

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

**ESTUDO DA OCORRÊNCIA DO EFEITO SINÉRGICO NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO  
REALIZADA COM A MISTURA DE FOSFATO DE TRI-*n*-BUTILA E ÁCIDO  
DI-(2-ETILHEXIL)FOSFÓRICO, NOS MEIOS NÍTRICO E SULFÚRICO**

Shih Ai

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

Orientadora: Dra. Maria José Coutinho Nestasi

**SÃO PAULO**  
**1982**

E R R A T A

Estudo da Ocorrência do Efeito Sinérgico na Extração do Urânio Realizada com a Mistura de Fosfato de Tri-n-Butila e Ácido Di-(2-Etilhexil) Fosfórico, nos Meios Nítrico e Sulfúrico.

Dissertação de Mestrado de SHIH AI

<u>Pág.</u>	<u>Parágrafo</u>	<u>Linha</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Deve-se ler</u>
3	último	1	agente solventa	solvente
4	2º	3	ele	eles
6	4º	8-9	sabaer	saber
7	1º	14	desempenho físico	características físicas
30	Tabela III.6-última coluna	linha TBP	0,010	0,100
39	Título da Tabela IV.1		Usando Solução	Usando Soluções
46	Título da Tabela IV.3		Usando Solução	Usando Soluções
47	Título da Tabela IV.4		Usando Solução	Usando Soluções
53	1º	última	apresentadas	apresentados
61	3º	última	ions	ion
65	Tabela IV.7 - coluna log $D_{TBP}$	18	- 2,15	- 2,70
65	Tabela IV.7 - coluna log $D_{TBP}$	27	- 3,00	- 3,15
75	Tabela IV.10 - coluna 5		$D_{(AB)} = \frac{D_{(AB)}x - D_{(A)}x}{x^2(1-x)}$	$D_{(AB)} = \frac{D_{(AB)}x - D_{(A)}x}{x^2(1-x)}$
75	última linha da página		$D_{(AB)}_x$	$D_{(AB)}$
76	última linha da página		$D_{(AB)}_x$	$D_{(AB)}$
82	último	2	concentração	de concentração
83	1º	7	do	da

INIS-32-32

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

1980  
300

**ESTUDO DA OCORRÊNCIA DO EFEITO SINÉRGICO NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO  
REALIZADA COM A MISTURA DE FOSFATO DE TRI-n-BUTILA E ÁCIDO  
DI-(2-ETILHEXIL)FOSFÓRICO, NOS MEIOS NÍTRICO E SULFÚRICO**

**Shih Ai**

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

**Orientadora: Dra. Maria José Coutinho Nastasi**

**SÃO PAULO**  
**1982**

O trabalho intitulado "ESTUDO DA OCORRÊNCIA DO EFEITO SINÉRGICO NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO REALIZADA COM A MISTURA DE FOSFATO DE TRI-n-BUTILA E ÁCIDO DI-(2-ETILHEXIL)FOSFÓRICO, NOS MEIOS NITRICO E SULFÚRICO " que se constitui na Dissertação de Mestrado de SHIH AI, foi parcialmente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este motivo a autora apresenta os seus agradecimentos a essa Comissão.

A

MEUS PAIS, COM A MAIS PROFUNDA  
ADMIRAÇÃO E RESPEITO.

## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar os meus agradecimentos a

- Eng. Hernani Augusto Lopes de Amorim, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN);
- Dr. Fausto Walter de Lima, Gerente da Diretoria Executiva I;
- Colegas da Área de Radioquímica;
- Integrantes da Área de Operação e Manutenção do Reator, da Área de Proteção Radiológica, da Divisão de Informação e Documentação Científica e;
- Em especial, à Dra. Maria José Coutinho Nastasi, pela orientação, dedicação e interesse na execução da presente dissertação em todas as suas etapas.

ESTUDO DA OCORRÊNCIA DO EFEITO SINÉRGICO NA EXTRAÇÃO DO URÂNIO  
REALIZADA COM A MISTURA DE FOSFATO DE TRI-N-BUTILA E ÁCIDO  
DI-(2-ETILHEXIL) FOSFÓRICO, NOS MEIOS NÍTRICO E SULFÚRICO.

SHIH AI

RESUMO

Apresenta-se o estudo do efeito sinérgico que ocorre quando são usados, conjuntamente, os agentes extraentes fosfato de tri-n-butila (TBP) e ácido di-(2-etilhexil) fosfórico para a extração do urânio(VI), a partir dos meios nítrico e sulfúrico. (A. 14)

Inicialmente, examinou-se como cada um dos agentes extraentes, TBP e HDEHP, comporta-se, isoladamente, na extração do urânio(VI), a partir dos meios nítrico e sulfúrico. Para tal, determinou-se a variação da porcentagem de extração e da razão de distribuição do urânio(VI) em função da variação da concentração das soluções de ácido nítrico e de ácido sulfúrico, nos sistemas em que as fases orgânicas eram constituídas por soluções de concentrações 0,1M e 1,0M de TBP e de HDEHP em varsol.

Com base nos resultados obtidos nos experimentos realizados com cada um dos agentes extraentes usados separadamente, foram escolhidas as concentrações adequadas destes e a acidez da fase aquosa, para o estudo do efeito sinérgico.

No estudo do efeito sinérgico realizaram-se experimentos de extração do urânio(VI) mantendo constante em um caso, e, variando, no outro, a concentração total dos agentes extraentes, tanto para o meio nítrico como sulfúrico.

Em ambos os casos e para ambos os meios, estabeleceram-se as concentrações de TBP e HDEHP que, em mistura, provocam o maior aumento sinérgico na extração do urânio. Todos os estudos de extração sinérgica foram realizados mantendo a concentração das soluções de ácido nítrico e de ácido sulfúrico constante em 1,0M.

Como parte complementar, procurou-se, também, determinar a composição das espécies extraídas em cada um dos diferentes sistemas estudados.

A técnica analítica usada para as determinações de urânio ~~foi~~ a análise por ativação com nêutrons epitérmicos.



STUDY OF THE OCCURRENCE OF SYNERGIC EFFECT IN THE EXTRACTION OF URANIUM FROM NITRIC AND SULPHURIC ACID SOLUTIONS BY MIXTURES OF TRI-N-BUTYL PHOSPHATE AND DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID.

SHIH AI

ABSTRACT

The study of synergic effect arising when uranium(VI) is extracted from nitric and sulphuric acid solutions by a mixture of tri-n-butyl phosphate (TBP) and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) is presented.

In order to examine the uranium(VI) extraction into TBP or HDEHP separately, the variation of uranium(VI) extraction percentage as well as of its distribution coefficient ~~was~~<sup>is</sup> determined as a function of nitric and sulphuric acid solutions concentration for the extraction systems whose organic phases were 0.1M or 1.0M solutions of both TBP and HDEHP diluted with "Varsol".

The results obtained for these preliminary determinations ~~was~~<sup>are</sup> the basis for the choice of the right TBP and HDEHP concentrations to be used in the experiments carried out so that the synergic effect arising when both extracting agents ~~were~~<sup>are</sup> used together, could be shown.

Uranium(VI) synergic extraction experiments done in both nitric and sulphuric media ~~were~~<sup>are</sup> accomplished in systems whose total molar concentration of the extracting agents ~~was~~<sup>is</sup> kept constant as well as in systems where this concentration varied.

For both cases and media the proportion of the extracting agents in the mixture leading to the highest synergic effect ~~was~~<sup>is</sup> established.

In all systems where uranium(VI) synergic extraction experiments ~~were~~<sup>are</sup> performed the acidity ~~was~~<sup>is</sup> kept constant at 1.0 molar.

As a complementary part some conclusions concerning the composition of the extracted species could be drawn.

Epithermal neutron activation analysis <sup>was</sup> the technique employed for uranium determinations.

## Í N D I C E

Pág.

RESUMO .....	
ABSTRACT .....	
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	01
CAPÍTULO II - I. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O EFEITO SINÉRGICO .....	12
II. APLICAÇÃO DO MÉTODO DAS VARIAÇÕES CONTÍ NUAS À EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS COM MISTURAS DE AGENTES EXTRAENTES .....	18
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL .....	21
III.1. Equipamento e Material de Laboratório Usa do .....	21
III.2. Reagentes .....	21
III.3. Preparação das Soluções Orgânicas Utiliza das nos Experimentos de Extração do Urânio. 22	
III.3.1. Purificação e pré-saturação do TBP .....	22
III.3.2. Pré-saturação do HDEHP .....	22
III.3.3. Lavagem do Varsol .....	23
III.3.4. Preparação das Fases Orgânicas Utiliza das nos Experimentos de Extração do Urã nio .....	23
III.3.4.1. Preparação das Fases Orgânicas Utili zadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados com cada um dos Agen tes Extraentes Isoladamente.....	24
III.3.4.2. Preparação das Fases Orgânicas Utili zadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados com a Mistura dos dois Agentes Extraentes .....	24
III.3.4.2.1. Soluções Orgânicas Utilizadas nos Ex perimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes Variou .....	24
III.3.4.2.1.1. Meio Nítrico .....	24

## I N D I C E

	<u>Pág.</u>
III.3.4.2.1.1.A. Preparação das Fases Orgânicas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio Feitos com a Finalidade de Mostrar a Influência dos Íons Nitrato sobre a Extração .....	26
III.3.4.2.1.2. Meio Sulfúrico .....	26
III.3.4.2.2. Soluções Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes foi Mantida Constante .....	26
III.3.4.2.2.1. Meio Nítrico .....	26
III.3.4.2.2.2. Meio Sulfúrico .....	29
III.4. Preparação das Soluções Aquosas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio .....	31
III.4.1. Meio Nítrico .....	31
III.4.1.1. Preparação da Solução-Estoque de Nitrato de Uranilo .....	31
III.4.1.2. Preparação das Fases Aquosas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados em Meio Nítrico.....	31
III.4.2. Meio Sulfúrico .....	33
III.4.2.1. Preparação da Solução-Estoque de Sulfato de Uranilo .....	33
III.4.2.2. Preparação das Fases Aquosas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados em Meio Sulfúrico ...	33
III.4.3. Preparação das Fases Aquosas (Meio Nítrico e Sulfúrico) Utilizadas nos Experimentos de Extração Sinérgica do Urânio .....	34
III.4.4. Preparação das Soluções de Nitrato de Uranilo Contendo Nitrato de Sódio .....	35
III.5. Procedimento Experimental .....	35

## Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
III.5.1. Modo de Operação Adotado para a Extração do Urânio .....	35
III.5.2. Determinação da Concentração de Urânio Presente nas Fases Orgânica e Aquosa .....	35
III.5.2.1. Preparação e Irradiação das Amostras e do Padrão .....	36
III.5.2.2. Contagem das Amostras e do Padrão ....	36
III.6. Cálculo das Grandezas que Descrevem o Comportamento de um Sistema de Extração ...	37
<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
IV.1. Estudo da Variação da Extração do Urânio com TBP e com HDEHP (Separadamente) em Função da Acidez da Fase Aquosa, nos Meios Nítrico e Sulfúrico .....	38
IV.1.1. Meio Nítrico .....	38
IV.1.2. Meio Sulfúrico .....	41
IV.2. Estudo do Efeito Sinérgico para a Extração do Urânio nos Meios Nítrico e Sulfúrico em Sistemas Constituídos por Misturas de TBP e HDEHP .....	48
IV.2.1. Estudo da Variação da Razão de Distribuição do Urânio nos Meios Nítrico e Sulfúrico em Sistemas Constituídos por Misturas de Concentrações Variáveis de TBP e de HDEHP .....	51
IV.2.1.1. Meio Nítrico .....	51
IV.2.1.1.A. Estudo da Variação da Extração do Urânio com a Mistura de TBP e HDEHP em Função da Variação da Concentração dos Íons Nitrato .....	59
IV.2.1.2. Meio Sulfúrico .....	61
IV.2.2. Estudo da Variação da Razão de Distribuição do Urânio nos Meios Nítrico e Sulfúrico em Sistemas Constituídos por Misturas de TBP e HDEHP em que a Concentração Total Final foi Mantida Constante .....	69

## Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
IV.2.2.1. Meio Nítrico .....	69
IV.2.2.2. Meio Sulfúrico .....	77
<b>CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
1) Meio Nítrico .....	100
1.a) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Variável .....	100
1.b) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Constante .....	100
2) Meio Sulfúrico .....	101
2.a) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Variável .....	101
2.b) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Constante .....	101
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Graças à ocorrência do efeito sinérgico é possível obter uma extração satisfatória para metais presentes em meios cuja composição dificulta ou chega mesmo a impedir que a extração ocorra.

Como é sabido, o efeito sinérgico em extração com solventes, consiste no fato de que o valor da razão de distribuição de um metal, obtido quando são usados conjuntamente dois agentes extraentes, é maior do que a soma dos valores das razões de distribuição obtidos para o mesmo metal usando, separadamente, cada um dos mesmos agentes extraentes.

Para o caso particular da extração do urânio, o efeito sinérgico manifesta-se de maneira bastante pronunciada quando é usada, para a extração daquele elemento, uma mistura constituída por um composto fósforo-orgânico ácido, como por exemplo, o ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) e um composto fósforo-orgânico neutro, como por exemplo, o fosfato de tri-n-butila (TBP). O uso da mistura constituída por HDEHP e TBP para a extração do urânio, permite obter a extração desejada, mesmo quando este elemento se encontra presente em soluções aquosas que contêm os ânions sulfato<sup>(10,14,15)</sup> ou fosfato<sup>(12)</sup>, os quais, devido a sua capacidade de complexar o urânio, dificultam ou, em alguns casos, chegam mesmo a impedir a extração do urânio<sup>(13)</sup>, por um ou por outro dos agentes extraentes citados, quando usados individualmente.

Do ponto de vista de aplicação prática, a extração do urânio a partir do meio sulfúrico, apresenta grande importância, uma vez que o processo mais amplamente usado para a obtenção de concentrados de urânio é a lixiviação de seus minérios com solução diluída de ácido sulfúrico<sup>(16 p.115)</sup>. Vale notar aqui que o fator que determina a escolha do ácido sulfúrico para esta operação é o seu baixo custo, quando comparado ao dos outros ácidos que poderiam ser utilizados para esta finalidade, como é o caso, por exemplo, dos ácidos nítrico e clorídrico<sup>(43 p.4)</sup>.

A concentração da solução de ácido sulfúrico geralmente usada para a operação de lixiviação dos minérios de urânio é da ordem de 0,5M conforme apresentado por Smith e White<sup>(65)</sup> e por Smith e Garrett<sup>(64)</sup>.

Para a recuperação do urânio a partir das lixívias sulfúricas podem ser utilizados, principalmente, dois tipos de agentes extraentes, a saber: as amins de cadeia longa e os compostos fósforo-orgânicos (16 p.261).

Encontra-se, na literatura, um grande número de trabalhos (1,17,18,19,22,23) que mostram o comportamento de diferentes amins alifáticas, não só com relação à sua capacidade de extrair o urânio mas, também, com relação à extração de impurezas que, em geral, se apresentam juntamente com o urânio em seus minérios, como é o caso do ferro, vanádio, molibdênio, etc.

Quando se lança mão dos compostos fósforo-orgânicos para a recuperação do urânio presente nas lixívias sulfúricas, utiliza-se uma mistura de um ácido dialquilfosfórico (éster ácido do ácido fosfórico), em geral, o HDEHP, e de um composto fósforo-orgânico neutro, em geral, o TBP, usando o querosene como diluente (10,11,13).

A adição do TBP ao HDEHP não só melhora a extração do urânio devido à ocorrência do efeito sinérgico mas, também, evita a formação da assim chamada terceira fase. Se a extração do urânio fosse realizada apenas com o HDEHP, haveria a formação da terceira fase quando da realização da operação de retro-extração do urânio com solução de carbonato de sódio (10,14,16 p.262).

Com relação à recuperação do urânio presente em meio fosfórico, é conveniente lembrar que o urânio pode ser obtido como um sub-produto da fabricação de superfosfatos. Para a obtenção destes, a rocha que contém o fosfato é acidulada com ácido sulfúrico para produzir o ácido fosfórico. Considerando que a concentração de urânio nestes ácidos fosfóricos é muito baixa (menor do que 100 ppm) e que é necessário usar substâncias com alta capacidade de extração, os ácidos dialquil orto-fosfóricos são, neste caso, substituídos pelos ácidos dialquil piro-fosfóricos (16 p.266).



A pesquisa bibliográfica referente à utilização de compostos fósforo-orgânicos ácidos e neutros, usados sozinhos ou em conjunto, para a extração do urânio, revela a existência de um número grande de trabalhos sobre este assunto. Serão feitos, a seguir, comentários sobre alguns destes trabalhos.

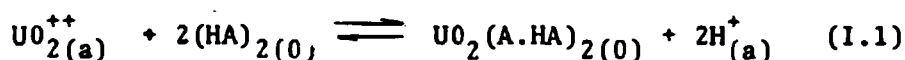
Sato<sup>(60)</sup> estudou a extração do nitrato de urânio a partir de soluções de ácido nítrico, pelo TBP diluído com querosene. Em seu trabalho<sup>(60)</sup>, o autor examinou a influência de diversos fatores sobre a extração do nitrato de urânio, a saber: a concentração do ácido nítrico na fase aquosa, a concentração da solução de nitrato de urânio e a temperatura do sistema.

Os resultados obtidos pelo autor<sup>(60)</sup> no que se refere à influência da concentração do ácido nítrico sobre a extração do urânio, mostraram que o valor máximo da razão de distribuição do urânio é atingido quando a extração é realizada a partir de solução de ácido nítrico de concentração 6M. Para valores de acidez acima de 6M ocorre uma diminuição no valor da razão de distribuição do urânio, que é atribuída à competição que se estabelece entre a extração do urânio pelo TBP e a extração do próprio ácido nítrico, também pelo TBP, com a conseqüente diminuição da concentração de TBP disponível para a complexação e extração do urânio.

Embora não conste do trabalho referido<sup>(60)</sup> a explicação dada para a diminuição observada na extração do urânio à medida que a concentração da solução de ácido nítrico diminui (a partir do valor 6M) é que, sendo o ácido nítrico usado como o fornecedor de íons  $\text{NO}_3^-$  para a neutralização das cargas dos íons  $\text{UO}_2^{++}$ , à medida que a concentração de íons  $\text{NO}_3^-$  diminui, a neutralização das cargas do íon  $\text{UO}_2^{++}$  também diminui e, conseqüentemente, a extração do urânio.

Usando uma solução de HDEHP em n-hexano como agente solvente, Baes e colaboradores<sup>(5)</sup> estudaram a distribuição do urânio a partir de meio perclórico. Os resultados obtidos por estes pesquisadores<sup>(5)</sup> mostraram que, para os sistemas nos quais a concentração de urânio é baixa, quando comparada com a concentração da solução de HDEHP usada, a reação de extração do urânio pode ser convenientemente representada pela equação (I.1),

que mostra que a extração ocorre de acordo com o mecanismo de troca catiônica:



em que:  $(HA)_2$  representa a molécula do dímero do HDEHP (ou seja, do composto fósforo-orgânico ácido);

A representa o ânion do composto fósforo-orgânico ácido;

os índices 0 e a referem-se às fases orgânica e aquosa, respectivamente.

É conveniente lembrar que os resultados encontrados por diferentes autores mostraram que o HDEHP se apresenta sob a forma de dímero, quando é dissolvido com diluentes tais como o n-hexano<sup>(5,25)</sup>, o tetracloreto de carbono<sup>(25)</sup>, o benzeno<sup>(44)</sup>, os hidrocarbonetos alifáticos<sup>(13)</sup> e o querosene<sup>(58)</sup>.

