esta não reteve o cobre.

Colorimetria na Fase Orgânica. Determinação Espectrofotométrica de Urânio

A formação de espécies coloridas em meio não-aquoso (colorimetria na fase orgânica) tem sido explorada para utilizar as vantagens ganhas evitando a reextração. Neste trabalho procurou-se também tirar proveito na extração com aminas, determinando-se as espécies extraídas diretamente na fase orgânica. Foram mencionados no Cap. VII exemplos de determinações por absorção atômica, queimando-se a fase orgânica diretamente (Pb, Ag, Cd, Zn).

Grande ênfase foi dada à determinação colorimétrica de urânio na fase orgânica, extraído como cloreto ou sulfato de urânio, pela elevada seletividade que é possível alcançar com o procedimento

adotado. Como foi mostrado, o uso de tiouréia na fase aquosa complexa certos elementos que seriam coextraídos com o urânio, interferindo seriamente na sua determinação espectrofotométrica. Exemplos típicos são Fe-III, Cu, Mn-VII, Cr-VI, Ru, Rh, Pd, Pt e Au, que colorem a fase orgânica. Todos eles podem ter sua extração inibida por complexação prévia pela tiouréia, podem ser seletivamente reextraídos da fase orgânica por tratamento com aquele complexante; estão neste caso cobre, prata, bismuto, tálio, paládio, ouro, mercúrio, platina, manganês-VII e cômio-VI.

Destes estudos resultou um método para a determinação de urânio, extraído como cloreto de urânio por TOA-benzeno, na presença de tiouréia, sendo o urânio medido espectrofotometricamente na fase orgânica. O método não é o mais sensível, mas é rápido, de fácil execução e se presta para aplicações rotineiras, permitindo, com vantagem, a realização de um grande número de análises diárias, na faixa de concentração utilizada.

Além de urânio, foram indicadas várias possibilidades para a determinação de outros elementos por medida espectrofotométrica direta na fase orgânica: ferro, cobre, cômio-VI, paládio, rutênio, platina, ouro e cobalto – todos eles colorindo a fase orgânica.

ABSTRACT

The solvent extraction behavior of U, Fe, Cd, In, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Ag, Bi, Pb, Tl, Ru, Rh, Pt, Ir, Os, Au, Hg, Sn, and Sb with tri-n-octylamine diluted with benzene, xylene, varsol and methyl-isobutyl-cetone from HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HI is investigated. The effect of thiourea as a complexing ligand, giving rise to unextracted cationic species of several metallic ions and its consequence in the extraction by the amine is described. The effect of an acidified thiourea solution for scrubbing the organic phase is studied as well.

It is demonstrated that the stable cationic metal-thiourea complexes are not extracted. The study confirmed that the extraction mechanism is an ion exchange association between the protonated amine and the extracted anionic species. The work is a contribution to the better understanding of the amine extraction mechanism.

Special emphasis is given to the uranium extraction and its decontamination from several elements. Various applications of the new technique are described.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *EDTA, copper and rare earth recovery from Cu-EDTA-RE-EDTA solutions: use of thiourea as in situ H₂S generator*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, sep. 1973. (IEA-311)
2. _____. *Preparação de radiochumbo e radiobismuto para uso como traçadores e fontes padrões*. In: UNIÃO PANAMERICANA, Washington, D. C. *Primera conferencia interamericana de radioquímica, Montevideo, 23 al 26 de julio de 1963*. Washington, D. C., 1965. p.281-8.
3. _____. *Separation and identification of copper in the presence of cadmium*. *J. chem. Educ.*, Easton, Pa., **40**:413, 1963.
4. _____ & FRANÇA JR., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio em funcionamento no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1970. (IEA-219)
5. _____ et alii. *Application of ion exchange resins to the separation of carrier-free fission products*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1965. (IEA-101).
6. ALLEN, K. A. *Aggregation of some of the amine extractant species in benzene*. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, **62**:1119-23, 1958.
7. _____. *The equilibria between di-n-decylamine and sulphuric acid*. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, **60**:943-6, 1956.

8. _____. The equilibria between tri-n-octylamine and sulphuric acid. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, 60:239-45, 1956.
9. _____. The relative effects of the uranyl sulfate complexes on the rate of extraction of uranium from acidic aqueous sulfate solutions. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, 64:667-70, 1960.
10. _____. The uranyl sulfate complexes from tri-n-octylamine extraction equilibria. *J. Am. chem. Soc., Easton, Pa.*, 80:4133-7, 1958.
11. _____ & McDOWELL, W. J. The thorium sulfate complexes from di-n-decylamine sulfate extraction equilibria. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, 67:1138-40, 1963.
12. ARREGHINE, V. Rev. assoc. bioquim. argentina, 12, 87-90, 1945 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents, v.4* Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.189
13. ASMUS, E. *Z. anal. Chem.*, 142, 255, 1954 apud KOLTHOFF, I. M. et alii, eds. *Treatise on analytical chemistry, pt.1: theory and practice*. New York, Interscience, 1961. v.2, p.909.
14. ATWOOD, J. M. & SNYDER, W. A., eds. *Plutonium recycle program annual report, fiscal year 1959*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Oct. 1959. (HW.62000).
15. AUDSLEY, A. et alii. Recently developed processes for extraction and purification of thorium. 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.3: Processing of raw materials*. Geneva, 1958. p.216-28.
16. AWWAL, M. A. The solvent extraction of thorium from sulphuric acid solutions by amines. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August-9 September 1964, v.10: Nuclear fuels. I. Fabrication and reprocessing*. New York, 1965. p.441-51.
17. _____ & CARSWELL, D. J. Aqueous reprocessing of reactor fuel. *Chem. Rev.*, Baltimore, 66:279-95, 1966.
18. AYRES, G. H. Evaluation of accuracy in photometric analysis. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 21:652-7, 1949.
19. _____ & WELLS, W. N. Spectrophotometric determination of osmium with thiourea. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 22:317-20, 1950.
20. _____ & YOUNG, F. Spectrophotometric study of the ruthenium-thiourea complex. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 22:1277-80, 1950.
21. BAES JR., C. F. *The extraction of iron(III) from acidic sulfate solutions by di-n-decylamine sulfate in benzene*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Sep. 1955. (ORNL-1930).
22. BAILES, R. H. *Progress report [for] July-August 1956*. Pittsburg, Ca., Dow Chemical Co., 1956. (DOW-147).
23. BARONCELLI, F. & GROSSI, G. *Solvent extraction chemistry of metals*. London, Macmillan, 1965. p.197.

