

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR CROMATOGRÁFIA
DE EXTRAÇÃO: SISTEMA U (VI) – H₃ PO₄**

Julia Satie Morita Nobre

**DiSSERTAÇÃO apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para obtenção do
Grau de "Mestre - Área Tecnologia
Nuclear".**

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

**São Paulo
1981**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR CROMATOGRAFIA
DE EXTRAÇÃO: SISTEMA U (VI) - H_3PO_4

JULIA SATIE MORITA NOBRE

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre - Área Tecnologia Nuclear"

Orientador: Dr. Alcídio Abrão



SÃO PAULO
1981

621.039.3

N7542

A

Gedeon

meus pais

meus irmãos

Tatiana e Daniela

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho,
- Ao Dr. Alcídio Abrão, pela ajuda científica e orientação recebida,
- À Jovelina Henrique Nobre e Gedeon Vicente Nobre, pelo carinho com que incentivaram a realização deste trabalho,
- À Dra. Elisa Kiyoka Tomida, pela amizade, apoio e orientação profissional valiosa em todas as circunstâncias,
- À Dra. Ludmila Federgrun, com quem iniciamos nossas atividades de pesquisa, e ao Dr. Antonio Roberto Lordello, pela colaboração e incentivo,
- À Cleide Moreira da Silva, pelo trabalho cuidadoso executado,
- Aos meus amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela convivência.

00 00

SUMÁRIO

	página
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. OBJETIVOS	2
II. MINERAIS FOSFATADOS COMO FONTES POTENCIAIS DE URÂNIO . . .	4
II.1. ROCHAS FOSFATADAS	4
II.2. O TEOR DE URÂNIO EM MINÉRIOS FOSFATADOS	7
II.3. O URÂNIO COMO SUBPRODUTO DO PROCESSAMENTO DE ROCHAS FOSFATADAS	7
II.3.1. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ROCHAS FOSFATADAS E FERTILIZANTES SÓLIDOS	10
II.3.2. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ÁCIDO FOSFÓRICO (VIA ÚMIDA)	10
III. A TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO	14
III.1. MATERIAIS DE SUPORTE	15
III.1.1. ALUMINA	16
III.1.2. CARVÃO ATIVADO	16
III.1.3. POLÍMEROS MACROPOROSOS	17
III.2. AGENTES EXTRATORES EM CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO	18
III.2.1. ÁCIDO DI(2-ETILHEXIL)ORTOFOSFÓRICO	19
III.2.2. SINERGISMO D2EHPA-TBP	21
III.2.3. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA	23
IV. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO COM ARSENAZO III	27
IV.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DE ARSENAZO III	28
IV.2. REAÇÕES DE ARSENAZO III COM URÂNIO	29
V. PARTE EXPERIMENTAL	32

	página
V.1. EQUIPAMENTOS	32
V.2. REAGENTES	32
V.3. MÉTODOS E TÉCNICAS	34
V.3.1. FIXAÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA NO MATERIAL DE SUPORTE . .	34
V.3.2. MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO MÁXIMO DE RETENÇÃO DE FASE <u>ES</u> TACIONÁRIA PARA CADA TIPO DE MATERIAL DE SUPORTE	36
V.3.3. MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SATURAÇÃO DA <u>CO</u> LUNA	37
VI. MÉTODOS ANALÍTICOS	39
VI.1. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO COM <u>ÁGUA OXIGE</u> NADA EM MEIO CARBONATO	39
VI.2. MÉTODO VOLUMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO	42
VI.3. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO COM ARSENATO III	43
VI.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III	43
VI.3.2. EXTRAÇÃO DO URÂNIO	45
VI.3.3. ESTUDO DE INTERFERENTES	47
VI.3.4. PROCEDIMENTO ANALÍTICO	49
VII. RESULTADOS	51
VII.1. DETERMINAÇÃO DA RETENÇÃO MÁXIMA DE FASE ESTACIONÁRIA <u>PA</u> RA CADA MATERIAL DE SUPORTE	51
VII.2. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DAS COLUNAS	52
VII.3. COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DO URÂNIO NO SISTEMA D2EHPA- TBP	52
VII.3.1. A ALUMINA COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP	52
VII.3.2. O CARVÃO ATIVADO COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP	57
VII.3.3. POLÍMERO XAD-4 COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP	61
VII.3.4. POLÍMERO XAD-7 COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP	67
VIII. DISCUSSÃO	76
VIII.1. ESCOLHA E DEFINIÇÃO DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO	77
VIII.2. CONTROLE ANALÍTICO DO PROCESSO	79
IX. CONCLUSÃO	82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
--------------------------------------	----

TABELAS

II.1. COMPOSIÇÃO DE MINÉRIOS FOSFATADOS DE DIVERSAS ORIGENS. .	6
II.2. QUANTIDADE MÁXIMA DE URÂNIO APROVEITÁVEL DE ROCHA FOSFATADA	8
II.3. FONTES POTENCIAIS DE URÂNIO NO BRASIL	9
III.1. EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO	24
III.2. EFEITO DE ANIONS NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO	24
III.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ANION NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO .	25
V.1. COMPOSIÇÃO DA LIXÍVIA FOSFÓRICA SINTÉTICA	34
VI.1. VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III COM O TEMPO	46
VII.1. CAPACIDADE DE DIVERSOS SUPORTES PARA A RETENÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA D2EHPA-TBP	51
VII.2. CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE URÂNIO PARA OS DIVERSOS SUPORTES IMPREGNADOS COM D2EHPA-TBP	53
VII.3. CARACTERÍSTICAS DO POLÍMERO MACROPOROSO XAD-4	64
VII.4. CARACTERÍSTICAS DO POLÍMERO MACROPOROSO XAD-7	68
VII.5. ESCOLHA DO AGENTE ELUENTE. SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP . .	71
VII.6. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO NA ELUIÇÃO DO URÂNIO NO SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP	73
VII.7. CAPACIDADE DA COLUNA XAD-7-D2EHPA-TBP EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS CROMATOGRÁFICOS	75
IX.1. COMPARAÇÃO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM A CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO	82

FIGURAS

V.1. CURVA DE QUEBRA GENÉRICA	37
VI.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR. SISTEMA U(VI)-H ₂ O ₂ - CARBONATO	40
VI.2. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR. SISTEMA U(VI)-H ₂ O ₂ -CARBONATO	42

VI.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR. SISTEMA U(VI)- ARSENATO III	44
VI.4. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR. SISTEMA U(VI)-ARSENATO III	50
VII.1. CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM MEIO CLORÍDRICO. SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP	59
VII.2. CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM MEIO FOSFÓRICO. SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP	60
VII.3. CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS. SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP	62
VII.4. CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS. SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP	63
VII.5. CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS. SISTEMA XAD-4-D2EHPA-TBP	66
VII.6. CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS. SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP	69
VII.7. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO NA ELUIÇÃO DO URÂNIO. SISTEMA XAD-7- D2EHPA-TBP	72

∞ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○ ○○

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR CROMATOGRAFIA
DE EXTRAÇÃO: SISTEMA U (VI) - H_3PO_4

JULIA SATIE MORITA NOBRE

RESUMO

Tendo em vista a crescente preocupação em recuperar o urânio como subproduto do processamento de rochas fosfatadas, procurou-se neste trabalho avaliar as possibilidades de separação do urânio de lixívias fosfóricas por cromatografia de extração.

Estudou-se o comportamento do urânio em meio fosfórico em diversos tipos de leitos cromatográficos, utilizando-se a mistura orgânica Ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico (D2EHPA) - Fosfato de tri-n-butila (TBP) como fase estacionária. Foram usados como materiais de suporte a alumina, o carvão ativado e os polímeros macroporosos XAD-4 e XAD-7. Os melhores resultados de separação do urânio de lixívias fosfóricas foram obtidas com os polímeros poliacrílicos XAD-7, tanto em relação às características cromatográficas, como à melhor retenção de fase orgânica.

O urânio foi retido quantitativamente em colunas de D2EHPA-TBP-XAD-7 de soluções preparadas em laboratório, de composição semelhante às lixívias provenientes da dissolução de minérios fosfatados.

A eluição do urânio nesse sistema foi estudada com diversos agentes e os melhores resultados foram obtidos com ácido fosfórico, sendo 5,0 M sua concentração ótima.

A coluna assim preparada apresentou uma estabilidade bastante satisfatória, observada em 20 ciclos cromatográficos.

O controle de retenção do urânio foi feito por titulação indireta com dicromato de potássio e por espectrofotometria de absorção molecular com água oxigenada-carbonato.

Fez-se necessária ainda a adaptação de um método de determinação de urânio, em meio fosfórico, de sensibilidade superior aos já conhecidos, que pudesse ser aplicável aos licores ácidos de minérios fosfatados. Utilizou-se um método combinado, de extração-fotométrico, com Arsenazo III (ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico-2,7-bis(azo-2)fenilarsônico) como reagente cromóforo para o urânio.

SEPARATION AND CONCENTRATION OF URANIUM BY EXTRACTION
CHROMATOGRAPHY : SYSTEM U (VI) - H_3PO_4

ABSTRACT

The recovery of uranium as a byproduct from the processing of phosphatic rocks means a potentially substantial source of uranium.

The feasibility of using the extraction chromatographic technique as a way to recover uranium from this source was evaluated in this work.

The behaviour of uranium from raw phosphoric acid solutions in chromatographic systems using the mixture di(2-ethyl hexyl)orthophosphoric acid (D2EHPA) - tributyl phosphate (TBP) as the stationary phase was studied. Materials as alumina, activated carbon and the macroporous resins XAD-4 and XAD-7 were used as supports for organic stationary phase.

The best results were obtained with polyacrylic polymer XAD-7, due to its excellent chromatographic properties and efficient organic phase retention.

Uranium was quantitatively retained by D2EHPA-TBP-XAD-7 columns from synthetic phosphoric acid solutions with typical composition of phosphatic acid liquors.

The elution of uranium from this system was also studied, and the best results were obtained with phosphoric acid solutions.

This chromatographic column presented a high stability, not changing their properties even after more than twenty cycles, including the conditioning, sorption, washing and elution steps.

Uranium determinations were performed by indirect titration with potassium dichromate and by molecular absorption spectrophotometry with hydrogen peroxide-carbonate.

A new and more sensitive method for uranium determination in phosphoric medium, which might be applied to acid liq

uors of phosphatic ores, was developed. It was used an extraction-photo
metric method, with Arsenazo III (1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disul
phonic acid-2,7-bis(azo-2)-phenylarsonic acid) as the reagent for ura
nium.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

A crescente demanda de urânio no mercado mundial é uma consequência direta do desenvolvimento da indústria nuclear nos últimos anos. Este fato, aliado à possibilidade de escassez de suas reservas, visto que relativamente poucos depósitos de alto teor tem sido encontrados, tem levado à necessidade de se voltar maior atenção às fontes secundárias de urânio.

Alternativas como a refinação de minérios de baixo teor, a recuperação de urânio a partir da água do mar, de resíduos industriais (caso da produção de cobre) e de licores residuais (produzidos em operações de lixiviação de minérios) têm sido exploradas com interesse cada vez maior⁽⁴²⁻⁵⁰⁾. De especial importância na recuperação do urânio como subproduto são as indústrias de fosfato, visto que muitos minérios fosfatados contêm quantidades apreciáveis de urânio aproveitável.

São bastante conhecidas as associações de urânio nestes tipos de rochas, encontrando-se na faixa de concentração de 30 a 200 ppm, com variações de depósito para depósito⁽⁷³⁾.

O tamanho dos depósitos de fosfato existentes sugere a possibilidade de constituir uma fonte adicional de urânio bastante significativa, em vista da considerável quantidade de rocha processada anualmente.

De um modo geral, os métodos de recuperação de urânio vem sendo planejados a partir de processos industriais já exis

tentes e em funcionamento para a produção de ácido fosfórico e outros derivados fosfatados. Dessa forma, são obtidos concentrados muito mais econômicos do que os usualmente produzidos a partir de minérios uraníferos.

Em linhas gerais, tem-se então que ao produto primário pode ser atribuído o custo da mineração e do processamento da rocha fosfatada, permitindo assim reduzir consideravelmente o custo do aproveitamento do urânio como subproduto. A estimativa de perda de urânio desta fonte corresponde a cerca de 3 820 toneladas por ano⁽⁷³⁾.

Os métodos conhecidos de aproveitamento de urânio de lixívia fosfórica utilizam a técnica de extração líquido-líquido em sua quase totalidade, graças à sua versatilidade e economicidade.

A primeira experiência brasileira nesta linha de trabalho foi feita por ALMEIDA⁽³⁾, no Centro de Engenharia Química do IPEN. A separação do urânio da lixívia clorídrica do fosforito de O linda foi feita por extração líquido-líquido no sistema ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico (D2EHPA) - fosfato de tri-n-butila (TBP). O produto industrial de interesse, no caso, é o monohidrogenofosfato de cálcio, empregado como fertilizante.

O presente trabalho faz parte deste esforço, utilizando-se a técnica de cromatografia de extração, até então praticamente restrita a fins analíticos. Com base no conhecimento adquirido em sistemas de extração líquido-líquido, o método apresenta aspectos promissores, considerando-se os recursos da técnica em coluna.

1.1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem, por finalidade, estudar o comportamento do urânio em meio fosfórico em alguns sistemas de cromatografia de extração, tendo como fase estacionária a mistura de ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico e fosfato de tri-n-butila.

A partir de soluções preparadas em laboratório, de composição semelhante às lixívias provenientes de minérios fosfatados, este estudo visa avaliar as possibilidades de desenvolvimento de um método de separação e concentração de urânio por cromatografia de extração.

Com base neste trabalho, propõe-se estabelecer um método de aproveitamento do urânio como subproduto do processamento de minérios fosfatados.

A partir de soluções preparadas em laboratório, de composição semelhante às lixívias provenientes de minérios fosfatados, este estudo visa avaliar as possibilidades de desenvolvimento de um método de separação e concentração de urânio por cromatografia de extração.

Com base neste trabalho, propõe-se estabelecer um método de aproveitamento do urânio como subproduto do processamento de minérios fosfatados.

CAPÍTULO II

MINERAIS FOSFATADOS COMO FONTES POTENCIAIS DE URÂNIO

II.1. ROCHAS FOSFATADAS

O fósforo é um elemento presente em quase todas as rochas da crosta terrestre, mas em sua maioria não é um componente importante, não ultrapassando, em média, o teor de 0,1 %.

O termo rocha fosfatada é comercialmente aplicado às rochas que contem um ou mais minerais fosfatados, de composição adequada e teor em fosfato suficiente para permitir seu uso diretamente ou após tratamento, na fabricação de produtos comerciais. Nestes casos, a concentração de pentóxido de fósforo (P_2O_5) varia em torno de 31% (ou 68 % de fosfato tricálcico)⁽⁷³⁾.

Sob ponto de vista químico, as rochas fosfatadas são compostas principalmente de fluorfosfato de cálcio, $Ca_5F(PO_4)_3$, sendo o fluor muitas vezes substituído por átomos de cloro ou grupos hidroxila. Os minerais que correspondem a esta composição exata são denominados apatita, e apresentam-se sob a forma de cristais prismáticos alongados, incolores ou esverdeados. A apatita favorece substituições isomórficas do fosfato por arsenatos, silicatos, carbonatos e vanadatos. Daí a presença de elevado teor de carbonato de cálcio sob a forma de calcita e menores quantidades de magnesita, mica e olivina⁽¹⁹⁻⁷³⁾.

Já os materiais amorfos, conhecidos como fosforito, são fosfatos sedimentares de origem orgânica, constituindo um sedimento grosseiro, em camadas que variam entre um a dois metros de pro

fundidade. Basicamente, o fosforito é uma mistura de oólitos de fosfato de cálcio em matriz de areia ou argila, pouco solúvel em água, contendo elevado teor de óxido de cálcio (cerca de 47 %) e menores quantidades de magnésio, cobre, boro, manganês e enxofre. Constitui o tipo de depósito fosfático mais abundante, suprimindo quase que 85 % das necessidades mundiais de fosfato⁽¹⁹⁻⁷³⁾.

Na Tabela II.1. são apresentadas composições de minerais de fosfato de diversas origens⁽⁹⁻³⁰⁾.

Dentre esses componentes característicos, WANSER⁽³⁷⁾ inclui ainda a presença das terras raras La (70 ppm), Y (300 ppm) e Ce (30 ppm), na forma de óxidos, fluoretos ou fosfatos.

Com relação às reservas brasileiras de minerais fosfatados, sua estimativa é de 200 milhões de toneladas, com teor médio de 25 % em P_2O_5 ⁽⁴¹⁾.

Os principais depósitos de fosforito localizam-se no Nordeste brasileiro e são bastante semelhantes aos da Flórida, Estados Unidos, em teor e profundidade. Em Olinda encontra-se a maior jazida conhecida e a única de exploração sistemática, com reservas estimadas em 60 milhões de toneladas, com teor médio de 17-18 % de P_2O_5 ⁽¹⁹⁾.

Os minérios apatíticos relacionados com rochas graníticas e pegmatíticas são encontrados na Bahia e Paraíba, sendo os primeiros de boa qualidade para fabricação de superfosfatos. Mais importantes são os depósitos de apatita relacionados com intrusões alcalinas, encontrados nos estados de São Paulo, Santa Catarina e Minas Gerais. Este último é o maior depósito conhecido no Brasil, com reservas estimadas em 92 milhões de toneladas, das quais 45 milhões apresentam teor de P_2O_5 superior a 22 %⁽¹⁹⁾.

De menor importância são os depósitos de alumínio-fosfatos do Maranhão e Pará e os guano-fosfatos de Fernando de Noronha⁽¹⁹⁾.

Tabela II .1.- COMPOSIÇÃO DE MINERAIS FOSFATADOS DE DIVERSAS ORIGENS (a.30)

COMPONENTE	TEOR (% em massa)				
	EUA (Fluorída)	MARROCOS	BU-CRAA	BRASIL (Olinda)	ISRAEL
P ₂ O ₅	30 - 36	33,5 - 34,7	35 - 36	22,87	27,2
Fe ₂ O ₃	0,7 - 2,6	0,9	0,15 - 0,22	4,38	0,15
Al ₂ O ₃	0,7 - 3,6	1,0	0,35 - 0,45	6,0 (semiquant.)	0,3
CaO	46 - 50	50 - 52,5	50 - 51,8	31,35	52,1
MgO	-	-	-	3,67	0,3
F	2,5 - 4	4,0 - 4,2	3,5 - 4	não detectado	3,2
SiO ₂	2 - 10	2,6 - 10,8	5 - 7,8	20,7	1,5
SO ₄	0,2 - 1,5	1,0	0,8 - 1	não detectado	2,2
U ₃ O ₈	0,0170 - 0,0180	0,0140 - 0,0170	0,0115 - 0,0150	0,033	0,018
Ni	-	-	-	0,005 (semiquant.)	ausente
Au	-	-	-	0,0001	ausente

II.2. O TEOR DE URÂNIO EM MINÉRIOS FOSFATADOS

A radioatividade em rochas fosfatadas foi nota da primeiramente em 1908 por STRUTT em amostras de fosforito⁽⁴⁴⁻⁶¹⁾.

A maioria das rochas fosfatadas apresentam um teor de urânio entre 30 e 200 ppm, embora níveis superiores a 1000 ppm sejam mencionados na literatura⁽⁶¹⁾.

Guano e apatita contêm teores de urânio significativamente inferiores ao dos fosforitos marinhos; esta relação entre o conteúdo de urânio e a origem da rocha já é um fenômeno bastante conhecido⁽⁴⁴⁾. Acredita-se que o urânio presente em fosforitos marinhos seja derivado da água do mar ou da percolação de suas soluções. Visto que a concentração de urânio em fosforitos é superior à da água do mar (fator de 10^4 a 10^6), estes minérios apresentam claramente uma afinidade por este elemento⁽⁷⁴⁾.

Na Tabela II.2. são apresentadas as estimativas da quantidade de urânio recuperável de fosfatos da produção mundial, com base em 60 % de conversão em ácido fosfórico e 80 % de aproveitamento total da rocha⁽⁷³⁾.

A Tabela II.3. mostra as principais fontes potenciais de urânio do Brasil, segundo a CNEN⁽²⁹⁾.