O que permitiu a Baes e colaboradores<sup>(5)</sup> estabelecer a equação (I.1) para representar a reação de extração, foi a observação de que, no sistema por ele estudado, a razão de distribuição do urânio variava diretamente com o quadrado da concentração do HDEHP (sob a forma de dímero) e, inversamente com o quadrado da acidez (expressa em molaridade) da fase aquosa.

Ainda no mesmo trabalho<sup>(5)</sup> os autores mostraram que ocorre o fenômeno de associação molecular, com a provável formação de cadeias de polímeros do tipo  $(UO_2)_n A_{(2n+2)} H_2$ , quando o valor da relação  $C_{U(0)} / C_{HDEHP}$  aumenta, aproximando-se do valor de saturação  $(C_{U(0)} / C_{HDEHP} \rightarrow 0,5$  sendo  $C_{U(0)}$  a concentração do urânio na fase orgânica e  $C_{HDEHP}$  a concentração de HDEHP presente na fase orgânica).

Sato estudou também a extração do urânio(VI) pelo HDEHP tanto a partir do meio sulfúrico<sup>(59)</sup> como do meio nítrico<sup>(58)</sup>. No estudo feito em meio sulfúrico<sup>(59)</sup>, Sato examinou a influência de diversos fatores sobre a extração do urânio(VI), a saber: concentração do ácido sulfúrico na fase aquosa, concentração do agente extraente, concentração do urânio inicialmente presente na fase aquosa e temperatura do sistema.

Em seu trabalho<sup>(59)</sup>, o autor apresentou algumas conclusões a respeito do tipo de complexo de urânio extraído, ressaltando que este último depende da concentração do urânio, da concentração do ácido sulfúrico na fase aquosa e da concentração do agente extraente, HDEHP. Os resultados obtidos<sup>(59)</sup> mostraram que, geralmente, a extração do urânio(VI) com HDEHP, a partir de soluções de ácido sulfúrico, ocorre com a formação do complexo constituído por urânio e HDEHP na proporção 1:4. Entretanto, quando a concentração de ácido sulfúrico é baixa (menor que 0,15M) pode ter lugar a formação de um complexo polímero entre urânio e HDEHP. Da mesma forma que Baes e colaboradores<sup>(5)</sup>, Sato<sup>(59)</sup> também concluiu que se forma o complexo polímero entre urânio e HDEHP, à medida que a concentração de urânio na fase orgânica ultrapassa aquela correspondente à formação do complexo em que o urânio e o HDEHP se apresentam na proporção 1:4. Estudando a influência da concentração do urânio em sistemas de extração em que a concentração de HDEHP foi mantida constante em 0,1M, o mesmo autor<sup>(59)</sup> mostrou que o complexo em que o urânio e o HDEHP estão na proporção 1:4 se forma quando a extração é efetuada a partir de soluções de concentrações baixas de urânio (abaixo de 0,025M) ao passo que, em concentrações elevadas de urânio pode-se formar o complexo polímero.

Examinando o comportamento das mesmas variáveis consideradas no estudo da extração do urânio a partir de meio sulfúrico, Sato procurou elucidar o mecanismo de acordo com o qual ocorre a extração do urânio(VI) pelo HDEHP a partir de soluções nítricas<sup>(58)</sup>. Os resultados obtidos mostraram que, nos sistemas em que a concentração do ácido nítrico é mantida abaixo de 3M, o HDEHP extrai o urânio pelo mecanismo de troca catiônica, ou seja, a equação que representa a reação de extração é, mais uma vez, a equação (I.1). Nos sistemas em que a concentração do ácido nítrico é maior do que 3M, a extração do urânio pelo HDEHP ocorre segundo o mecanismo de solvatação. De acordo com este último mecanismo a equação que representa a reação de extração do urânio(VI) é a seguinte:



## Cap. I

.6.

Sato observou também que, em meio nítrico<sup>(58)</sup>, assim como ocorre em meio sulfúrico<sup>(59)</sup>, pode dar-se a formação de complexos polímeros em condições de acidez baixa (0,5N e 1,0N).

Schmitt<sup>(45)</sup> foi o primeiro pesquisador do Laboratório Nacional de "Oak Ridge" (Estados Unidos) a observar que a utilização de certas combinações de ácidos dialquilfosfóricos e compostos fósforo-orgânicos neutros para as operações de extração, levava à obtenção de valores da razão de distribuição (de metais) maiores do que aqueles que eram esperados a partir do conhecimento do comportamento de cada um dos agentes extraentes considerados, quando usados separadamente.

Subseqüentemente ao trabalho de Schmitt<sup>(45)</sup> vários outros pesquisadores também do Laboratório Nacional de "Oak Ridge" dedicaram-se ao estudo sistemático da aplicação do sinergismo para a extração do urânio, no intuito de não só estabelecer as condições experimentais que levam à manifestação do efeito sinérgico, utilizando os agentes extraentes até então já utilizados para a extração do urânio (TBP e HDEHP), mas também, tendo em vista a possibilidade de, para tal finalidade virem a ser empregados outros derivados fósforo-orgânicos<sup>(8-14)</sup>, tanto neutros como ácidos, além do TBP e HDEHP.

Na época em que os estudos sobre o efeito sinérgico tiveram início (há aproximadamente duas décadas e meia) havia um enorme interesse em encontrar as condições experimentais que possibilitassem a melhor recuperação possível do urânio a partir de seus minérios. É este o motivo pelo qual a maioria dos primeiros estudos realizados sobre o efeito sinérgico, dizem respeito à extração (sinérgica) do urânio, assim como também à dos elementos químicos que comumente o acompanham, a saber: tório, ferro, alumínio, vanádio e os lantanídeos e que são, portanto, encontrados nas lixívias sulfúricas provenientes do tratamento dos minérios de urânio.

Usando, conjuntamente, soluções 0,1M de HDEHP e 0,1M de TBP (diluídos com querosene), para a extração do urânio a partir de uma solução aquosa de concentração  $4 \times 10^{-3}$  M em urânio, na qual a concentração de íons sulfato era 0,5M e cujo pH era 1, Blake e colaboradores<sup>(9,12,13)</sup> mostraram que o valor da razão de dis

tribuição do urânio para o sistema sinérgico (ou seja, o sistema de extração em que é usada a mistura de TBP e HDEHP), é, aproximadamente, quatro vezes maior do que o valor da razão de distribuição obtido quando é usada apenas solução 0,1M de HDEHP.

Em outro trabalho, Blake e colaboradores<sup>(10)</sup> examinaram minuciosamente vários parâmetros referentes à extração do urânio obtida a partir de sistemas constituídos por misturas de diversos agentes extraentes, dentre os quais, mais uma vez, destacam-se o TBP e o HDEHP. Entre os parâmetros estudados pelos autores<sup>(10)</sup> encontram-se: a concentração dos reagentes constituintes da mistura sinérgica, a natureza do diluente usado, o efeito da composição da fase aquosa (meios sulfato, nitrato, cloreto e fosfato), a concentração dos íons sulfato na solução aquosa e a concentração de urânio na solução. Ainda no mesmo trabalho<sup>(10)</sup>, os autores consideraram os critérios que devem ser levados em conta ao fazer a escolha da combinação dos agentes extraentes, referentemente à sua disponibilidade, força de complexação e desempenho físico. Os resultados apresentados por Blake e colaboradores<sup>(10)</sup> mostraram que, independentemente das concentrações de TBP e de HDEHP usadas (entre 0,05M e 0,5M para TBP e entre 0,05M e 0,4M para HDEHP), o aumento no valor da razão de distribuição provocado pelo uso da mistura dos reagentes mencionados foi da ordem de quatro vezes com relação aos valores obtidos usando apenas o HDEHP. Comparando os resultados apresentados por Blake e colaboradores em dois trabalhos diferentes<sup>(10,13)</sup> nota-se que, mesmo partindo de fases aquosas nas quais as concentrações de íons sulfato eram diferentes, a saber: 0,5M<sup>(13)</sup> e 1,5M<sup>(10)</sup> foi obtido o mesmo valor (quatro vezes) para o aumento sinérgico verificado na extração do urânio realizada com a mistura de TBP e HDEHP. Os autores<sup>(10)</sup> ressaltam ainda que, para os diferentes meios estudados, a saber: meios nitrato, cloreto, sulfato e fosfato, verifica-se que, seja nos experimentos realizados apenas com HDEHP, seja nos experimentos realizados com a mistura de TBP e HDEHP, a razão de distribuição do urânio diminui de acordo com a natureza dos meios, na seqüência apresentada. Deve, entretanto, ser lembrado que, quando é usada a mistura de agentes extraentes, os valores da razão de distribuição são maiores do que aqueles obtidos com o HDEHP usado sozinho.

Sato<sup>(61)</sup> examinou o efeito sinérgico provocado pela adição de TBP aos sistemas em que o HDEHP é usado como agente extraente do urânio(VI) e nos quais as fases aquosas são constituídas por soluções de ácido sulfúrico de diferentes concentrações. Dentre as variáveis que influem sobre a extração do urânio, algumas das que foram examinadas pelo autor<sup>(61)</sup> foram as seguintes: as concentrações de TBP e de HDEHP na fase orgânica, as concentrações de urânio e de ácido sulfúrico na fase aquosa e a temperatura do sistema. Os resultados obtidos por Sato<sup>(61)</sup> para a variação da razão de distribuição em função da variação da relação entre as concentrações de TBP e de HDEHP mostraram que, inicialmente, o valor da razão de distribuição aumenta à medida que a concentração de TBP aumenta, em seguida, passa por um valor máximo, correspondente à relação das concentrações de TBP e de HDEHP aproximadamente igual a 1 e, depois, cai gradualmente. Para a realização destes experimentos, Sato usou soluções de ambos os agentes extraente diluídos com querosene. A concentração de HDEHP foi mantida constante em 0,1M e as concentrações de TBP variaram desde 0,05M até 0,4M mantendo a concentração de urânio constante em 4,5g/l, expressa como  $UO_2SO_4$  que foi a forma química utilizada nos experimentos.

Quanto à influência da concentração de urânio, os resultados encontrados por Sato<sup>(61)</sup> nos experimentos realizados com diferentes concentrações de urânio na fase aquosa inicial, a saber: 4,5g/l; 22,5g/l e 45g/l (em  $UO_2SO_4$ ) mostraram que, para a solução de concentração mais baixa (4,5g/l), a presença de TBP melhorou a extração do urânio em todo o intervalo de concentrações de ácido sulfúrico estudado que foi desde 0,1M até 4M. Porém, no caso das soluções de concentrações mais elevadas de urânio (22,5g/l e 45g/l), a adição de TBP apresentou efeitos contrários, tanto melhorando como piorando a extração do urânio, dependendo da concentração da solução de ácido sulfúrico usada. Para as concentrações de urânio citadas (22,5g/l e 45g/l) o aumento na extração do urânio provocado pela presença de TBP foi observado em valores de acidez acima de 1M ao passo que, em valores de acidez abaixo deste, o TBP provocou uma diminuição na extração do urânio.

O objetivo do presente trabalho foi estabelecer a condi  
ção experimental (concentrações de TBP e de HDEHP) na qual se  
manifesta a ocorrência do efeito sinérgico, para a extração do  
urânio a partir de soluções de ácido nítrico e de ácido sulfúri  
co, nos sistemas em que são usados conjuntamente ambos os agen  
tes extraentes, TBP e HDEHP, empregando o varsol como diluente.

A fim de atingir o objetivo proposto foi examinada, em  
primeiro lugar, a variação da extração do urânio (medida em ter  
mos tanto da porcentagem de extração como da razão de distribui  
ção), em função da variação da concentração das soluções de áci  
do nítrico e de ácido sulfúrico presentes na fase aquosa. Para  
estes estudos iniciais, realizados em ambos os meios (nítrico e  
sulfúrico), foram usadas, isoladamente, soluções de TBP e de  
HDEHP de concentrações 0,1M e 1,0M de cada um dos agen  
tes extraentes.

Para evidenciar o aumento na extração do urânio provo  
ca do pelo uso conjunto dos dois agentes extraentes, utilizaram-se  
concentrações de TBP e de HDEHP tais que, se cada um destes agen  
tes extraentes fosse usado isoladamente, obter-se-ia uma porcen  
tagem de extração para o urânio tal que ainda poderia ser melho  
rada quando a operação de extração fosse realizada com a mistu  
ra dos agentes extraentes.

Tomando como base os valores da porcentagem de extração  
do urânio obtidos nas operações de extração realizadas com solu  
ções de TBP e de HDEHP de concentrações 0,1M e 1,0M (usadas iso  
ladamente), tanto no meio nítrico como no meio sulfúrico, esco  
lheram-se as concentrações de TBP e de HDEHP a serem usadas nos  
sistemas de extração sinérgica do urânio.

Nos experimentos realizados com as misturas de TBP e  
HDEHP (extração sinérgica) foi usada uma concentração única  
(1,0M) das soluções dos ácidos nítrico ou sulfúrico, conforme  
fosse o meio considerado.

Para a escolha de tal concentração levou-se em conta que  
a concentração da solução de ácido sulfúrico geralmente utiliza  
da para a operação de lixiviação dos minérios de urânio com aque  
le ácido, que é 0,5M.

Ressalta-se, entretanto, que no presente trabalho preferiu-se realizar os experimentos de extração sinérgica do urânio a partir de solução de ácido sulfúrico de concentração 1,0M e não 0,5M, tendo em vista, mais uma vez, trabalhar em condições de extração que permitissem evidenciar o efeito sinérgico (a extração do urânio a partir de meio sulfúrico piora à medida que a concentração de íons sulfato aumenta).

Para efeito de comparação dos resultados obtidos nos meios sulfúrico e nítrico, a concentração de ácido nítrico usada nos experimentos foi, também, 1,0M.

Para ambos os meios, nítrico e sulfúrico, os estudos de extração sinérgica foram feitos em duas condições quanto à concentração dos agentes extraentes, a saber:

1. concentração total final (concentração de TBP mais concentração de HDEHP) variável e
2. concentração total final constante.

A concentração das soluções de urânio usadas em todos os estudos feitos no presente trabalho foi sempre de  $4 \times 10^{-3} M$  (-lg/1). Ao fazer tal escolha levou-se em consideração o fato apresentado na literatura<sup>(10)</sup> de que apresenta importância o estabelecimento das condições que levam a uma maior eficiência na extração do urânio presente em soluções de concentração baixa. Isto porque, considerando o processo de extração do urânio pela técnica de contra-corrente contínua realizada em vários estádios, se for possível aumentar o rendimento da extração do urânio por estádio, usando um sistema sinérgico, poder-se-á obter o nível requerido de concentração do urânio na fase aquosa que deixa o sistema, utilizando um número pequeno de estádios<sup>(10)</sup>, o que, obviamente, é importante do ponto de vista econômico.

O diluente usado no presente trabalho para preparar as soluções de TBP e de HDEHP foi o varsol<sup>(\*)</sup>. Tal escolha baseou-se na grande aplicação do querosene (varsol) como diluente do TBP e do HDEHP.

---

(\*) Varsol é o nome comercial de um tipo de querosene produzido no país.



É conveniente lembrar que uma das causas de tão amplo uso do querosene como diluente dos compostos fósforo-orgânicos (quando utilizados como agentes extraentes do urânio) provém do valor baixo<sup>(13)</sup> (igual a 2) de sua constante dielétrica.

Blake e colaboradores<sup>(13)</sup> ressaltam que, dentre alguns dos reagentes por eles testados como diluentes para o HDEHP, a saber: querosene, clorofórmio, benzeno e tetracloreto de carbono, o querosene foi aquele que, em igualdade de condições, permitiu obter o maior valor para a razão de distribuição do urânio. Estes autores chamam a atenção para o fato de que o valor da razão de distribuição do urânio diminui à medida que a constante dielétrica do diluente aumenta.

Com relação aos estudos realizados no presente trabalho há a ressaltar que, embora tenham sido encontrados na literatura trabalhos referentes ao estudo do comportamento da mistura de TBP e HDEHP para a extração sinérgica do urânio a partir do meio sulfúrico<sup>(10,61)</sup> as únicas referências encontradas sobre a extração sinérgica do urânio a partir do meio nítrico foram os trabalhos de Shevchenko e colaboradores<sup>(62,63)</sup>, aos quais, entre tanto não se teve acesso.

Assim sendo, procurou-se, no presente trabalho obter dados referentes à extração sinérgica do urânio tanto a partir do meio nítrico como do sulfúrico, a fim de comparar os resultados obtidos em ambos os meios.

Como complementação, estudou-se também, no presente trabalho, a composição das espécies extraídas em cada um dos diferentes sistemas examinados.

## CAPÍTULO II

### I. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O EFEITO SINÉRGICO

De acordo com a definição<sup>(42 p.815)</sup> de efeito sinérgico, o uso conjunto de dois agentes extraentes, sob condições experimentais bem definidas, provoca um aumento no valor da razão de distribuição de alguns metais, em comparação com o valor da soma das razões de distribuição obtidas para a extração do metal com cada um dos agentes extraentes usados separadamente.

Assim sendo, pode-se escrever a expressão seguinte:

$$D_{exp.} = D_1 + D_2 + \Delta D$$

em que:  $D_{exp.}$  é a razão de distribuição do metal obtida experimentalmente para a extração do metal realizada com a mistura dos dois agentes extraentes;

$D_1$  é a razão de distribuição do metal obtida experimentalmente para a extração do metal realizada com um dos agentes extraentes;

$D_2$  é a razão de distribuição do metal obtida experimentalmente para a extração do metal com o outro agente extraente;

$\Delta D$  é a magnitude do aumento sinérgico da extração.

Cunningham e colaboradores<sup>(24)</sup> foram os primeiros a notar o fenômeno que, posteriormente, viria a receber o nome de efeito sinérgico.

Os estudos de Cunningham e colaboradores<sup>(24)</sup> realizados sobre a extração dos nitratos de lantanídeos (praseodímio e neodímio), mostraram que era obtida uma extração muito mais eficaz quando era, para tal, usada uma mistura constituída por tenoil trifluoracetona (HTTA) e TBP diluídos com benzeno, do que quando era usado apenas um ou outro destes reagentes.

Pouco tempo depois, foram iniciadas por Schmitt<sup>(45)</sup> e desenvolvidas por vários outros pesquisadores<sup>(8-14)</sup> do Laborató

rio Nacional de "Oak Ridge", as investigações sobre a melhora acarretada na extração do urânio pelo uso conjunto de compostos fósforo-orgânicos ácidos e neutros. Embora tenha sido suposto<sup>(13)</sup>, a princípio, que o efeito sinérgico fosse restrito à extração do urânio com a mistura de um ácido dialquilfosfórico e um composto fósforo-orgânico neutro, foi verificado, posteriormente, tratar-se de um fenômeno bastante amplo. De fato, foi mostrado por diferentes pesquisadores<sup>(26,29-31,33,35-38,46-53,55,56,67,68)</sup> não só que vários outros elementos além do urânio podem ser extraídos sinergicamente, mas, também, que misturas constituídas por diferentes compostos químicos de natureza diversa dos compostos fósforo-orgânicos têm a capacidade de provocar o efeito sinérgico na extração de determinados metais.

A diversidade dos sistemas nos quais o fenômeno de sinergismo foi observado indica que o mecanismo que rege tal fenômeno não pode ser o mesmo em todos os casos.

Entretanto, de maneira geral é aceito que o sinergismo é essencialmente uma reação que se processa na fase orgânica do sistema, reação esta que é devida a pelo menos um dos dois fatores seguintes<sup>(42 p.816)</sup>.

1. o poder de extração dos agentes extraentes muda quando um deles se encontra na presença do outro, ou, em termos termodinâmicos, a atividade dos agentes extraentes é afetada por sua presença mútua;
2. a composição da espécie que contém o metal e que se encontra na fase orgânica é diferente da espécie que se forma no sistema no qual está presente apenas um agente extraente.