24. ——— et alii. The extraction of hexavalent uranium from nitric acid solutions by tri-n-dodecylamine. *J. inorg. nucl. Chem.*, London 24:547-59, 1962.
25. ——— et alii. The extraction of nitric acid by long chain tertiary amines. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 24:405-13, 1962.
26. ——— et alii. Report LTEC/Pr 20 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.123
27. BAUER, R. & VIEHLING, I. *Z. anal. Chem.*, 199:171, 1964.
28. BEAMISH, F. E. A critical review of methods of isolating and separating of six platinum metals. *Talanta*, London, 5: 1-35, 1960.
29. BENDIGO, B. B. et alii. Spectrophotometric determination of bismuth in lead-base and tin-base alloys. *J. Res. natn. Bur. Stand.*, Washington, 47:252-5, 1951.
30. BERG, E. W. & SENN JR., W. L. Ion exchange separation of rhodium and iridium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27:1255-6, 1955.
31. BERTHELOT, M. & JUNGFLEISCH, J. Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants (expériences). *Annls Chim. Phys.*, Paris, 26:396-417, 1872.
32. BERTOCCI, U. *Some observations on the extraction of nitric acid, uranium and plutonium by tri-isononylamine*. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, May 1959. (AERE-R-2933).
33. ——— & ROLANDI, G. Equilibria between tri-n-octylamine and some mineral acids. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 23:323-32, 1961.
34. BHATNAGAR, D. V. et alii. Studies in the recovery of uranium from a zirconiferous pegmatite in Rajasthan. 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.3: Processing of raw materials*. Geneva, 1958. p.240-4.
35. BIZOT, J. & TRÉMILLON, B. *Bull. Soc. Chim.*, France, no. 1, 122, 1959 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960 (NAS-NS-3101). p.83, item 76.
36. BOYD, G. E. & LARSON, Q. V. Solvent extraction of heptavalent technetium. *J. phys. Chem.*, Ithaca, N. Y., 64:988-96, 1960.
37. BRIL, K. J. & KRUMHOLZ, P. *Produção de urânio nuclearmente puro: estudo da descontaminação do urânio de tório e das terras raras pelo processo de extração com tributilfosfato*. In: 3rd INTER-AMERICAN symposium on the peaceful application of nuclear energy, Rio de Janeiro, 1960: industrial applications of nuclear energy. Washington, D. C., Pan American Union, 1961. p.37-59
38. BROWN, E. A. et alii. Some variations of uranium-ore treatment procedures. 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.3: Processing of raw materials*. Geneva, 1958. p.195-200.
39. BROWN, K. B. *Progress report on raw materials for December, 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., May 1958. (ORNL-2486).

40. ———. Some new developments in the processing of uranium ores. American Nuclear Society meeting, Paper 2, Chicago, June 1956 apud COLEMAN, C. F. et alii. Solvent extraction with alkyl amines. *Ind. Engng Chem.*, Easton, Pa., 50:1756-62, 1958.
41. ——— et alii. *Progress report on raw materials for January 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., May 1957. (ORNL-2268).
42. ——— et alii. *Progress report on raw materials for February 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., June 1957. (ORNL-2269).
43. ——— et alii. *Progress report on raw materials for March 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jul. 1957. (ORNL-2306).
44. ——— et alii. *Progress report on raw materials for April 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jul 1957. (ORNL-2346).
45. ——— et alii. *Progress report on raw materials for June 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., ct. 1957. (ORNL-2380).
46. ——— et alii. *Progress report on raw materials for July 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Oct. 1957. (ORNL-2388).
47. ——— et alii. *Progress report on raw materials for August 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Nov. 1957. (ORNL-2399).
48. ——— et alii. *Progress report on raw materials for October 1957*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Feb. 1958. (ORNL-2451).
49. ——— et alii. Solvent extraction of processing of uranium and thorium ores. 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.3: Processing of raw materials*. Geneva, 1958. p.472-87.
50. ——— et alii. Some new solvent extraction processes for use in the hydrometallurgical treatment of uranium, thorium and vanadium ores. Am. Inst. Mining Met., and Petrol Engrs meeting New Orleans, 1957 apud COLEMAN, C. F. et alii. Solvent extraction with alkyl amines. *Ind. Engng Chem.*, Easton, Pa., 50:1756-62, 1958.
51. ——— et alii. *The use of amines as extractants for uranium from acidic sulfate liquors: a preliminary report*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., May 1954, decl. Jan. 1956. (AECD-4142).
52. BROWN, K. B. and co-workers, USAEC Report ORNL-2486, April 17, 1958 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy Sciences, Dec. 1960 (NAS-NS-3101). p.83, item 77.
53. BRUCE, F. R. The concentration and purification of uranium and plutonium by ion exchange. *Prog. nucl. Energy, Ser. 3, Process Chem*, London, 2:363-76, 1958.
54. BULLOCK, J. I. et alii. Organic phase species in the extraction of mineral acids by methyldioctylamine in chloroform. *J phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, 68:2687-96, 1964.
55. BURGER, L. L. et alii. Proceedings of the ENEA-Eurochemic symposium on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels, Brussel, 1963, OECD-ENEA, p.83 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.125.

- 56 CALLERI, G et alii *Stripping of plutonium from an organic tri-laurylamine solution*. Mol, European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels, Aug. 1961. (NP-11916; e ETR 117)
- 57 CARSWELL, D J & LAWRENCE, J J Solvent extraction with amines-I: the system Th-HNO₃-trioctylamine *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 11:69-74, 1959.
- 58 CLEAVE, A B & EAGER, R. L. Beneficiation of low-grade pegmatites. 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.3. Processing of raw materials* Geneva, 1958 p.154-61.
- 59 CLIFFORD, W E et alii. The solvent extraction of uranium(VI) from carbonate solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 80:2959-61, 1958.
- 60 COLEMAN, C. F. Amine extraction in reprocessing. *Atom. Energy Rev.*, London, 2(2):3-54, 1964.
- 61 ----- & BROWN, K. B. Problems in the processing of raw materials for uranium. In: ANALYTICAL chemistry in nuclear reactor technology, November 4-6, 1957, Gatlinburg, Tennessee, First conference. Oak Ridge National Lab., 1958. p.43-56.
- 62 ----- & RODDY, J W. Mass action and non-ideality in extraction by amine sulfate. In: SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.362-8
- 63 COLEMAN, C F et alii. Amine salts as solvent extraction reagents for uranium and other metals. 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.278-88
- 64 ----- et alii. Analytical potential separations by liquid ion exchange. *Talanta*, London, 9:297-323, 1962
- 65 ----- et alii. Solvent extraction recovery of technetium, neptunium, and uranium from fluorination plant residues *Nucl. Sci. Engng*, New York, 8:507-14, 1960.
- 66 ----- et alii. Solvent extraction with alkyl amines. *Ind. Engng Chem.*, Easton, Pa., 50:1756-62, 1958
- 67 COMMISARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, Centre d'Etudes Nucléaires, Fontenay-aux-Roses. *Rapport semestriel du Département de Chimie, Juin-Novembre 1966*. Fontenay-aux-Roses, Sep 1967 (CEA-N-816) p 257.
- 68 CROUSE, D J & BROWN, K B. The Amex process for extracting thorium ores with alkyl amines. *Ind. Engng Chem.*, Easton, Pa., 51:1461-4, 1959.
- 69 ----- & BROWN, K B. *Recovery of thorium, uranium and rare earths from monazite sulfate liquors by the amine extraction (Amex) process*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Aug 1959 (ORNL-2720)
- 70 ----- & DENIS, J O. *The use of amines as extractants for thorium and uranium from sulphuric acid digests of monazite sands*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Feb. 1955. (ORNL 1859)