II.3. O URÂNIO COMO SUBPRODUTO DO PROCESSAMENTO DE ROCHAS FOSFATADAS

Em virtude de seu baixo teor nos depósitos de rochas fosfatadas, o aproveitamento do urânio a um custo razoável somente pode ser alcançado paralelamente a uma produção econômica de derivados fosfatados. Isto leva os métodos de recuperação de urânio a serem planejados a partir de processos já existentes de produção de fertili

Tabela II.2.- QUANTIDADE MÁXIMA DE URÂNIO APROVEITÁVEL DE ROCHA FOSFATADA (73)

ORIGEM	PRODUÇÃO ANUAL DE ROCHA ^a - 1972 (10 ³ ton.)	TEOR ESTIMADO DE U ^b (ng/g)	QUANTIDADE ESTIMADA DE U NA ROCHA (ton.)	QUANTIDADE ESTIMADA DE U RECUPERÁVEL DA PRODUÇÃO DE H ₃ PO ₄ ^c (ton.)
ISRAEL	937	110	103	49
JORDÂNIA	714	140	100	48
MARROCOS	15105	110	1661	797
SENEGAL	1250	90	113	54
AFR. DO SUL	1966	90	176	85
TOGO	1855	90	167	80
TUNÍSIA	3387	60	203	97
RÚSSIA	10000	40	400	192
EST. UNIDOS	38465			
FLÓRIDA	28000 (70 %)	150*	4200	2016
OUTROS	10465	80	840	403
Total			7963	3821

* valor adotado como teor médio dos fosfatos da Flórida

(a) pós-beneficiamento

(b) de rocha beneficiada

(c) admitindo-se que 60 % da rocha sejam processados a ácido fosfórico

Tabela II.3.- FONTES POTENCIAIS DE URÂNIO NO BRASIL⁽²⁹⁾

ORIGEM	ROCHA ASSOCIADA AO URÂNIO	TEOR DE URÂNIO (%)	RESERVA ESTIMADA (ton. U ₃ O ₈)
Araxã (MG)	Apatita	0,01	20000
		0,01 - 0,05	100000
Olinda (PE)	Fosforito	0,02	50000
Jacobina (BA)	Ouro	0,02	-
P.Caldas (MG)	Caldasito	0,03	300

zantes e outros derivados⁽⁷³⁾.

HIRONO⁽⁴⁵⁾ e RING^(72.73) descrevem os principais métodos em uso corrente de processamento de rochas fosfatadas para produção de fertilizantes, resumindo os méritos dos processos de recuperação de urânio, propostos para integração com a indústria de fertilizantes.

A recuperação do urânio tem sido estudada em todas as etapas do processamento dos minérios fosfatados. Basicamente, o urânio pode ser recuperado a partir de rochas e fertilizantes sólidos, ou de ácido fosfórico de processo úmido:

II.3.1. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ROCHAS FOSFATADAS E FERTILIZANTES SÓLIDOS

Estes processos foram muito usados nos anos 50, mas atualmente são em pequeno número e de menor importância.

São conhecidas três vias de decomposição de rochas fosfatadas na obtenção de fertilizantes: (1) redução térmica (processo de forno), (2) tratamento térmico sem redução e (3) tratamento ácido, método mais comumente usado.

A lixiviação ácida do minério fosfatado, em condições redutoras, produz um resíduo com cerca de 82 % do urânio da rocha⁽⁵⁵⁾. A lixiviação de superfosfatos com ácido^(51.83) ou água⁽⁸³⁾ foi também muito empregada, sendo o urânio recuperado por precipitação⁽⁸³⁾ ou por extração com solventes^(7.58.83).

II.3.2. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE ÁCIDO FOSFÓRICO (VIA ÚMIDA)

A tecnologia dos últimos anos demonstra que somente a partir de ácido fosfórico podem ser recuperadas quantidades significativas de urânio^(73.74). Aproximadamente 75-80 % do urânio da rocha fosfatada se apresenta sob forma recuperável no ácido fosfórico de

processo úmido⁽⁶⁴⁾.

Na produção de fosfato comercial há primeiro a conversão em ácido fosfórico relativamente diluído (cerca de 30 % em P_2O_5), que posteriormente é evaporado a um chamado "merchant acid", de 54 % de P_2O_5 . Visto que quanto maior a concentração de P_2O_5 , maior é a dificuldade de extração do urânio, é neste estágio de 30 % em que são feitas as operações de recuperação do urânio.

Técnicas tais como precipitação, troca iônica e extração com solventes foram extensivamente investigadas no aproveitamento de urânio de ácido fosfórico. Destacou-se dentre elas a extração com solventes como uma das mais bem sucedidas, dada sua enorme versatilidade e economicidade^(4,25,45,73).

A escolha do solvente orgânico é o aspecto mais crítico do processo de extração. Extratores comuns de urânio, tais como o TBP e as aminas alquílicas de cadeia longa não apresentam suficiente poder de extração em meio fosfórico⁽⁴⁹⁾.

Historicamente, o ácido octilpirofosfórico (OPPA) foi o solvente inicialmente escolhido para investigação ao nível de unidade piloto^(34,43,54). O principal processo dos anos 50 (processo AEC) era baseado na extração do urânio com ácido caprilpirofosfórico, sendo o concentrado obtido na forma de UF_4 , por tratamento da fase orgânica com ácido fluorídrico⁽³¹⁾.

Os ácidos alquilfosfóricos constituem, entre tanto, um grupo de compostos quimicamente instáveis e tendem a sofrer degradação hidrolítica, além de constituir um sistema de extração pobre em separação de fases.

Dentre um grande número de extratores potenciais quanto à sua habilidade de extração do urânio de ácido fosfórico, HURST, CROUSE & BROWN⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾ encontraram os maiores coeficientes de distribuição na mistura sinérgica ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) - óxido de trioctilfosfina (TOPO). Com base neste estudo, desenvolveram um processo de extração de dois ciclos: o U(VI) é extraído com D2EHPA 0,5 M - TOPO 0,075 M no primeiro ciclo, e com a mistura D2EHPA

0,3 M - TOPO 0,125 M no segundo, obtendo um produto final de 97 % em U_3O_8 . Na Espanha, este processo é utilizado no tratamento de 3700 m³ de ácido fosfórico / dia⁽³⁰⁻⁵³⁾. Já na França, emprega-se no segundo ciclo de extração um sistema aniônico (aminas terciárias ou quaternárias de cadeia longa), na obtenção de urânio de alta pureza⁽⁴¹⁾.

Posteriormente, MURTHY e colabs.⁽⁶³⁾ observaram uma boa eficiência de extração de U(IV) em meio fosfórico com derivados de ácidos difenilfosfóricos. HURST & CROUSE⁽²⁵⁻⁴⁷⁻⁴⁸⁾ desenvolveram no vo processo de recuperação de urânio utilizando a mistura de ácidos mo no e di-octilfenilfosfóricos como alternativa para D2EHPA-TOPO no pri meiro ciclo de extração eliminando a etapa de oxidação do licor.

Com base nestes dois sistemas extratores , atu almente os de maior importância, novos conceitos foram introduzidos na indústria de aproveitamento de urânio: unidades móveis de extração⁽⁶⁵⁻⁷³⁻⁷⁴⁾ e usinas em módulos⁽²⁴⁻⁷³⁻⁷⁴⁾.

Ao lado da técnica de extração com solventes, a precipitação apresentou grande importância na recuperação de urânio de ácido fosfórico, principalmente por redução como fosfato de U(IV)⁽³²⁻³³⁻⁸⁴⁾ ou como tetrafluoreto de urânio⁽¹²⁾. Atualmente esta técnica encontra pouca aplicação, devido ao tempo exigido para tratamento de vo lumes relativamente grandes de ácido fosfórico⁽³⁸⁾. Outra forma de apli cação dessa técnica consiste na coprecipitação de urânio com hidróxidos ou fosfatos de metais pesados, após separação do ácido fosfórico por ex tração com álcoois⁽³⁶⁾.

Paralelamente aos estudos de recuperação de u rânio por precipitação e extração com solventes, foram investigados tam bém os processos de separação por troca iônica para U(VI)⁽¹⁰⁻¹¹⁻¹³⁾. A principal desvantagem destes processos está na competição do ãon fosfa to, decrescendo substancialmente a seletividade para complexos de urã nio⁽⁴⁻³⁸⁾.

Os processos de separação com resinas catiôni cas mostraram-se técnica e economicamente proibitivos, pela elevada re tenção de cálcio e ferro⁽⁹⁾, além da possibilidade de formação de com plexos aniônicos de U(VI) em meio fosfórico⁽³⁸⁾. WANSER⁽³⁸⁾ sugere méto

do de separação de urânio de lixívias clorídricas de minérios fosfata
dos em resinas aniônicas fortes, após eliminação do ácido fosfórico por
extração com álcoois.

CAPÍTULO III

A TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO

A cromatografia de extração é um processo de separação baseado na distribuição dos componentes entre duas fases líquidas, uma das quais é móvel (aquosa) e a outra, estacionária (orgânica), fixada em um suporte sólido.

Também denominada cromatografia de fase reversa, esta é uma técnica em franca expansão no momento, simples e de fácil execução.

A possibilidade de usar uma grande variedade de agentes extratores como fase estacionária aumenta consideravelmente o número de separações que podem ser executadas. Dessa forma, é possível associar todo o conhecimento adquirido na técnica de extração líquido-líquido com determinado solvente, às características da técnica cromatográfica.

A cromatografia de extração apresenta ainda vantagens adicionais, como:

- um número consideravelmente maior de estádios práticos conseguidos graças à técnica em coluna,

- tratamento de um volume de fase aquosa muito superior ao que poderia ser contactado com a mesma fase orgânica na extração líquido-líquido. Isto porque o contato na coluna se faz continuamente numa relação de fases aquosa/orgânica favorável à extração.

- perdas insignificantes do agente extrator por solubilidade na fase móvel e

- ausência de problemas de separação de fases (emulsões estáveis) comuns a alguns sistemas de extração líquido-líquido.

III.1. MATERIAIS DE SUPORTE⁽¹⁷⁾

Os suportes são de grande importância na cromatografia de extração. Sua função é reter a fase estacionária, mantê-la distribuída uniformemente como um filme delgado, de modo a aumentar a velocidade de equilíbrio entre a fase aquosa (móvel) e a fase orgânica (estacionária).

Um suporte ideal deve preencher os seguintes requisitos básicos:

- apresentar grande afinidade pela fase estacionária, com boa capacidade de retenção,

- deve ser quimicamente inerte: além de não dissolver ou reagir com as fases móvel e estacionária, não deve adsorver os componentes da mistura a ser separada,

- deve consistir de partículas uniformes, que permitam a compactação reprodutível das colunas,

- a granulometria das partículas deve ser tal que permita uma pressão de percolação aceitável para a fase móvel,

- apresentar estabilidade mecânica,

- quando aplicado em análises de rotina ou com finalidades de preparativa, deve ser relativamente barato ou permitir

regeneração.

O suporte pode ser escolhido entre vários materiais que se prestam para a técnica de cromatografia, dependendo das características de cada um (porosidade, resistência química, etc.).

III.1.1. ALUMINA

A alumina é largamente empregada como adsorvente em cromatografia; apresenta boa capacidade de troca, é branca e de fácil obtenção. Pertence ao grupo de suportes de alta energia de superfície, sendo bem umedecida com líquidos fortemente polares.

Pode ser empregada na cromatografia de fase reversa sem nenhum tratamento especial, mas geralmente suas propriedades hidrofóbicas são aumentadas por tratamento com compostos derivados do silicone, tais como o trimetilclorosilano (TMCS), hexametildisilazano (HMDS) e dimetildiclorosilano (DMCS).

São relativamente poucos os trabalhos conhecidos que empregam a alumina como suporte de fase estacionária. Tem sido usada na cromatografia de extração com aminas de cadeias longas⁽¹⁻⁵²⁾ e com ácidos dialquilfosfóricos, em particular o ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico^(70,88,89).

III.1.2. CARVÃO ATIVADO

Assim como a alumina, o carvão ativado é bastante conhecido por suas propriedades de adsorção. Apresenta pouca aplicação como material de suporte em cromatografia de fase reversa, sendo pequeno o número de trabalhos a esse respeito mencionado na literatura

(2.5.6.52)

III.1.3. POLÍMEROS MACROPOROSOS

Os polímeros orgânicos, em particular os copolímeros de poliestireno com divinilbenzeno, podem também ser usados como suportes. Geralmente são produzidos como base para preparação de resinas de troca iônica.

A variação do conteúdo de divinilbenzeno(DVB), a quantidade e a natureza do solvente tem como resultado que a área superficial, a porosidade total e o diâmetro médio do poro do copolímero podem ser alterados em limites bastante amplos.

Como suportes para cromatografia de extração, os copolímeros de poliestireno com DVB são notáveis pelas seguintes propriedades:

- tamanho de poros muito pequenos; inferior a 0,01 μm para a maioria dos produtos e
- inchamento apreciável em solventes orgânicos, propriedade que permite a tais suportes a retenção de quantidades de extractores maiores do que aqueles que não incham.

A literatura sobre cromatografia de extração (17,26,27,35) mostra que relativamente poucos trabalhos tem sido feitos com polímeros macroporosos de poliestireno como suportes.

Estes materiais têm sido utilizados por diversos autores, mas as grandes vantagens práticas de polímeros de elevada área superficial (100 - 300 m^2/g) foram primeiro apontadas por WARSHAWSKY⁽⁶⁵⁾ para separações cromatográficas e aplicação em processos com resinas Amberlite XAD.

PARRISH⁽⁶⁸⁾ comparou polímeros macroporosos comerciais como suportes do trocador iônico líquido Kelex-100, quanto à velocidade de retenção de cobre de soluções aquosas. A melhor velocidade de troca foi apresentada pelo polímero poliacrílico XAD-7. Suportes inorgânicos comumente utilizados como o kieselguhr e a sílica gel mostraram-se inferiores, além da desvantagem de requerer silanização para retenção da fase estacionária.

PREOBRAZHENSKII sugeriu, num dos resumos de cromatografia de extração⁽¹⁷⁾, que a capacidade de extração do solvente que tenha penetrado na matriz polimérica é diminuída, devido à solvatação do polímero pelo extrator.

Ainda segundo alguns autores⁽¹⁷⁾, os coeficientes de distribuição para extratores fixados em copolímeros de poliestireno com divinilbenzeno são mais baixos do que os obtidos por extração líquido-líquido. Para explicar este fato, a matriz polimérica foi considerada um diluente inerte para o extrator.

A propriedade de inchamento destes suportes torna difícil determinar as relações para separação cromatográfica a partir de dados de extração líquido-líquido.

III.2. AGENTES EXTRATORES EM CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO⁽¹⁷⁾

A grande vantagem da cromatografia de fase reversa está na possibilidade de escolha de fases estacionárias, cada uma das quais dispendo de propriedades características de modo a permitir a resolução de um grande número de problemas de separação.

Os principais fatores que devem ser considerados na escolha de uma fase estacionária são:

- poder de retenção (coluna).

- seletividade,
- resolução (coluna),
- capacidade (coluna),
- estabilidade física,
- estabilidade química,
- regeneração,
- reprodutibilidade.

A importância e o número de trabalhos em cromatografia de fase reversa com diferentes agentes extratores sugerem a classificação em três grupos principais de compostos:

- extratores ácidos,
- compostos organofosforosos neutros,
- aminas e sais de amônio quaternário e
- outros tipos de menor aplicação, como os agentes quelantes, trocadores eletrônicos e as combinações sinérgicas.

Neste capítulo será dada maior ênfase à classe dos extratores ácidos, em particular ao ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico (D2EHPA), o qual, em mistura com fosfato de tri-n-butila (TBP), foi utilizado como fase estacionária.

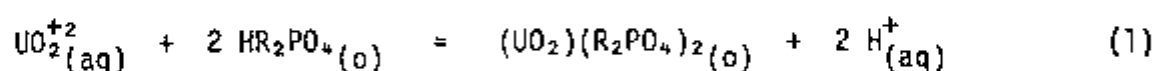
Embora o comportamento de extração da maioria dos extratores ácidos seja relativamente bem conhecido, uma descrição completa do processo cromatográfico é severamente limitada. Isto devido às dificuldades freqüentemente encontradas na avaliação do estado real do elemento de interesse em solução aquosa, além do conhecimento bastante limitado das propriedades termodinâmicas da fase estacionária.

III.2.1. ÁCIDO DI(2-ETILHEXIL)ORTOFOSFÓRICO

Os ácidos dialquilfosfóricos, em particular o ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico (D2EHPA), são os extratores ácidos mais populares em cromatografia de extração. Deste grupo, são também conhecidos e empregados os ácidos di-n-butil-, di-n-octil-, e di-isoamilo-fosfóricos.

O D2EHPA tem sido largamente usado no campo da extração líquido-líquido devido a sua disponibilidade potencial em quantidades comerciais a um custo razoável. Devido a sua popularidade em reprocessamento de material combustível e em separação de terras raras, seu mecanismo de extração de metais tem sido extensivamente estudado e seu comportamento em sistemas de extração líquido-líquido é relativamente bem conhecido.

A extração do urânio de licores ácidos por ácidos dialquilfosfóricos pode ser vista como uma reação reversível representada pela equação (1):



na qual o urânio passa para a fase orgânica como sal solúvel do ácido orgânico^(8.15.17.76).

As expressões da lei da ação das massas correspondentes a esta reação reversível são dadas por (2) e (3):

$$K_c = \frac{[(\text{UO}_2)(\text{R}_2\text{PO}_4)_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{+2}] \cdot [\text{HR}_2\text{PO}_4]^2} \quad (2)$$

onde K_c = constante de extração

$$K_d = \frac{[(UO_2)(R_2PO_4)]}{[UO_2^{+2}]} = \frac{[HR_2PO_4]^2 \cdot K_c}{[H^+]} \quad (3)$$

onde K_d = constante de distribuição

Como todos os ácidos dialquilfosfóricos, o D2EHPA contém um hidrogênio ácido ionizável e um átomo de oxigênio doador de elétrons. Forma dímeros na maioria dos diluentes, devido a formação de uma ponte de hidrogênio intermolecular extraordinariamente forte. É provável que ocorra uma polimerização análoga ou mesmo maior quando fixado em um suporte como fase estacionária, mas nada é conhecido sobre seu estado de agregação.

O D2EHPA tem sido usado com quase todos os materiais de suporte conhecidos. Uma revisão completa até 1975 foi apresentada por BRAUN & GHERSINI⁽¹⁷⁾. Os valores de volumes máximos de D2EHPA retido variam de 0,24 a 0,67 ml de extrator por ml de leito de coluna. Valores de altura efetiva da placa teórica (EHTP) bastante satisfatórios foram obtidos especialmente com kieselguhr hidrofobizado e politetrafluoretileno sinterizado.

Colunas de D2EHPA são consideradas bastante estáveis; variações inferiores a 3 % nas posições dos picos são obtidas com colunas de 10 % de D2EHPA - Hyflo Supercel mesmo após 20 percolações envolvendo um grande intervalo de concentrações de ácidos nítrico e clorídrico⁽¹⁸⁾. O sistema apresenta boa estabilidade tanto com relação à radiação como para agentes oxidantes (persulfato, bromato ou peróxido de hidrogênio).

O sinergismo mais conhecido consiste na combinação de um agente quelante ácido com um extrator neutro, este último um doador de oxigênio ligado a carbono ou a fósforo. Neste caso, a melhoria dos coeficientes de distribuição parece ocorrer devido a formação de complexos mistos do metal com os dois ligantes.

Seja por substituição da água de hidratação do quelato pelo solvente doador, seja por outros mecanismos mais complexos, tem-se que a natureza menos hidrofílica do complexo contribui para sua maior distribuição para a fase orgânica⁽¹⁷⁾.

BLAKE e cols.⁽¹⁶⁾ observaram, em 1957, que o uso de organofosfatos neutros, em combinação com ácidos dialquilfosfóricos resulta em um forte efeito sinérgico da extração de U(VI).

Em combinação com D2EHPA, o efeito sinérgico aumenta na ordem: tributilfosfato (TBP) < dibutilbutilfosfonato (DBBP) < óxido de tributilfosfina (TBPO)⁽¹⁶⁾. Segundo BLAKE e cols., a uma dada concentração de D2EHPA, o coeficiente de extração do urânio primeiramente aumenta com o aumento da concentração do reagente neutro, passa através de um máximo e então decresce. Este máximo é observado em concentrações características para cada classe de composto, isto é, 0,15 M para fosfatos, 0,08 M para fosfonatos, e 0,05 M para óxidos de fosfina.

Jã SATO⁽⁷⁶⁻⁷⁷⁾, em seu estudo de extração de urânio(VI) em meio clorídrico e sulfúrico no sistema D2EHPA - TBP, encontrou valores máximos de coeficientes de partição para uma relação molar fixa de $(TBP/D2EHPA) = 1$.