Irving e Edgington<sup>(35)</sup> chamam a atenção para o fato de que as condições suficientes para que se manifeste o efeito sinérgico parecem ser as seguintes:

- i) um dos agentes extraentes é capaz de neutralizar a carga do íon metálico, formando, de preferência, um quelato;

- ii) o segundo agente extraente é capaz de deslocar alguma molécula residual de água que se possa encontrar coordenada a este complexo metálico, formalmente neutro, tornando-o menos hidrófilo;
- iii) o segundo agente extraente não é, em si, hidrófilo e está menos fortemente coordenado do que o primeiro agente extraente, que é o quelante;
- iv) o número máximo de coordenação do metal é favorável;
- v) a geometria dos ligantes é favorável.

Embora nestas condições apresentadas por Irving e Edgington<sup>(35)</sup> esteja implicitamente considerado o sistema sinérgico constituído por um agente extraente quelante (geralmente um ácido fraco) e um agente extraente neutro, Marcus<sup>(42 p.816)</sup> classifica os sistemas de extração sinérgica como pertencentes a três tipos gerais, que são os sistemas constituídos por:

1. um agente extraente ácido e um agente extraente neutro;
2. dois agentes extraentes neutros;
3. dois agentes extraentes quelantes (ácidos).

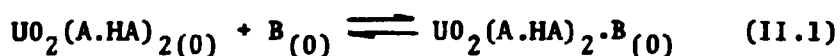
Destes três tipos gerais de sistemas os dois últimos são pouco estudados e pouco compreendidos, sendo o primeiro o mais importante deles, e envolve dois grupos, a saber:

- a) sistemas formados por um agente quelante ácido e um agente extraente neutro o qual interage por solvatação;
- b) sistemas em que o componente ácido não pertence à classe dos ácidos quelantes mas sim às classes dos ácidos alquilfosfóricos, dos ácidos carboxílicos e dos ácidos sulfônicos.

São apresentados, a seguir, os dois tipos de mecanismos<sup>(4)</sup> de acordo com os quais a formação do complexo metálico (em particular do complexo de urânio) pode ocorrer nos sistemas

constituídos por um ácido dialquilsfosfórico (do tipo do HDEHP) e por um composto fósforo-orgânico neutro (do tipo do TBP). Estes mecanismos são o de adição e o de substituição.

Blake e colaboradores<sup>(10,13)</sup> explicam a formação do composto que é extraído sinergicamente admitindo, para tal, o mecanismo de adição. De acordo com este mecanismo, uma molécula do reagente neutro (B) liga-se ao complexo dialquilsfosfato de urânio por meio de uma ligação de hidrogênio. Para o caso da extração do urânio, tal reação pode ser representada pela equação (II.1) seguinte:



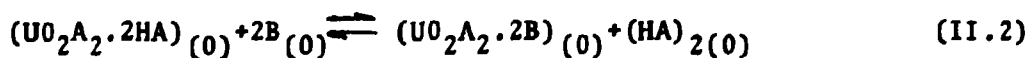
em que:

$UO_2(A.HA)_2$  é a molécula do dialquilsfosfato de urânio formada de acordo com a equação (I.1);

B é a molécula do agente fósforo-orgânico neutro (TBP);

$UO_2(A.HA)_2 \cdot B$  é a molécula do complexo que é extraído sinergicamente.

O segundo mecanismo que procura explicar a extração sinérgica do urânio e que foi proposto por Kennedy e colaboradores<sup>(39,40)</sup>, envolve a substituição de uma ou mais moléculas do agente extraente ácido (HA), presentes na espécie metal-HA, por um número igual de moléculas do ligante neutro. A reação correspondente é representada pela equação II.2.



Dyrssen e Kuca<sup>(25)</sup>, estudando a extração sinérgica do urânio com a mistura constituída pelo ácido di-n-butil fosfórico (HDBP) e TBP, também chegaram à conclusão de que, para o caso estudado, a extração sinérgica verificada obedece ao mecanismo de substituição.

De acordo com os resultados apresentados por Liem e Dyrssen<sup>(41)</sup> a distribuição do urânio(VI) é interpretada admitindo a ocorrência tanto da reação de adição como da de substituição, simultaneamente. A predominância de um ou de outro dos mecanismos dependerá das condições experimentais da extração. A reação de substituição ocorrerá quando forem usados agentes extraentes neutros de alta basicidade em concentrações elevadas, ao passo que a reação de adição será favorecida no caso do uso de agentes extraentes neutros pouco básicos, em baixa concentração.

Em vista das evidências experimentais disponíveis sobre a natureza do aumento sinérgico, Marcus<sup>(42 p.847)</sup> acredita que a extração sinérgica ocorra de acordo com o mecanismo de adição. Ainda de acordo com Marcus, tal reação de extração será energeticamente favorecida sempre que o complexo presente na fase orgânica, formado entre o metal e o agente extraente ácido, envolver ou o ânion monoionizado do dímero,  $(A.HA)^-$ , o que ocorre em condições de baixa concentração do metal na fase orgânica, ou quando entrar em jogo o ânion do monômero  $(A)^-$  do fosfato ácido (condição de alta concentração do metal na fase orgânica ou constante dielétrica alta).

Da mesma forma, no trabalho em que faz um exame dos dados experimentais de que dispõe, Baes<sup>(4)</sup> também se mostra propenso a aceitar o mecanismo de adição como sendo o responsável pela extração sinérgica do urânio em sistemas constituídos por compostos fósforo-orgânicos ácidos e neutros.

Nos estudos realizados sobre a ocorrência do efeito sinérgico provocado pela adição de um composto fósforo-orgânico neutro aos sistemas em que a extração do urânio é obtida por meio de um composto fósforo-orgânico ácido, tem sido verificado<sup>(13, 42 p.847)</sup> o fato de que a adição de quantidades crescentes do composto neutro a uma concentração constante do composto ácido provoca, inicialmente, um aumento no valor da razão de distribuição do metal, o que caracteriza a ocorrência do efeito sinérgico, e acarreta, depois de ter sido atingido um valor máximo para a razão de distribuição, uma diminuição na extração, evidenciando a destruição do efeito sinérgico.

Não só Blake e colaboradores<sup>(13)</sup>, mas também Peppard e colaboradores<sup>(54)</sup> observaram que a adição do composto fósforo-orgânico neutro a uma solução do composto fósforo-orgânico ácido do tipo dos ácidos monoalquilfosfóricos pode, tão somente, provocar diminuição nos valores da razão de distribuição (efeito antagônico) em comparação com o valor obtido com o agente fósforo-orgânico ácido quando usado sozinho, sem apresentar o aumento na extração que caracteriza o efeito sinérgico.

Em seu trabalho sobre a extração sinérgica dos lantanídeos com HDEHP em mistura com HTTA, TBP, acetilacetona e tri-n-octilamina, Hirashima e colaboradores<sup>(34)</sup> observaram que a adição de HTTA ao HDEHP provocou a ocorrência do efeito sinérgico, ao passo que os outros três reagentes mencionados ocasionaram o aparecimento do efeito antagônico, sem que o efeito sinérgico se manifestasse.

Conforme é ressaltado por Marcus<sup>(42 p.847)</sup>, os dados experimentais existentes não permitem, ainda, que o mecanismo que rege o fenômeno antagônico esteja totalmente elucidado. Entretanto, a diminuição na extensão em que o efeito sinérgico ocorre tem sido explicada<sup>(7,10,34,42 p.837)</sup> considerando-a como sendo devida à interação entre os compostos fósforo-orgânicos ácido e neutro. Tal interação leva à formação de um produto de associação entre estes agentes extraentes removendo-os, portanto, da participação na transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica.

O exame dos espectros, na região do infra-vermelho, de misturas de TBP e HDEHP realizado por Blake e Baes<sup>(7)</sup> mostrou que tal associação realmente ocorre.

Ferraro e Peppard<sup>(27)</sup> mostraram a interação que se dá entre os ácidos monoalquilfosfóricos e TBP, e vários outros autores<sup>(2,3,6)</sup> examinaram a interação que ocorre entre HDEHP e o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO).

É de notar que a ocorrência dos efeitos sinérgico e antagônico foi verificada também para outros metais além do urânio, e para sistemas de extração constituídos pela mistura de HTTA e compostos fósforo-orgânicos neutros<sup>(33,66)</sup>.

II. APLICAÇÃO DO MÉTODO DAS VARIACÕES CONTÍNUAS À EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS COM MISTURAS DE AGENTES EXTRAENTES.

Gal e Nikolic<sup>(28)</sup> examinaram a aplicação do método das variações contínuas (ou Método de Job) ao estudo da extração de um íon metálico com misturas de dois agentes extraentes, a partir de soluções aquosas.

Conforme apresentado pelos autores mencionados<sup>(28)</sup>, o método das variações contínuas pode, sob certas condições, levar ao estabelecimento de uma equação simples que permite determinar a composição estequiométrica do complexo misto extraído. Isto será possível desde que, na extração do íon metálico (presente ao nível de traçador) por uma mistura de agentes extraentes, o número de espécies extraídas não exceda a três, das quais apenas uma apresente ligantes de ambos os agentes extraentes.

No presente trabalho apresentar-se-á, a seguir, apenas a parte do desenvolvimento matemático feito por Gale e Nikolic<sup>(28)</sup>, que é essencial para a compreensão daquilo que foi aqui realizado.

Considerando que os experimentos de extração são realizados em sistemas nos quais as concentrações dos dois agentes extraentes (HA e B) variam, sendo, entretanto, mantida constante a soma das suas concentrações, C, pode-se escrever:

$$[HA]_{org} + [B]_{org} = C \quad (II.3)$$

Sendo  $x$  a fração da concentração do agente extraente ácido vem:

$$[HA]_{org} = xC \quad (II.4)$$

e, portanto:

$$[B]_{org} = (1 - x)C \quad (II.5)$$

Para o caso de sistemas de extração nos quais, praticamente, apenas o complexo que contém ambos os ligantes (complexo misto) está presente na fase orgânica, pode-se escrever a relação seguinte:



$$D_{(AB)} = \frac{D_{(AB)_x} - D_{(A)_x}}{x^n(1-x)^m} \quad (II.6)$$

em que:  $D_{(AB)}$  é o valor da razão de distribuição calculado para o complexo misto extraído que apresenta em sua constituição os ligantes A e B, provenientes de cada um dos dois agentes extraentes usados, HA e B, respectivamente;

$D_{(AB)_x}$  é o valor da razão de distribuição determinado experimentalmente para a extração do metal realizada com a mistura dos dois agentes extraentes, em um dado valor de  $x$ ;

$D_{(A)_x}$  é o valor da razão de distribuição calculado para a extração do metal com o agente extraente ácido para um dado valor de  $x$ . O valor  $D_{(A)_x}$  é obtido a partir da relação (II.7) que segue:

$$D_{(A)_x} = D_{(A)} \cdot x^n \quad (II.7)$$

em que:  $D_{(A)}$  é o valor da razão de distribuição determinado experimentalmente para a extração do metal realizada com o agente extraente ácido, quando  $x=1$ ;

$n$  e  $m$  são os coeficientes que correspondem aos números de moléculas do agente extraente ácido e do agente extraente neutro, respectivamente, que aparecem na equação que representa a reação de extração.

O fato de ser obtido um valor constante para os valores de  $D_{(AB)}$  calculados de acordo com a relação (II.6), para a maioria dos valores de  $x$ , indica que apenas uma espécie sinérgica está envolvida no sistema de extração. Contrariamente, para os sistemas nos quais está envolvida mais de uma espécie sinérgica, isto é, mais de um complexo que apresenta ligantes de ambos os agentes extraentes usados, não haverá constância nos valores de  $D_{(AB)}$ .

Para os sistemas nos quais está presente apenas uma espécie sinérgica pode-se, por diferenciação da expressão (II.6) e fazendo  $x = x_{(\text{max.})}$  quando

$$\frac{dD_{(AB)}}{dx} = 0 ,$$

obter a relação (II.8) apresentada a seguir:

$$\frac{n}{m} = \frac{x_{\text{max.}}}{1-x_{\text{max.}}} \quad (\text{II.8})$$

que dá a relação dos ligantes (HA/B) no complexo misto.

Para os sistemas em que é conhecido um dos dois valores, ou o de n ou o de m, será possível então, calcular o outro, usando a relação (II.8) e, com isto, determinar a estequiometria do composto extraído.

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Equipamento e Material de Laboratório Usado

- Espectrômetro de raios gama de 400 canais, marca TMC, modelo 404-6 acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, de 7,5x7,5 centímetros;
- Agitador banho-maria com controle de temperatura, marca FANEM, modelo 144-E;
- Centrífuga marca Clay-Adams;
- Para a realização das operações químicas foi utilizado material de uso comum em laboratório, tal como: balões volumétricos, pipetas, buretas, copos, etc.;
- Para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases dos sistemas de extração foram usados recipientes especialmente feitos para este fim, que apresentam forma cilíndrica sendo dotados de torneira em sua parte inferior e de rolha esmerilhada em sua parte superior.

#### III.2. Reagentes

- Fosfato de tri-n-butila de uso comercial de procedência norte americana sem indicação de marca;
- Ácido di-(2-etilhexil)fosfórico da marca "Consolidated Midland Corporation - New York" - USA;
- Ácido Sulfúrico de grau de pureza p.a., marca Carlo Erba;
- Ácido Nítrico de grau de pureza p.a., marca Carlo Erba;
- Nitrato de sódio de grau de pureza p.a., marca Baker & Adamson;
- Óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) de grau de pureza nuclear obtido no Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares;
- Varsol da marca Esso;

- Água desionizada e em seguida destilada em destilador de quartzo.

### III.3. Preparação das Soluções Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio

#### III.3.1. Purificação e pré-saturação do TBP

A finalidade da operação de purificação do TBP é remover os produtos de degradação do TBP que são o ácido mono-butil fosfórico ( $H_2MBP$ ) e o ácido di-butil fosfórico (HDBP).

Esta purificação foi realizada agitando volumes iguais de TBP e de uma solução aquosa de carbonato de sódio (10% p/v)<sup>(57)</sup>. Uma vez que o  $H_2MBP$  e o HDBP são solúveis na solução alcalina empregada, podem ser separados do TBP que permanece na fase orgânica. Após a operação de lavagem com a solução de carbonato de sódio, o TBP foi lavado quatro vezes com volume igual ao seu de água destilada e, finalmente, tratado com a solução de ácido sulfúrico ou de ácido nítrico, ambas de concentração 1,0M, para a sua pré-saturação (relação de volumes 1:1). Usou-se o ácido sulfúrico ou nítrico dependendo da composição da fase aquosa (meio sulfúrico ou nítrico) constitutiva do sistema no qual seria, posteriormente, estudada a extração do urânio.

#### III.3.2. Pré-saturação do HDEHP

Uma vez que fora comprovado não ser necessário purificar o HDEHP<sup>(\*)</sup> para sua utilização nos experimentos de extração, ele foi submetido apenas à operação de pré-saturação.

Dependendo do meio em que seriam realizadas as operações de extração do urânio (meio nítrico ou sulfúrico), o HDEHP foi pré-saturado com soluções de ácido nítrico ou de ácido sulfúrico, ambas de concentração 1,0M.

(\*) Pela técnica de titulação potenciométrica um outro integrante da Área de Radioquímica, que também estava utilizando, em sua pesquisa, o mesmo HDEHP, verificou a ausência do mono-éster no produto original.<sup>(25a)</sup>

III.3.3. Lavagem do Varsol

O diluente que foi utilizado na preparação das fases orgânicas para melhorar as propriedades físicas (principalmente densidade e viscosidade) do TBP e do HDEHP, foi o varsol que é o nome comercial de um tipo de querosene produzido no país pela Esso Brasileira de Petróleo.

Este diluente apresenta as características seguintes<sup>(20)</sup>:

- densidade (a 20°C)	0,793g/cm <sup>3</sup>
- faixa de ebulição	(151-207)°C
- hidrocarbonetos alifáticos	83,7%
- hidrocarbonetos aromáticos	16,2%
- olefinas	0,1%

Antes de ser usado para a diluição do TBP e do HDEHP, o varsol foi agitado com água destilada para promover o pré-equilíbrio necessário.

III.3.4. Preparação das Fases Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio

Para a preparação das soluções orgânicas foram pesadas as massas ou pipetados os volumes, tanto de TBP como de HDEHP, necessários para obter as soluções de concentrações adequadas para a realização dos experimentos de extração do urânio. Considerando que tanto o TBP como o HDEHP são substâncias de viscosidade elevada, preferiu-se, para o preparo das soluções diluídas destas substâncias, pesar as respectivas massas, ao invés de pipetar os volumes correspondentes, a fim de evitar os erros que seriam ocasionados por perdas dos agentes extraentes nas paredes das pipetas.

III.3.4.1. Preparação das Fases Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados com cada um dos Agentes Extraentes Isoladamente

Para a realização dos experimentos de extração do urânio feitos com cada um dos agentes extraentes isoladamente foram preparadas soluções de TBP e de HDEHP de concentrações 0,1M e 1,0M, sendo o varsol o diluente usado.

III.3.4.2. Preparação das Fases Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados com a Mistura dos dois Agentes Extraentes

Para preparar as fases orgânicas utilizadas nos experimentos de extração do urânio realizados com a mistura de TBP e de HDEHP foram pesadas massas ou pipetados os volumes convenientes destas substâncias e após transferí-las para um balão volumétrico, o volume foi acertado com varsol de maneira a serem atingidas as concentrações desejadas dos agentes extraentes.

Serão apresentadas, a seguir, as Tabelas que mostram as composições das soluções orgânicas utilizadas nos experimentos de extração do urânio realizados nos meios nítrico e sulfúrico e ainda considerando os casos em que a concentração total final de ambos os agentes extraentes variou e aqueles em que a concentração total final foi mantida constante.

III.3.4.2.1. Soluções Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes Variou

III.3.4.2.1.1. Meio Nítrico

Foram preparadas cinco séries de soluções orgânicas mantendo, em cada uma delas, a concentração da solução de HDEHP constante e variando a concentração da solução de TBP, conforme é apresentado na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Composição das Soluções Orgânicas Utilizadas para a Realização dos Experimentos de Extração de Urânio em que a Concentração Total Final foi Variada (Meio Nítrico).

	[HDEHP] (M)	[TBP] (M)
1a. série	0,005	0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,50* ; 0,80* .
2a. série	0,007	0,050; 0,100; 0,140; 0,200; 0,210; 0,280; 0,300* ; 0,50* ; 0,80*
3a. série	0,010	0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,80*
4a. série	0,015	0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,450; 0,60; 0,80*
5a. série	0,020	0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,60; 0,80

**Nota:** Conforme será ressaltado no Capítulo IV os valores das concentrações de TBP assinalados com asterisco não constam do estudo da variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da relação  $[TBP]/[HDEHP]$ . Porém, no estudo da variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função do logaritmo da concentração de TBP nos sistemas em que a concentração de HDEHP foi mantida constante, foram usadas tanto as misturas constituídas pelas soluções de TBP cujas concentrações estão assinaladas como as que não estão assinaladas.

III.3.4.2.1.1.A. Preparação das Fases Orgânicas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio Feitos com a Finalidade de Mostrar a Influência dos Íons Nitrato sobre a Extração.

Para a realização dos experimentos feitos com a finalidade de mostrar a influência dos íons nitrato sobre a extração do urânio pela mistura dos agentes extraentes TBP e HDEHP, foram preparadas três séries de soluções orgânicas cujas concentrações são as seguintes:

1a. série: [TBP] = 0,050M e [HDEHP] = 0,005M

2a. série: [TBP] = 0,050M e [HDEHP] = 0,007M

3a. série: [TBP] = 0,200M e [HDEHP] = 0,010M

III.3.4.2.1.2. Meio Sulfúrico.