- 71 ——— et alii *Amine extraction processes for uranium recovery from sulfate liquors*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Set 1955. (ORNL-1959).
- 72 ——— 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).
73. ——— et alii. *Progress report on uranium extraction with organo-nitrogen compounds*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., June 1956. (ORNL-2099)
- 74 CULLER, F. L., dir *Chemical Technology Division annual progress report for period ending August 31, 1960*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Sep. 1960. (ORNL-2993).
75. DANESI, P. R et alii Aqueous chemistry of actinide elements: determination of the stability constant of nitrate, chloride and bromide complexes of Pu(IV). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 28:1047-54, 1966
- 76 DANESI, P. R et alii Investigation of the complex formed in the extraction of uranyl nitrate by alkyl ammonium nitrates *J inorg. nucl. Chem.*, London, 27:449-57, 1965.
77. DANON, J Determination of stability constants of thorium nitrate complexes with anion-exchange resins. *J inorg. nucl. Chem.*, London, 13:112-8, 1960.
78. DENISOV, G. S et alii. Doklady Akad. Nauk., SSSR, 164, 1093, 1965 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.125.
- 79 DEPTULA, C & MINC, S Uranium(VI) extraction from sulphuric acid solutions with tri-n-octylamine solutions in benzene and carbon tetrachloride. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 29:221-7, 1967.
80. DIAMOND, R. M. Amine extraction systems. In: SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p 349-61.
- 81 ——— & TUCK, D. G Extraction of inorganic compounds into organic solvents. *Prog. inorg. Chem.*, London, 2:109-92, 1960
82. DWYER, F. P. & GIBSON, N. A The micro-estimation of osmium in its organic compounds. *Analyst, Lond.*, 76:104-6. 1951.
- 83 FALCIOLA, P. *Ann. chim. applicata*, 17,357-8, 1920; *C. A.*, 21, 3580, 1927 apud WELCHER, F. J *Organic analytical reagents*, v.4. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955.
84. FEDOROVA, O. S. Collected articles on general chemistry (Sbornik statei po obshchei khimii), I, 206. Izd. Akad. Nauk, SSSR (1953) apud YATSIMIRSKII, K. B. & VASIL'EV, V. P. *Instability constants of complex compounds*. Oxford, Pergamon, 1960. p.136.
85. FLAGG, J. F., ed. *Chemical processing of reactor fuels*. New York, Academic Press, 1961.
- 86 FLASCHKA, H. *Chemist Analyst*, 44,2, 1955 apud GORDON, L. et alii. *Precipitation from homogeneous solution* New York, Wiley, 1959. p.87
- 87 FLETCHER, J. M. Brussels Symp., p.11, Proceedings of the ENEA-Eurochemic symposium on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels, Brussels, 1963, OECD-ENEA apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller,

Norway Kjeller Research Establishment, May 1968 (KR-128) p 122

88. ----- et alii. Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium. *J. inorg. nucl. Chem.*, 1:378-401, 1955.
89. FOMIN, V. V. *Chemistry of extraction processes*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1962
90. ----- et alii. Zhur. Neorg. Khim., 1, 700, 1959 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960 (NAS-NS-3101) p.80, item 12
91. FRASER, H. J. & DREYER, R. M. *Am Mineral*, 22, 949-76, 1938; *C. A.* 32, 6176, 1938 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*, v.4. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955.
92. FRITZ, J. S. Titration of bismuth with ethylenediaminetetraacetic acid. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 26:1978-80, 1954.
93. GEILMANN, W. & NEEB, R. *Z. anal. Chem.*, 151:401, 1956 apud SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3.ed. New York, Interscience, 1959.
94. ----- & NEEB, R. *Z. anal. Chem.*, vol.152: 96, 1956 apud AVTOKRATOVA, T. D. *Analytical chemistry of ruthenium*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1963.
95. GHOSH-MAZUMDAR, A. S. et alii. Chemistry of separation of plutonium from irradiated fuel. In: UNITED NATIONS, New York, *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August-9 September 1964*, v 10: *Nuclear fuels I. Fabrication and reprocessing*. New York, 1965. p.286-94.
96. GILCHRIST, R. *Bur. Stands, J. Research*, 6:421, 1931 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*, v.4. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955 p.188
97. GLENDENIN, L. E. Determination of palladium, cadmium and indium activities in fission. In: CORYELL, C. D. & SUGARMAN, N. *Radiochemical studies: the fission products*. New York, McGraw-Hill, 1951 v.3, p.1575-8.
98. ----- Improved determination of ruthenium activity in fission. In: CORYELL, C. D. & SUGARMAN, N. *Radiochemical studies: the fission products*, v.3. New York, McGraw-Hill, 1951. (Paper 3, p.1549).
99. GOLDSCHMIDT, B. et alii. Solvent extraction of plutonium from uranium irradiated in atomic piles. 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.9: *Reactor technology and chemical processing*. New York, 1956. p.492-7.
100. GOOD, M. L. & BRYAN, S. E. Extraction of group VIII metals by long chain alkyl amines. 1. A tracer study of iron(III) chloride systems. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 82:5636-9, 1960.
101. ----- & BRYAN S. E. ----- 2. Cobalt(II)-hydrochloric acid systems. *J. inorg. nucl. Chem.*, 2:140-5, 1961.
102. GOOD, M. L. & BRYAN, S. E. Papers 105 and 106 (Inorganic Division), 138th American Chemical Society Meeting, New York, N. Y., Sept. 1960 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec 1960 (NAS-NS-3101) p 80, item 15