Também BYKHOVTSOV & ZIMINA⁽²³⁾ demonstraram o aumento das propriedades extrativas de uma mistura equimolar de D2EHPA-TBP em querosene. Esta mistura, preliminarmente saturada com urânio em meio sulfúrico (0,5 moles U/mol D2EHPA) apresentou uma capacidade de extração suplementar de urânio de soluções nítricas, atingindo uma saturação sumária da fase orgânica de 0,917 moles U/mol D2EHPA.

A extração do urânio(VI) de soluções fosfóri

cas com a mistura sinérgica D2EHPA - TOPO em querosene foi estudada por BUNUS e colabs.⁽²⁰⁻²¹⁻²²⁾. Foi investigado especialmente o papel do ácido fosfórico na formação de espécies complexas na fase aquosa, interferindo seriamente no processo de extração do urânio.

ALMEIDA⁽³⁾ estudou a recuperação de lixívias fosfóricas do fosforito brasileiro por extração com a mistura 3,3 % D2EHPA + 2,2 % TBP diluídos em varsol.

Não se tem conhecimento, na literatura, da apliação da mistura D2EHPA - TBP em coluna de extração com caráter sinergístico. Entretanto, com base nos resultados obtidos em sistemas de extração líquido-líquido, propôs-se a utilização desta mistura como fase estacionária das colunas de extração neste trabalho, mantendo-se a relação molar (D2EHPA/TBP) = 1.

III.2.3. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA

A composição da fase aquosa obviamente exerce um papel importante nos coeficientes de distribuição para o urânio.

O efeito do pH da fase aquosa é facilmente interpretado em função do equilíbrio de extração. Os valores dos coeficientes de extração de U(VI) em função do pH apresentados por BLAKE e colabs.⁽¹⁴⁾ foram reunidos na Tabela III.1. Observa-se que o efeito é o mesmo, tanto para extração do urânio com D2EHPA 0,1 M como para o sistema sinérgico D2EHPA 0,1 M - DBBP 0,12 M.

Com relação aos tipos de ânions presentes na solução, a Tabela III.2. apresenta os resultados de BLAKE e colabs.⁽¹⁶⁾.

Pelos dados apresentados na Tabela III.3. ⁽¹⁴⁾ pode-se observar a competição do ânion da fase aquosa com o extrator.

Com relação aos cátions, são fortemente reti

Tabela III.1.- EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO⁽¹⁴⁾

FASE AQUOSA	pH	COEFICIENTES DE EXTRAÇÃO (E_a^0)	
		0,1 M D2EHPA (querosene)	0,1 M D2EHPA-0,12 M DBBP (querosene)
1,5 M SO_4^{-2}	0,5	7	85
1,5 M SO_4^{-2}	1,0	15	280
1,5 M SO_4^{-2}	2,0	250	4600
1,4 M PO_4^{-3}	1,0	1	-
1,4 M PO_4^{-3}	2,0	2	-

Tabela III.2.- EFEITO DE ANIONS NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO⁽¹⁴⁾

ÁCIDO 1,5 M	COEFICIENTES DE EXTRAÇÃO DE URÂNIO (E_a^0)	
	0,1 M D2EHPA	0,1 M D2EHPA-0,11 M TBP
HNO ₃	70	200
HCl	15	70
H ₂ SO ₄	3	12
H ₃ PO ₄	0,5	2,5

Tabela III.3.- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ANION NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO⁽¹⁴⁾

FASE AQUOSA	pH	COEFICIENTES DE EXTRAÇÃO DE URÂNIO (E_a^0)	
		0,1 M D2EHPA	0,1 M D2EHPA-0,12 M DBBP
0,5 M SO_4^{-2}	(H_2SO_4)	7	100
0,5 M SO_4^{-2}	1	110	4000
1,5 M SO_4^{-2}	(H_2SO_4)	3	30
1,5 M SO_4^{-2}	1	15	280
0,4 M PO_4^{-3}	1,2	25	-
1,4 M PO_4^{-3}	1	1	-
3,3 M PO_4^{-3}	-	0,4*	-
5,3 M PO_4^{-3}	-	0,01*	-

* valores obtidos com 0,25 M D2EHPA

dos, além do urânio, o tório, ferro(III) e algumas terras raras.

A revisão feita por BRAUN & GHERSINI⁽¹⁷⁾ sobre cromatografia de extração, e a literatura em geral^(8.26.27.28.35) apresentam dados de distribuição dos elementos em D2EHPA principalmente nos meios clorídrico, nítrico e perclórico. Poucas são, entretanto, as in formações quantitativas de extração em meio fosfórico com esse agente orgânico.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO COM ARSENAZO III

São numerosos os métodos de determinação de u rânio na literatura, com predominância das técnicas colorimétricas e es

pectrofotométricas. Isto se deve ao fato de possibilitarem não sō maior simplicidade nas técnicas de trabalho, como também permitirem determina

ções de baixos teores de urânio devido a elevada sensibilidade de cer

tas reações.

SAVVIN⁽⁸⁰⁾ classifica as reações colorimétricas do urânio em dois grandes grupos.

O primeiro compreende as reações baseadas no e feito cromofórico do urânio, isto é, na sua habilidade de formar compos

tos coloridos com reagentes orgânicos e inorgânicos dos mais simples. E

xemplos de efeitos cromofóricos são dados pelas reações do urânio com

ácido salicílico, tiocianato de potássio e resorcinol, assim como a cor

produzida em soluções concentradas de ácido sulfúrico, perclórico e fos

fórico.

Ao segundo grupo pertencem as reações do urânio com reagentes orgânicos intensamente coloridos. Baseam-se na forma

ção de compostos cíclicos de UO_2^{+2} e U^{+4} com a molécula do reagente, mo

dificando então sua estrutura intramolecular, provocando uma mudança em

sua coloração⁽⁸⁰⁾. Constituem os métodos químicos dos mais sensíveis.

Os reagentes mais usados são os azocorantes do tipo $R_1-N=N-R_2$, sendo especialmente úteis na determinação do urânio os compostos contendo o radical do ácido arsênico.

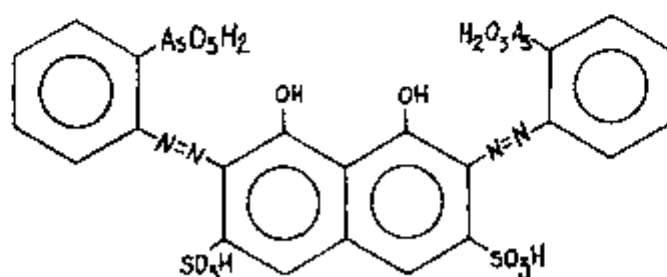
O primeiro reagente deste grupo foi preparado em 1941 por KUZNETSOV⁽⁵⁶⁾, denominado, em sua forma abreviada, de "arsenazo".

Dentre os que se seguiram, destacou-se o Arsenazo III (ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis(azo-2) fenilarsônico) como reagente para o urânio, dada a sensibilidade de suas reações e a sua propriedade de formar quelatos de notável estabilidade. Estas características tornam possível determinar urânio em soluções fortemente ácidas e mesmo na presença de grandes quantidades de fosfato e outros agentes complexantes^(20.79).

IV.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DE ARSENAZO III

Arsenazo III é geralmente obtido na forma de seu sal dissódico; é um pó vermelho escuro, cristalino, solúvel em água e ácidos fracos, facilmente solúvel em soluções diluídas de bicarbonato ou carbonato; é insolúvel em álcool, acetona, éter etílico, ácidos concentrados e soluções saturadas de cloreto de sódio⁽⁷⁸⁾.

Estrutura:



Em soluções aquosas, a cor do Arsenazo III é ditada pelo pH. Para valores de pH superiores a 5, o composto apresenta coloração violeta ou azulada; em meio sulfúrico concentrado a cor é esverdeada, e em HCl de 4 a 10 M a solução é rósea.

Arsenazo III forma complexos 1:1 com cátions de carga +2 e +3, tais como Sr^{+2} , UO_2^{+2} , ZrO^{+2} e La^{+3} . Com cátions tetravalentes, como por exemplo Th, Zr, Hf e U, as composições podem ser relacionadas com as condições do meio (pH e relação entre os componentes), isto é, são possíveis complexos de relação elemento/reagente 1:1 ou 1:2. A composição dos complexos de cátions tetravalentes é sempre 1:2 na presença de grande excesso de reagente⁽⁷⁸⁾.

IV.2. REAÇÕES DE ARSENAZO III COM URÂNIO

A reação do Arsenazo III se processa tanto com U(IV) como com U(VI), embora a natureza da reação (estequiometria dos complexos formados, absorptividades molares, condições de acidez e efeitos de interferências de outros elementos) varie consideravelmente, dependendo do estado de oxidação envolvido.

A principal vantagem da reação de U(IV) com Arsenazo III está no considerável aumento da seletividade e sensibilidade analítica. Por outro lado, a reação de U(VI) conta com o fator maior estabilidade do urânio em seu estado máximo de oxidação. Além disso, o uso da reação com U(IV) implica na necessidade de reduzir o urânio que, ao nível de traços, pode apresentar certas dificuldades de ordem prática⁽⁶⁹⁾.

Considerando-se que o urânio se encontra nas lixívias ácidas de minérios fosfatados no estado oxidado, optou-se pela reação de U(VI) com Arsenazo III para sua determinação analítica. Basicamente são conhecidos dois tipos de reações de U(VI) com Arsenazo III:

a) REAÇÕES DE U(VI) EM MEIO FORTEMENTE ÁCIDO

Em soluções de 5 a 7 M de ácidos nítrico, clo₂rídrico ou perclórico e na presença de grande excesso de reagente, a reação de U(VI) com Arsenazo III é mais seletiva, comparada com reações em baixa acidez.

Nesse meio, ocorre a formação de espécies complexas 1:1 e 1:2 (metal/ligante) com absorptividades molares entre 7,1 a $8,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ (69).

Nessas condições, o número de elementos que podem interferir na reação é consideravelmente reduzido: Th, Hf, Zr e Pu.

b) REAÇÕES DE U(VI) EM MEIO MODERADAMENTE ÁCIDO

Urânio(VI) complexa com Arsenazo III em meio moderadamente ácido (pH 1 a 3) para formar espécies complexas de 1:1, com absorptividade molar de 5,3 a $5,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$.

Sob estas condições a reação exibe uma seletividade pobre, visto que Th, Zr, Fe(III), V, Cr, terras raras e actíni₂deos interferem seriamente. A seletividade pode ser melhorada pelo uso de vários agentes mascarantes, por exemplo EDTA, fluoreto e ácido acetilsalicílico.

Outra alternativa consiste em utilizar os chamados métodos de extração-fotométricos, em que o urânio é purificado previamente, por extração com TBP⁽⁶¹⁻⁶⁷⁾, TOPD⁽⁴⁶⁻⁶⁷⁾, TOA⁽⁶⁶⁾, TIOA⁽⁶⁶⁾ e β-hidroxiquinolina em solventes adequados⁽⁶²⁾, em presença de diversos agentes salinos e mascarantes.

A determinação fotométrica pode ser feita diretamente na fase orgânica, por extração do complexo U(VI)-Arsenazo III com solução de guanidina em álcool (butanol, pentanol, etc.)^(57-69, 78).

Em alguns casos, o urânio pode ser revertido

para a fase aquosa com soluções de Arsenazo III, com as quais são feitas as medidas fotométricas⁽⁷⁸⁾.

SAVVIN⁽⁷⁸⁾, PÉREZ-BUSTAMANTE & DELGADO⁽⁶⁹⁾ apresentam excelentes revisões sobre os métodos de determinação de urânio com Arsenazo III.

Elementos como urânio, tório e zircônio têm sido determinados também em rochas, com Arsenazo III como reagente cromóforo⁽⁸⁵⁾.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

V.1. EQUIPAMENTOS:

V.1.1. pHmetro: os valores de pH foram controlados pelo pHmetro marca Metrohm, tipo E-512, com escala única de 0 a 14.

V.1.2. Espectrofotômetros: foram utilizados nas medidas de absorção molecular os espectrofotômetros da Hitachi Perkin-Elmer, modelos UV-VIS 139 (feixe simples) e 156 (feixe duplo).

V.2. REAGENTES:

V.2.1. Óxido de alumínio neutro para cromatografia, art. 1077 da Merck;

V.2.2. Carvão ativado das Indústrias Químicas Carbofarma;

V.2.3. Polímeros XAD-4 e XAD-7, da Rohm & Haas;

V.2.4. Fosfato de tri-n-butila (TBP), da Merck;

V.2.5. Ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico (D2EHPA), de grau comercial;

V.2.6. Arsenazo III, da Merck;

V.2.7. Os demais reagentes, como ácidos, bases, sais, etanol, benzeno e éter de petróleo são de origem Merck, Baker, Carlo Erba, todos de grau analítico. Os compostos de urânio, de elevada pureza química, foram preparados no Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

V.2.8. Padrão de urânio

A solução padrão de urânio, na forma de cloreto de uranilo, foi preparada da seguinte maneira:

- o diuranato de amônio (DUA), de elevada pureza química, foi calcinado a U_3O_8 durante 2 horas a 900 °C,

- o óxido (padrão primário), foi pesado e dissolvido com mistura de ácidos nítrico e clorídrico, sendo em seguida levada à secar e evaporado várias vezes com ácido clorídrico para eliminação de íons nitrato,

- esse material foi dissolvido com água bidestilada e a acidez da solução ajustada com ácido clorídrico.

V.2.9. Lixívias fosfóricas sintéticas

O comportamento do urânio nos sistemas de extração em coluna foi estudado a partir de soluções fosfóricas preparadas em laboratório, com base na composição química do fosforito de Olin da, segundo os estudos de ALMEIDA⁽³⁾, apresentada na Tabela II.1.

A preparação das lixívias fosfóricas sintéticas foi baseada no processo de dissolução do fosforito (167 g minério/l de lixívia) desenvolvido por ALMEIDA⁽³⁾; quantidades correspondentes à porcentagem de cada componente no minério foram pesadas e dissolvidas com ácido clorídrico, e o pH ajustado no intervalo de 0,4 a 1,0. A solução assim obtida foi filtrada em papel de filtro faixa branca e guardada em estoque.

A Tabela V.1. apresenta a composição da lixívia fosfórica sintética utilizada neste trabalho.

TABELA V.1. - COMPOSIÇÃO DA LIXÍVIA FOSFÓRICA SINTÉTICA

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (g/l)
U	0,040 - 0,070
Ca	37
Fe(III)	5
Al	5
Mg	3,5
P ₂ O ₅	38
Cl	60

V.3. MÉTODOS E TÉCNICAS

V.3.1. FIXAÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA NO MATERIAL DE SUPORTE

A quantidade de fase estacionária impregnada nas partículas do suporte constitui um dos parâmetros primários mais importantes em cromatografia de extração: determina o fator capacidade da coluna e a extensão da linha de difusão da fase estacionária.

De um modo geral, as técnicas de impregnação de suporte devem ser simples e reprodutíveis.

São três as técnicas conhecidas de fixação da fase estacionária no suporte, segundo BRAUN & GHERSINI⁽¹⁷⁾:

V.3.1.1. Evaporação do solvente:

Neste caso as partículas do suporte, secas, são contactadas com o extrator diluído em um solvente volátil. O solvente é então evaporado por agitação em corrente de ar ou nitrogênio, à temperatura ambiente ou com aquecimento. Esta técnica é simples e produz partículas uniformemente impregnadas; é uma das mais utilizadas no campo da cromatografia de extração inorgânica.

V.3.1.2. Filtração do solvente:

Esta técnica consiste em empregar um excesso de mistura de extrator diluída em um solvente volátil. O ar das partículas é removido com vácuo e o excesso de solução eliminado por filtração. Embora as partículas sejam uniformemente impregnadas, apresenta como desvantagem a dificuldade na determinação da quantidade exata de fase estacionária fixada no suporte.

V.3.1.3. Colunas pré-compactadas:

O material de suporte é cuidadosamente introduzido na coluna a seco, mantendo-se em seguida um fluxo de fase estacionária até eliminação total de bolhas de ar. Como no caso anterior, a quantidade de fase estacionária fixada no suporte não apresenta boa reprodutibilidade.

Empregou-se neste trabalho a técnica de evaporação com solvente que, além de ser bastante familiar ao Centro de Engenharia Química do IPEK, é simples e reprodutível, com a vantagem de ser possível a pré-determinação da quantidade exata de fase estacionária na coluna.

A fase estacionária, mistura de ácido di(2-ethylhexil)ortofosfórico e fosfato de tri-n-butila diluída em etanol, foi incorporada embebendo-se as partículas do suporte e deixando-se evaporar o solvente ao ar. O suporte tratado era transferido para a coluna

em forma de suspensão aquosa, de maneira convencional para resinas de troca iônica.

V.3.2. MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO MÁXIMO DE RETENÇÃO DE FASE ESTACIONÁRIA PARA CADA TIPO DE MATERIAL SUPORTE:

Este parâmetro foi determinado com o objetivo de se empregar colunas com a quantidade máxima de agente extrator, mais convenientes quando se visa a concentração de substâncias.

A quantidade máxima de fase estacionária que cada material suporte pode reter foi determinada adicionando-se volumes sucessivos de mistura (3,3 % DZEHPA + 2,2 % TBP) em etanol, deixando-se evaporar o solvente à temperatura ambiente.

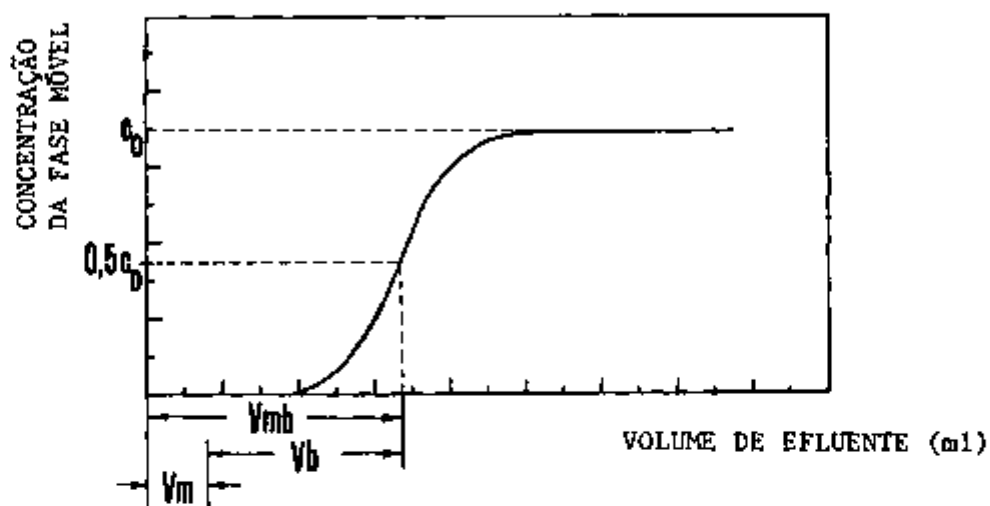
O volume de fase estacionária adicionado, de difícil secagem, acima do qual o material de suporte apresentava alteração na granulometria e no aspecto, foi considerado como sendo o limite máximo de retenção de fase orgânica.

Nos demais experimentos, entretanto, foram utilizadas quantidades ligeiramente inferiores aos máximos determinados, para efeito de estabilidade da coluna, visando evitar o arraste do agente extrator pela fase móvel.

V.3.3. MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SATURAÇÃO DA COLUNA:

A capacidade da coluna pode ser determinada graficamente, a partir das curvas de quebra (break through), ou ainda pelo método de eluição.

No primeiro caso, obtém-se a capacidade de troca teórica da coluna para um determinado íon para curvas simétricas (Figura V.1.). Corresponde à massa do elemento presente no volume V_{mb} de efluente, quando $C = 1/2 C_0$. Na prática, as curvas não apresentam uma simetria completa, de modo que a avaliação é apenas uma estimativa da capacidade de troca total da coluna.



onde : V_m = volume intersticial, ou volume livre
 V_b = volume de quebra (de break-through)
 V_{mb} = volume total de quebra

Figura V.1.- CURVA DE QUEBRA (BREAK-THROUGH) GENÉRICA

No método de eluição procede-se à saturação da coluna com o elemento considerado, até que a concentração no efluente se iguale à do influente (solução carga). A coluna é então lavada para eliminar a solução intersticial, sem remover a substância retida na fase estacionária. Em seguida, o elemento retido é eluído com uma solução adequada para cada caso. A quantidade inicialmente retida na coluna é dada pela concentração da substância no volume de eluído coletado.