Foram preparadas quatro séries de soluções orgânicas mantendo, em cada uma delas, a concentração da solução de HDEHP constante e variando a concentração da solução de TBP, conforme é apresentado na Tabela III.2.

III.3.4.2.2. Soluções Orgânicas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes foi Mantida Constante.

III.3.4.2.2.1. Meio Nítrico

Foram preparadas duas séries de soluções orgânicas para a realização de experimentos em que as concentrações totais finais dos agentes extraentes foram mantidas constantes em 0,020M e 0,050M. A composição de cada uma das soluções utilizadas é apresentada nas Tabelas III.3 e III.4, respectivamente.



Tabela III.2. Composição das Soluções Orgânicas Utilizadas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final foi Variada (Meio Sulfúrico).

	[HDEHP] (M)	[TBP] (M)
1a. série	0,010	0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400
2a. série	0,020	0,050; 0,200; 0,400; 0,60 ; 0,80
3a. série	0,050	0,050; 0,100; 0,160; 0,250; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00
4a. série	0,070	0,050; 0,100; 0,160; 0,250; 0,350; 0,70; 1,40; 2,10 ; 2,80

Tabela III.3. Composição das Soluções Orgânicas Utilizadas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes foi Mantida Constante em 0,020M (Meio Nítrico).

[HDEHP] (M)	0,020	0,018	0,015	0,012	0,010	0,009	0,007	0,006	0,005	0,003	0,000
[TBP] (M)	0,000	0,002	0,005	0,008	0,010	0,011	0,013	0,014	0,015	0,017	0,020

Tabela III.4. Composição das Soluções Orgânicas Utilizadas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes foi Mantida Constante em 0,050M (Meio Nítrico).

[HDEHP] (M)	0,050	0,045	0,035	0,025	0,020	0,015	0,010	0,007	0,005	0,000
[TBP] (M)	0,000	0,005	0,015	0,025	0,030	0,035	0,040	0,043	0,045	0,050

III.3.4.2.2.2. Meio Sulfúrico

Foram preparadas duas séries de soluções orgânicas para a realização dos experimentos em que as concentrações totais finais dos agentes extraentes foram mantidas constantes em 0,050M e 0,100M. As Tabelas III.5 e III.6 apresentam a composição de cada uma das soluções utilizadas.

Tabela III.5. Composição das Soluções Orgânicas Utilizadas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes foi Mantida Constante em 0,050M (Meio Sulfúrico).

[HDEHP] (M)	0,050	0,040	0,030	0,020	0,010	0,000
[TBP] (M)	0,000	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050

Tabela III.6. Composição das Soluções Orgânicas Utilizadas para a Realização dos Experimentos de Extração do Urânio em que a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes foi Mantida Constante em 0,100M(Meio Sulfúrico).

[HDEHP] (M)	0,100	0,090	0,080	0,070	0,060	0,050	0,040	0,030	0,020	0,010	0,000
[TBP] (M)	0,000	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070	0,080	0,090	0,100

### III.4. Preparação das Soluções Aquosas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio

#### III.4.1. Meio Nítrico

##### III.4.1.1. Preparação da Solução-Estoque de Nitrato de Uranilo

Preparou-se, inicialmente, uma solução-estoque de nitrato de uranilo que foi obtida pela dissolução, a quente, de 280,7mg de  $U_3O_8$  com 10 ml de solução de ácido nítrico 4M. A solução resultante foi aquecida até a secura e o resíduo foi retornado com água destilada, completando-se o volume de maneira que a concentração final de urânio atingida nesta solução-estoque foi de  $2 \times 10^{-2}$  M. A determinação da acidez de alíquotas desta solução-estoque mostrou que o ácido nítrico foi totalmente eliminado pelo aquecimento.

##### III.4.1.2. Preparação das Fases Aquosas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados em Meio Nítrico

A partir da solução-estoque de nitrato de uranilo de concentração  $2 \times 10^{-2}$  M em urânio (Ítem III.4.1.1), foram preparadas as soluções nas quais a concentração final de urânio era  $4 \times 10^{-3}$  M. Para tal, alíquotas adequadas da solução-estoque foram diluídas com soluções previamente tituladas de ácido nítrico de diferentes concentrações, dependendo da concentração final das soluções de ácido nítrico em que seriam realizados, posteriormente, os experimentos de extração.

A Tabela III.7 apresenta os valores das concentrações finais das soluções de ácido nítrico em que foram realizados os experimentos de extração do urânio quando foram usadas soluções de TBP 0,1M e 1,0M e de HDEHP 0,1M e 1,0M, isoladamente.

Tabela III.7. Valores das Concentrações Finais das Soluções de Ácido Nítrico em que Foram Realizados os Experimentos de Extração do Urânio

Fase Orgânica Concentração (M)	Concentrações Finais de HNO <sub>3</sub> (Fase Aquosa) (M)
[TBP] 0,1	0,8; 1,6; 2,4; 4,0; 4,8; 6,0; 7,0; 8,0
[TBP] 1,0	0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 4,8; 5,6; 7,2; 8,0; 8,8; 9,6; 10,4
[HDEHP] 0,1	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0
[HDEHP] 1,0	0,2; 1,0; 1,8; 3,4; 6,0; 7,0; 10,6

### III.4.2. Meio Sulfúrico.

#### III.4.2.1. Preparação da Solução-Estoque de Sulfato de Uranilo.

Para a preparação da solução-estoque de sulfato de uranilo partiu-se da mesma massa de  $U_3O_8$  usada no caso anterior, dissolvendo-a com 10 ml de solução de ácido sulfúrico 2M e adicionando 0,3 ml de peróxido de hidrogênio 30-32%. A finalidade do emprego do peróxido de hidrogênio foi manter o urânio no estado hexavalente. A solução foi aquecida até próximo à secura, o resíduo foi retomado com água destilada e o volume foi acertado de maneira que a concentração final de urânio nesta solução-estoque também foi  $2 \times 10^{-2} M$ . O valor da concentração do ácido sulfúrico encontrado nesta solução (determinação feita com  $Na_2CO_3$ ) foi 0,1M.

#### III.4.2.2. Preparação das Fases Aquosas Utilizadas nos Experimentos de Extração do Urânio Realizados em Meio Sulfúrico.

A preparação das fases aquosas utilizadas nos experimentos de extração do urânio realizados em meio sulfúrico foi feita de maneira análoga àquela apresentada no Item III.4.1.2, com a diferença de serem usadas, no caso presente, soluções de ácido sulfúrico. E, ainda mais, ao preparar, com a adição de ácido sulfúrico, as soluções que se constituíram nas fases aquosas dos experimentos de extração do urânio, neste meio, foi levado em consideração o fato que a solução-estoque de sulfato de uranilo apresentava uma acidez residual (0,1M - Item III.4.2.1).

A Tabela III.8 mostra os valores das concentrações finais das soluções de ácido sulfúrico em que foram realizados os experimentos de extração do urânio.

Tabela III.8. Valores das Concentrações Finais das Soluções de Ácido Sulfúrico em que Foram Realizados os Experimentos de Extração do Urânio.

Fase Orgânica Concentração (M)	Concentrações Finais de Ácido Sulfúrico (Fase Aquosa) (M)
[TBP]0,1	0,1; 0,5; 1,5; 2,5
[TBP]1,0	0,1; 0,5; 1,5; 2,5
[HDEHP]0,1	0,1; 0,5; 1,5; 2,5; 4,5; 6,0
[HDEHP]1,0	0,1; 0,5; 1,5; 2,5; 3,0; 3,5; 4,5; 6,0

III.4.3. Preparação das Fases Aquosas (Meio Nítrico e Sulfúrico) Utilizadas nos Experimentos de Extração Sinérgica do Urânio

Uma vez que todos os experimentos de extração sinérgica do urânio foram realizados em um valor único de concentração de ácido (1,0M), após dissolver o  $U_3O_8$  com o ácido apropriado (nítrico ou sulfúrico) conforme apresentado nos Itens III.4.1.1 e III.4.2.1, o resíduo obtido foi retomado diretamente com soluções de concentração 1,0M de ácido nítrico ou sulfúrico.

As soluções assim obtidas e nas quais a concentração de urânio era também de  $4 \times 10^{-3} M$ , constituíram as fases aquosas utilizadas nos experimentos de extração sinérgica do urânio.



#### III.4.4. Preparação das Soluções de Nitrato de Urânio Contendo Nitrato de Sódio

Foram pesadas massas convenientes de nitrato de sódio e dissolvidas com a própria solução de nitrato de urânio de concentração  $4 \times 10^{-3} \text{M}$  em urânio e 1,0M em ácido nítrico (Item III.4.3). As soluções obtidas na dissolução, foram diluídas com a solução de nitrato de urânio de forma a obter as seguintes concentrações totais finais em íons nitrato  $[\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3]$ : 1,00M; 1,25M; 1,50M; 1,75M e 2,28M.

#### III.5. Procedimento Experimental

##### III.5.1. Modo de Operação Adotado para a Extração do Urânio

Para a execução dos experimentos de extração do urânio foram usadas alíquotas de 5,0 ml de cada uma das fases aquosas (soluções preparadas conforme descrito nos Itens III.4.1.2 e III.4.2.2) e orgânicas (soluções preparadas conforme descrito nos sub-ítems do Item III.3.4). Depois de serem colocadas nos recipientes de extração, as fases foram agitadas mecanicamente durante 10 minutos, em banho-maria mantido à temperatura de  $21^\circ\text{C}$ , a fim de estabelecer o equilíbrio de extração. Após uma separação prévia, por ação da gravidade, cada uma das fases foi coletada em um tubo de centrífuga sendo, posteriormente, submetida à centrifugação (aproximadamente 2000 rpm) durante 5 minutos.

##### III.5.2. Determinação da Concentração de Urânio Presente nas Fases Orgânica e Aquosa

A técnica utilizada para a determinação da concentração do urânio presente em ambas as fases do sistema de extração, após o estabelecimento do equilíbrio, foi a análise por ativação com nêutrons epitérmicos.<sup>(4)</sup>

### III.5.2.1. Preparação e Irradiação das Amostras e do Padrão

De cada uma das fases (aquosa e orgânica) já centrí fugadas, foram pipetadas alíquotas de 20 microlitros, sobre pe quenos pedaços de papel de filtro Whatman nº 40. A secagem dos papéis foi feita por meio de lâmpada de raios infra-vermelhos e, depois de secos, os papéis foram dobrados e colocados em envelo pes de polietileno que foram fechados a quente.

O mesmo procedimento descrito acima para preparar as amostras-problema foi adotado para preparar os espécimes que serviram como padrões.

Foi usada como solução-padrão a própria solução aquo sa inicial cuja concentração conhecida em urânio, era  $4 \times 10^{-3}$  M.

Os envelopes de polietileno contendo as amostras correspondentes às fases aquosa e orgânica provenientes de cada experimento de extração executado, e, também, ao padrão, foram colocados juntos, em uma cápsula de cádmio e esta em um reci piente de irradiação. O recipiente de irradiação contendo as amostras e o padrão foi enviado ao reator IEA-R1 pelo sistema pneumático da Estação 3 instalada na Área de Radioquímica. O tempo de irradiação para as amostras, adotado no presente tra balho foi de 30 segundos. Depois da irradiação, foi feita a con tagem das amostras e do padrão, desprezando o invólucro externo de polietileno.

### III.5.2.2. Contagem das Amostras e do Padrão

A contagem das amostras e do padrão foi feita utili zando um detector de NaI(Tl) do tipo poço, de 7,5 cm x 7,5 cm , acoplado a um multianalisador de raios gama, marca TMC, modelo 404-6 de 400 canais. A medida da radioatividade do urânio foi feita utilizando o fotopico com energia de 74,7 keV do  $^{239}\text{U}$ . O tempo de contagem das amostras e do padrão foi de 4 minutos.

Para o cálculo da atividade, foi adotado o método da área integrada proposto por Covell<sup>(21)</sup>, que consiste em considerar a soma das contagens correspondentes aos canais que definem o fotopico, deduzindo a área do trapézio de sua base.

### III.6. Cálculo das Grandezas que Descrevem o Comportamento de um Sistema de Extração

As duas grandezas de que se lançou mão, para descrever o comportamento dos sistemas de extração considerados no presente trabalho, foram a razão de distribuição e a porcentagem de extração.

Os valores da razão de distribuição (D) foram calculados pela relação dos valores das radioatividades devidas ao radioisótopo <sup>239</sup>U medidos em alíquotas, de igual volume, retiradas de cada uma das fases (aquosa e orgânica), após o estabelecimento do equilíbrio entre elas. Assim:

$$D = \frac{A_o}{A_a}$$

em que:  $A_o$  - representa a radioatividade de uma alíquota de 20 microlitros da fase orgânica;

$A_a$  - representa a radioatividade de uma alíquota de 20 microlitros da fase aquosa.

Considerando que os volumes de ambas as fases do sistema de extração eram de igual volume (5 ml) e ainda que foram medidas as radioatividades de alíquotas iguais (20 microlitros) tanto da fase aquosa como orgânica, o cálculo da porcentagem de extração (% E) foi feito usando a relação:

$$\%E = \frac{A_o}{A_o + A_a} \times 100$$

em que  $A_o$  e  $A_a$  têm o mesmo significado apresentado acima.

CAPÍTULO IVRESULTADOSIV.1. Estudo da Variação da Extração do Urânio com TBP e com HDEHP (Separadamente) em Função da Acidez da Fase Aquosa, nos Meios Nítrico e Sulfúrico.

Foi determinada a variação da porcentagem de extração e da razão de distribuição do urânio, em função da variação da concentração da solução de ácido nítrico e, também, da concentração da solução de ácido sulfúrico, presentes na fase aquosa, mantendo constante a concentração de cada um dos agentes extraentes usados.

As fases orgânicas utilizadas nos sistemas de extração foram constituídas por soluções de TBP 0,1M, de TBP 1,0M, de HDEHP 0,1M e de HDEHP 1,0M, cada uma delas usada independentemente e utilizando, em todos os casos, o varsol como diluente.

As fases aquosas dos sistemas de extração em que os experimentos foram realizados, foram constituídas por uma solução de concentração  $4 \times 10^{-3}$  M em urânio e por soluções de ácido nítrico ou de ácido sulfúrico (usadas independentemente) cujas concentrações são aquelas que estão apresentadas nas Tabelas III.7 e III.8, respectivamente.

Todos os experimentos de extração do urânio (sinérgica ou não) foram realizados conforme está apresentado nos sub-ítem do Ítem III.5.

IV.1.1. Meio Nítrico.

As Tabelas IV.1 e IV.2 apresentam os valores da porcentagem de extração (%E) e da razão de distribuição (D) do urânio obtidos para os diversos sistemas de extração, cada um deles mantido em um determinado valor da concentração da solução de ácido nítrico, usando os agentes extraentes, TBP (0,1M e 1,0M) e HDEHP (0,1M e 1,0M), respectivamente.

Tabela IV.1 - Variação da Porcentagem de Extração e da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Variação da Concentração da Solução de Ácido Nítrico, Usando Solução de TBP 0,1M e 1,0M.

[TBP] = 0,1M				[TBP] = 1,0M			
[HNO <sub>3</sub> ] (M)	%E	D	%P	[HNO <sub>3</sub> ] (M)	%E	E	%P
0,8	16,3	0,20	1,0	0,0	1,82	0,02	1,1
1,6	39,2	0,65	7,2	0,8	85,7	5,99	15,5
2,4	50,5	1,02	5,1	1,6	93,5	14,3	11,3
4,0	63,2	1,73	0,5	2,4	95,9	23,5	7,4
4,8	60,7	1,55	1,2	3,2	96,3	25,7	11,8
6,0	62,2	1,65	1,6	4,0	96,9	31,3	7,6
7,0	57,3	1,35	2,4	4,8	96,9	31,0	3,8
8,0	37,4	0,59	7,4	5,6	96,5	27,5	8,4
				7,2	94,6	17,8	21,6
				8,0	94,0	16,1	9,8
				8,8	93,2	13,6	15,8
				9,6	92,1	11,7	10,6
				10,4	89,8	8,79	7,0

[TBP] - Concentração da Solução de TBP.  
 [HNO<sub>3</sub>] - Concentração da Solução de Ácido Nítrico.  
 %E - Porcentagem de Extração do Urânio.  
 D - Razão de Distribuição do Urânio.  
 %P - Porcentagem de Perda do Urânio.  
 Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3}$  M.

Tabela IV.2 - Variação da Porcentagem de Extração e da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Variação da Solução de Ácido Nítrico, Usando Soluções de HDEHP 0,1M e 1,0M.

[HDEHP] = 0,1M				[HDEHP] = 1,0M			
[HNO <sub>3</sub> ] (M)	%E	D	%P	[HNO <sub>3</sub> ] (M)	%E	D	%P
1,0	97,6	41,4	5,1	0,2	99,9	693	8,2
2,0	94,3	16,4	3,9	1,0	99,8	474	6,3
3,0	93,2	13,7	0,3	1,8	99,6	269	9,9
4,0	92,5	12,3	0,6	3,4	99,2	127	10,4
5,0	91,8	11,2	3,7	6,0	99,0	100	1,3
6,0	93,1	13,4	0,9	7,0	98,9	90,1	4,2
7,0	92,4	12,1	0,9	10,6	97,7	43,0	7,1
8,0	91,4	10,6	1,0				
9,0	89,3	8,40	5,4				
10,0	85,3	5,78	2,8				
11,0	82,2	4,61	3,1				

[HDEHP] - Concentração da Solução de HDEHP.

[HNO<sub>3</sub>] - Concentração da Solução de Ácido Nítrico.

%E - Porcentagem de Extração do Urânio.

D - Razão de Distribuição do Urânio.

%P - Porcentagem de Perda do Urânio.

Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3} M$ .

A fim de realizar o balanço da operação de extração, foi feito o cálculo da porcentagem de perda de acordo com a relação seguinte:

$$\%P = \frac{A_p - (A_a + A_o)}{A_p} \times 100$$

em que: %P - representa a porcentagem da perda;

$A_p$  - representa a radioatividade ( $^{239}\text{U}$ ) de uma alíquota de 20 microlitros da solução aquosa de urânio que foi tomada como padrão;

$A_a$  - representa a radioatividade ( $^{239}\text{U}$ ) de uma alíquota de 20 microlitros da fase aquosa resultante após o estabelecimento do equilíbrio;

$A_o$  - representa a radioatividade ( $^{239}\text{U}$ ) de uma alíquota de 20 microlitros da fase orgânica resultante após o estabelecimento do equilíbrio.

As Figuras IV.1 e IV.2 apresentam as variações da porcentagem de extração e do logaritmo da razão de distribuição do urânio, respectivamente, em função da variação da concentração da solução de ácido nítrico, quando são usadas soluções 0,1M e 1,0M de TBP em varsol para a extração do urânio.

As Figuras IV.3 e IV.4 apresentam as mesmas variações (porcentagem de extração e logaritmo da razão de distribuição do urânio, respectivamente, em função da variação da concentração da solução do ácido nítrico) para o caso em que a extração do urânio foi realizada com soluções 0,1M e 1,0M de HDEHP em varsol.

#### IV.1.2. Meio Sulfúrico.

Os resultados obtidos para a variação da porcentagem de extração e para a razão de distribuição do urânio nos experimentos em que a operação de extração foi feita a partir do meio sulfúrico estão apresentados nas Tabelas IV.3 (TBP 0,1M e 1,0M) e IV.4 (HDEHP 0,1M e 1,0M).