103. ——— et alii *Inorg. Chem.*, 2, 963, 1963 apud NELSON, A. D. et alii. Extraction of Fe-III and In-III from aqueous HCl by tri-*n*-octylamine in nitrobenzene. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 27:439, 1965.
104. ——— et alii. Liquid-liquid extraction with long-chain quaternary ammonium halides. *Analytica chim. Acta*, New York, 31:534-44, 1964.
105. ——— et alii. Nature of the hydrogen ion effect on the extraction of Co(II) from aqueous chloride media by substituted ammonium chlorides of high molecular weight. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 25:1167-73, 1963.
106. GORDON, J. E. *J. org. Chem.*, 30, 2760, 1965 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.124.
107. GORDON, M. et alii. The polymerization of water in benzene and toluene. *Proc. R. Soc. A*, London, 258:215-36 1960.
108. GOURISSE, D. Extraction of nitric acid and water by tri-laurylammonium nitrate solutions. In: SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.373-82.
109. GRIMES, M. E. Amine extraction of Port Radium Leach Liquors, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Meeting, New York, N. Y., Feb. 16, 1958 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960 (NAS-NS-3101). p.83, item 80.
110. GRINSTEAD, R. R. Base strengths of amines in liquid-liquid extraction systems. In: SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.426-32.
111. GROENEWALD, T. Determination of gold(II) in cyanide solutions by solvent extraction and atomic absorption spectrometry. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 40:863-6, 1968.
112. GRÖNKVIST, K. E. *Farm. Revy* 52, 305-12, 1953; *C. A.* 47, 7365, 1953 apud WELCHER, F. J. *The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958. p.330, item 245.
113. HAEFFNER, E. et alii. The extraction of uranium and plutonium with tetrabutylammonium nitrate, cupferron and neocupferron as complexing agents. 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.9: Reactor technology and chemical processing*. New York, 1956 p.498-504.
114. HALL JR, H. K. Correlation of the base strengths of amines. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 79:5441-4 1957
115. HARDY, C. J. et alii. *J. chem. Soc.*, 90, 174, 1961 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.125.
116. HASSIALIS, M. D. and co-workers, USAEC Report, RMO-4008, June 1, 1956 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National

Academy of Sciences, Dec. 1960. (NAS-NS-3101). p.63, item 62.

117. HELLER, K & MACHEK, F. *Mikrochemie*, 19, 147-61, 1936 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*, v 4. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.189.
118. HICKS, H. G USAEC Report UCRL-5986, June 1960 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960. (NAS-NS-3101). p.81, item 25.
119. HØGFELDT, E. et alii. *Svensk Kemisk Tidskrift*, 76, 4, 1964 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.124.
120. ——— et alii. *Trans. Royal Inst. Technol.* no. 224, 1964 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968 (KR-128). p.124.
121. ——— et alii. *Trans. Royal Inst. Technol.* no. 225, 1965 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.124.
122. ——— et alii. *Trans. Royal Inst. Technol.* no. 226, 1964 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.124.
123. ——— et alii. *Trans. Royal Inst. Technol.* no. 227, 1964 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.124.
124. ——— et alii. *Trans. Royal Inst. Technol.* no. 229, 1964 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.124.
125. ——— et alii. *Acta Chem. Scand.*, 18, 543, 1964 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.124.
126. HORNER, D. E. & COLEMAN, C. F. *Plutonium extraction from nitrate and sulfate solutions by amines and organo-phosphorus compounds*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Mar. 1961. (ORNL-3051).
127. HORWITZ, E. P. et alii. The liquid-liquid extraction of certain tripositive transplutonium ions from salted nitrate solution with a tertiary and quaternary amine. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 28:2313-24, 1966.
128. ICHIKAWA, F. & URONO, S. Separation of uranium and protactinium from thorium by amine extraction. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 33:569-75, 1960.
129. ISHIHARA, T. & KOMAKY, Y. Radiation damage to amine extractants. 2. Effect on the extraction behavior of thorium and protactinium. *J. nucl. Sci. Technol.*, Tokyo, 2:463-7, 1965.
130. ISHIMORI, T. & NAKAMURA, E. *Data of inorganic solvent extraction*. Tokyo, Japan Atomic Energy Research Institute, Mar. 1963. (JAERI-1047).
131. ——— et alii. ———. 2. Tokyo, Japan Atomic Energy Research Institute, May 1964. (JAERI-1062).

132. JENKINS, I. L. et alii: *Reprocessing with amine-ether systems 2. Distribution coefficients*. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, May 1965 (AERE-R-4440, pt.2).
133. JOUANNAUD, C. Expérience de six années de fonctionnement de l'usine de retraitement de Marcoule. In: UNITED NATIONS, New York *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August-9 September 1964, v.10 Nuclear fuels-I. Fabrication and reprocessing*. New York, 1965. p 215-23
134. KAHN, M. & LANGHORST, A. L. A novel method for the preparation of carrier-free lead-212. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 15:384-9, 1960
135. KAPLAN, L. et alii: *The trinitratouranyl complex in ketonic solvents*. Oak Ridge, Technical Information Service, Oct. 1950. (AECD-3015)
136. _____ et alii: The trinitratouranyl ion in organic solvents. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 2:153-63, 1956.
137. KEDER, W. E. Extraction of tetra and hexavalent actinides from hydrochloric acid by tri-n-octylamine in xylene. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 24:561-70, 1962.
138. _____ & WILSON, A. S. Amines as extractants: studies of the organic phase. *Nucl. Sci. Engng.*, New York, 17:287-97, 1963.
139. _____ et alii: Actinide nitrate species in xylene solution of tri-n-octylamine. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 20:131-9, 1961.
140. _____ et alii: The extraction of actinide elements from nitric acid solutions by tri-n-octylamine. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 12:327-35, 1960.
141. KERTES, A. S. & HABOUSHA, Y. E. On the third phase formation in extraction systems involving aminehydrochlorides. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 25:1531-3, 1963.
142. _____ & PLATZNER, I. T. Distribution of nitric acid between water and amberlite LA-1 liquid anion exchanger. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 24:1417-28, 1962.
143. KHATTAK, M. A. & MAGEE, R. J. Spectrophotometric determination of platinum after extraction of the stannous chloro complex by high molecular weight amines. *Talanta*, London, 12:733-41, 1965.
144. KINNUNEN, J. & WENNERSTRAND, B. *Chemist Analyst*, 43:88-9 (1954); *C. A.*, 49, 772 (1955) apud WELCHER, F. J. *The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958. p 333, item 331.
145. KIVALO, P. *Suomen Kem.*, 28B, 155, 1955 apud SHEPPARD, J. C. & WARNOCK, R. The distribution of bismuth(III) and polonium(IV) between tri-laurylamine solutions of xylene and hydrochloric and hydrobromic acid. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 12:327, 1960.
146. KNIGHT, S. B. et alii: Colorimetric determination of ruthenium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29:571-4, 1957.
147. KNOCK, W. *Extraction of uranium, plutonium, ruthenium and zirconium with tri-iso-octylamine*. Aiken, S. C., Savannah River Lab., June 1962. (AEC-tr-5197).
148. _____: Die Extraktion von Salpetersäure mit Aminen. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 27:2075-91, 1965.