Neste trabalho, a capacidade de saturação de cada uma das colunas foi avaliada pelo método de eluição. Tomando-se 2 ml de leite, a coluna era previamente equilibrada com ácido clorídrico 0,35 M (pH 0,6) e saturada com 100 ml de solução de cloreto de urânio 95,44 g U/l (acidez livre 0,35 M). Procedia-se em seguida a lavagem da coluna com água destilada até eliminação completa de urânio intersticial. A eficiência das lavagens foi controlada por meio de reação de toque com ferrocianeto de potássio⁽⁴⁰⁾. Finalmente, o urânio retido na coluna era eluído com solução apropriada (HCl 8 M para colunas de alumina e carvão ativo, e H₃PO₄ 5,0 M no caso dos polímeros macroporosos), o eluído colocado a volume e o urânio determinado volumetricamente, segundo o método descrito em VI.2.

CAPÍTULO VI

MÉTODOS ANALÍTICOS

VI.1. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO COM ÁGUA OXIGENADA EM MEIO CARBONATO

O método de determinação de urânio descrito a seguir tem sido utilizado rotineiramente no Laboratório Analítico do Centro de Engenharia Química; foi aplicado neste trabalho nos estudos de eluição com ácido clorídrico.

O desenvolvimento da coloração do complexo de urânio-VI com água oxigenada é feito em meio alcalino, dada a maior sensibilidade do método, e em presença de carbonato, que permite o uso de menor quantidade de complexante na formação do peruranato colorido.

Caracterizou-se, primeiramente, o complexo de U(VI)-água oxigenada por meio de seu espectro de absorção (Figura VI.1.).

A medida do complexo no máximo de absorção foi evitada devido à influência muito pronunciada do peróxido de hidrogênio, como mostra o espectro prova branca vs. água (Figura VI.1.). As medidas fotométricas foram então feitas em 410 nm, embora nesse comprimento de onda a sensibilidade do método fosse menor.

Procedimento analítico:

- A amostra (0,2 a 5,0 mg de urânio) é pipeta

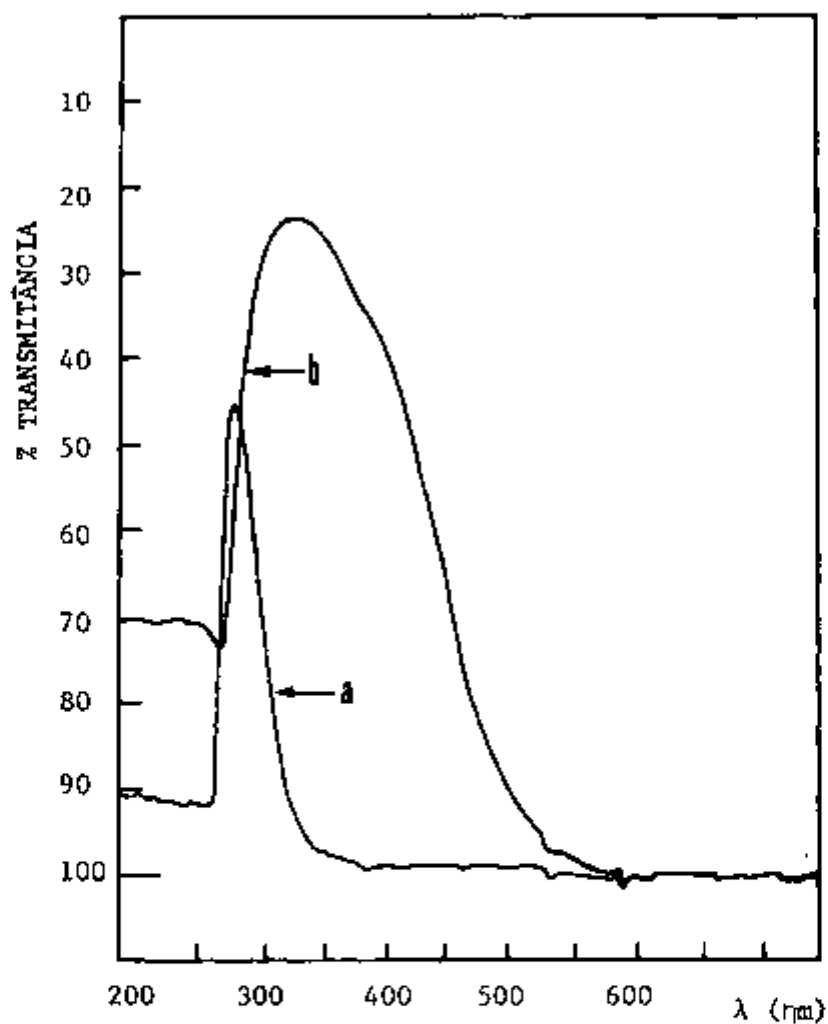


Figura VI.1.- ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR. SISTEMA U(VI)-H₂O₂-CARBONATO

(a) prova branca (H₂O₂-CO₃⁻²) vs. água

(b) complexo U(VI)-H₂O₂-carbonato (2,8 mg U) vs. prova branca

da em um balão volumétrico de 25 ml;

- Procede-se à adição de 10 ml de Na_2CO_3 20g/l e 0,2 ml de água oxigenada 130 volumes;

- A cor do complexo é medida em 410 nm contra prova em branco dos reagentes. A Figura VI.2. apresenta a curva de calibração obtida nestas condições.

VI.2. MÉTODO VOLUMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

Dentre os métodos volumétricos conhecidos de determinação de urânio, os mais comumente utilizados consistem na redução a U(IV) e titulação com solução oxidante padrão.

A redução do urânio com cloreto estanoso e titulação indireta com dicromato de potássio divulgada por MAIN⁽⁵⁹⁾ foi adaptada pelo Laboratório de Pesquisas Orquima⁽¹⁸⁾ e é atualmente utilizado em rotina do Laboratório Analítico do Centro de Engenharia Química.

Procedimento analítico:

- evaporar a amostra de urânio (10 a 100 mg U) com ácido sulfúrico; dissolver o resíduo com água destilada,

- adicionar 2 ml de solução catalisadora de FeCl_3 (1,117 g Fe/l) e 20 ml de HCl concentrado,

- adicionar 5 ml de H_3PO_4 1:1, e aquecer até ebulição,

- adicionar 3,5 ml de SnCl_2 (50 g/l) e deixar em ebulição durante 15 min.,

- esfriar; adicionar 20 ml de HgCl_2 (80 g/l),

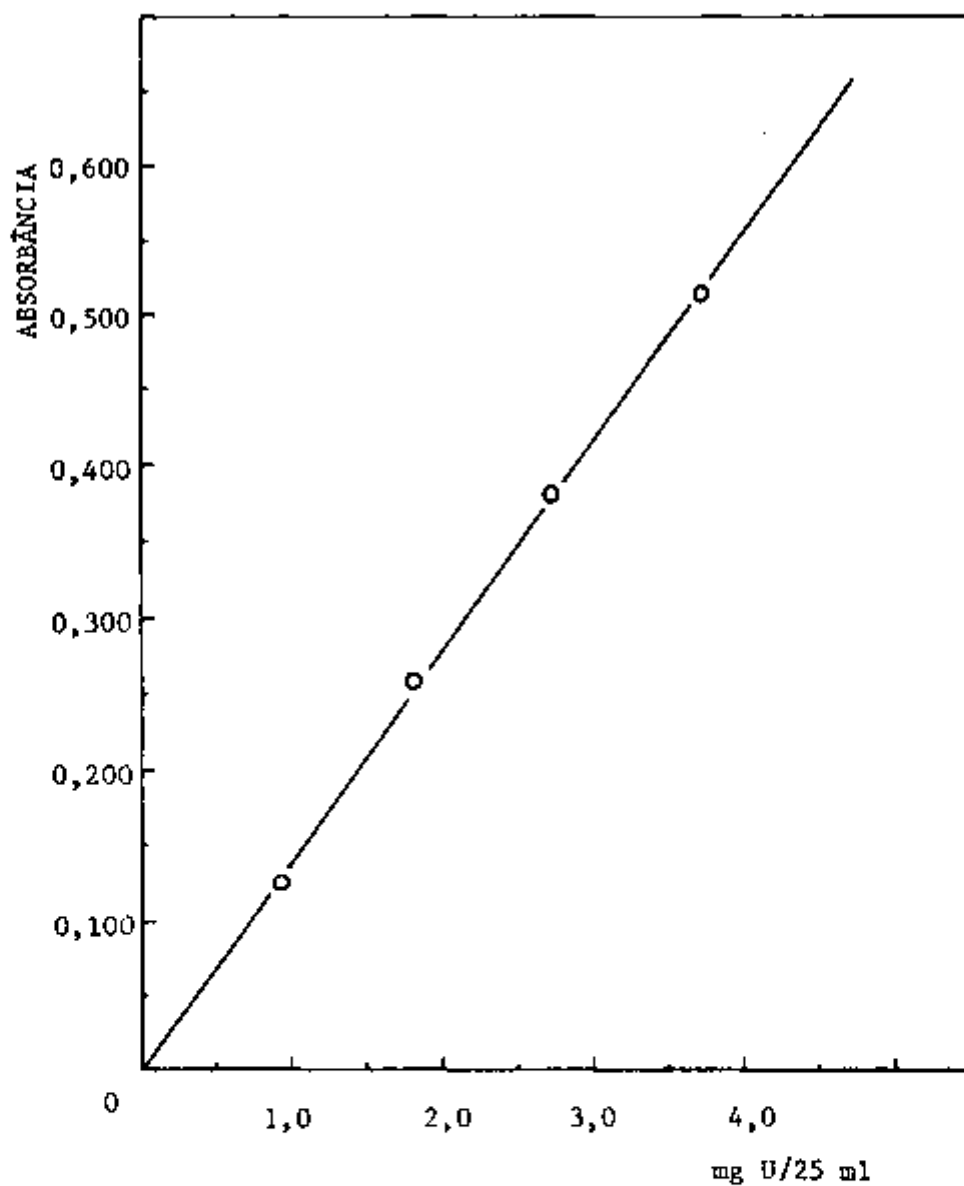


Figura VI.2.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR
Sistema UO_2^{+2} - H_2O_2 -carbonato
 $\lambda = 410 \text{ nm}$, células de 1,0 cm

- envelhecer o precipitado durante 2 min., em atmosfera de CO_2 ,
- adicionar 20 ml de FeCl_3 80 g/l e diluir com água até 250 ml,
- adicionar 15 ml de mistura H_2SO_4 - H_3PO_4 (1:3, v/v),
- adicionar 0,25 ml de indicador difenilamina sulfonato de bário e titular com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02 N. Descontar a prova branca, visto que a maioria dos reagentes aumentam o consumo da solução de dicromato de potássio.

VI.3. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO COM ARSENAZO III

Em vista da séria interferência dos íons fosfato na maioria das reações colorimétricas para o urânio, tornou-se necessária, no decorrer deste trabalho, a adaptação de um método analítico que se mostrasse aplicável às lixívias provenientes da dissolução de rochas fosfatadas.

O método de determinação escolhido foi baseado no trabalho de PALEI e colabs.⁽⁶⁷⁾, com Arsenazo III como agente colorimétrico para o urânio.

VI.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO U(VI)-ARSENAZO III

A Figura VI.3. mostra os espectros de absorção característicos do sistema U(VI)-Arsenazo III.

Observa-se que o complexo exibe dois máximos de absorção, em 600 e 650 nm, sendo este o pico mais intenso, tendo si

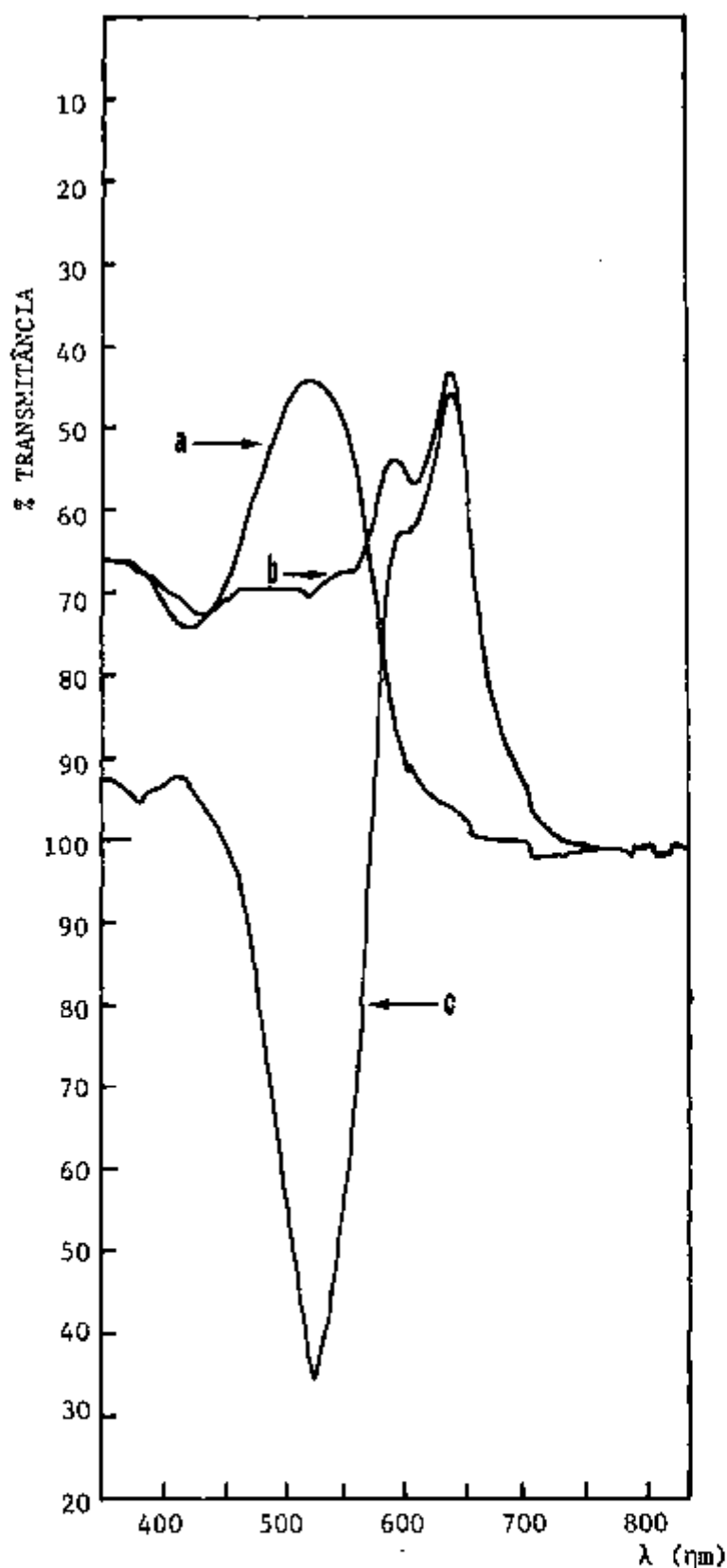


Figura VI.3) - ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR. SISTEMA U(VI)-ARSENAZO III

- (a) prova branca (Arsenazo III em tampão acetato-ácido acético) vs. água
- (b) complexo U(VI)-Arsenazo III (114 μg U) vs. água
- (c) complexo U(VI)-Arsenazo III vs. prova branca

do escolhido para as medidas espectrofotométricas.

Procurou-se, inicialmente, avaliar o grau de estabilidade do complexo, em termos de variação de absorbância com o tempo. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, com leituras de absorbância praticamente constantes durante 24 horas (Tabela VI.1.).

VI.3.2. EXTRAÇÃO DO URÂNIO

Para purificação preliminar do urânio, escolheu-se como agente extrator uma solução de TBP 10 % (v/v) em éter de petróleo.

Com a finalidade de melhorar a seletividade da extração do urânio, utilizou-se o EDTA como mascarante de diversos interferentes.

Segundo a literatura, diversos agentes salinos podem ser usados na extração do urânio com TBP, como NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ⁽⁶⁷⁻⁸⁰⁾. Destes, optou-se pela solução saturada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, indicado por muitos autores como o mais conveniente em presença de ânions complexantes como fluoreto e fosfato^(69,71).

A etapa seguinte do método, lavagem do extrato orgânico, é essencial para o aumento da seletividade da extração e remoção principalmente do alumínio arrastado com o urânio. Utilizou-se neste trabalho a solução indicada por PRISTER & ZUBACH⁽⁷¹⁾, que consiste de NH_4NO_3 50 % (m/v) e 0,1 % (m/v) em EDTA, pH 1,0. Verificou-se ser possível obter uma boa eficiência de lavagem utilizando-se uma relação (FO/FA) = 3/1, em dois estádios.

estágios em 2 etapas

Neste trabalho, decidiu-se proceder às medidas fotométricas em fase aquosa, fazendo-se a reversão do urânio com o próprio agente cromóforo. Segundo PRISTER & ZUBACH⁽⁷¹⁾, a reversão completa do urânio é atingida em pH 3,0. Com base nesses dados, utilizou-se uma solução 0,006 % (m/v) de Arsenazo III tamponada em pH 3,0 (tampão acetato 0,009 M - ácido acético 0,49 M), procedendo-se à reversão em um único ~~estádio~~ etapa.

Tabela VI.1.- VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III
COM O TEMPO

TEMPO (minutos)	ABSORBÂNCIA		
	11 $\mu\text{g U}$	18 $\mu\text{g U}$	32 $\mu\text{g U}$
0	0,208	0,328	0,585
15	0,211	0,323	0,585
30	0,211	0,328	0,593
60	0,208	0,328	0,585
100	0,211	0,328	0,593
120	0,208	0,323	0,593
150	0,208	0,323	0,585
220	0,211	0,328	0,593
340	0,208	0,323	0,593
450	0,211	0,323	0,593
1320	0,211	0,328	0,585
1440(24 hs.)	0,211	0,323	0,585

As medidas fotométricas foram feitas em fase aquosa, em 650 nm, contra a solução de referência, obtida segundo o mesmo procedimento e utilizando-se a mesma quantidade de reagentes.

VI.3.3. ESTUDO DE INTERFERENTES

Nas condições de determinação do urânio, os resultados obtidos em presença de Th, Zr e terras raras mostraram-se insatisfatórios. Com relação aos ânions, as interferências de fosfato, fluoreto e sulfato foram eliminadas com a utilização de nitrato de alumínio como agente salino na extração com TBP.

VI.3.3.1. INTERFERÊNCIA DE TERRAS RARAS

Para esta série de experimentos, escolheu-se o lantânio como elemento representativo das terras raras. Utilizou-se uma solução 3 g $\text{La}_2\text{O}_3/1$, em meio clorídrico, e tomou-se como base uma relação mássica $\text{La/U} \cong 30$.

Três foram as linhas de trabalho estabelecidas com o objetivo de eliminar a interferência desse elemento:

i) inibir a sua extração na etapa de purificação com TBP, pela utilização de ácido oxálico como agente mascarante, além do EDTA. Nas condições de determinação do urânio, as medidas fotométricas obtidas indicaram a ocorrência ainda de uma extração parcial do La,

ii) aumentar o teor de EDTA para 1 % (m/v) na solução de lavagem, e também aumentar o número de lavagens da fase orgânica. Também estes resultados mostraram-se pouco satisfatórios; além da ineficiência da lavagem, verificou-se que o aumento no número de lavagens provoca perda significativa de urânio,

iii) inibir a formação do complexo La-Arsenazo III, adicionando-se à fase aquosa de reversão (na qual são feitas as me

didias fotométricas) complexantes como ácido oxálico, EDTA e fluoreto. Somente este último apresentou boa eficiência de mascaramento; o urânio pode ser determinado em presença de até 350 µg de La com a adição de 4 mg de fluoreto de sódio.

VI.3.3.2. INTERFERÊNCIA DE ZIRCÔNIO

Verificou-se que a adição de fluoreto de sódio (4 mg NaF) à solução de Arsenazo III é suficiente para eliminar a interferência do zircônio para uma relação mássica de $Zr/U \approx 20$. Também a adição de ácido oxálico à solução de leitura fotométrica apresentou uma boa eficiência de mascaramento.

VI.3.3.3. INTERFERÊNCIA DE TÓRIO

Observou-se, nos ensaios preliminares, que o tório constitui um sério interferente neste método: o procedimento adotado para mascaramento de La e Zr, com fluoreto, não se mostrou eficiente para esse elemento.

Outras tentativas, tais como:

i) complexação de tório com EDTA e ácido oxálico na própria solução de Arsenazo III,

ii) duas lavagens da fase orgânica com solução NH_4NO_3 50 % (m/v) e 1 % (m/v) em EDTA, pH 1,0, adotando-se a relação $VO/VA = 1$,

iii) duas lavagens da fase orgânica com solução de NH_4NO_3 50 % (m/v), 0,1 % em EDTA, NaF 0,5 M, utilizando-se a relação $VO/VA = 1$,

não apresentaram resultados satisfatórios.