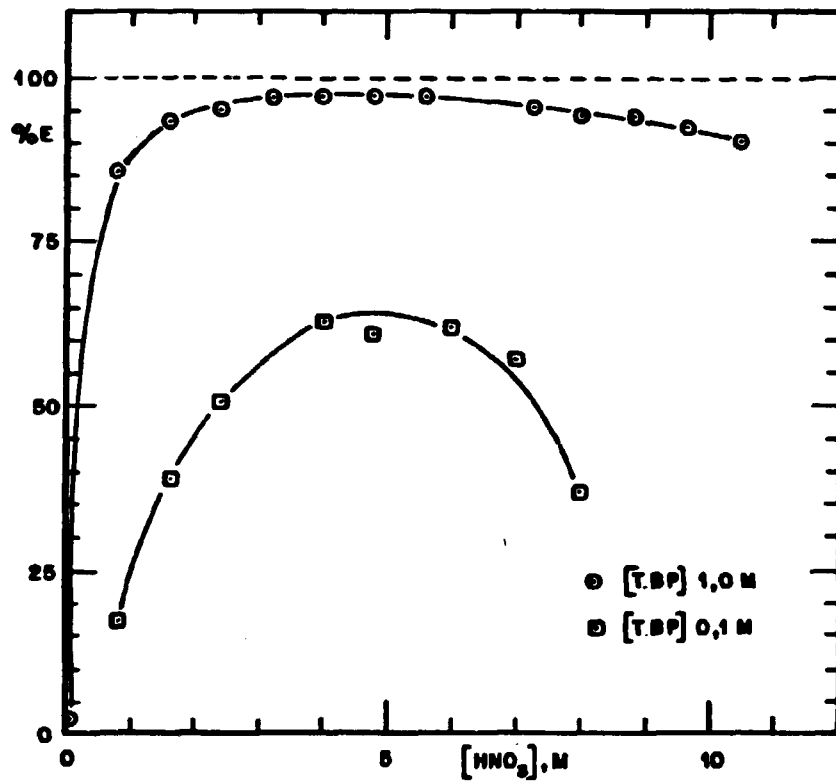


FIGURA IV.1. VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO. AGENTE EXTRAENTE : TBP. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3} M$ .



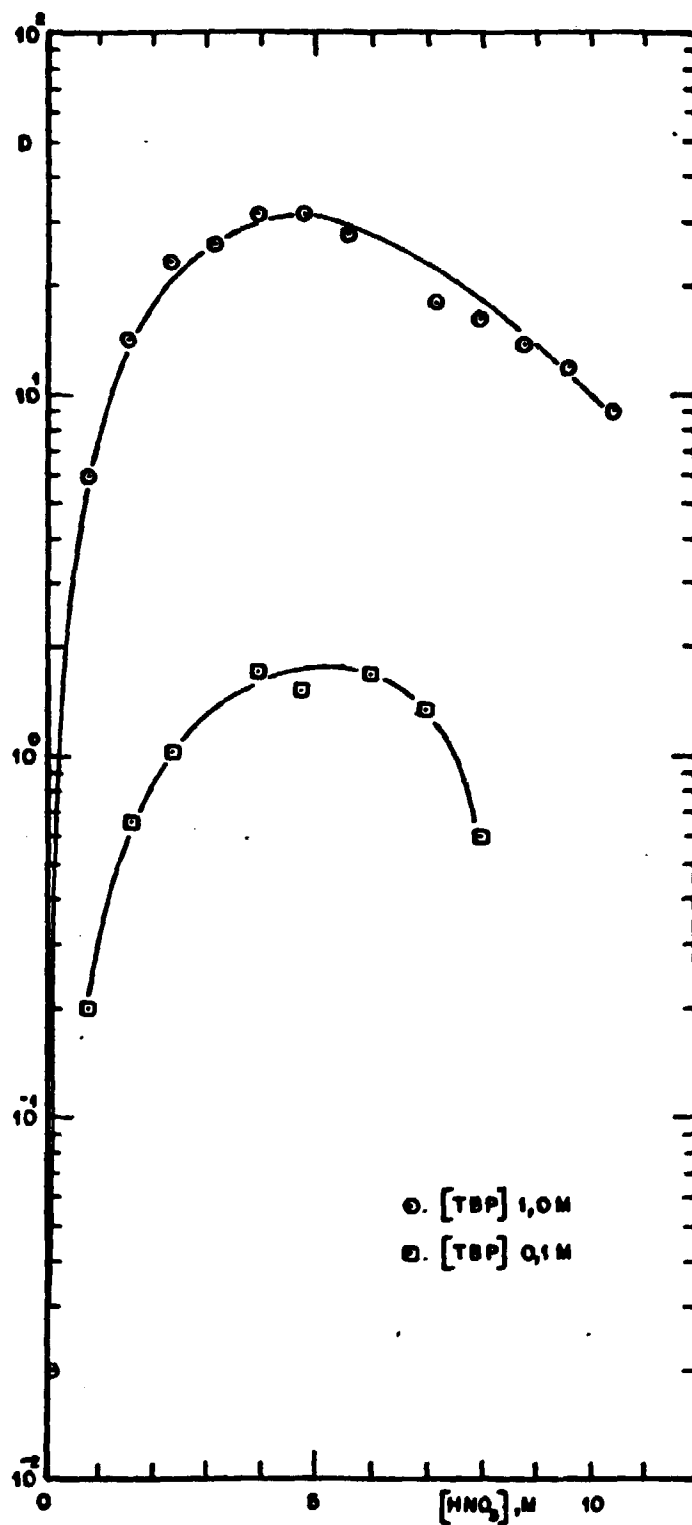


FIGURA IV.2. VARIACÃO DO LOGARITMO DA RAZÃO DE DISTRIBUICO DO URÂNIO EM FUNCÃO DA VARIACÃO DA CONCENTRAO DA SOLUCO DE ÁCIDO NÍTRICO. AGENTE EXTRAENTE: TBP. CONCENTRAO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.

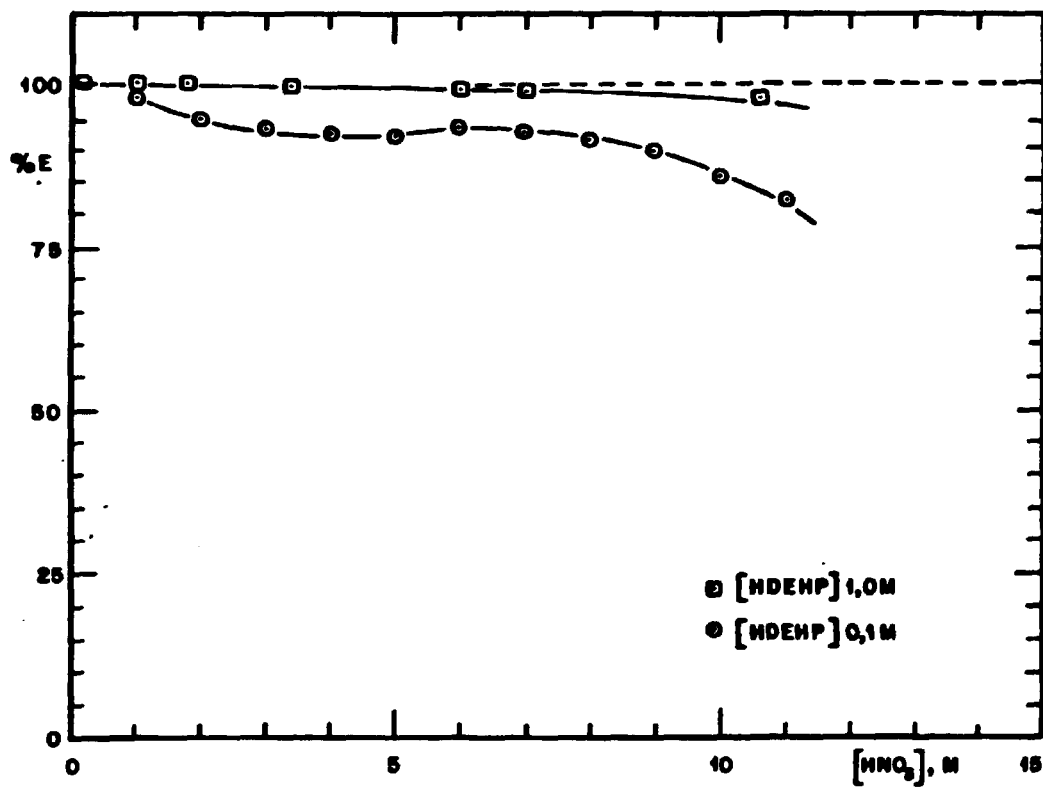


FIGURA IV.3. VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO. AGENTE EXTRAENTE: HDEHP. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.

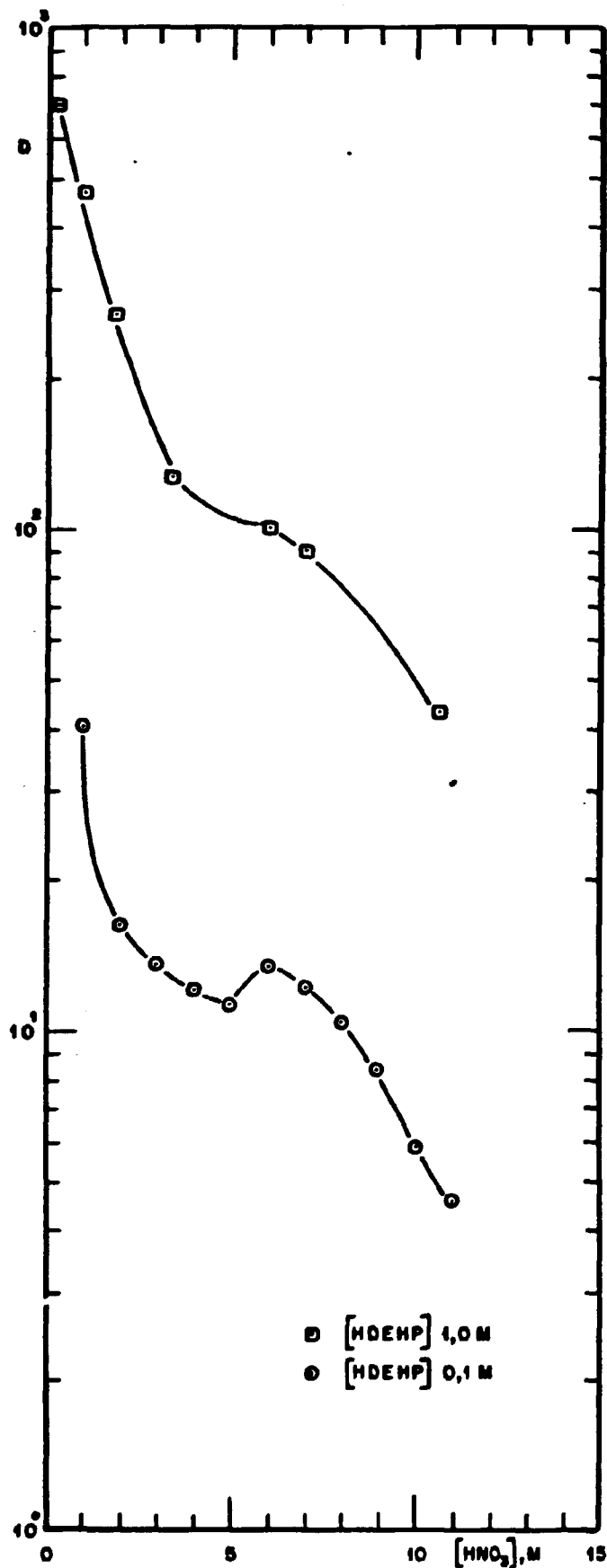


FIGURA IV.4. VARIACÃO DO LOGARITMO DA RAZÃO DE DISTRIBUICO DO URÂNIO EM FUNCÃO DA VARIACÃO DA CONCENTRAO DA SOLUCO DE ÁCIDO NÍTRICO. AGENTE EXTRAENTE: HDEHP.

Tabela IV.3 - Variação da Porcentagem de Extração e da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Variação da Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico, Usando Solução de TBP 0,1M e 1,0M.

[TBP] = 0,1M				[TBP] = 1,0M			
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	%E	D	%P	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	%E	D	%P
0,1	0,3	0,003	0,02	0,1	0,3	0,003	0,4
0,5	0,2	0,002	0,02	0,5	0,1	0,001	0,4
1,5	0,2	0,002	7,9	1,5	0,2	0,002	2,1
2,5	0,2	0,002	12,2	2,5	0,2	0,002	5,4

[TBP] - Concentração da Solução de TBP.

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] - Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico.

%E - Porcentagem de Extração do Urânio.

D - Razão de Distribuição do Urânio.

%P - Porcentagem de Perda do Urânio.

Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3}$  M.

Tabela IV.4 - Variação da Porcentagem de Extração e da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Variação da Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico, Usando Solução de HDEHP 0,1M e 1,0M.

[HDEHP] = 0,1M				[HDEHP] = 1,0M			
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	%E	D	%P	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	%E	D	%P
0,1	98,8	81,2	3,6	0,1	98,9	87,0	16,5
0,5	82,6	4,81	12,3	0,5	98,1	108	0,6
1,5	64,0	1,73	6,7	1,5	97,9	58,7	8,0
2,5	37,8	0,61	1,3	2,5	97,5	52,6	3,5
4,5	10,6	0,12	0,8	3,0	96,6	28,2	4,8
6,0	4,15	0,04	1,9	3,5	95,3	20,7	10,2
				4,5	92,9	13,3	2,5
				6,0	81,3	4,36	2,2

[HDEHP] - Concentração da Solução de HDEHP.

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] - Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico.

%E - Porcentagem de Extração do Urânio.

D - Razão de Distribuição do Urânio.

%P - Porcentagem de Perda do Urânio.

Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3}$  M.

Os resultados apresentados na Tabela IV.3 mostram que soluções de concentrações 0,1M e 1,0M de TBP não são capazes de extrair o urânio, a partir de soluções de ácido sulfúrico.

As Figuras IV.5 e IV.6 apresentam as variações da porcentagem de extração e do logarítmo da razão de distribuição do urânio, respectivamente, em função da variação da concentração da solução de ácido sulfúrico quando são usadas soluções 0,1M e 1,0M de HDEHP em varsol, para a extração do urânio.

#### IV.2. Estudo do Efeito Sinérgico para a Extração do Urânio nos Meios Nítrico e Sulfúrico em Sistemas Constituídos por Misturas de TBP e HDEHP.

A ocorrência do efeito sinérgico que se verifica quando é utilizada a mistura de TBP e HDEHP, possibilita a obtenção de resultados satisfatórios para a extração do urânio, mesmo quando este elemento se encontra em um meio cuja composição é desfavorável para a sua extração, como é, por exemplo, o meio sulfúrico.

Com base nos resultados obtidos nos experimentos realizados com cada um dos agentes extraentes usados individualmente, em ambos os meios considerados (Ítems IV.1.1 e IV.1.2), foram escolhidas as condições para estudar a ocorrência do efeito sinérgico.

Tais condições são as apresentadas a seguir:

- A) A concentração da solução de urânio de que se constituíram as fases aquosas foi sempre a mesma, a saber,  $4 \times 10^{-3} \text{M}$ ;
- B) Com relação à natureza do ácido presente na fase aquosa, foram considerados os meios formados por soluções de ácido nítrico e de ácido sulfúrico (isoladamente). Os experimentos de extração sinérgica do urânio foram feitos em sistemas nos quais a concentração de ambos os ácidos foi mantida constante em 1,0M.
- C) Referentemente às concentrações dos dois agentes extraentes utilizados, TBP e HDEHP, foram considerados dois casos, a saber:

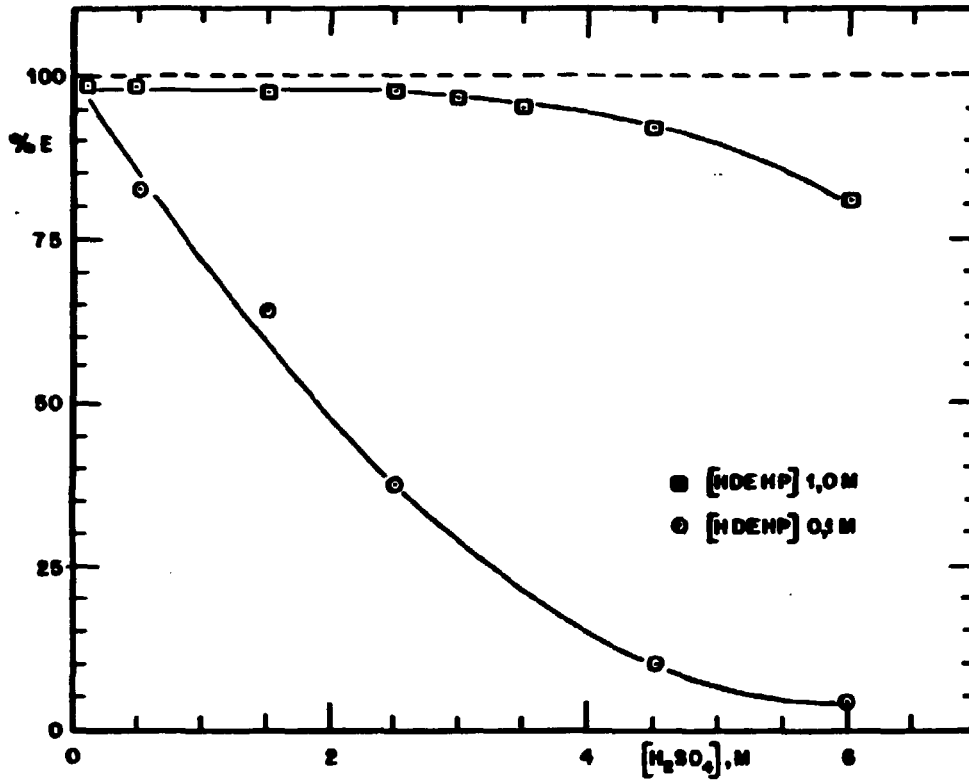


FIGURA IV.5. VARIACÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO. AGENTE EXTRAENTE: HDEHP. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3} M$ .

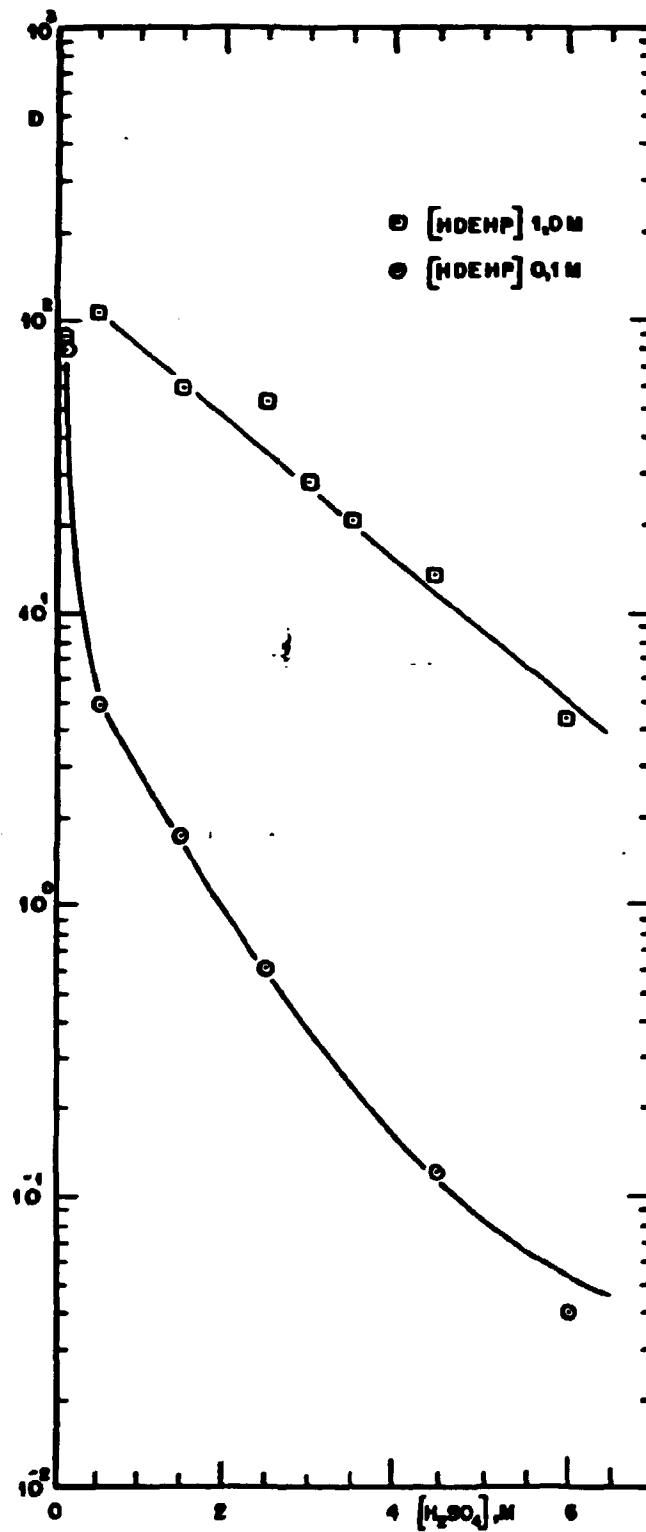


FIGURA IV.6. VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO. AGENTE EXTRAENTE: HDEHP. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3} M$ .