149. _____ & LINDNER, R. Basis of nuclear extraction processes (behavior of U, Pu, Zr and Ru). *Z. Electrochem.*, Halle, Weinheim 64:1020-1, 1960.
150. KOCH, G. & SCHWIND, E. Extraktion von Uran(IV)-Nitrat durch Tricaprylmethylammoniumnitrat. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 28:571-5, 1966.
151. KURNAKOV, N. S. *J. Russ. Phys. - Chem. Soc.*, 25, 565, 1593 apud KOLTHOFF, I. M. et alii, eds. *Treatise on analytical chemistry, pt.1: Theory and practice*. New York, Interscience, 1961. v.2, p.913.
152. LANE, E. S. et alii. *Reprocessing with amine-ether systems. 1. Choice of solvent system*. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, Apr. 1965 (AERE-R-4440, pt.1).
153. LAUX, P. G. & BROWN, E. A. Determination of microgram concentration of zirconium in organic and aqueous solutions containing uranium. In: ANALYTICAL chemistry in nuclear reactor technology: specific applications of diverse methods of chemical analysis - Second conference, Gatlinburg, Tennessee, September 29-October 1, 1958. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1959. (TID-7568). pt.1, p.135-9.
154. LEUTWEIN, Z. *Ver. dtsh. Chem.*, 48, 110, 1944 apud SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3.ed. New York, Interscience, 1959.
155. LIMA, F. W. & ABRÃO, A. Separation of bismuth from lead with (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid: application to radiochemistry. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 32:492-4, 1960.
156. LONG, R. S. et alii. Improved methods for the preparation of high-purity uranium salts. 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.4: Production of nuclear materials and isotopes*. Geneva, 1958. p.118-20.
157. LOPEZ-MENCHERO, E. & GEHEM, L. Proceedings of the ENEA-Eurochemic symposium on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels, Brussel, 1963 OECD-ENEA, p.147 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.126.
158. McCLELLAN, B. E. & BENSON, V. M. Extractability of selected metal ions with high molecular weight amines: application to the separation and determination of iron and cobalt in ferrous alloys. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 36:1985-7, 1964.
159. McDOWELL, W. J. & ALLEN, K. A. Dipole moments of some amine extraction in benzene. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, 63:747-50, 1959.
160. _____ & BAES JR., C. F. Uranium extraction by di-n-decylamine sulfate. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, 62:777-83, 1958.
161. _____ & COLEMAN, C. F. Interface and transferring species in amine extraction of uranium. In: SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.540-6.
162. MAECK, W. J. et alii. Determination of neptunium in uranium-fission product mixtures: initial extraction with methyl isobutyl ketone. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 32:605-7, 1960.

163. _____ et alii. Extraction of the elements as quaternary (propyl, butyl, and hexyl) amine complexes *Analyt Chem*, Easton, Pa., 33:1775-80, 1961.
164. _____ et alii. Separation and determination of plutonium in uranium-fission product mixtures. *Analyt. Chem.* Easton, Pa., 32:1874-6, 1960.
165. _____ et alii. Separation of uranium from diverse ions: methyl isobutyl ketone liquid-liquid extraction system *Analyt Chem*, Easton, Pa., 30:1902-7, 1958.
166. MAECK, W. J. et alii. Spectrophotometric extraction methods specific for uranium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 31:1130-4, 1959.
167. MAHLMAN, H. A. et alii. Separation of cobalt and zinc by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 26:1939-41, 1954.
168. MAHR, C. *Mikrochim. Acta*, 3, 300-3, 1938; C. A., 32, 7853, 1938 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.188.
169. _____ & OHLE, H. *Angew. Chem.*, 52, 618, 1939 apud KOLTHOFF, I. M. & ELVING, P. J. *Treatise on analytical chemistry*, v.2, pt.1. New York, Interscience, 1961.
170. _____ & OHLE, H. *Z. anal. Chem.*, 115, 254-9, 1939; C. A., 33 2065, 1939 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.188.
171. _____ & OHLE, H. *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 234, 224, 1937 apud KOLTHOFF, I. M. et alii, eds. *Treatise on analytical chemistry*, pt.1: *Theory and practice*. New York, Interscience, 1961. v.2, p.913.
172. MAIN, A. R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 26:1507-9, 1954.
173. MARCUS, Y. & CORYELL, C. D. *Bull. Res. Council Israel/Sect.*, A8, 1, 1959 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.125.
174. _____ & GIVON, M. *Anion exchange of metal complexes. 13. The actinide(III)-nitrate system*. Rehovoth, Israel, Atomic Energy Commission, Oct. 1962. (IA-783).
175. MARKOVITS, G. & KERTES, A. S. Association of long-chain tertiary amine salts in hydrocarbons: osmometric measurements. In: *SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966*. Amsterdam, North Holland, 1967. p.390-7.
176. MARSH, S. F. et alii. Solvent extraction method for radiocerium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 34:1406-8, 1962.
177. MARTIN, F. S. & MILES, G. L. *Chemical processing of nuclear fuels*. London, Butterworth, 1958.
178. MAYDAN, D. & MARCUS, Y. Anion exchange of metal complexes. 10. The indium-chloride system: comparison of resin and liquid anion exchange. *J. phys. Chem.*, Ithaca, N. Y., 67:987-90, 1963.
179. MEZHOV, E. A. et alii. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 481, 1962 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.125.

180. MINER, F. J. & SEED, J. R. Radiation chemistry of plutonium nitrate solutions. *Chem. Rev.*, Baltimore, **67**:299-315, 1967.
181. MIRZA, M. Y. et alii. Liquid-liquid extraction by tri-iso-octylamine in methyl isobutyl ketone from aqueous hydrochloric acid. *Analytica chim. Acta*, New York, **37**:402-4, 1967.
182. MOORE, F. L. Improved extraction method for isolation of trivalent actinide-lanthanide elements from nitrate solutions. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **38**:510-12, 1966.
183. _____. Liquid-liquid extraction of metal ions from aqueous solutions of organic acids with high-molecular-weight amines: the trivalent actinide-lanthanide elements. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **37**:1235-9, 1965.
184. _____. Liquid-liquid extraction of uranium and plutonium from hydrochloric acid solution with tri-iso-octylamine: separation from thorium and fission products. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **30**:908-11, 1958.
185. _____. *Liquid-liquid extraction with high-molecular-weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, 1960. (NAS-NS-3101).
186. _____. Long-chain amines: versatile acid extractants. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **29**:1660-2, 1957.
187. _____. *A new anionic solvent extraction technique*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jul 1952. (ORNL-1314).
188. MOORE, J. G. et alii. *Further studies of amines as extractants for uranium from acid sulfate solutions*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jun. 1955. (AECD-4145; e ORNL-1922).
189. MORRISON, G. H. & FREISER, H. High molecular weight amines. In: _____. *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, Wiley, 1957. p.150-2.
190. MÜLLER, W. The extraction of actinides by alkyl-substituted ammonium salts. *Actinides Rev.*, Amsterdam, **1**:71-119, 1967.
191. _____. & DIAMOND, R. M. The extraction of hydrohalic acids by tri-aurylamine. *J. phys. Chem.*, Ithaca, N. Y., **70**:3469-79, 1966.
192. NEWMAN, L. & HUME, D. N. A spectrophotometric study of the bismuth-chloride complexes. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., **79**:4576-81, 1957.
193. NIELSCH, W. & GIEFER, L. *Z. anal. Chem.*, **145**, 347, 1955 apud SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3.ed. New York, Interscience, 1959.
194. NIKOL'SKII, B. M. et alii. Solubility of the complex salts hexanitratothorates of quaternary ammonium bases in nitric acid solutions. *Soviet Radiochem.*, New York, **9**:44-9, 1967.
195. ONSTOTT, E. I. & LAITINEN, H. A. Polarography of copper complexes. 2. Dipyridyl, orthophenanthroline and thiourea complexes: a double complex system. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., **72**:4724-8, 1950.
196. ORLANDINI, F. et alii. Observations on the aggregation of the tertiary alkylammonium salts. In: *SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966*. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.408-15.
197. OTT, W. L. et alii. Separation of traces of zinc with triisooctylamine and its spectrophotometric determination in electrolytic nickel. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **36**: 363-4, 1964.