A eliminação da interferência do tório somente foi levada a termo por meio de lavagens da fase orgânica com HCl 6 N,

com base nos estudos de EBERLE & LERNER⁽³³⁾.

Os melhores resultados foram obtidos com duas lavagens da fase orgânica com solução HCl 6 N (VO/VA = 1), para uma relação Th/U = 20.

VI.3.4. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Como resultado deste estudo, adaptou-se o método para a determinação de urânio em presença de tório, zircônio e terras raras:

- pipetar a amostra (5-50 μ g U) em um funil de separação de 60 ml,
- adicionar 1 ml de EDTA 0,25 M e 10 ml de $Al(NO_3)_3$ saturado,
- extrair com TBP 10 % (v/v) em éter de petróleo (VO/VA = 1),
- lavar a fase orgânica duas vezes com solução NH_4NO_3 50 % (m/v), pH = 1,0, contendo 0,1 % (m/v) EDTA (VO/VA = 3); em presença de tório, lavar a fase orgânica duas vezes com HCl 6 N (VO/VA = 1) e uma vez com solução de NH_4NO_3 50 %, 0,1 % EDTA,
- reverter o urânio para a fase aquosa com 10 ml de Arsenazo III 0,006 % (m/v), em tampão acetato 0,009 M - ácido acético 0,49 M, pH = 3,0, contendo 0,4 g NaF/l,
- medir a absorbância contra prova em branco em 650 nm.

A Figura VI.4. apresenta as curvas de calibração para o sistema U(VI) - Arsenazo III, obtidas nestas condições.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS

VII.1. DETERMINAÇÃO DA RETENÇÃO MÁXIMA DE FASE ESTACIONÁRIA PARA CADA TIPO DE MATERIAL DE SUPORTE

Os valores encontrados para os materiais de suporte utilizados são apresentados na Tabela VII.1.

Tabela VII.1. - CAPACIDADE DE DIVERSOS SUPORTES PARA A RETENÇÃO DA FASE ESTACIONÁRIA D2EHPA-TBP

tipo	SUPORTE	LIMITE MÁXIMO	LIMITE PRÁTICO	LIMITE PRÁTICO
	granulometria (mm)	ml FE* g suporte	ml FE* g suporte	g(D2EHPA-TBP) g suporte
Alumina	0,063 - 0,177	3,0	2,5	0,14
Carvão	0,250 - 0,354	6,0	4,8	0,26
XAD-4	0,297 - 0,595	21,6	17,6	0,96
XAD-7	0,177 - 0,297	28,3	20,8	1,15

* FE = corresponde à mistura D2EHPA 0,1 M + TBP 0,1 M em etanol

VII.2. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DAS COLUNAS

A Tabela VII.2. apresenta os resultados de capacidade de saturação para urânio para os diversos suportes impregnados com fase estacionária, obtidos segundo o método de eluição.

VII.3. COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DO URÂNIO NO SISTEMA D2EHPA-TBP

VII.3.1. A ALUMINA COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP

A alumina foi escolhida como ponto de partida para este trabalho, considerando-se suas propriedades cromatográficas e a facilidade com que permite a observação visual do processo de retenção do urânio. Além disso, é um produto especialmente preparado para fins cromatográficos.

VII.3.1.1. TRATAMENTO PRÉVIO DO SUPORTE ALUMINA:

i) Calcinação da alumina:

Considerando-se a eluição do urânio com solução de ácido forte, verificou-se que a alumina cromatográfica utilizada como material de suporte sofre considerável ataque ácido. Este fato pode ser constatado pela formação de precipitado de hidróxido de alumínio com a adição de NH_4OH à solução resultante do contato do suporte com HCl 6 M.

Procedeu-se então à calcinação prévia do material, a fim de aumentar sua resistência química, solução adotada por alguns autores^(88,89). Não se considerou a possível perda de suas propriedades ativas, visto que sua função é a de um material de sustentação da fase estacionária.

Tabela VII.2.- CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE URÂNIO PARA OS DIVERSOS SUPORTES IMPREGNADOS COM D2EHPA-TBP

MATERIAL DE SUPORTE	RETENÇÃO DE FASE ESTACIONÁRIA (ml FE* /ml suporte)	(ml FE* /g suporte)	CAPACIDADE DE RETENÇÃO (mg U/g suporte)	(mmol U/g suporte)	RELAÇÃO MOLAR UO ₂ ⁺² /D2EHPA
Alumina	2,5	2,5	26,7	0,11	0,43
Carvão	2,0	4,8	19,0	0,08	0,16
XAD-4	10,0	17,6	123,0	0,30	0,28
XAD-7	10,0	20,8	331,2	1,39	0,64

* FE = corresponde à mistura D2EHPA 0,1 M + TBP 0,1 M em etanol

Nesse sentido, recorreu-se a uma calcinação prévia a 900 °C durante duas horas; a solubilização pelo ácido foi praticamente eliminada.

ii) Recobertura do suporte:

Devido ao caráter pouco hidrofóbico da alumina, verificou-se a necessidade de recobrir suas partículas a fim de melhorar a capacidade de retenção da fase estacionária. Segundo JESUS⁽⁵²⁾, o tratamento da alumina com materiais como o isopor (poliestireno) e o silicone melhoram a aderência da fase estacionária ao suporte.

Neste trabalho, a alumina utilizada foi tratada com isopor dissolvido em benzeno, e o solvente eliminado por evaporação ao ar.

O material assim obtido não apresentou alterações em seu aspecto, sem aglomerações que poderiam prejudicar a adição da fase estacionária, com possível queda da capacidade de retenção da coluna.

Utilizou-se a relação 50 mg de isopor por ml de alumina, a qual se mostrou ideal para o tipo de extrator escolhido (D2EHPA e TBP), observando-se uma melhor retenção da fase estacionária e uma diminuição do grau de empacotamento da coluna.

VII.3.1.2. SISTEMA Al_2O_3 -D2EHPA-TBP

Procurou-se inicialmente determinar a quantidade máxima de fase estacionária que pode ser retida na alumina; a relação encontrada foi de 0,093 ml D2EHPA + 0,0066 ml TBP / g Al_2O_3 . Levando-se em conta a estabilidade física da coluna, isto é, procurando-se evitar problemas de reprodutibilidade devido a perdas de extrator, utilizou-se uma relação ligeiramente inferior, chamada limite prático, de 0,083 ml D2EHPA + 0,055 ml TBP / g Al_2O_3 .

A capacidade da coluna assim preparada é de

0,11 mmoles UO_2^{+2} /g Al_2O_3 , correspondente a 0,43 moles UO_2^{+2} /mol D2EHPA.

i) Estudos exploratórios no sistema Al_2O_3 -
D2EHPA-TBP

Nesta primeira fase de exploração do trabalho, dois foram os pontos de partida: (1) utilizar soluções clorídricas de urânio, visto ser este um dos melhores meios de retenção de urânio em D2EHPA-TBP⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, além de não apresentar inconvenientes com relação ao seu controle analítico; (2) utilizar alumina como suporte dada a facilidade com que permite acompanhar o processo de retenção do urânio.

Observou-se uma boa retenção do urânio em soluções de baixa acidez, da ordem de 0,2 - 0,5 M HCl, pela formação de zo na amarela no topo da coluna, o mesmo não ocorrendo em soluções de 5 e 6 M HCl.

A ordem geral do procedimento adotado foi a seguinte, para colunas de 2 g de Al_2O_3 , de 6 mm x 73 mm:

- condicionamento prévio da coluna com solução clorídrica de mesma normalidade da fase aquosa de carga;

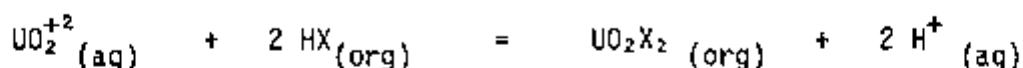
- percolação de solução de cloreto de urânio de concentração 100 mg U/l, até saturação;

- lavagem da coluna com a própria solução de condicionamento.

Ainda visualmente, comprovou-se o aumento da eficiência de eluição à medida que se aumentou a concentração do ácido. Utilizou-se, a princípio, HCl 6,0 M como eluente, tendo em vista o compromisso entre eficiência de eluição e inconvenientes de se trabalhar com soluções ácidas muito concentradas.

Estes primeiros ensaios permitiram comprovar as informações da literatura sobre extração do urânio por D2EHPA-TBP em sistemas líquido-líquido e realizar sua transposição para a técnica de extração em coluna.

A extração do urânio por ácidos dialquilfosfóricos tem sido extensivamente estudada; sua dependência com a acidez da fase aquosa sugere e justifica o mecanismo aceito pela maioria dos autores^(8,17,28,46), segundo a reação:



ALMEIDA⁽³⁾, estudando lixívias do fosforito de Olinda, observou que a porcentagem de urânio extraído pelo sistema D2EHPA-TBP atinge um valor máximo no intervalo de pH 0,7 a 0,85.

De um modo geral, a eliminação da solução intersticial de carga por lavagem da coluna, foi feita com a própria solução de condicionamento. O uso de água como líquido de lavagem, entretanto, apresentou bons resultados, sem qualquer inconveniente para o sistema cromatográfico, mesmo quando aplicado às matrizes fosfóricas. Evidentemente mais vantajosa, foi utilizada em todos os experimentos posteriores.

A eficiência das lavagens foi controlada por reação de toque para urânio, inicialmente com ferrocianeto de potássio⁽⁴⁰⁾ e posteriormente com Arsenazo III.

Os primeiros ensaios exploratórios com o sistema D2EHPA-TBP-Al₂O₃ mostraram que a variação da concentração de urânio na solução de carga não influenciou na capacidade de retenção da coluna, no intervalo de 0,1 a 90 g U/l.

ii) Inconvenientes da coluna de Alumina

Embora de grande aplicação no campo cromatográfico devido às suas propriedades e, em particular, por permitir a visualização da retenção de íons coloridos, a alumina apresenta um alto poder de empacotamento devido a sua pequena granulometria, limitando seu uso como suporte de fase estacionária para colunas pequenas.

Este suporte mostrou-se de grande utilidade na etapa inicial do trabalho. Seu emprego em colunas grandes, em escala industrial, objetivo a longo prazo deste trabalho, somente seria viabilizado com uma produção econômica de alumina granulada ou de microesferas de alumina. A preparação deste material está sendo objeto de estudo de uma dissertação de mestrado, no Centro de Engenharia Química do IPEN⁽⁷⁵⁾

VII.3.2. O CARVÃO ATIVADO COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP

A alumina foi utilizada como material de suporte somente nos estudos preliminares de retenção de urânio e na fase de familiarização com a técnica de extração em coluna. Posteriormente, iniciou-se o estudo com carvão ativado, dada sua melhor aderência com a fase estacionária⁽⁵²⁾, dispensando processos de hidrofobização. Embora não seja muito empregado como suporte em cromatografia de extração, este material foi utilizado neste trabalho considerando-se a sua disponibilidade para uma aplicação em grande escala do processo em desenvolvimento. Um material de baixo custo, de fácil aquisição local e de boas propriedades de fixação da fase estacionária, apresenta, efetivamente, melhores perspectivas de trabalho.

VII.3.2.1. TRATAMENTO PRÉVIO DO SUPORTE CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado foi triturado previamente em almofariz de porcelana e classificado por peneiração.

O material empregado apresentou elevado grau de contaminação de ferro. Considerando-se a possibilidade deste fato vir a constituir inconveniente na determinação dos principais parâmetros da coluna, procurou-se estabelecer um método de eliminação dessa impureza.

O procedimento utilizado consistiu em digestão a quente com ácido clorídrico 6 M, seguido de lavagem com a mesma solução em coluna e, finalmente, lavagem com água. A presença do ferro nas

soluções de lavagem foi controlada por reação de toque com tiocianato de amônio⁽⁴⁰⁾.

VII.3.2.2. SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP

A quantidade máxima de fase estacionária (D2EHPA-TBP) fixada foi de 0,198 ml D2EHPA + 0,132 ml TBP / g carvão, sendo a relação utilizada no trabalho de 0,158 ml D2EHPA + 0,106 ml TBP/g carvão.

A coluna assim preparada apresentou uma capacidade de retenção de urânio de 0,08 mmoles UO_2^{+2} /g carvão correspondente a 0,16 moles UO_2^{+2} /mol D2EHPA.

O comportamento do urânio no sistema cromatográfico foi observado pela obtenção das curvas de quebra (break-through), utilizando-se inicialmente soluções de cloreto de urânio padrão e, posteriormente, soluções fosfóricas e lixívias sintéticas.

i) Urânio em meio clorídrico

O teor de urânio nas frações coletadas de efluente (100 ml) foram analisados por espectrofotometria com água oxigenada, conforme descrito no item VI.1.

A figura VII.1. mostra a curva de quebra do urânio em meio clorídrico.

ii) Urânio em meio fosfórico

A composição da fase aquosa exerce considerável influência na retenção do urânio em colunas de D2EHPA-TBP⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. Em particular, o ânion fosfato diminui consideravelmente o coeficiente de extração do urânio tanto por D2EHPA como pela mistura sinérgica D2EHPA-TBP.

A figura VII.2. apresenta a curva de quebra do urânio em meio fosfórico no sistema CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP.

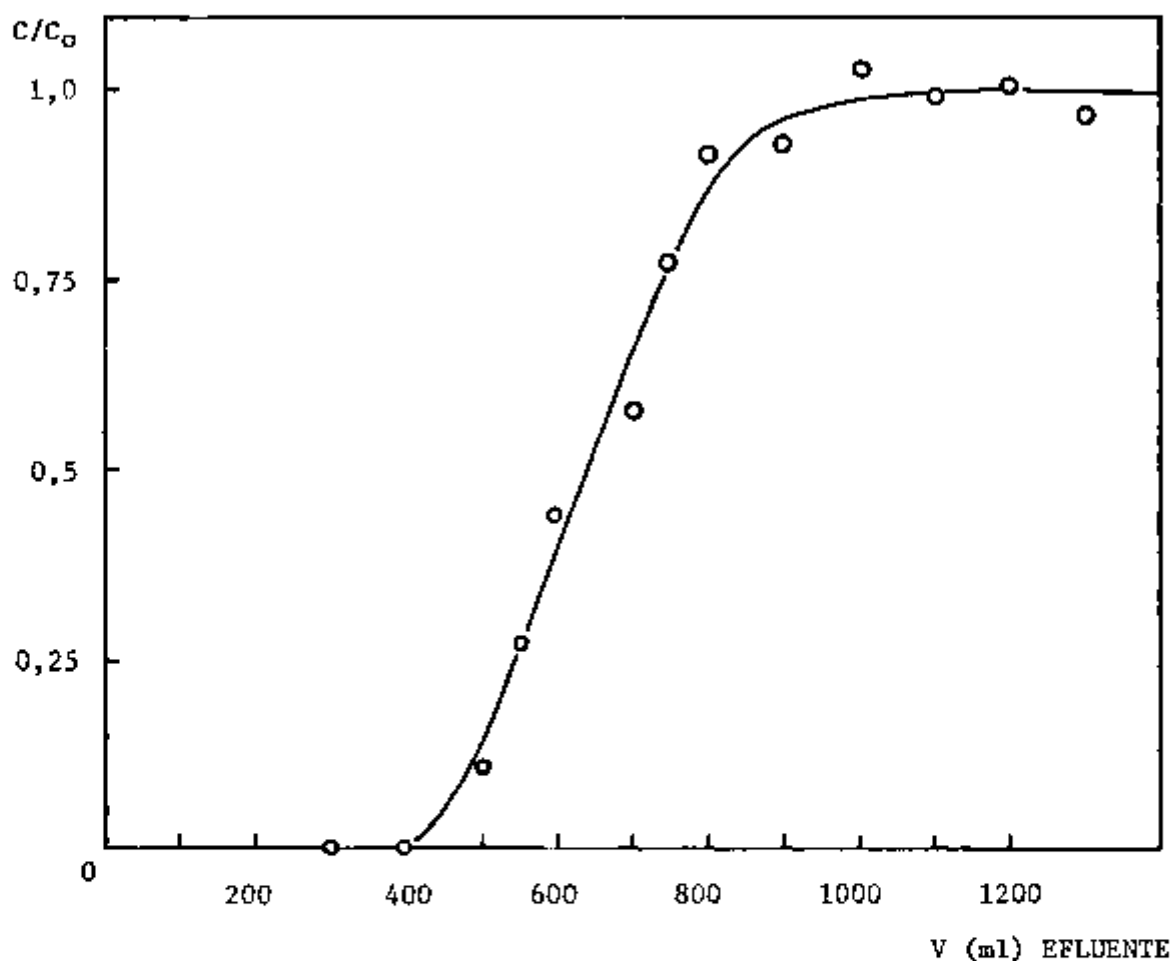


Figura VII.1.- CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM MEIO CLORÍDRICO - SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP

Condições:

- Dimensões da coluna: 0,6 cm x 18 cm
- Volume de leito: 5,0 ml (úmido)
- Vazão: 0,2 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: HCl 0,35 M
- Solução de carga: cloreto de urânio, 48,3 mg U/l, pH = 0,6

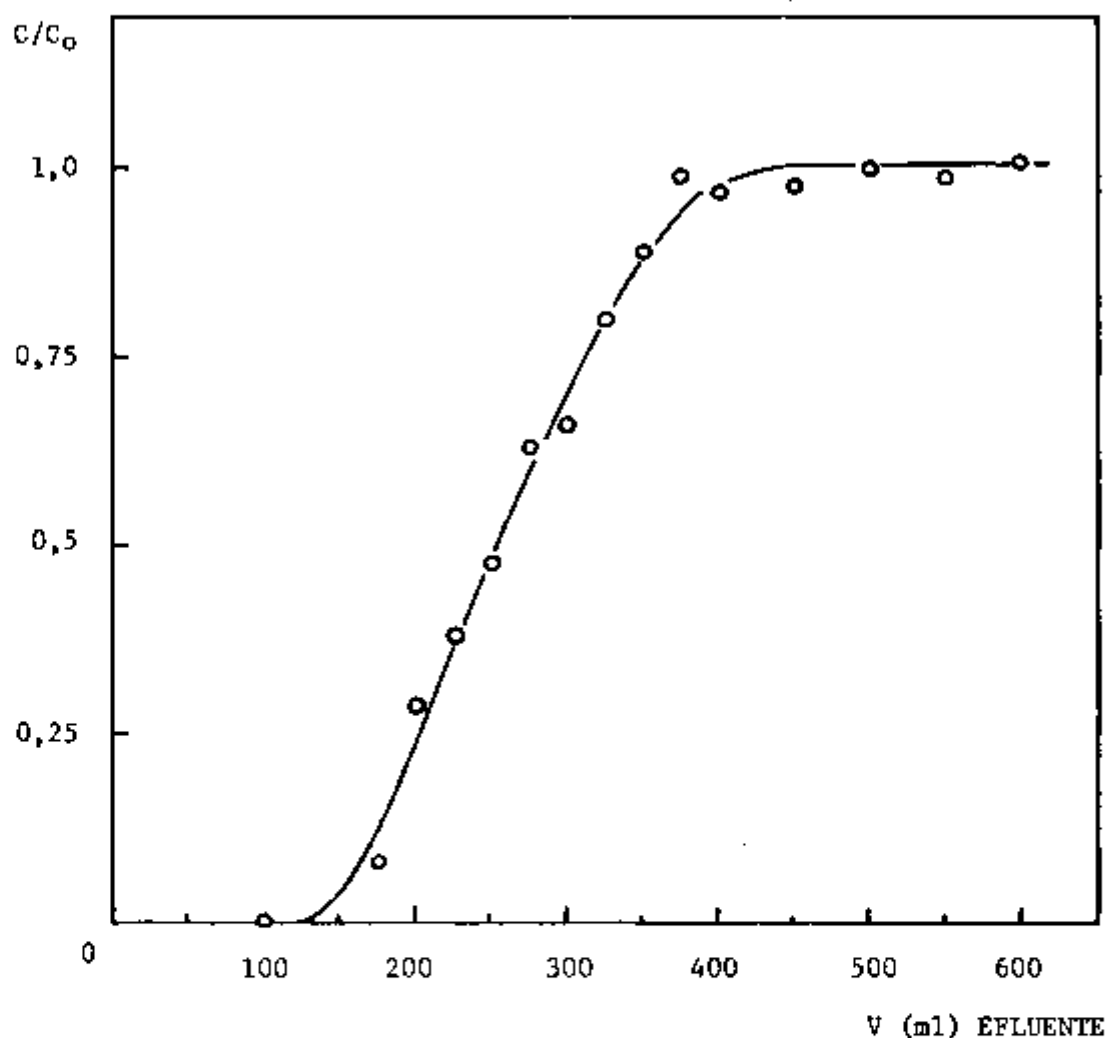


Figura VII.2.- CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM MEIO FOSFÓRICO - SISTEMA CARVÃO ATIVADO-DZEHPA-TBP

Condições:

- Dimensões da coluna: 0,6 cm x 18 cm
- Volume de leito: 5,0 ml (úmido)
- Vazão: 0,2 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: Ca₃(PO₄)₂ 0,27 M, pH = 0,6
- Solução de carga: cloreto de urânio 48,3 mg U/l, 0,54 M PO₄⁻³, pH=0,6

As frações coletadas do efluente foram analisadas pelo método espectrofotométrico com Arsenazo III, descrito no item VI.3.

iii) Urânio em lixívias fosfóricas sintéticas

O estudo seguinte consistiu em observar a retenção do urânio no sistema D2EHPA-TBP-CARVÃO ATIVADO em presença dos interferentes característicos de minérios fosfatados.