- i) Concentração total final variável;
- ii) Concentração total final constante.

É considerada como concentração total final a soma das concentrações de ambos os agentes extraentes.

No primeiro caso (concentração total final variável), as fases orgânicas consistiram de misturas de TBP e de HDEHP nas quais a concentração de um dos agentes extraentes foi mantida constante e a concentração do outro variou.

No outro caso (concentração total final constante), as fases orgânicas foram preparadas variando as concentrações de ambos os agentes extraentes de tal forma que a concentração total final ou seja, a soma das concentrações de ambos os agentes extraentes fosse mantida constante.

#### IV.2.1. Estudo da Variação da Razão de Distribuição do Urânio nos Meios Nítrico e Sulfúrico em Sistemas Constituídos por Misturas de Concentrações Variáveis de TBP e de HDEHP.

Para verificar a ocorrência do efeito sinérgico que se manifesta quando são utilizadas misturas de concentrações variáveis de TBP e de HDEHP, assim como também para determinar qual é a espécie extraível que se forma entre o urânio e os dois agentes extraentes, foram determinadas as razões de distribuição do urânio mantendo a concentração de um dos agentes extraentes constante e variando a concentração do outro, nos meios nítrico e sulfúrico.

##### IV.2.1.1. Meio Nítrico

A Tabela IV.5 apresenta os valores da razão de distribuição e da porcentagem de extração do urânio obtidos com as misturas dos agentes extraentes TBP e HDEHP e também aqueles obtidos com as soluções de TBP e de HDEHP usadas individualmente, nos experimentos realizados em meio nítrico. Para comprovar a



ocorrência do efeito sinérgico fizeram-se experimentos de extração usando só soluções de TBP e usando só soluções de HDEHP, nas mesmas concentrações utilizadas nos experimentos feitos com a mistura de ambos os agentes extraentes.

A Figura IV.7 (valores da Tabela IV.5) mostra as curvas obtidas para a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação da relação entre as concentrações de TBP e HDEHP para as cinco séries de experimentos que foram realizados mantendo, em cada uma delas, a concentração da solução de HDEHP constante em: 0,005M; 0,007M; 0,010M; 0,015M e 0,020M e variando, em cada caso, a concentração das soluções de TBP. A variação da concentração das soluções de TBP foi feita de acordo com o que está apresentado na Tabela III.1. Os valores da Tabela III.1 assinalados com asterisco correspondem às concentrações de TBP que foram utilizadas nos experimentos executados na tentativa de determinar a composição da espécie extraída, por este motivo os resultados obtidos para as correspondentes razões de distribuição são apresentadas na Figura IV.10, e não na Figura IV.7.

Na Tabela IV.5 encontram-se, também, os valores que permitem realizar o estudo referente à determinação da composição da espécie extraída. Tal estudo consiste em determinar o coeficiente angular da reta obtida quando é considerada a variação do logaritmo da razão de distribuição do metal extraído, em função do logaritmo da concentração da solução do agente extraente.

No trabalho presente, a determinação mencionada foi feita tanto para os sistemas em que cada um dos agentes extraentes foi usado individualmente para a extração do urânio, como para os sistemas nos quais ambos os agentes extraentes estavam presentes, mantendo constante a concentração de um deles e variando a do outro. Para tais estudos foram consideradas as variações apresentadas a seguir:

- logaritmo da razão de distribuição do urânio x logaritmo da concentração da solução de HDEHP apenas;

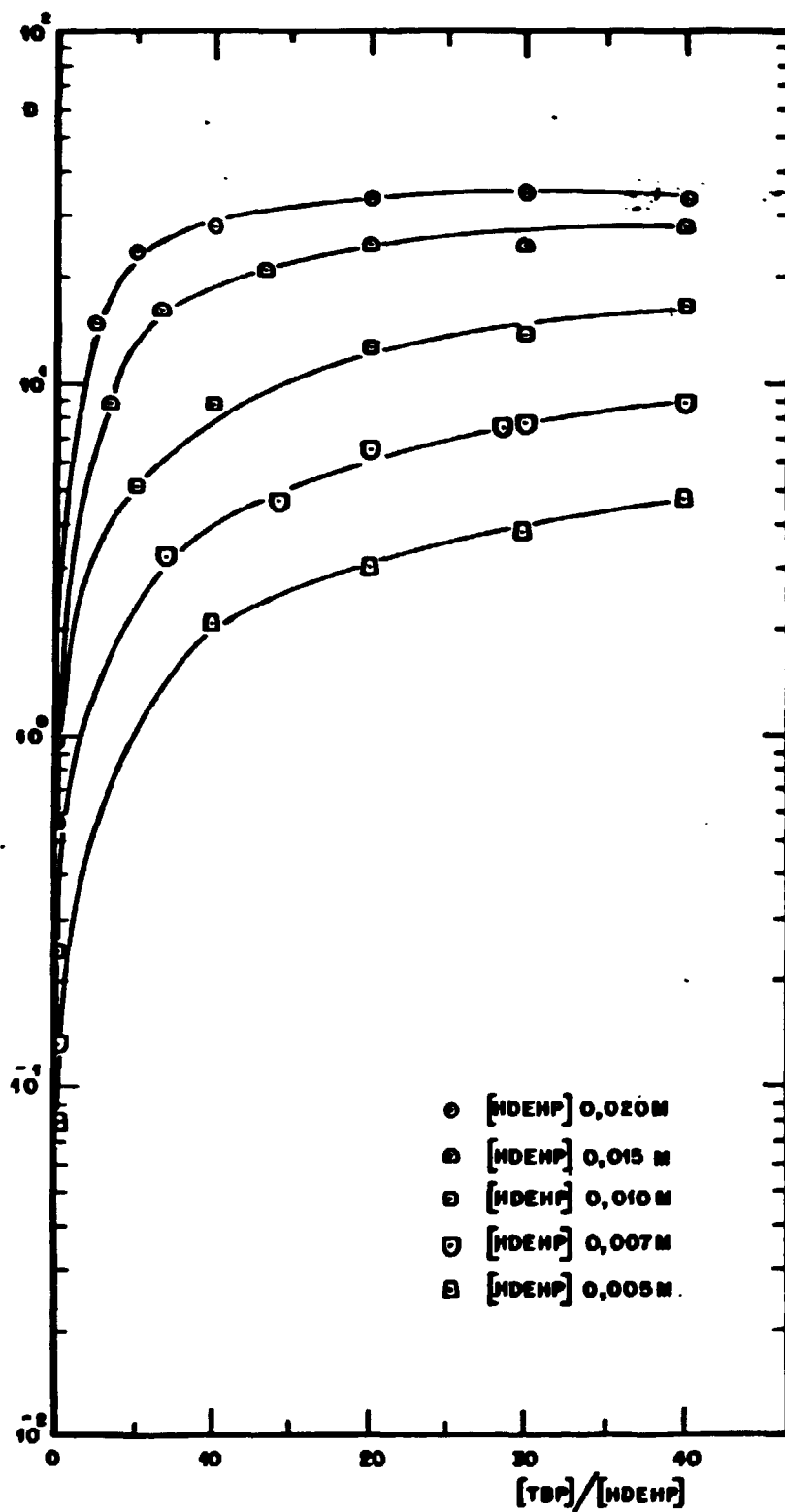


FIGURA IV.7. VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DA RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE TBP E DE HDEHP. CONCENTRAÇÕES DE HDEHP CONSTANTES. MEIO NÍTRICO. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO:  $4 \times 10^{-3}$  M. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO: 1,0M.

- logarítmo da razão de distribuição do urânio x lo garítmo da concentração da solução de TBP apenas;
- logarítmo da razão de distribuição do urânio x lo garítmo da concentração de solução de TBP, sendo mantida constante a concentração da solução de HDEHP;
- logarítmo da razão de distribuição do urânio x lo garítmo da concentração da solução de HDEHP, sendo mantida constante a concentração de solução de TBP.

A Figura IV.8 mostra a reta que dá a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio ( $\log D$ ) em função da variação do logarítmo da concentração da solução de HDEHP, considerando os sistemas em que só este agente extraente foi usado. O intervalo de concentração das soluções de HDEHP usadas vai de 0,005M até 0,020M (valores na Tabela IV.5). O coeficiente angular da reta obtida tem o valor de 1,83 (-2).

A reta apresentada na Figura IV.9 mostra a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função do logarítmo da concentração da solução de TBP, para as extrações realizadas com soluções de TBP cujas concentrações variaram de 0,050M até 0,400M (valores na Tabela IV.5). Para este caso, a reta encontrada tem um coeficiente angular com o valor 1,74(-2).

Para determinar a composição da espécie extraída quando foi utilizada a mistura dos dois agentes extraentes, TBP e HDEHP, foi feito o estudo da variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função do logarítmo da concentração da solução de um dos agentes extraentes, mantendo fixa a concentração da solução do outro agente extraente. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras IV.10 e IV.11 (valores na Tabela IV.5).

A Figura IV.10 apresenta as curvas que mostram a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logarítmo da concentração da solução de TBP na mistura de ambos os agentes extraentes, para as cinco séries de experimentos em que a concentração da solução de HDEHP foi, em cada uma delas, mantida constante, nos valores anteriormente citados.

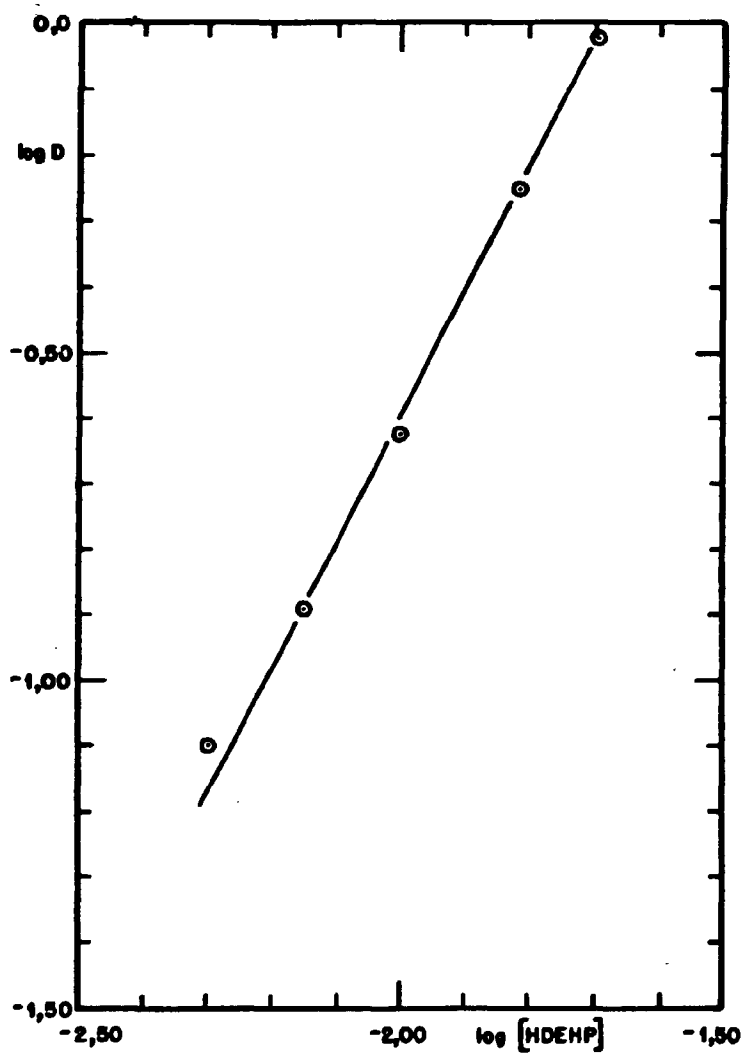


FIGURA IV.8. VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HDEHP. MEIO NÍTRICO. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO: 1,0M.

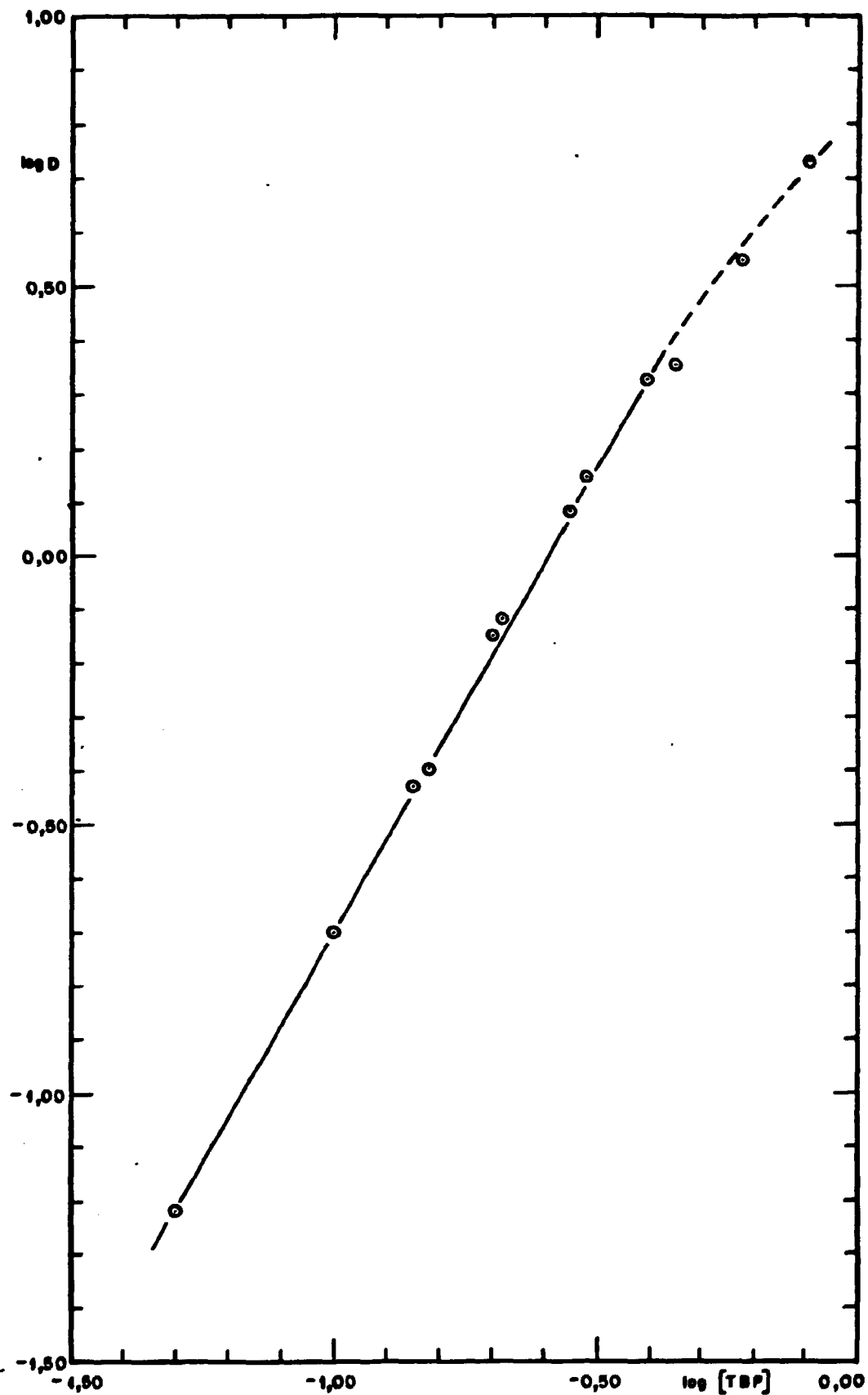


FIGURA IV.9. VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TBP. MEIO NÍTRICO.  
 CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.  
 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO: 1,0M.

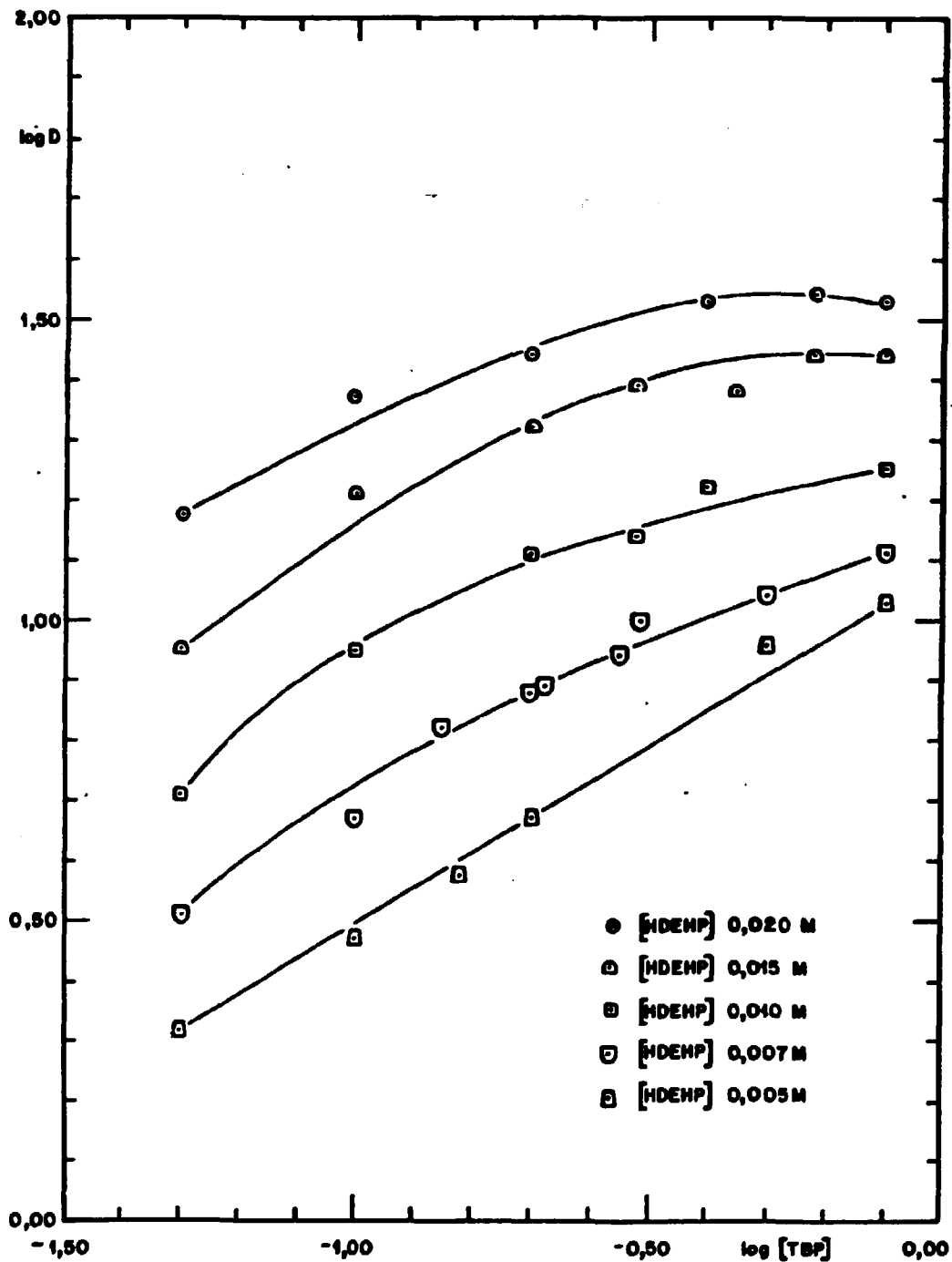


FIGURA IV.10. VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TBP. CONCENTRAÇÕES DE HDEHP CONSTANTES. MEIO NÍTRICO.  
 CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.  
 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO: 1,0M.