198 PATENT

- ESTADOS UNIDOS U. S. Patent 2,990,244 *Extraction of thorium and uranium from acid leach liquors*. K. B. BROWN & D. J. CROUSE JR. June 27, 1961.
199. PETROW, H. G. et alii *Techniques for the evaluation of amines as uranium extractants and properties of some satisfactory amines*. Winchester, Mass., National Lead Co., Aug 1957. (WIN-61)
- 200 POLLARD, W. B. *Bull. Inst. Min. Met.*, no 497-9, 1948 apud AVTOKRATOVA, T. D. *Analytical chemistry of ruthenium*. Jerusalem. Israel Program for Scientific Translations, 1963
- 201 PREUSS, A. & SAUNDERS, J. *The solvent-solvent extraction of uranium from sulfuric acid solutions with oil soluble amines*. Oak Ridge. Technical Information Extension, Apr. 1955. (RMO-2533)
- 202 PUSHLENKOV, M. F. et alii Processing of irradiated fuels by extraction using a mixture of tributylphosphate and carbon tetrachloride. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy held in Geneva, 31 August-9 September 1964*, v.10: *Nuclear fuels-I Fabrication and reprocessing*. New York, 1965 p.330-7. (In Russian).
- 203 QUAGLIANO, J. V. & SCHUBERT, L. *Chem. Revs.* **50**, 201, 1952 apud KOLTHOFF, I. M. et alii, eds. *Treatise on analytical chemistry, pt. 1: Theory and practice*. New York, Interscience, 1961 v.2, p.914.
204. RAY, P. & DUTT, N. K. *Z. anal. Chem.* **115**, 265-8, 1939; *C. A.*, **33**, 2063, 1939 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*. Princeton N. J., Van Nostrand, 1955 p.188
205. REYNOLDS, S. A. & ELDRIDGE, J. S. *Uranium-235 abundance by gamma spectrometry*. Oak Ridge. Oak Ridge National Lab., Jan. 1957. (CF-57-1-3).
- 206 RICHMOND, M. S. et alii *Chemical analysis of binary alloys of platinum and uranium*. Oak Ridge, Technical Information Service Extension, Feb. 1956. (NBS-4555).
- 207 RICHTER, D. Thesis, Dresden, 1963 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968 (KR-128) p.125.
208. ROSS, J. R. et alii. *Solvent extraction separation of uranium from acid leach liquors and pulps*. Oak Ridge, Technical Information Service Extension, Apr. 1956. (AECU-3181).
209. ROZEN, A. M. Problems in the physical chemistry of solvent extraction. In: SOLVENT extraction chemistry. proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967, p.195-235.
- 210 RUDSTAM, G. *Acta Chem. Scand.*, **13**(8):1481, 1959 apud ZVYAGINTSEV, O. E. et alii. Extraction of $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by aliphatic amines. *Soviet Radiochem.*, New York, **6**:600, 1964.
- 211 RYABCHIKOW, D. I. & LAZAREV, A. I. *Zhur. Anal. Khim.*, **10**, 228, 1955 apud SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 2nd ed. New York, Interscience, 1959.

212. SALARIA, G.B.S. et alii. Liquid-liquid extraction per technetate ion with methyltricaprylammonium chloride. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **35**:983-5, 1963.
213. SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. New York, Interscience, 1944, p.198-9, e 388.
214. _____. Colorimetric determination of traces of osmium. *Ind. Engng Chem. analyt. Edn*, Easton, Pa, **16**:342-3, 1944
215. SATO, T. Extraction of some mineral acids by tri-n-octylamine. *J. appl. Chem.*, London, **15**:10-6, 1965.
216. _____. Extraction of thorium from nitric acid solutions by some cyclohexyl- and benzyl-alkylamines. *J appl Chem*, London, **14**:41-6, 1964.
217. _____. Extraction of uranium(VI) from nitric acid solutions by long-chain aliphatic amines. *J. appl Chem*, London, **15**:92-8, 1965
218. SATO, T. Extraction of uranium(IV) from nitric acid solutions by some cyclohexyl- and benzyl-alkylamines *J appl. Chem*, London, **14**:176-80, 1964.
219. _____. The extraction of uranium(VI) from nitric acid solutions by tri-n-octylamine. *J. inorg. nucl. Chem*, London, **26**:1295-300, 1964
220. _____. The extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solutions by tri-n-dodecylamine. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **24**:1267-76, 1962.
221. SAUERBRUNN R. D. & SANDELL, E. B. The reaction of osmium tetroxide with thiourea *J Am chem Soc*, Easton, Pa, **75**:3554-6, 1953.
222. SCARGILL, D et alii. Nitratooquo complexes of nitrosyruthenium(III) *J. inorg. nucl. Chem*, London, **27**:161-71, 1965.
223. SCHINDEWOLF, U. *Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Nuclear Science progress report of Feb 28, 1958*, p.23 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960. (NAS-NS-3101). p.80, item 4
224. _____. *Z Elektrochem.*, **62**, 335, 1958 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway. Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR 128) p.125.
225. SCHULTS, W D et alii. *Progress report on the analysis of dissolver solutions by controlled-potential coulometric titration* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Sep. 1959 (ORNL-2776).
226. SCHULZ, W W & HANSON, G L *Decladding and dissolution of irradiated PRTR zircaloy-clad UO₂ fuel* Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Mar 1964 (HW-81950).
227. SCIBONA, G. et alii. Aggregation studies on long chain alkylammonium salts in organic diluents. 1. The chloride, nitrate salts in benzene *J inorg nucl. Chem*, London, **28**:1441-50, 1966.
228. _____. et alii. Some observations on the extraction of nitric acid by long chain primary, secondary, tertiary amines and by quaternary ammonium compounds. *Energia nucl*, Milano, **12**(2):85-94, 1965.