A solução de carga empregada foi preparada segundo o procedimento mencionado no item V.2.9.

A curva de quebra obtida é apresentada na figura VII.3. As frações coletadas do efluente foram analisadas pelo método espectrofotométrico com Arsenazo III, descrito no item VI.3.

Em vista dos resultados pouco satisfatórios observados, procurou-se trabalhar com altura maior de coluna (ver figura VII.4).

VII.3.3. RESINA XAD-4 COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP

Em vista dos resultados pouco satisfatórios alcançados com as colunas de alumina e carvão ativado, tratados com D2EHPA e TBP, dada sua baixa capacidade de saturação para urânio em meio fosfórico, insuficiente para uma boa separação de lixívias ácidas, decidiu-se empregar um polímero macroporoso como suporte da fase estacionária.

Nesta etapa, iniciaram-se os estudos de retenção do urânio com o suporte XAD-4, um polímero macroporoso de poliestireno e divinilbenzeno. Segundo a literatura, este material, por apresentar apreciável inchamento em solventes orgânicos, tem a capacidade de reter quantidades maiores de extratores do que suportes que não incham, como é o caso da alumina e carvão ativado.

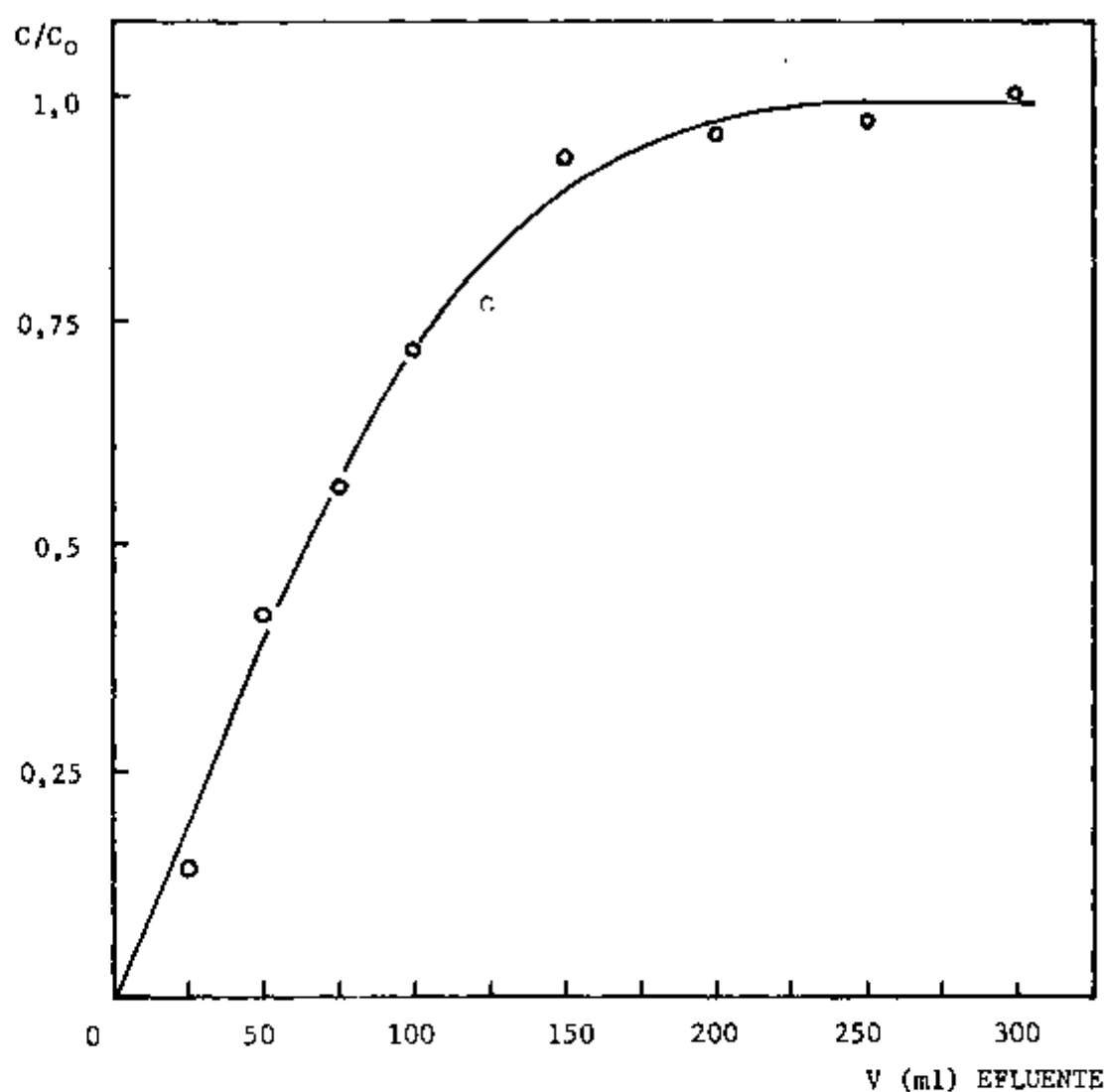


Figura VII.3.- CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS - SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP

Condições:

- Dimensões da coluna: 0,6 cm x 18 cm
- Volume de leito: 5,0 ml (úmido)
- Vazão: 0,2 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: Ca₃(PO₄)₂ 0,27 M, pH = 0,6
- Solução de carga: lixívia fosfórica sintética, 60,2 mg U/l, pH = 0,6

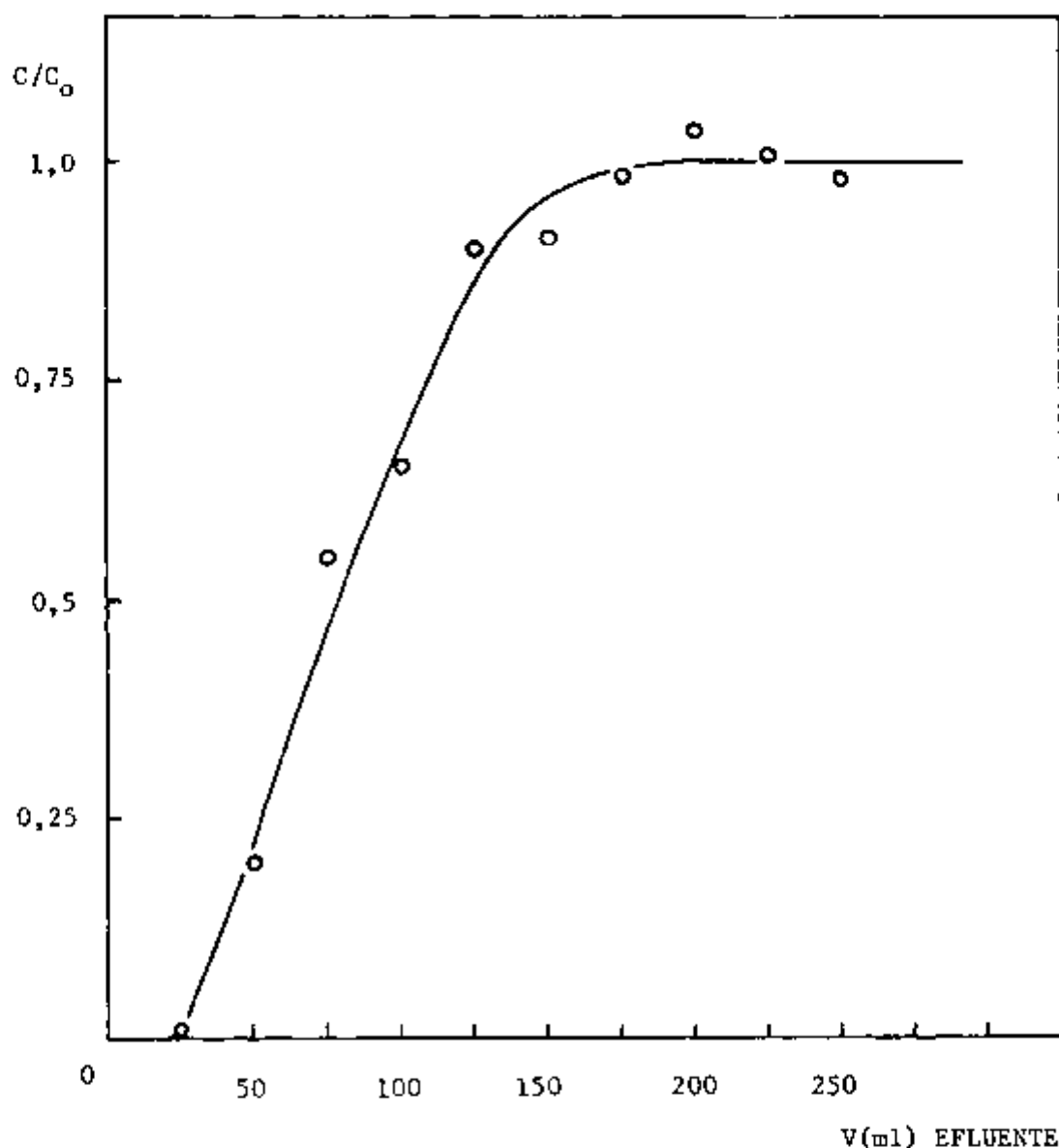


Figura VII.4.- CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS - SISTEMA CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP

Condições:

- Dimensões da coluna: 1 cm x 26 cm
- Volume de leito: 30 ml (úmido)
- Vazão: 0,2 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: Ca₃(PO₄)₂ 0,27 M, pH = 0,6
- Solução de carga: lixívia fosfórica sintética, 60,2 mg U/l, pH = 0,6

VII.3.3.1. TRATAMENTO PRÉVIO DO SUPORTE XAD-4

O polímero XAD-4 foi previamente lavado com água e depois com álcool, para remoção de solvente e monômeros residuais. Posteriormente foi deixado secar à temperatura ambiente.

Nesta etapa foram observados também o comportamento do material, com relação ao inchamento, tanto em meio aquoso como em meio orgânico (álcool etílico). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela VII.3., juntamente com as demais características do material.

Tabela VII.3.- CARACTERÍSTICAS DO POLÍMERO MACROPOROSO XAD-4

CARACTERÍSTICAS

Densidade ^a	0,57 g/cm ³
Granulometria ^a	0,297 - 0,595 mm
Inchamento em meio aquoso ^a	17 %
Inchamento em álcool ^a	67 %
Porosidade ^b	5,0 nm
Volume específico de poro ^b	1,00 cm ³ /g
Superfície específica ^b	784 m ² /g

a- valores determinados neste trabalho

b- valores especificados pelo fabricante (Rohm & Haas)

VII.3.3.2. SISTEMA XAD-4-D2EHPA-TBP

A quantidade máxima de fase estacionária retida no polímero XAD-4 foi de 0,713 ml D2EHPA + 0,475 ml TBP / g XAD-4 ,

sendo utilizada a relação de 0,581 ml D2EHPA + 0,387 ml TBP / g XAD-4 para os ensaios.

Em comparação ao carvão ativado, o XAD-4 utilizado apresentou uma retenção de fase estacionária bastante promissora, além de facilitar a observação visual do processo de retenção do urânio na coluna.

A capacidade de saturação da coluna assim preparada foi de 0,30 mmoles UO_2^{+2} /g XAD-4, equivalente a 0,28 moles UO_2^{+2} /mol D2EHPA.

i) Extração de urânio de lixívias fosfóricas

A curva de quebra da figura VII.5. representa a extração do urânio de lixívias fosfóricas no sistema XAD-4-D2EHPA-TBP.

As frações de efluente foram analisadas pelo método espectrofotométrico com Arsenazo III, descrito no item VI.3.

VII.3.3.3. ELUIÇÃO DO URÂNIO NO SISTEMA XAD-4-D2EHPA-TBP

Ao contrário do observado em colunas de CARVÃO ATIVADO-D2EHPA-TBP e de ALUMINA-D2EHPA-TBP em que a eluição do urânio não apresentou maiores dificuldades nos estudos preliminares, a reversão do urânio mostrou-se bastante lenta e difícil nas colunas de XAD-4-D2EHPA-TBP.

Esta dificuldade encontrada na eluição do urânio pode ser explicada, segundo alguns autores, pela porosidade do suporte utilizado^(17.68). Como o extrator penetra na matriz do polímero invadindo poros pequenos e profundos, a espécie extraída, no caso o íon urânico, também penetra ocasionando velocidades bastante baixas de troca.

Nesta etapa do trabalho experimentaram-se diversos tipos de eluentes: HCl 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 12 M, $(NH_4)_2SO_4$ 1 M (meio ácido), $(NH_4)_2SO_4$ 1 M (meio alcalino), NaCl saturado (meio ácido), Na_2CO_3 20 g/l, H_2SO_4 5 M e HNO_3 5 M. Em todos os casos a eluição mos

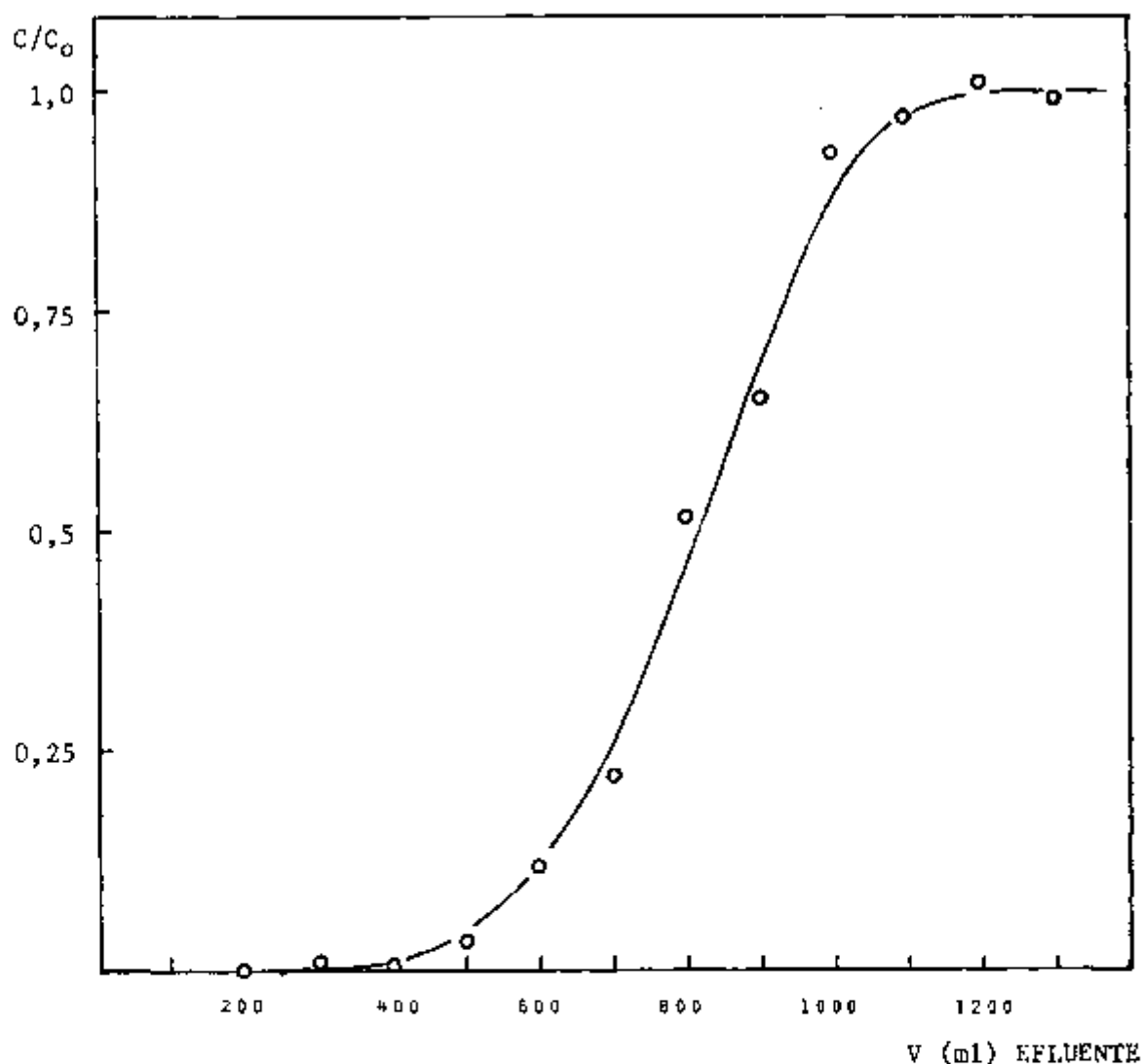


Figura VII.5.- CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS - SISTEMA XAD-4-D2EHPA-TBP

Condições:

- Dimensões da coluna: 1 cm x 26 cm
- Volume de leito: 30 ml (úmido)
- Vazão: 0,2 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: Ca₃(PO₄)₂ 0,27 M, pH = 0,6
- Solução de carga: lixívia fosfórica sintética, 60,2 mg U/l, pH = 0,6

trou-se incompleta e bastante difícil.

Observou-se ainda um considerável arraste da fase estacionária da coluna, quando foram percoladas soluções alcalinas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e Na_2CO_3 , demonstrando ser a estabilidade do agente extrator no suporte bastante afetada pela fase móvel alcalina.

VII.3.4. POLÍMERO XAD-7 COMO SUPORTE PARA D2EHPA-TBP

Devido às dificuldades encontradas na eluição do urânio no sistema XAD-4-D2EHPA-TBP, propôs-se experimentar um polímero macroporoso de diâmetro de poro superior ao do XAD-4. Deve-se, com isso, esperar maiores velocidades de troca na coluna e, portanto, uma eluição mais fácil do urânio.

Optou-se, dessa forma, pelo polímero poliacrílico XAD-7, de aplicação conhecida na literatura de cromatografia de extração como material de suporte^(17,26,27,35,68). HARRISH⁽⁶⁸⁾ encontrou neste material propriedades cinéticas superiores aos demais polímeros macroporosos conhecidos, tomando como fator de comparação a porcentagem de equilíbrio atingido em dois minutos.

VII.3.4.1. TRATAMENTO PRÉVIO DO SUPORTE XAD-7

Analogamente ao XAD-4, este material sofreu o processo de lavagem com água e álcool para remoção de solventes e monômeros residuais.

A tabela VII.4. apresenta as principais características do material.

VII.3.4.2. SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP

O máximo de retenção de fase estacionária encontrado foi de 0,934 ml D2EHPA + 0,623 ml TBP / g XAD-7, sendo a relação empregada de 0,686 ml D2EHPA + 0,458 ml TBP / g XAD-7 para os ensaios.

Tabela VII.4.- CARACTERÍSTICAS DO POLÍMERO MACROPOROSO XAD-7

CARACTERÍSTICAS

Densidade ^a	0,48 g/ml
Granulometria ^a	0,177 - 0,297 mm
Inchamento em meio aquoso ^a	60 %
Inchamento em álcool ^a	77 %
Porosidade ^b	9,0 nm
Volume específico de poro ^b	1,08 cm ³ /g
Superfície específica ^b	450 m ² /g

a- valores determinados neste trabalho

b- valores especificados pelo fabricante (Rohm & Haas)

A capacidade de retenção de urânio da coluna XAD-7-TBP-D2EHPA foi de 1,39 mmoles UO_2^{+2} /g XAD-7, correspondente a 0,64 moles UO_2^{+2} /mol D2EHPA.

i) Extração de Urânio-VI de lixívias fosfônicas sintéticas

A retenção do urânio nesse sistema foi estudada utilizando-se soluções preparadas em laboratório, com base na composição do minério fosforito.

A figura VII.6. apresenta a curva de quebra obtida; as frações de eluente foram analisadas pelo método espectrofotométrico com Arsenazo III, descrito no item VI.3.