229. SELMER-OLSEN, A. R. Liquid-liquid extraction of cobalt thiocyanate with triisooctylamine. *Analytica chim. Acta*, New York, **31**:33-7, 1964.
230. SGEVCHENKO, V. B. & SHMIDT, V. S. *Radiokhimiya*, **3**(2):121, 1961 apud ZVYAGINTSEV, O. E. et alii. Extraction of $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by aliphatic amines. *Soviet Radiochem.*, New York, **6**:600, 1964.
231. SHEPPARD, J. C. *The extraction of neptunium(IV) and plutonium(IV) from nitric acid solution with tri-n-octyl amine*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Aug. 1957, decl. Nov. 1957. (HW-51958).
232. _____ & WARNOCK, R. The distribution of bismuth(III) and polonium(IV) between tri-laurylamine solutions of xylene and hydrochloric and hydrobromic acid solutions. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **26**:1421-7, 1964.
233. SHEVCHENKO, V. B. et alii. *Ru.s. J. inorg. Chem.*, **5**, 898, 1960 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.125.
234. _____ et alii. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5**, 1140, 1960 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.123.
235. _____ et alii. *ZhNKh*, **5**, 10, 2354, 1960 apud TIKHOMIROV, V. I. et alii. Extraction of uranium(VI) by tri-n-octylamine (TOA) in the presence of certain cations. *Soviet Radiochem.*, New York, **6**:174, 1964.
236. SIDDALL III, T. H. Effects of structure of N,N-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid. *J. phys. Chem., Ithaca, N. Y.*, **64**:1863-6, 1960.
237. SIEKIERSKI, S. The role of diluent in extraction processes. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August-9 September 1964, v.10: Nuclear fuels-I. Fabrication and reprocessing*. New York, 1965. p.430-5.
238. SINGLETON, W. *Ind. Chemist*, **3**, 121-4, 1927; *C. A.*, **21**, 1605, 1927 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents, v.4*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.188.
239. SINITSYN, N. M. et alii. Extraction of nitroso-nitro complex compounds of ruthenium by amines. *Soviet Radiochem.*, New York, **8**:499-507, 1966.
240. SKAVDAHL, R. E. & MASON, E. A. *The solvent extraction of nitrosylruthenium by tri-laurylamine in nitrate system: summary report for the period July 1, 1960 to March 31, 1962*. Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, June 1962. (TID-16139; e MITNE-20).
241. SMITH, E. L. & PAGE, J. E. The acid-binding properties of long-chain aliphatic amines. *J. Soc. chem. Ind.*, London, **67**:48-51, 1948.
242. SMITH, L. L. *Solvent extraction data for plutonium: a compilation of data in the literature*. Aiken, S. C., Du Pont de Nemours, Dec. 1962. (DP-700).
243. SMITH, P. A. S. & LOEPPKY, R. N. Nitrosative cleavage of tertiary amines. *J. Am. chem. Soc.* Easton, Pa., **89**:1147-57, 1967.

244. SMULEK, W & SIEKIERSKI, S. The influence of diluent on the extraction of iron(III) from hydrochloric acid solutions by tertiary amines. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **24**:1651-66, 1962
245. SPENCE, R et alii Chalk River, Atomic Energy of Canada Ltd., 1947. (CRC-345).
246. STEIGER, B. *Mikrochemie*, **16**, 193. 1934 apud SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3.ed. New York, Interscience, 1959.
247. STOLLER, S. M. & RICHARDS, R. B., eds. *Reactor handbook, v.2. Fuel reprocessing*. 2.ed. New York, Interscience, 1961
248. STORFER, E. *Mikrochemie*, **17**, 170-3, 1935; *C. A.*, **29**:5379, 1935 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.189.
249. STREETON, R. J. W & HOLDOWAY, M. J. *Reprocessing with amine ether systems. 3. Counter-current trials with alamine 336-dibutyl cellosolve*. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, Aug. 1965. (AERE-R-4440, pt.3)
250. STRELOW, F. W. E. et alii. Separation of cadmium from silver and other elements by anion exchange chromatography in hydrobromic acid and preparation of carrier-free cadmium-109 from cyclotron targets. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa, **40**:2021-4, 1968.
251. TALAT-ERBEN, M. Report ETR-83, 1960 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.125.
252. _____. Report ETR-129, 1961 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128) p.126.
253. TAUBE, M. The influence of diluent polarity on the extraction of neptunium and uranium compounds to organic media. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **15**:171-6, 1960.
254. _____. The influence of diluent polarity on extraction of plutonium complexes to organic media. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **12**:174-80, 1959.
255. TAUBE, M. The influence of nitric acid concentration on extraction of plutonium(IV) tetrabutylammonium nitrate complex into mixed solvent. *Nukleonika, Warszawa*, **5**(9):531-9, 1960
256. TCHUGAEV, L. *Compt. rend.* **167**, 235, 1918; *C. A.*, **12**, 2175, 1918 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents, v.4*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.188.
257. _____. *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **148** 65, 1925 apud SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3.ed. New York, Interscience, 1959.
258. TIKHOMIROV, V. I. et alii. Extraction of uranium(VI) by tri-n-octylamine(TOA) in the presence of certain cations. *Soviet Radiochem.*, New York, **6**:167-74, 1964.
259. TRENTINIAN, M. & CHESNE, A. *Tertiary amine extraction and purification of plutonium*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1960. (AEC-tr-5018).
260. TSUJINO, T. & ISHIHARA, T. Changes to plutonium extraction behavior of TBP and alkylamines through irradiation *J. nucl. Sci. Technol.*, Tokyo, **3**:320-5, 1966.