VII.3.4.3. ELUIÇÃO DO URÂNIO NO SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP

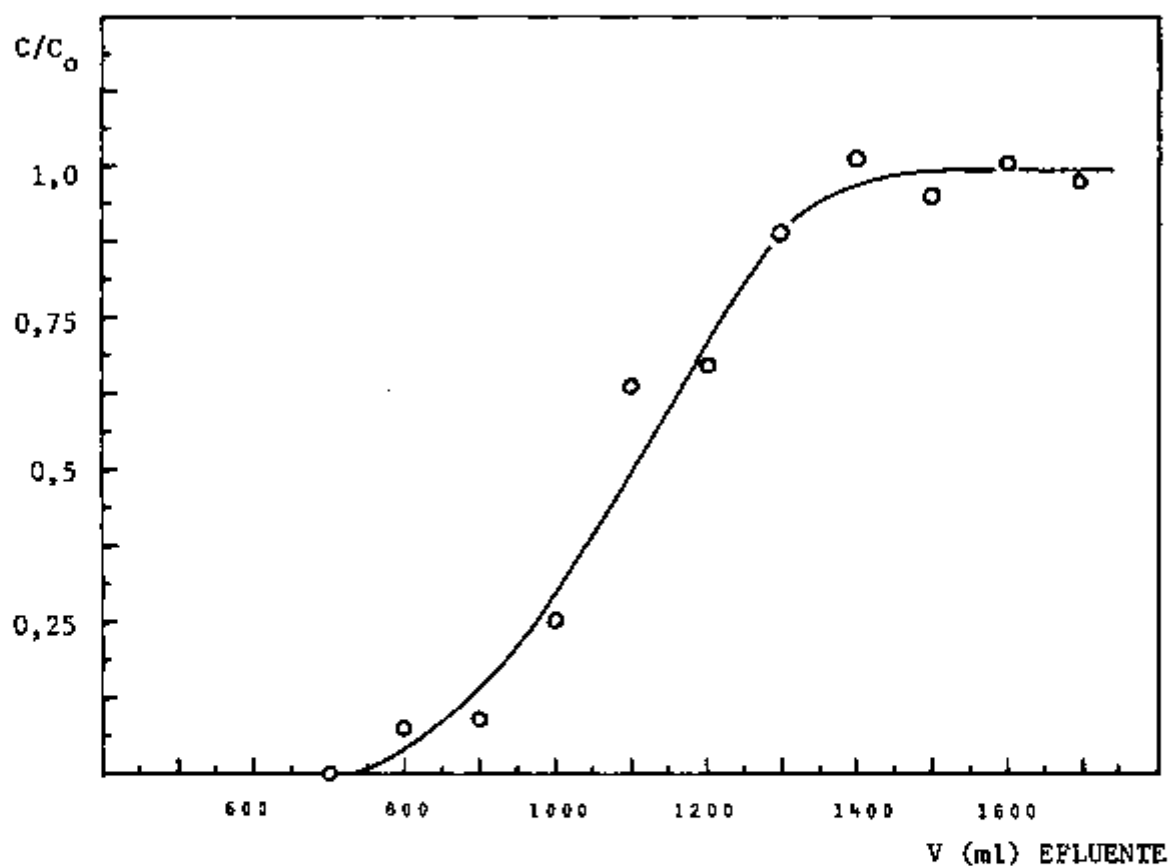


Figura VII.6.- CURVA DE QUEBRA DE URÂNIO EM LIXÍVIAS FOSFÓRICAS - SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP

Condições:

- Dimensões da coluna: 1 cm x 26 cm
- Volume de leito: 30 ml (úmido)
- Vazão: 0,1 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: Ca₃(PO₄)₂ 0,27 M, pH = 0,6
- Solução de carga: lixívia fosfórica sintética, 41,4 mg U/l, pH=0,6

i) Escolha do agente eluente

Da mesma forma que se observou no sistema XAD-4-D2EHPA-TBP, também as colunas de XAD-7-D2EHPA-TBP apresentaram dificuldades na eluição do urânio.

O ácido clorídrico, eluente utilizado com bons resultados em colunas de alumina e de carvão ativado, apresentou baixa eficiência nesse sistema, com XAD-7 como suporte.

Tornou-se necessário, portanto, experimentar outras soluções como eluentes do urânio. As soluções de ensaio foram as seguintes: HCl 8 M, H₂SO₄ 3 M, HNO₃ 7 M, H₃PO₄ 3 M e H₂C₂O₄ 1,5 M. A eficiência de cada uma delas foi determinada em termos de rendimento de eluição, obtida nas seguintes condições:

- Dimensões da coluna: 1 cm x 9 cm
- Volume de leito: 5 ml (úmido)
- Solução de carga: UO₂Cl₂ pH 0,6 0,37 g U/l (100 ml)
- Líquido de lavagem: água desionizada
- Solução eluente: volume 100 ml

Os resultados obtidos são apresentados na tabela VII.5.

O urânio no eluido era levado à secura com ácido sulfúrico para eliminação de matéria orgânica e determinado por titulação indireta com K₂Cr₂O₇, segundo o método descrito em VI.2.

Como era esperado, os valores alcançados para o sistema XAD-7-D2EHPA-TBP mostraram-se superiores aos rendimentos de eluição do sistema XAD-4-D2EHPA-TBP, demonstrando a relação microporosidade do suporte - baixa velocidade de extração.

Tabela VII.5.- ESCOLHA DO AGENTE ELUENTE. SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP

ELUENTE	RENDIMENTO DE ELUIÇÃO DE U-VI (%)
HCl 8 M	51
H ₂ SO ₄ 3 M	55
HNO ₃ 7 M	3
H ₂ C ₂ O ₄ 1,5 M	3
H ₃ PO ₄ 3 M	98

ii) Efeito da concentração do ácido fosfórico na eluição do urânio

Dentre as soluções experimentadas, somente o ácido fosfórico apresentou um bom rendimento de eluição. A seguir, procurou-se determinar a melhor concentração do eluente, estudando-se o efeito da concentração do ácido, por meio das curvas de eluição do urânio.

Foram utilizadas as seguintes concentrações de ácido fosfórico: 3,0, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0 e 7,5 M. A figura VII.7. mostra as curvas de eluição do urânio, obtidas nestas condições:

- Dimensões da coluna: 1 cm x 9 cm
- Volume de leito: 5 ml (úmido)
- Vazão: 0,1 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: HCl 0,35 M
- Líquido de lavagem: água desionizada

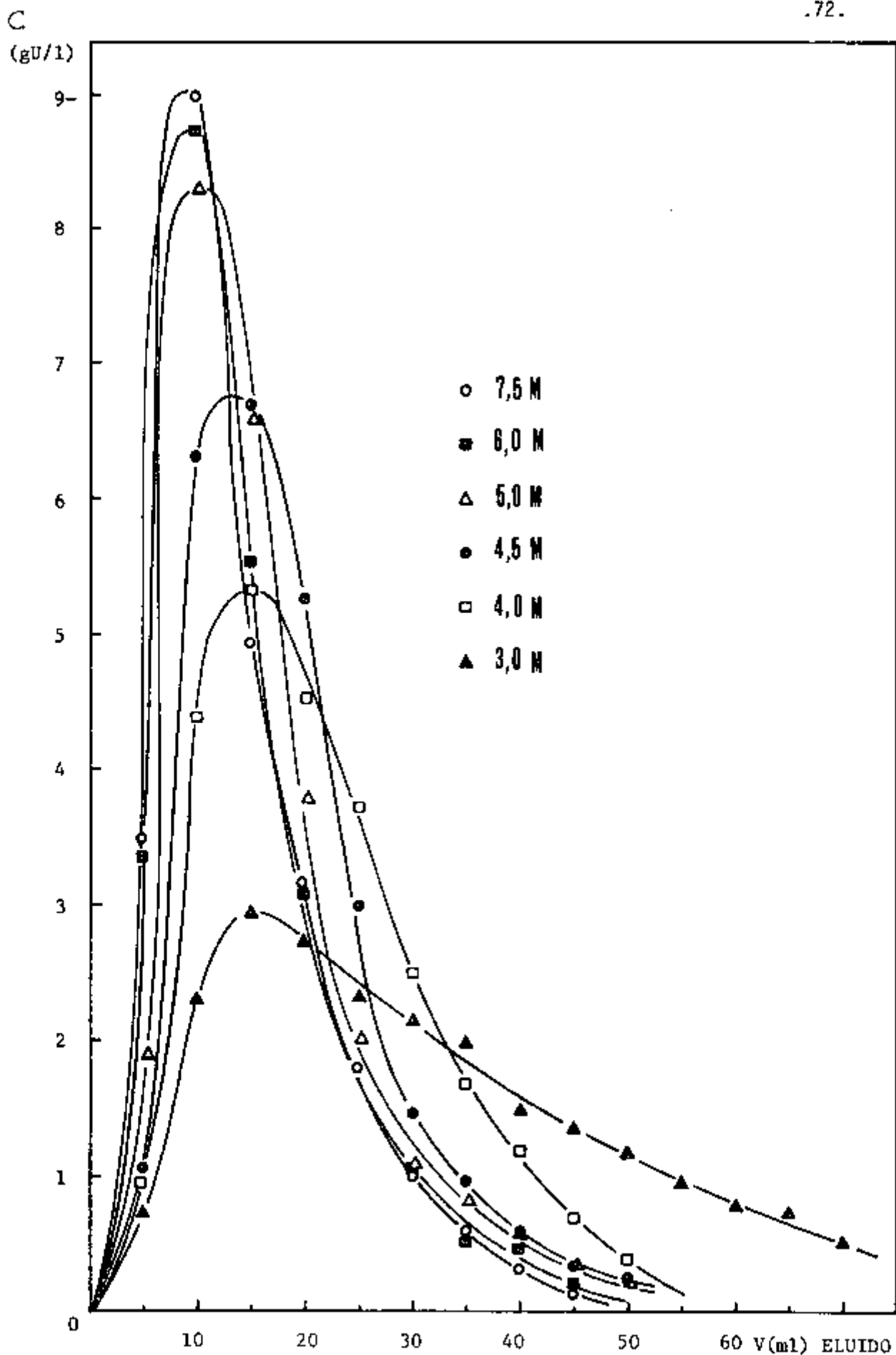


Figura VII.7.- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO NA ELUIÇÃO DO URÂNIO - SISTEMA XAD-7-D2EHPA-TBP

INSTITUTO DE PESQUISA ATOMICA - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

- Solução de carga: UO_2Cl_2 0,37 g U/l, pH 0,6

Para estes estudos de eluição procurou-se cromatografar o urânio na porção superior da coluna; o controle de retenção do urânio foi feito pela reação de toque com Arsenazo III.

O eluído foi coletado em frações de 5,0 ml e o urânio determinado por titulação indireta com dicromato de potássio, segundo o método descrito no item VI.2.

A Tabela VII.6. compara a eficiência de eluíção do urânio em função da concentração do ácido fosfórico, para volumes de 10 e 25 ml de eluente.

Tabela VII.6.- INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO NA ELUIÇÃO DO URÂNIO NO SISTEMA D2EHPA-TBP-XAD-7

CONCENTRAÇÃO DE H_3PO_4 (M)	% DE ELUIÇÃO	
	10 ml	25 ml
3,0	12,0	43,3
4,0	20,8	73,9
4,5	28,8	86,6
5,0	39,8	88,2
6,0	47,6	88,4
7,5	49,0	88,0

Observa-se, pelos resultados, que a partir de 5,0 M o aumento na concentração do ácido não influi na eficiência de elução do urânio. Dessa forma, H_3PO_4 5,0 M foi utilizado como eluente do urânio nos experimentos posteriores.

VII.3.4.4. AVALIAÇÃO DO GRAU DE ESTABILIDADE DA COLUNA XAD-7-D2EHPA-TBP

A estabilidade de uma coluna cromatográfica pode ser avaliada em termos de capacidade de retenção ou reprodutibilidade na posição dos picos de eluição, em função do número de ciclos.

Neste trabalho, observou-se a variação da capacidade da coluna em 20 ciclos cromatográficos (condicionamento com HCl 0,35 M, carga, lavagem com H₂O e eluição com H₃PO₄ 5,0 M).

O urânio no eluido foi determinado pelo método titulométrico, descrito em VI.2. Os valores obtidos são apresentados na Tabela VII.7. e foram determinados nas seguintes condições:

- Dimensões da coluna: 1 cm x 4,5 cm
- Volume de leito: 2,5 ml (úmido)
- Vazão: 0,1 ml/min.cm²
- Solução de condicionamento: HCl 0,35 M
- Solução de carga: 100 ml 95,44 g U/l pH 0,6
- Líquido de lavagem: H₂O desionizada
- Solução de eluição: H₃PO₄ 5,0 M

Como se pode observar experimentalmente, a coluna XAD-7-D2EHPA-TBP apresentou uma estabilidade bastante satisfatória em 20 ciclos.

O material de suporte pode ser regenerado (para posterior reutilização) por remoção da fase estacionária com álcool, acetona ou tetracloreto de carbono.

Tabela VII.7.- CAPACIDADE DA COLUNA XAD-7-D2EHPA-TBP EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS CROMATOGRAFICOS

Nº DO CICLO	CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA COLUNA (mmoles UO_2^{+2} /g XAD-7)
01	1,41
02	1,41
03	1,39
04	1,39
05	1,41
06	1,41
07	1,39
08	1,40
09	1,41
10	1,41
11	1,38
12	1,38
13	1,37
14	1,36
15	1,32
16	1,29
17	1,33
18	1,28
19	1,28
20	1,28

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO

Procurou-se, neste trabalho, adquirir informações a respeito da possibilidade de separação do urânio de soluções fóricas utilizando-se a técnica de cromatografia de extração.

A maioria dos processos comerciais conhecidos de recuperação de urânio baseia-se na técnica de extração líquido-líquido, que se tem destacado dentre as demais por sua versatilidade e economicidade.

Procurou-se então usufruir da correlação existente entre as técnicas de extração líquido-líquido e a cromatografia de extração: ao conhecimento adquirido em sistemas de extração juntar-se-iam os recursos da cromatografia em coluna.

Embora relativamente recente, esta técnica, também chamada cromatografia de fase reversa, tem encontrado crescente popularidade em laboratórios de análises. Trata-se de um método conveniente para a recuperação quantitativa de microquantidades de íons; daí sua grande aplicação em pré-concentração e separação de elementos ao nível de traços. Seu uso, entretanto, tem sido praticamente restrito à escala laboratório, pois muito pouco se conhece de suas aplicações em nível industrial.

Dessa forma, com base em experiências comerciais bem sucedidas de extração com solventes, procurou-se estudar um sistema de cromatografia de extração que permitisse a separação de urânio com as vantagens de seu caráter multiestágio, além de maior aproveita

mento do agente extrator e simplicidade de operação.

VIII.1. ESCOLHA E DEFINIÇÃO DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO

O sistema extrator escolhido consiste na mistura eqüimolar D2EHPA-TBP, amplamente utilizada para a extração de urânio, especialmente em meio fosfórico. Embora TOPO seja indicado como melhor agente sinérgico para D2EHPA, usou-se o TBP neste trabalho, dada sua maior estabilidade química e maior disponibilidade comercial.

Estudaram-se, como materiais de suporte, alumina, carvão ativado e os polímeros macroporosos XAD-4 e XAD-7.

Iniciou-se o trabalho experimental com a alumina, um material cromatográfico bastante conhecido e que, por ser branco, permite acompanhar visualmente o processo de retenção do urânio. Os resultados obtidos mostraram-se bastante satisfatórios: apresentou boa retenção de fase estacionária (Tabela VII.1.) e bom aproveitamento de fase orgânica, como se pode observar pela relação molar $UO_2^{+2}/D2EHPA$, uma das maiores encontradas neste trabalho (0,43 moles UO_2^{+2}/mol D2EHPA, Tabela VII.2.).

O inconveniente apresentado por este tipo de material está no uso em colunas grandes, devido ao empacotamento das mesmas, não permitindo trabalhar em fluxos mais altos, além da necessidade de hidrofobização do suporte. A partir dos resultados preliminares, procurou-se então encontrar um suporte de granulometria e custo compatível com uma aplicação em escala comercial do processo em desenvolvimento.

Experimentou-se, a seguir, carvão ativado, material de baixo custo e boa granulometria. Este suporte apresentou, entre tanto, uma baixa retenção de fase estacionária (Tabela VII.1.) e um aproveitamento de agente extrator inferior aos demais materiais utilizados (0,16 moles UO_2^{+2}/mol D2EHPA, Tabela VII.2.), possivelmente devido à

distribuição bastante ampla do tamanho de seus poros, além de maior interação fase estacionária-superfície do suporte.

Nesse sistema avaliou-se a possibilidade de separação do urânio em meio fosfórico, que se mostrou satisfatória. Em presença de elementos típicos de lixívias fosfóricas, tais como ferro, cálcio, magnésio e alumínio, o volume de quebra da coluna foi imediatamente atingido, indicando a inviabilidade da separação. Também a baixa estabilidade mecânica do carvão ativado utilizado (maior friabilidade), observada durante os experimentos, dificultou a regeneração da coluna e tornou necessária a procura de outro material de suporte.

Conhecidos como importantes materiais cromatográficos, os polímeros macroporosos foram utilizados como suportes neste trabalho; apresentaram características bastante promissoras para utilização em colunas grandes.

Dentre os materiais utilizados, os polímeros XAD-4 e XAD-7 apresentaram os melhores valores de capacidade de retenção de fase estacionária (Tabela VI.1.). Esta maior retenção de extrator pode estar relacionada à propriedade de inchamento destes suportes, além de apresentarem uma elevada superfície específica.

O XAD-7 apresentou a melhor retenção de fase estacionária/g de suporte, e também o melhor aproveitamento de fase orgânica, medido pela relação molar $UO_2^{+2}/D2EHPA$ (Tabela VII.2.). Sua superioridade em relação ao suporte XAD-4 pode ser entendida em termos de maior diâmetro específico de seus poros, que possibilita uma cinética de extração mais favorável. O valor obtido, de 0,64 moles UO_2^{+2}/mol D2EHPA, é superior ao previsto pelo mecanismo proposto em extração líquido-líquido, de 0,5 moles UO_2^{+2}/mol D2EHPA, considerando-se que o D2EHPA forma dímeros em presença da maioria dos diluentes. Entretanto, nada é conhecido sobre seu estado de agregação como fase estacionária fixada em um suporte. Os resultados obtidos permitem supor a possibilidade de ocorrência de uma reação de complexação do tipo (metal/ligante) = 1. Também o papel do TBP como extrator propriamente dito ou agente sinérgico na extração mereceria um estudo mais aprofundado.

Outro fator importante, que influenciou na escolha

do XAD-7 como suporte, foi a melhor eficiência de eluição do urânio retido na coluna. O XAD-4 apresentou uma velocidade de eluição do urânio bastante lenta e apenas parcial para os diversos eluentes estudados. Isto foi devido, provavelmente, ao menor diâmetro de suas partículas, dificultando a saída do urânio retido na matriz polimérica.

Diversos agentes de reversão para o urânio têm sido indicados na literatura para os sistemas líquido-líquido D2EHPA-TOPO e D2EHPA-TBP: soluções de carbonato e ácidos fortes. Verificou-se que soluções ácidas inorgânicas extraíam facilmente o urânio de colunas de alumina-D2EHPA-TBP e carvão ativado-D2EHPA-TBP. Escolheu-se o ácido clorídrico como eluente para as colunas preparadas com esses suportes, considerando-se sua produção próxima à fábrica de processamento do fosforito de Olinda, primeira etapa de aplicação deste processo.

Em colunas de suportes macroporosos, entretanto, estas soluções apresentaram baixa eficiência de eluição. Experimentaram-se soluções de HCl, H₂SO₄, HNO₃, (NH₄)₂SO₄, Na₂CO₃, H₂C₂O₄ e H₃PO₄. Somente este último mostrou rendimento de eluição eficiente do urânio. Pelas curvas de eluição obtidas com várias concentrações de H₃PO₄, definiu-se em 5,0 M a concentração ótima de eluição. As soluções de carbonato, bastante conhecidas como bons reextratores de urânio, bem como outras soluções alcalinas experimentadas, apresentaram o inconveniente de remover também a fase estacionária do suporte.

Uma vantagem da escolha do ácido fosfórico como eluente no sistema XAD-7-D2EHPA-TBP está na possibilidade de recuperação do urânio do eluido na forma de fosfato de urânio, precipitado por simples elevação de pH. Uma vantagem adicional consiste no fato de que o ácido fosfórico já é produzido no processamento do minério.

VIII.2. CONTROLE ANALÍTICO DO PROCESSO

Um dos estudos importantes nesta dissertação foi o controle analítico de urânio em todo o processo.