261. TUCH, D. G. & WOODHOUSE, E. J. Co-ordination compounds of indium. 2 Solvent extraction studies of anionic halogeno- and cyano-complexes of indium(III). *J. chem. Soc., London, Suppl.*:6017, 1964.
262. VAN IPENBURG, J. *Liquid-Liquid extraction of metal salts by amine salts*. Delft, 1961. (Thesis)
263. VAN OUYEN, J. Quaternary ammonium nitrates as extractants for trivalent actinides. In: SOLVENT extraction chemistry: proceedings of the international conference held at Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.485-92.
264. VANOSSI, R. *Anales asoc. quim. argentina*, 32, 164-84, 1944; C A., 39, 4810, 1945 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*, v.4. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p.189.
265. VAUGHEN, V. C. A. & MASON, E. A. *Equilibrium extraction characteristics of alkyl amines and nuclear fuels metals in nitrate systems: summary report, July 1, 1958 to July 1, 1960* Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, Oct. 1960. (TID-12665).
266. VDOVENKO, V. M. et alii. Extraction of uranium from HF-HNO₃ by solutions tertiary amines in benzene. *Soviet Radiochem., New York*, 7:6-12, 1965
267. _____ et alii. *Radiokhim.*, 3, 448 1961 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.125.
268. VDOVENKO, V. M. et alii. *Radiokhimiya*, 3, 5, 555, 1961 apud TIKHOMIROV, V. I. et alii. Extraction of uranium(VI) by tri-n-octylamine(TOA) in the presence of certain cations. *Soviet Radiochem., New York*, 6:174, 1964.
269. VERSTEGEN, J. M. P. J. Distribution of nitric acid between water and organic solvents, containing tri-n-octylamine-II. *J. inorg. nucl. Chem., London*. 26:1085-102, 1964
270. _____. The mechanism of sulfuric acid and uranium extraction by tertiary amines. *Hague, Reactor Centrum Nederland, 1960. (RCN-1)*. [Thesis].
271. _____. Metal nitrates in tri-n-octylamine nitrate solution. *J. inorg. nucl. Chem., London*, 26:1589-99, 1964.
272. _____. The third phase in amine systems. *J. inorg. nucl. Chem., London*, 27:201-7, 1965.
273. VICK, M. M. & HARRIS, E. L. Ion exchange separation of cadmium. *J. chem. Educ., Easton, Pa.*, 38:414, 1961
274. WAGNER, R. M. & TOWLE, L. H. *Radiation stability of organic liquids: semi-annual report no. 3 [for] January 1 to June 30, 1958*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., June 1958. (AECU-4053).
275. _____ & TOWLE, L. H. *Radiation stability of organic liquids: semi-annual report no. 4 [for] July 1 to December 31, 1958*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jan. 1959 (AECU-4054).
276. WARNER, B. F. et alii. The development of the new separation plant, Windscale. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August-9 September 1964*, v.10: *Nuclear fuels-I. Fabrication and reprocessing*. New York, 1965. p.224-32.

277. WEBSTER, R. K. and co-workers, *Analytica Chimica Acta*, **23**, 101, 1960 apud MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960. (NAS-NS-3101). p.83, item 74.
278. WELCHER, F. J. *The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958. p.75.
279. WEST, P. W. & TOKOS, J. V. Detection of bismuth by means of brucine citrate. *Ind. Engng Chem. analyt. Edn*, Easton, Pa., **16**:761-2, 1944.
280. WHITE, J. C. Solvent extraction. In: ANALYTICAL chemistry in nuclear reactor technology, November 4-6, 1957, Gatlinburg, Tennessee, First conference. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1958. p.240-55.
281. WHITE, J. M. et alii. Dinonyl naphthalene sulphonic acid and tri-n-octylamine as liquid ion-exchangers for the study of Fe(III) and In(III)-chloride complexes. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **16**:337-44, 1961.
282. WHITEHEAD, T. H. & HATCHER, G. K. The separation and identification of caesium and copper ions. *J. chem. Educ.*, Easton, Pa., **39**:399-400, 1962.
283. WHITMORE, W. F. & SCHNEIDER, H. Mikrochemie, **17**, 279-319, 1935 apud WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents, v.4*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1955. p. 188.
284. WILKINSON, G. & GRUMMITT, W. E. Chemical separation of fission products. *Nucleonics*, New York, **9**(3):52-62, 1951.
285. WILSON, A. M., dir. *The solvent extraction of inorganic ions with surface-active agents: technical final report*. S.1., s.ed, Jan. 1953. (TID-17746).
286. _____ & McFARLAND, O. K. Utilization of tricaprilmethylammonium triocyanate as a selective extraction agent in the spectrophotometric determination of cobalt. *Analyt. Chem.*, **35**:302-7, 1963.
287. _____ et alii. Solvent extraction with quaternary ammonium halides. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **34**, Easton, Pa., **34**:203-7, 1962.
288. WILSON, A. S. *Amine extraction of plutonium from nitric acid solutions, loading and stripping experiments*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation. Jan. 1961. (HW-68207).
289. _____. Tertiary amine extraction of plutonium from nitric acid solutions. 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.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials*. Geneva, 1958. p.348-51
290. _____ & KEDER, W. E. The extraction of uranium(IV) from nitric acid by tri-n-octylamine. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **18**:259-62, 1961.
291. WILSON, A. S. & WARREN, H. D. *Effect of some organic amines on the extraction behavior of ruthenium*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation July 1957. (HW-51663).
292. WISH, L. & FOTI, S. C. Radiochemical separation of carrier-free silver, cadmium, and rhodium from each other by solvent extraction. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **36**:1071-2, 1964.
293. WOLBLING, H. Ber. 67B, 773-6, 1934; C. A., **28**, 4679, 1934 apud WELCHER, F. J. *Organic*

analytical reagents, v.4 Princeton, N. J., Van Nostrand 1955.

294. YAFFE, R. P. & VOIGT, A. F. Spectrophotometric investigation of some complexes of ruthenium. 2. The ruthenium-thiourea system *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 74:2503-6, 1952.
295. _____ & VOIGT, A. F. Spectrophotometric investigations of some complexes of ruthenium. 4. Ruthenium reactions with thiosemicarbazide. 4-phenylthiosemicarbazide and diphenylthiocarbazine *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 74:5043-6, 1952.
296. YATSIMIRKII, B. K. & VASIL'EVE, V. P. *Instability constants of complex compounds*. London, Pergamon, 1966. p.136.
297. YOE, J. H. et alii. Reactivity of substituted thiourea with inorganic ions *Ind. Engng Chem. analyt. Edn.*, Easton, Pa., 14:435-7, 1942
298. ZAKHAROV-NARTSISSOV, O. I. & OCHKIN, A. V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 988, 1961 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR-128). p.125.
299. ZEBROSKI, E. L. et alii. Thorium complexes with chloride, fluoride, nitrate, phosphate and sulfate. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 73:5646-50, 1951.
300. ZEMLYANUKHIN, V. I. & SABOSKINA, G. P. *Radiokhimiya*, 3, 4, 411, 1961 apud TIKHOMIROV, V. I. et alii. Extraction of uranium(VI) by tri-n-octylamine(TOA) in the presence of certain cations. *Soviet Radiochem.*, New York, 6:174, 1964.
301. ZIFFERERO, M. Proceedings of the ENEA-Eurochemic Symposium on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels, Brussel, 1963, OECD-ENEA, p.107 apud BAC, R. *Long-chain alkylammonium nitrates as extracting agents for Pu(IV) nitrate*. Kjeller, Norway, Kjeller Research Establishment, May 1968. (KR 128) p.124.
302. _____ & BARONCELLI, F. *The behaviour of some tertiary aliphatic amines in the extraction of solutions of uranium nitrate and its fission products*. Rome, Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari, 1960, (CNC-41)
303. ZVYAGINTSEV, O. E. et alii. Extraction of $\text{Na}_2 [\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by aliphatic amines *Soviet Radiochem.*, New York, 6:598-600, 1964