Para análise de amostras contendo macroquantidades de urânio, como na determinação da capacidade de saturação das colunas, recorreu-se ao método volumétrico, descrito no item VI.2. Para determinação de semi-microquantidades de urânio, como na obtenção das curvas de eluição com ácido clorídrico e curvas de quebra com soluções padrões de cloreto de urânio, utilizou-se o método espectrofotométrico com água oxigenada-carbonato, descrito no item VI.1.

Para acompanhar a retenção de urânio de soluções fosfóricas, em presença de diversos íons interferentes, foi necessário adaptar um método de alta sensibilidade. Escolheu-se como reagente colorimétrico para o urânio o Arsenazo III, dos mais sensíveis, com o qual forma complexos de notável estabilidade. Adaptou-se um método do tipo extração-fotométrico, em que o urânio é previamente purificado por extração com TBP 10 % (v/v) em éter de petróleo.

Considerou-se neste método a interferência dos seguintes elementos na determinação do urânio: tório, zircônio e terras raras (La).

O La^{+3} foi apenas parcialmente mascarado por EDTA na extração com TBP, sendo extraído e complexado com Arsenazo III. Esta interferência foi eliminada com a adição de fluoreto de sódio à solução de reversão, antes da medida fotométrica. O procedimento adotado permite a determinação de urânio em presença de até 30 vezes a massa de terras raras (La).

Da mesma forma, o zircônio pode ser mascarado com fluoreto e ácido oxálico na própria solução de Arsenazo III, numa relação mássica de $\text{Zr/U} = 20$.

A interferência do tório somente foi eliminada por meio de lavagens da fase orgânica TBP com ácido clorídrico 6 N, para uma relação mássica de $\text{Th/U} = 20$. O aumento da acidez da fase orgânica e a possível perda de urânio nestas lavagens adicionais levaram à construção de nova curva de calibração.

A adaptação do procedimento com Arsenazo III

com diferentes soluções de lavagem e o uso de mascarantes tornou o método bastante sensível e de boa reprodutibilidade para determinação de urânio, em presença de fosfato, cálcio e ferro, além de impurezas como zircônio, tório, terras raras (La), magnésio e alumínio.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÃO

O sistema cromatográfico escolhido, XAD-7-D2EHPA-TBP mostrou-se eficiente para a separação de soluções fosfóricas de composição semelhantes às lixívias provenientes de rochas fosfatadas. A técnica de cromatografia de extração utilizada neste trabalho mostrou-se vantajosa sob vários aspectos: o método desenvolvido é simples, conseguindo-se ainda um melhor aproveitamento da fase orgânica, quando comparado à extração líquido-líquido, bem como um fator de concentração de urânio bastante satisfatório (Tabela IX.1.).

Tabela IX.1. - COMPARAÇÃO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM A CROMATOGRÁFIA DE EXTRAÇÃO

Fator de concentração de urânio	Volume de extrator para tratamento de 1 litro de lixívia fosfórica	Tipo de separação	Referência
4	11 ml D2EHPA + 7 ml TBP	líquido-líquido	(3)
10	5 ml D2EHPA + 3,5 ml TBP	cromatografia de extração	(este trabalho)

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a possibilidade de recuperação do urânio de lixívias clorídricas de minérios fosfatados. Posteriormente, este método deverá ser aplicado às lixívias obtidas por ataque clorídrico de rochas fosfatadas brasi

leiras.

Outro estudo que deverá complementar este trabalho de aproveitamento de urânio refere-se à obtenção do concentrado final. Nas condições definidas de eluição com H_3PO_4 5,0 M, o urânio pode ser separado por precipitação como fosfato de urânio ou diuranato de sódio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Cromatografia de fase reversa: separação cádmio-indio no sistema Al_2O_3 -Tri-n-octilamina-HCl. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Junho 1971. (IEA-Pub. 241).
2. AKERMAN, K.; KOZAK, Z.; WIALTER, D. Sorption of uranium on activated carbon and silica gel impregnated with amines. Przemysl Chem., 42: 26-B, 1963, apud Chem. Abstr., 58: 13171c, 1963.
3. ALMEIDA, M.G.A. Estudo para o aproveitamento do urânio como subproduto da fosforita do nordeste brasileiro. São Paulo, 1974. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
4. ANCHONDO ADALID, J.M. Iniciacion al estudio de la recuperacion del uranio del acido fosforico. Orizaba, 1974 (INIS-mf-2065).
5. ANDREEV, P.F.; DANILOV, L.T.; KESHISHYAN, G.O. Application of complex forming chromatography to the process of concentrating micro-quantities of lead and other metal from solutions. Zhur.Priklad. Khim., 34: 2419-26, 1961 apud BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of chromatography library, v.2).
6. ANDREEV, P.F.; ANDREEVA, I.V.; DANILOV, L.T.; KESHISHYAN, G.O. New principles and methods for concentration of elements from ultra dilute solutions and separation of heavy metals of similar properties. Tr. Radiats. Gig., Leningr. Nauchno-Issled. Inst. Radiats.

- Gig., 2: 218-21, 1964, apud BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975 (Journal of chromatography library, v.2).
7. ANDRESEN, A.W. & BRIDGER, G.L. Recovery of uranium from superphosphate. Oak Ridge, USAEC, 1955 (ISC-612).
 8. BAES, Jr., C.F. The extraction of metallic species by dialkylphosphoric acids. J.inorg.nucl.Chem., 24: 707-20, 1962.
 9. BAILES, R.H. Uranium recovery from industrial phosphoric acid. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1950 (DOW-41).
 10. BAILES, R.H. The recovery of uranium from industrial phosphoric acid. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1951 (DOW-62).
 11. BAILES, R.H. The recovery of uranium from industrial phosphoric acid. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1952 (DOW-68).
 12. BAILES, R.H. The recovery of uranium from phosphoric acid solutions: fluoride process. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1949(DOW - 107).
 13. BAILES, R.H. Recovery of uranium from phosphate by ion exchange. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1949. (DOW-108).
 14. BLAKE, C.A.; BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F. Further studies of the dialkylphosphoric acid extraction (Dapex) process for uranium. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Jan. 1957 (ORNL-2172).
 15. BLAKE, C.A.; BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F. The extraction and recovery of uranium (and vanadium) from acid liquors with di (2-ethylhexyl)phosphoric acid and some other organophosphorous acids. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., May, 1955 (ORNL-1903).
 16. BLAKE, C.A.; SCHMITT, J.M.; HORNER, D.E. Synergistic uranium extraction systems. In: BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; CROUSE, D.J.; RYON, A.D. Progress report on raw materials. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., April, 1957. (ORNL-2346).

17. BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of chromatography library, v.2)
18. BRILL, K.S.; FEDERGRUN, L.; HOLZER, S.; MADJAR, J.B.; RÉTHY, B. Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima S/A, 1959. (LPO-2).
19. BRITO, A. Fosfatos procuram autosuficiência. Química & Derivados, 22: 55-65, Agosto 1967.
20. BUNUS, F.T. Determination of low levels of uranium in solutions obtained by acid attack on phosphate rock. Talanta, 24: 117-120, 1977.
21. BUNUS, F.T.; DOMOCOS, V.C.; BULACEANU, R.; DUMITRESCU, P.; POPESCU, G. Uranium determination in phosphoric acid solutions. J. Radioanal. Chem., 33(2): 251-62, 1976.
22. BUNUS, F.T.; DOMOCOS, V.C.; DUMITRESCU, P. Synergic extraction of uranium from phosphate solutions with di (2-ethylhexyl)phosphoric acid, and tri-n-octylphosphine oxide. J. inorg. nucl. Chem., 40: 117-121, 1978.
23. BYKHOVTSOV, V.L. & ZIMINA, T.Ya.- Extractive properties of an equimolar mixture of di (2-ethylhexyl)phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate in kerosene. Sov. Radiochem., 12: 648, 1970.
24. BYRNE, J.U.S. Plant to extract uranium oxide from fertiliser plants. Aust. Financ. Rev., June, 1974, apud RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from the manufacture of phosphatic fertilisers. At. Energy Aust., 20(1): 12-20, Jan. 1977.
25. CANADÁ. Patent 989.623. Oxidative stripping process for the recovery of uranium from wet-process phosphoric acid. HURST, F.J. & CROUSE, D.J.
26. CERRAI, E. Reversed-phase partition chromatography in inorganic chemistry. Milan, CISE, Oct. 1963. (CISE-103).

27. CERRAI, E. Reversed-phase partition chromatography in inorganic chemistry. Milan, CISE, 1966. (CISE-107).
28. CERRAI, E. & GHERSINI, G. Reversed-phase partition chromatography on paper treated with di (2-ethylhexyl) orthophosphoric acid: a systematic study of 67 cations in hydrochloric acid. J.Chromatog., 24: 383-401, 1966.
29. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Urânio no Brasil. Rio de Janeiro, 1974.
30. CORDERO, G.; JODRA, L.G.; OTERO, J.L.; JOSA, J.M. Recuperation del uranio del acido fosforico. Energ. Nucl.(Madrid), 21(109): 297-303, 1977.
31. CRONAN, C.S. Capryl pyrophosphate ester extracts uranium from phosphoric acid. Chem. Eng., 66(9): 108-111, 1959.
32. DELEON, A. & LAZAREVIC, M. Possibilities for recovery of uranium as a byproduct in the production of phosphate fertilizers and tri polyphosphate. Vienna, IAEA, 1966 (IAEA-SM-135/39).
33. EBERLE, A.R. & LERNER, M.W. Separation of uranium from thorium, bismuth and ores with tributylphosphate. Spectrophotometric determination with 8-quinolinol. Anal. Chem., 29(8): 1134-9, Aug. 1957.
34. ELLIS, D.A. The recovery of uranium from industrial phosphoric acids by solvent extraction. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1952 (DOW-81).
35. ESCHRICH, H. & DRENT, W. Extraction chromatography. Bibliography. Mol (Belgium), European Co. for chemical processing of irradiated fuels, June 1971 (ETR-271).
36. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3.965.238. Method of recovering uranium. TABATA, T. Jun.22, 1976.
37. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3.937.783. Recovery of fluorine, uranium and rare earths metal values from phosphoric acid by product

- brine raffinate. WAMSER, C.A. & BRUEN, C.P. Feb.10, 1976.
38. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3.880.980. Recovery of uranium from digested rock solution. WAMSER, C.A. April 29, 1975.
39. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2.743.156. Uranium recovery process. METZIGER, M.C.; LONG, A.; STOLTZ, E.M. April 24, 1956.
40. FEIGL, F. Spot tests in inorganic analysis. Amsterdam, Elsevier, 1958.
41. FRANÇA. Patent 74.36104. Procédé de séparation de l'uranium d'une charge aqueuse contenant des ions uranyles et des ions contaminants. SUNDAR, P.S.; ELIKAN, L.; LYON, W.L. Octob.29, 1974.
42. GASOS, P.; JOSA, J.M.; REGIFE, J.M.; HERNANDEZ, J. Recuperación del uranio de recursos potenciales. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Recovery of uranium from its ores and other sources. Proceedings of a symposium on ... held in São Paulo, Aug. 1970. (IAEA-SM-135/37).
43. GREEK, B.F.; ALLEN, D.W.; TYNAN, D.E. Uranium recovery from wet-phosphoric acid. Ind. Eng. Chem., 49(4): 628-38, 1957.
44. HABASHI, F. Uranium in phosphate rock. Mont. Bur. Mines Geol.Spec. Publ. 52, 1970, apud RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from the manufacture of phosphatic fertilisers. At. Energy Aust., 20(1): 12-20, Jan. 1977.
45. HIRONO, S. Recovery of uranium from wet-phosphoric acid. Tokyo, Tokai, 1975 (PNCT-842-75-05).
46. HORTON, C.A. & WHITE, J.C. Separation of uranium by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide. Direct colorimetric determination with dibenzoylmethane. Anal. Chem., 30(11): 1179-1184, 1958.
47. HURST, F.J. & CROUSE, D.J. Recovery of uranium from wet - process phosphoric acid by extraction with octylphenylphosphoric acid.

- Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 13(3): 286-291, Jul. 1974.
48. HURST, F.J.; ARNOLD, W.D.; RYON, A.D. Recovering uranium from wet-phosphoric acid. Chem. Eng. (N.Y.), 84(1): 56-7, Jan. 1977.
 49. HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. Recovery of uranium from wet-phosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 11(1): 122-128, 1972.
 50. HURST, F.J. Solvent extraction of uranium from wet-phosphoric acid Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1969. (ORNL-TM-2522).
 51. ISGELRUD, I.; CHOCHOLAK, J.; STEPHAN, E.F.; PRAY, H.A.; HAUSER, T. F.; TANGEL, O.F.; RICHARSON, A.C. Recovery of uranium from phosphate rock by the Battelle monocalcium phosphate process. Oak Ridge, USAEC Report, 1949 (BMI-JDS-201).
 52. JESUS, G.A. Separação, concentração e determinação de metais em urânio por cromatografia de extração. Estudo do sistema Al_2O_3 -Tri-n-octilamina-HCl-UO₂Cl₂. São Paulo, 1973 (Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
 53. JOSA, J.M. Uranium ore processing in Spain. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium ore processing. Proceedings of an advisory group meeting on ... held in Washington, Nov., 1975 (IAEA-AG/33-6).
 54. KENNEDY, R.H. Recovery of uranium from low-grade sandstone ores and phosphate rocks. Vienna, IAEA, 1967 apud RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from the manufacture of phosphatic fertilisers. At. Energy Aust., 20(1): 12-20, Jan. 1977.
 55. KETZINEL, Z.; YAKIR, D.; ROSENBERG, J.; SHASHUA, J.; HASSID, M.; VOLKMAN, Y. A process for the recovery of uranium as a byproduct of phosphoric acid via HCl acidulation from undissolved residue. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Recovery of uranium from its ores and other sources. Proceedings of a symposium on ... held in São Paulo, Aug., 1970. (IAEA-SM-135/12).

56. KUZNETSOV, V.I. Doklady Akad. Nauk USSR, 31: 895, 1941, apud SAVVIN, S.B. Analytical use of Arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earths elements. Talanta, 8: 673-685, 1961.
57. KUZNETSOV, V.I. & SAVVIN, S.B. Extraction-photometric method for the determination of uranium with Arsenazo III. Radiokhimiya, 2: 682, 1960.
58. LONG, R.S. & VALLE-RIESTRA, J.F. Recovery of uranium from normal and triple superphosphate with organic extractants. Pittsburg, Dow Chemical Co., 1953 (DOW-98).
59. MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Anal. Chem., 26: 1507-9, 1954.
60. McGINLEY, F.E. & FACER, J.I. Uranium as a by-product and byproducts of uranium production. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium ore processing. Proceedings of an advisory group meeting on ... held in Washington, Nov. 1975. (IAEA-AG/33-3).
61. MENZEL, R. Uranium, radium and thorium content in phosphate rock and their possible radiation hazard. J. Agric. Food Chem., 16(2): 231-34, 1968, apud RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from the manufacture of phosphatic fertilisers. At. Energy Aust., 20(1): 12-20, Jan. 1977.
62. MOTOJIMA, K. & YAMAMOTO, T. 8-Quinolinol extraction and spectrophotometric determination of U with Arsenazo III. Bunseki Kagaku, 18: 208-13, 1969, apud Chem. Abstr., 70: 111402x, 1969.
63. MURTHY, T.K.S.; PAI, V.N.; NAGLE, R.A. Study of some phenylphosphoric acids for extraction of uranium from phosphoric acid. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Recovery of uranium from its ores and other sources. Proceedings of a symposium on ... held in São Paulo, Aug., 1970. (IAEA-SM-135/11).
64. NADIG, E.W. & BURNET, G. Recovery of uranium in the manufacture of wet-process phosphoric acid. Nuclear Engineering Part IX. Chem.

Eng. Prog. Symp. Ser., 58(39): 104-107, 1962.

65. Nucleoniks Week, 15, 25: 10, 1974.
66. ONISHI, H. & SEKINE, K. Bunseki Kagaku, 18: 524, 1969 apud PÉREZ-BUSTAMANTE, J.A. & DELGADO, F.P. The extraction and spectrophotometric determination of sexavalent uranium with Arsenazo III in aqueous-organic media. Analyst, 96: 407-422, June 1971.
67. PALEI, P.N.; NEMODRUK, A.A.; DAVYDOV, A.V. Fast extraction- photometric determination of U Arsenazo III reagent. Radiokhimiya, 3 (2): 181, 1961.
68. PARRISH, J.R. Macroporous resins as supports for a chelating liquid ion exchanger in extraction chromatography. Anal. Chem., 49 (8): 1189-92, July 1977.
69. PÉREZ-BUSTAMANTE, J.A. & DELGADO, F.P. The extraction and spectrophotometric determination of sexavalent uranium with Arsenazo III in aqueous-organic media. Analyst, 96: 407-422, June 1971.
70. POLI, A. Relation between the chromatographic behaviour of a metal ion during chromatographic extraction (HDEHP) and the ionic parameters of the specie in solution. Rome, CNEN, 1971. (RT/CHI(70)) apud BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of Chromatography library v.2).
71. PRISTER, B.S. & ZUBACH, S.S. The use of Arsenazo III for the determination of uranium in soils and biological specimens. Radiokhimiya, 10(6): 743-6, 1968.
72. RING, R.J. Manufacture of phosphate fertilizers and recovery of byproduct uranium. A review. Lucas Heights, Australian Atomic Commission Research Establishment, Nov. 1975. (AAEC/E-355).
73. RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from manufacture of phosphatic fertilizers. At. Energy Aust., 20(1): 12-20, Jan. 1977.
74. ROSS, R.C. Uranium recovery from phosphoric acid nears reality as

- a commercial uranium source. Eng. Min. J., 176(12): 80-85, Dec. 1975.
75. SANTOS, W.R. Preparação de microesferas de alumina. Aplicação como trocador inorgânico. São Paulo (Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo). Em fase de publicação.
76. SATO, T. The extraction of uranium(VI) from hydrochloric acid solutions. J. inorg. nucl. Chem. 27: 1853-60, 1965.
77. SATO, T. The synergic effect of tri-n-butyl phosphate in the extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solutions by di (2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. J. inorg. nucl. Chem., 26: 311-19, 1964.
78. SAVVIN, S.B. Analytical use of Arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earths elements. Talanta, 8: 673-685, 1961.
79. SAVVIN, S.R. Doklady Akad.Nauk USSR, 127: 1231, 1959 apud SAVVIN, S.B. Analytical use of Arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earths elements. Talanta, 8: 673-685, 1961.
80. SAVVIN, S.R. Detection of uranium. In: Academy of Sciences of USSR. Analytical chemistry of uranium. Jerusalém, S. Monson, 1963.
81. SCHREIBER, E.J. & PARKS, N. Brazil's N-P-K goals slip behind schedule. Eng. Min. J., 179(2): 82-85, Fev. 1975.
82. SOCHACKA, R.J. & SIEKIERSKI, S. Reversed-phase partition chromatography with di (2-ethylhexyl) orthophosphoric acid as the stationary phase. Part I. Separation of rare earths. J. Chromatog., 16: 376-84, 1964.
83. STEPHAN, E.F.; CHOCHOLAK, J.; IGELSRUD, I.; PRAY, H.A. Recovery of uranium from phosphate rock. Oak Ridge, Batelle Memorial Institute, 1950. (BMI-238).

84. STOLTZ, Jr. E.M. Recovery of uranium from phosphate ores. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy. Processing of raw materials. Proceedings of the 2nd International Conference on... held in Geneva, Sep. 1958.
85. STRELOW, F.W.E.; WALT, T.N.Van Der; KOKOT, M.L.; BHAGA, B. Ration alized determination of uranium in rocks for geochemical pros pecting using separation by ion exchange and spectrophotometry with Arsenazo III. J. S. Afr. Chem. Inst., 29: 94-104, 1976, apud INIS, 08(09): 302983, 1978.
86. WARSHAWSKY, A. Polystyrenes impregnated with ethers - a polymeric reagent selective for gold. Talanta, 21: 962-5, 1974.
87. WHITE, J.C. USAEC, 1956 (TID 7555) apud PÉREZ-BUSTAMANTE, J.A. & DELGADO, F.P. The extraction and spectrophotometric determina tion of sexavalent uranium with Arsenazo III in aqueous-organic media. Analyst, 96: 407-422, June 1971.
88. WINCHESTER, J.W. A preliminary investigation of a chromatographic column separation of rare earths using di (2-ethylhexyl)phos phoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1958.(CF-58-12-43).
89. WINCHESTER, J.W. Rare earth chromatography using bis-2(ethylhexyl) orthophosphoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1960. (CF-60-30-158).

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.