Esta Figura IV.10 mostra que no caso da concentração mais baixa de HDEHP utilizada (0,005M) foi obtida uma reta de coeficiente angular 0,62(-1), dentro do intervalo de concentração das soluções de TBP usadas.

A mesma Figura IV.10 mostra, entretanto, que para o caso das concentrações mais elevadas de HDEHP utilizadas (0,007M; 0,010M; 0,015M e 0,020M) não foi possível traçar uma linha reta pelos pontos obtidos experimentalmente.

Na Figura IV.11 estão as retas que apresentam a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração de HDEHP, para soluções em que a concentração de TBP foi mantida constante em 0,050M; 0,100M e 0,200M. Foram obtidos os coeficientes angulares 1,40; 1,53 e 1,30 para as retas apresentadas na Figura IV.11 e que correspondem aos sistemas de extração em que as concentrações (constantes) do TBP foram 0,050M; 0,100M e 0,200M, respectivamente.

#### IV.2.1.1.A. Estudo da Variação da Extração do Urânio com a Mistura de TBP e HDEHP em Função da Variação da Concentração dos Íons Nitrato.

Foi feito o estudo da variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração dos íons nitrato (fase aquosa), com a finalidade de verificar se o complexo de urânio, extraído a partir dos sistemas contendo a mistura dos agentes extraentes, TBP e HDEHP, apresentava ou não, em sua composição, íons nitrato.

Foram realizadas três séries de experimentos de extração do urânio a partir de soluções aquosas de diferentes concentrações totais de íons nitrato ( $[\text{HNO}_3] + [\text{NaNO}_3]$ ), a saber: 1,00M; 1,25M; 1,50M; 1,75M e 2,28M.

As concentrações dos agentes extraentes utilizadas nas três séries de experimentos foram as seguintes:

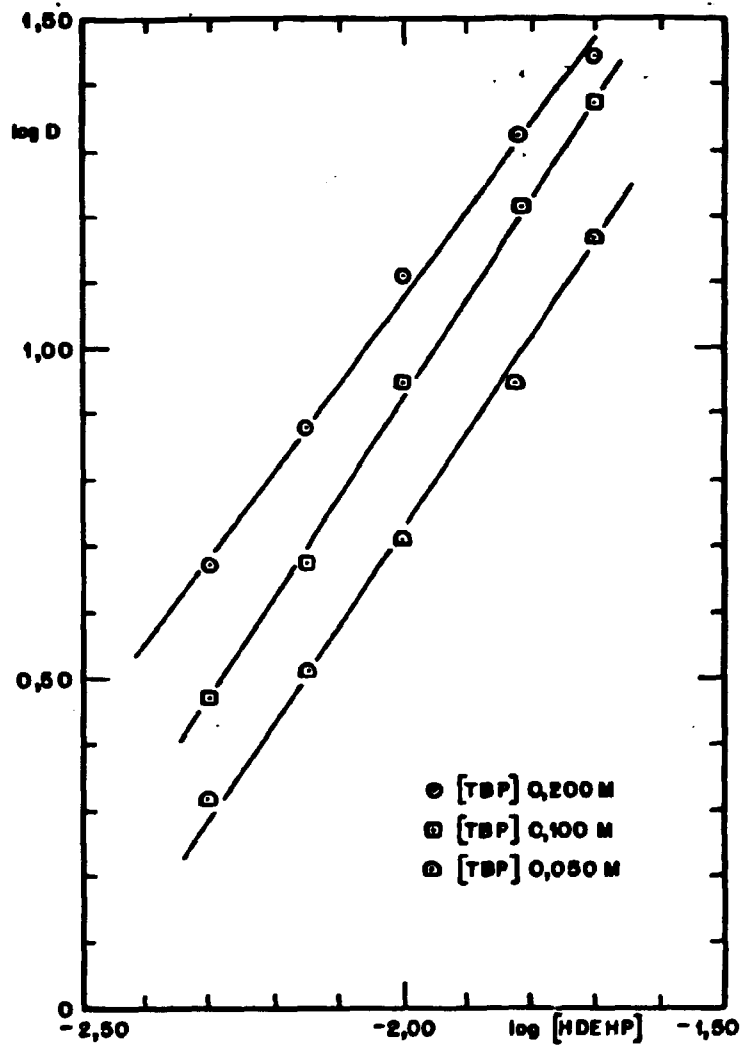


FIGURA IV.11. VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HDEHP. CONCENTRAÇÕES DE TBP CONSTANTES. MEIO NÍTRICO. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO : 1,0M.

1a. série: [TBP]0,050M e [HDEHP]0,005M.

2a. série: [TBP]0,050M e [HDEHP]0,007M.

3a. série: [TBP]0,200M e [HDEHP]0,010M.

A escolha das concentrações de TBP e de HDEHP para a execução dos experimentos de extração foi feita de tal modo que ficasse coberto, praticamente, todo o intervalo de concentrações de ambos os agentes extraentes utilizados para a obtenção das retas que estão apresentadas na Figura IV.11.

Em todos os experimentos de extração foram mantidas constantes a concentração do urânio em  $4 \times 10^{-3} \text{M}$  e a concentração da solução de ácido nítrico em 1,0M.

A Tabela IV.6 apresenta os valores da porcentagem de extração e da razão de distribuição obtidos para o urânio, para os diversos sistemas examinados nos quais a concentração do íons nitrato variou.

Na Figura IV.12 são apresentadas as retas que mostram a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração dos íons nitrato. Para tais retas que correspondem aos sistemas de extração em que as concentrações dos agentes extraentes usados nas misturas foram [TBP]0,050M + [HDEHP]0,005M; [TBP]0,050M + [HDEHP]0,007M e [TBP]0,200M + [HDEHP]0,010M foram obtidos os coeficientes angulares 0,94; 1,04 e 0,98, respectivamente. Os três valores encontrados para os coeficientes angulares podem ser aproximados para o valor 1.

#### IV.2.1.2. Meio Sulfúrico

Em meio sulfúrico foram realizadas quatro séries de experimentos de extração do urânio mantendo, em cada uma delas, a concentração da solução de HDEHP constante em: 0,010M; 0,020M; 0,050M e 0,070M e variando, em cada caso, a concentração das soluções de TBP. A variação da concentração das soluções de TBP obedeceu ao esquema apresentado na Tabela III.2.

Tabela IV.6 - Variação da Porcentagem de Extração e da Razão de Distribuição de Urânio em Função da Variação da Concentração do Ião Nitrato, Usando a Mistura das Soluções de TBP e HDEHP como Agentes Extraentes. Meio Nítrico.

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   (M) log NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TBP 0,050M +  HDEHP 0,005M				TBP 0,050M +  HDEHP 0,007M				TBP 0,200M +  HDEHP 0,010M			
	%E	D	logD	%P	%E	D	logD	%P	%E	D	logD	%P
1,00 0,000	67,3	2,07	0,32	1,5	76,1	3,21	0,51	1,7	92,7	12,8	1,11	0,7
1,25 0,097	71,0	2,45	0,39	0,8	81,0	4,26	0,63	1,4	93,8	15,3	1,18	1,3
1,50 0,176	75,0	3,00	0,48	1,3	82,5	4,72	0,67	1,5	94,9	18,6	1,27	1,0
1,75 0,243	77,7	3,48	0,54	1,6	85,4	5,78	0,76	2,3	95,8	23,0	1,36	0,9
2,28 0,358	81,7	4,47	0,65	0,6	88,5	7,68	0,89	2,2	96,6	28,2	1,45	2,3

- |TBP| - Concentração da Solução de TBP.
- |HDEHP| - Concentração da Solução de HDEHP.
- |NO<sub>3</sub><sup>-</sup>| - Concentração Total de Iões Nitrato. |HNO<sub>3</sub>| + |NaNO<sub>3</sub>|.
- %E - Porcentagem de Extração do Urânio.
- D - Razão de Distribuição do Urânio.
- %P - Porcentagem de Perda do Urânio.

Concentração de Urânio: 4x10<sup>-3</sup>M.

Concentração da Solução de Ácido Nítrico: 1,0M.

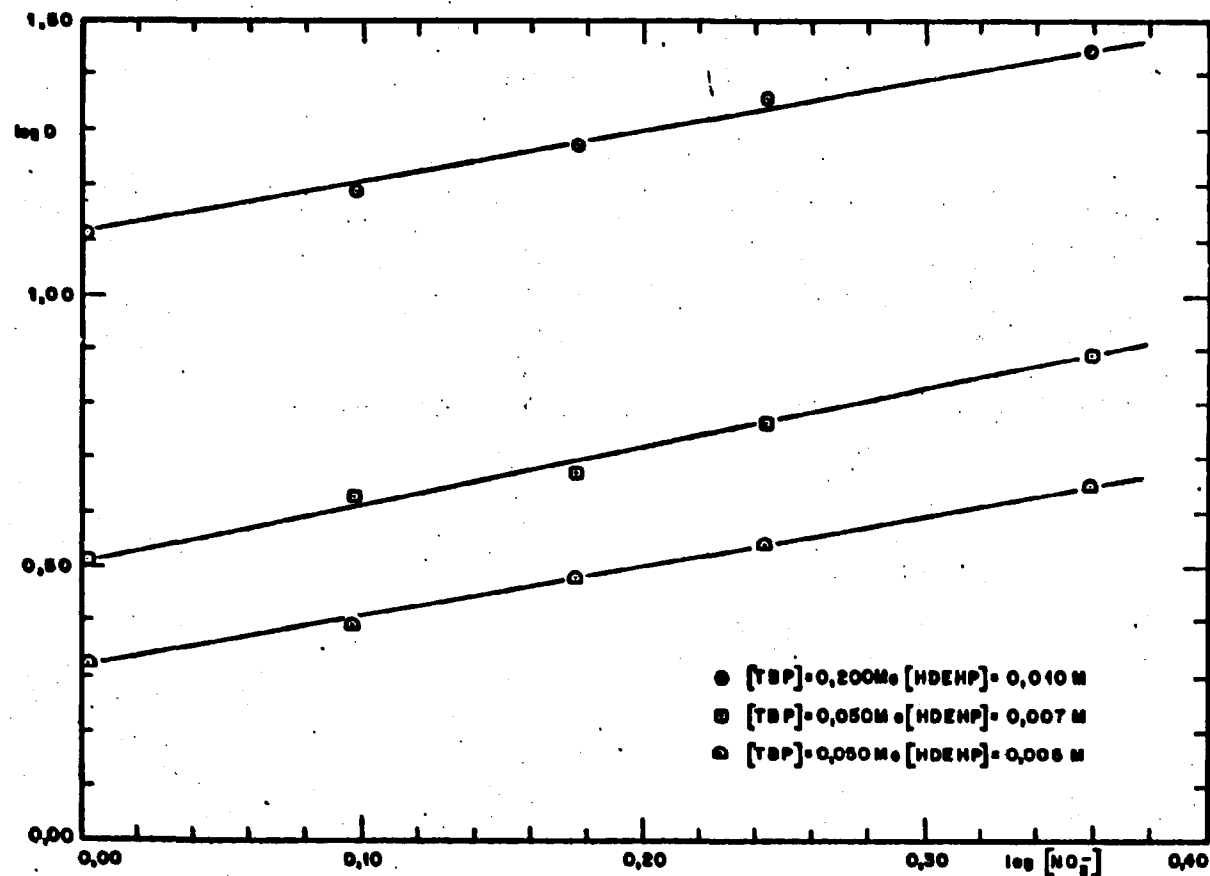


FIGURA IV.12. VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NITRATO NA FASE AQUOSA. MEIO NÍTRICO.  
 CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.  
 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO : 1,0 M.

Na Tabela IV.7 encontram-se os valores da razão de distribuição e da porcentagem de extração do urânio para os sistemas constituídos pelas misturas de TBP e HDEHP e para as soluções de HDEHP usadas individualmente.

Quanto aos experimentos de extração do urânio feitos com soluções de TBP sozinho, foram realizados apenas aqueles nos quais a concentração de TBP era maior do que 1,0M. Tal procedimento prendeu-se ao conhecimento dos resultados previamente obtidos (Tabela IV.3) que mostraram que uma solução de TBP de concentração 1,0M não extrai urânio, a partir do meio sulfúrico.

A Figura IV.13 (valores da Tabela IV.7) mostra as curvas que representam a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação da relação entre as concentrações de TBP e de HDEHP, para o meio sulfúrico.

Na mesma Tabela IV.7 encontram-se, também, os valores que permitem fazer a determinação da composição da espécie extraída a partir do conhecimento do valor do coeficiente angular da reta obtida no gráfico da variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração da solução do(s) agente(s) extraente(s).

As variações consideradas no caso dos estudos feitos em meio sulfúrico foram as mesmas anteriormente apresentadas para o caso do meio nítrico (Ítem IV.2.1.1), com exceção do estudo feito nos sistemas em que apenas o TBP está presente.

A reta apresentada na Figura IV.14 (valores da Tabela IV.7) mostra a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função do logaritmo da concentração da solução de HDEHP, para os sistemas em que apenas este agente extraente foi usado. O coeficiente angular da reta obtida neste caso tem o valor de 2,18 (-2).

As retas apresentadas na Figura IV.15 (valores da Tabela IV.7) mostram a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função do logaritmo da concentração da solução de HDEHP. Para estas retas que correspondem aos sistemas de extração em que as concentrações (constantes) de TBP são 0,050M e 0,100M, foram obtidos os coeficientes angulares 2,10 e 2,13 (ambos -2), respectivamente.

Tabela IV.7 - Valores da Percentagem de Extração e da Razão de Distribuição do Urânio Obtidos com Soluções de TBP e HDEFP Usadas Isoladamente e em Conjunto. Meio Sulfúrico.

HDEFP  (M)	log HDEFP	TBP  (M)	log TBP	$\frac{ TBP }{ HDEFP }$	$\%_{HDEFP}$	$\%_{TBP}$	$\%_{mist.}$	$D_{HDEFP}$	log $D_{HDEFP}$	$D_{TBP}$	log $D_{TBP}$	$D_{mist.}$	log $D_{mist.}$	$\frac{D_{mist.}}{D_{HDEFP}}$	$\%_{HDEFP}$	$\%_{TBP}$	$\%_{mist.}$
0,010	-2,00	0,050	-1,30	5	3,07	-	16,6	0,03	-1,52	-	-	0,20	-0,70	6,7	1,4	-	0,3
0,010	-2,00	0,100	-1,00	10	3,07	-	16,6	0,03	-1,52	-	-	0,23	-0,64	7,7	1,4	-	2,0
0,010	-2,00	0,200	-0,70	20	3,07	-	15,5	0,03	-1,52	-	-	0,16	-0,80	8,5	1,4	-	2,0
0,010	-2,00	0,300	-0,52	30	3,07	-	10,1	0,03	-1,52	-	-	0,11	-0,96	3,7	1,4	-	2,4
0,010	-2,00	0,400	-0,40	40	3,07	-	7,27	0,03	-1,52	-	-	0,08	-1,10	2,7	1,4	-	2,5
0,020	-1,70	0,050	-1,30	2,5	12,0	-	46,1	0,15	-0,82	-	-	0,06	-0,97	8,7	2,5	-	3,1
0,020	-1,70	0,200	-0,70	10	12,0	-	35,7	0,15	-0,82	-	-	0,36	-0,25	3,7	2,5	-	2,5
0,020	-1,70	0,400	-0,40	20	12,0	-	23,3	0,15	-0,82	-	-	0,31	-0,51	2,1	2,5	-	2,6
0,020	-1,70	0,60	-0,22	30	12,0	-	15,0	0,15	-0,82	-	-	0,19	-0,72	1,5	2,5	-	2,6
0,020	-1,70	0,80	-0,097	40	12,0	-	8,75	0,15	-0,82	-	-	0,10	-1,00	0,7	2,5	-	1,2
0,050	-1,30	0,050	-1,30	1	48,5	-	84,1	0,95	0,02	-	-	5,30	0,72	5,6	4,0	-	1,2
0,050	-1,30	0,100	-1,00	2	48,5	-	87,2	0,95	0,02	-	-	6,84	0,84	7,2	4,0	-	2,4
0,050	-1,30	0,160	-0,80	3,2	48,5	-	84,9	0,95	0,02	-	-	5,62	0,75	5,9	4,0	-	1,2
0,050	-1,30	0,250	-0,60	5	48,5	-	77,0	0,95	0,02	-	-	3,52	0,55	3,7	4,0	-	2,6
0,050	-1,30	0,50	-0,30	10	48,5	-	61,0	0,95	0,02	-	-	1,61	0,21	1,7	4,0	-	1,2
0,050	-1,30	1,00	0,00	20	48,5	-	39,9	0,95	0,02	-	-	0,67	-0,17	0,7	4,0	-	2,6
0,050	-1,30	1,50	0,18	30	48,5	0,1	21,2	0,95	0,02	0,001	-3,00	0,27	-0,57	0,3	4,0	1,2	0,4
0,050	-1,30	2,00	0,30	40	48,5	0,2	11,0	0,95	0,02	0,002	-2,15	0,12	-0,92	0,1	4,0	5,4	3,7
0,070	-1,15	0,050	-1,30	0,7	68,7	-	92,9	2,20	0,34	-	-	13,1	1,12	6,0	1,2	-	1,9
0,070	-1,15	0,100	-1,00	1,4	68,7	-	93,7	2,20	0,34	-	-	14,8	1,17	6,7	1,2	-	2,9
0,070	-1,15	0,160	-0,80	2,3	68,7	-	93,1	2,20	0,34	-	-	13,5	1,13	6,1	1,2	-	1,5
0,070	-1,15	0,250	-0,60	3,6	68,7	-	91,5	2,20	0,34	-	-	10,8	1,03	4,9	1,2	-	1,1
0,070	-1,15	0,350	-0,46	5	68,7	-	87,0	2,20	0,34	-	-	6,72	0,83	3,1	1,2	-	2,0
0,070	-1,15	0,70	-0,15	10	68,7	-	73,0	2,20	0,34	-	-	2,70	0,43	1,2	1,2	-	2,4
0,070	-1,15	1,40	0,15	20	68,7	0,2	42,8	2,20	0,34	0,002	-2,70	0,73	-0,12	0,3	1,2	0,5	0,4
0,070	-1,15	2,10	0,32	30	68,7	0,1	21,9	2,20	0,34	0,001	-3,00	0,28	-0,55	0,1	1,2	2,6	2,2
0,070	-1,15	2,80	0,45	40	68,7	0,07	10,8	2,20	0,34	0,0007	-3,00	0,12	-0,92	0,05	1,2	2,5	1,1

- |TBP| - Concentração da Solução de TBP.
- |HDEFP| - Concentração da Solução de HDEFP.
- $\%_{HDEFP}$  - Percentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de HDEFP Isoladamente.
- $\%_{TBP}$  - Percentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de TBP Isoladamente.
- $\%_{mist.}$  - Percentagem de Extração do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEFP.
- $D_{HDEFP}$  - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de HDEFP Isoladamente.
- $D_{TBP}$  - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de TBP Isoladamente.
- $D_{mist.}$  - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEFP.
- $\%_{HDEFP}$  - Percentagem de Perda do Urânio (Solução de HDEFP Usada Isoladamente).
- $\%_{TBP}$  - Percentagem de Perda do Urânio (Solução de TBP Usada Isoladamente).
- $\%_{mist.}$  - Percentagem de Perda do Urânio (Mistura das Soluções de TBP e HDEFP).
- ( - ) - Experimentos Não Realizados.

Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3} N$ .

Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico: 1,0N.

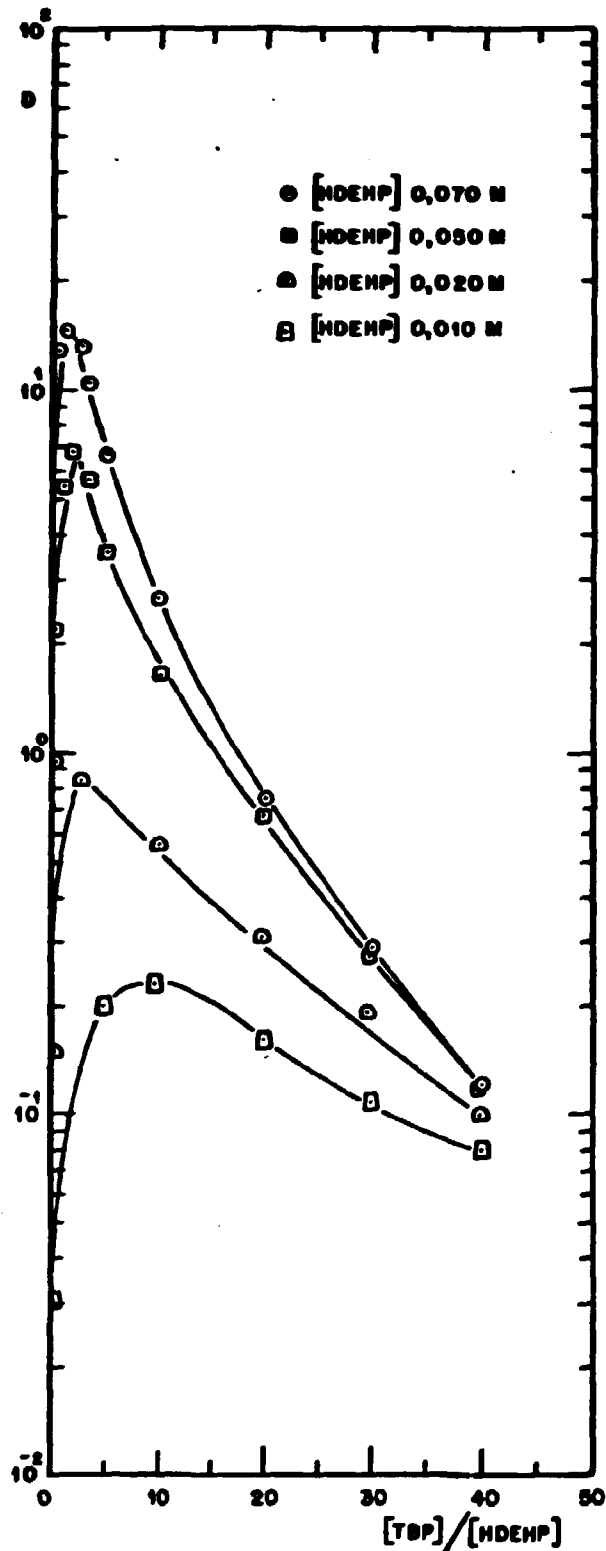


FIGURA IV.13. VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE TBP E DE HDEHP. CONCENTRAÇÕES DE HDEHP CONSTANTES. MEIO SULFÚRICO.  
 CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.  
 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO : 1,0M.



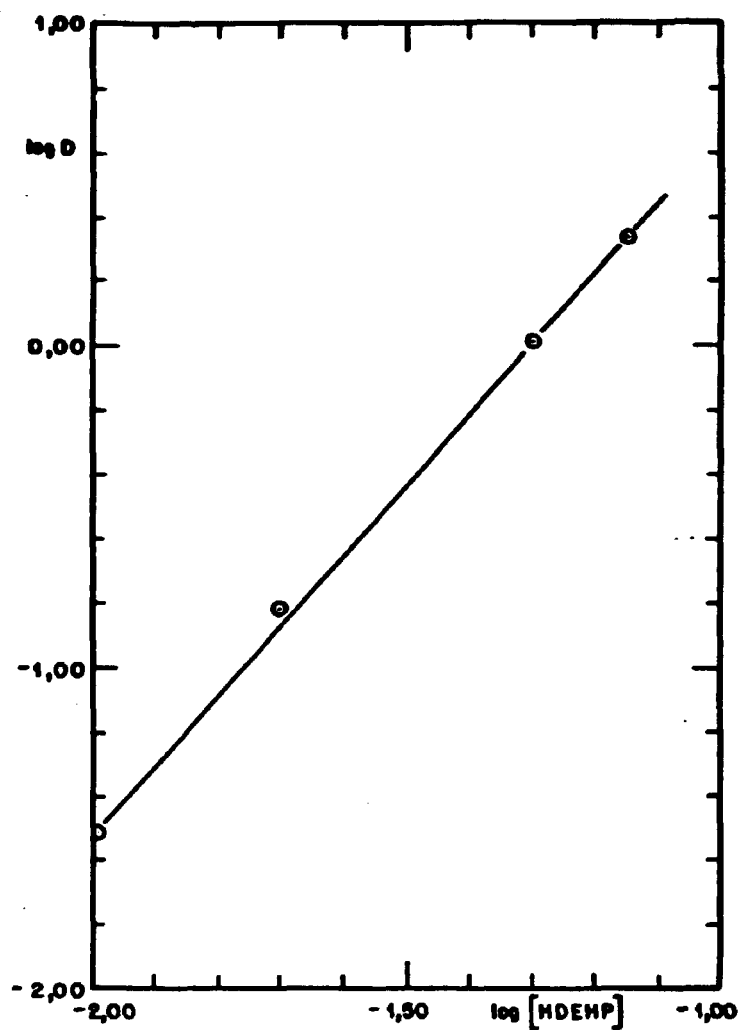


FIGURA IV.14. VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HDEHP. MEIO SULFÚRICO. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO: 1,0M.

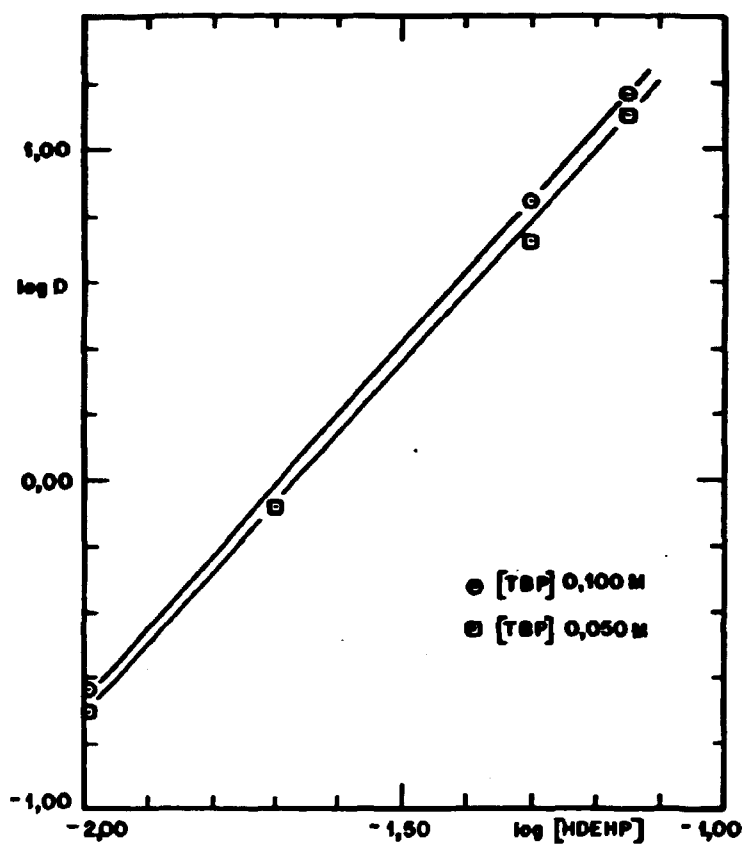


FIGURA IV.15. VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HDEHP. CONCENTRAÇÕES DE TBP CONSTANTES. MEIO SULFÚRICO.  
CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.  
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO: 1,0M.

Na Figura IV.16 (valores da Tabela IV.7) estão as curvas que representam a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração de TBP, para soluções em que a concentração de HDEHP foi mantida constante em 0,010M; 0,020M; 0,050M e 0,070M.

IV.2.2. Estudo da Variação da Razão de Distribuição do Urânio nos Meios Nítrico e Sulfúrico em Sistemas Constituídos por Misturas de TBP e HDEHP em que a Concentração Total Final foi Mantida Constante.

Foi determinada a variação da razão de distribuição do urânio em função da variação da fração molar de TBP, sendo mantida constante a concentração total final dos agentes extraentes TBP e HDEHP, em experimentos realizados tanto no meio nítrico como sulfúrico.

Este tipo de estudos, em que a concentração total final dos agentes extraentes é mantida constante, permite determinar a composição da espécie extraída pelo método de Job<sup>(28)</sup> (método das variações contínuas).

IV.2.2.1. Meio Nítrico.

Para a execução dos experimentos de extração do urânio em meio nítrico, a concentração do ácido nítrico foi mantida constante em 1,0M.

Foram realizadas duas séries de experimentos de extração do urânio mantendo constante, em cada uma delas, a concentração total final dos agentes extraentes. Em um dos casos esta concentração total final foi 0,020M e no outro foi 0,050M.

No caso em que a concentração total final dos agentes extraentes foi mantida constante em 0,020M, a relação entre as concentrações de TBP e de HDEHP variou entre 0 e 5,7 vezes, e no caso em que a concentração total final dos extraentes foi mantida em 0,050M a relação entre as concentrações variou entre

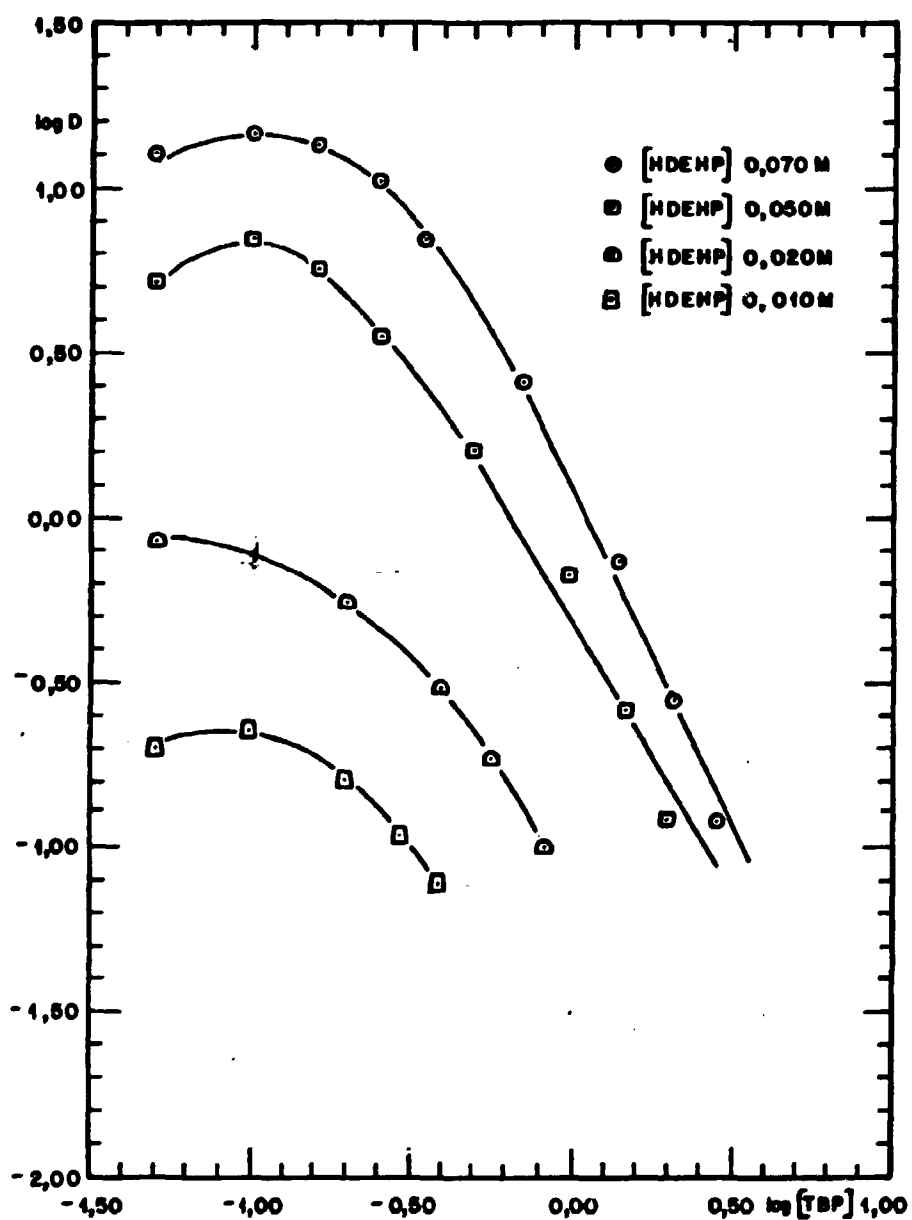


FIGURA IV.16. VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TBP. CONCENTRAÇÕES DE HDEHP CONSTANTES. MEIO SULFÚRICO. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO: 1,0M.

0 e 9 vezes. Em ambos os casos, a fração molar de TBP variou entre 0 e 1.

Nas Tabelas IV.8 e IV.9 encontram-se os valores da razão de distribuição e da porcentagem de extração do urânio, obtidos com as misturas de TBP e HDEHP nas quais as concentrações totais finais destes agentes extraentes foram mantidas constantes em 0,020M e 0,050M, respectivamente, para os experimentos realizados em meio nítrico.

A Figura IV.17 apresenta as curvas que mostram a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da fração molar de TBP, para as duas concentrações totais finais (0,020M e 0,050M) dos agentes extraentes, usadas para a realização dos experimentos em meio nítrico.

Apresentar-se-ão, em seguida, os valores determinados experimentalmente ou calculados, conforme seja o caso, das grandezas:

$D_{(AB)_x}$  - razão de distribuição determinada experimentalmente para a extração do metal realizada com a mistura dos dois agentes extraentes na qual a fração da concentração do agente extraente ácido é  $x$ ;

$D_{(A)_x}$  - razão de distribuição calculada, de acordo com a expressão II.7, para a extração do metal com o agente extraente ácido para um determinado valor de  $x$ ;

a diferença  $D_{(AB)_x} - D_{(A)_x}$ ;

valores de  $D_{(AB)}$  calculados de acordo com a expressão II.6.

Os valores das grandezas mencionadas, obtidos nos experimentos realizados em meio nítrico, quando a concentração total final dos agentes extraentes foi mantida constante em 0,050M e 0,020M encontram-se nas Tabelas IV.10 e IV.11, respectivamente. Os cálculos apresentados nas Tabelas IV.10 e IV.11 foram feitos considerando que as espécies extraídas contêm uma molécula de TBP e dois ânions do dímero do HDEHP.

Tabela IV.8 - Variação da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Variação da Fração Molar do TBP em Meio Nítrico ( $[HNO_3] = 1,0N$ ), Mantendo Constante a Concentração Total Final dos Agentes Extrairantes em 0,020M.

[TBP] (M)	[HDEHP] (M)	$\frac{[TBP]}{[TBP]+[HDEHP]}$	$\frac{[TBP]}{[TBP]+[HDEHP]}$	$\%E_{TBP}$	$\%E_{HDEHP}$	$\%E_{mist.}$	$D_{TBP}$	$D_{HDEHP}$	$D_{mist.}$	$\frac{D_{mist.}}{D_{TBP}}$	$\%P_{TBP}$	$\%P_{HDEHP}$	$\%P_{mist.}$
0,000	0,020	0	0	-	49,0	-	-	0,96	-	-	-	1,9	-
0,002	0,018	0,11	0,10	-	-	52,1	-	-	1,09	156	-	-	5,1
0,005	0,015	0,33	0,25	-	-	56,1	-	-	1,29	184	-	-	1,4
0,008	0,012	0,67	0,40	-	-	58,3	-	-	1,40	200	-	-	1,2
0,010	0,010	1,00	0,50	-	-	56,8	-	-	1,32	189	-	-	1,7
0,011	0,009	1,22	0,55	-	-	56,2	-	-	1,29	184	-	-	5,2
0,013	0,007	1,86	0,65	-	-	54,8	-	-	1,21	173	-	-	1,4
0,014	0,006	2,33	0,70	-	-	50,3	-	-	1,02	146	-	-	5,0
0,015	0,005	3,00	0,75	-	-	46,4	-	-	0,87	124	-	-	2,8
0,017	0,003	5,67	0,85	-	-	33,8	-	-	0,51	73	-	-	5,0
0,020	0,000	-	1,00	0,7	-	-	0,007	-	-	-	6,3	-	-

- [TBP] - Concentração da Solução de TBP.  
 [HDEHP] - Concentração da Solução de HDEHP.  
 $\%E_{TBP}$  - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.  
 $\%E_{HDEHP}$  - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.  
 $\%E_{mist.}$  - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.  
 $D_{TBP}$  - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.  
 $D_{HDEHP}$  - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.  
 $D_{mist.}$  - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.  
 $\%P_{TBP}$  - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de TBP Usada Isoladamente).  
 $\%P_{HDEHP}$  - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de HDEHP Usada Isoladamente).  
 $\%P_{mist.}$  - Porcentagem de Perda do Urânio (Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP).  
 (-) - Experimentos Não Realizados.

Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3}M$ .  
 Concentração da Solução de Ácido Nítrico: 1,0N.

Tabela IV.9 - Variação da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Variação da Fração Molar de TBP em Meio Nítrico ([HNO<sub>3</sub>] = 1,0M). Mantendo Constante a Concentração Total Final dos Agentes Extraentes em 0,050M.

[TBP] (M)	[HDEHP] (M)	$\frac{[TBP]}{[HDEHP]}$	$\frac{[TBP]}{[TBP]+[HDEHP]}$	%TBP	%HDEHP	%mist.	D <sub>TBP</sub>	D <sub>HDEHP</sub>	D <sub>mist.</sub>	$\frac{D_{mist.}}{D_{TBP}}$	%TBP	%HDEHP	%mist.
0,000	0,050	0	0	-	87,2	-	-	6,96	-	-	-	0,7	-
0,005	0,045	0,11	0,10	-	-	91,4	-	-	10,7	178	-	-	3,7
0,015	0,035	0,43	0,30	-	-	92,9	-	-	13,3	222	-	-	1,6
0,025	0,025	1,00	0,50	-	-	91,9	-	-	11,5	192	-	-	1,0
0,030	0,020	1,50	0,60	-	-	89,9	-	-	9,15	153	-	-	2,5
0,035	0,015	2,33	0,70	-	-	87,0	-	-	6,72	112	-	-	3,7
0,040	0,010	4,00	0,80	-	-	81,0	-	-	4,26	71	-	-	1,3
0,043	0,007	6,14	0,86	-	-	71,9	-	-	2,57	43	-	-	1,1
0,045	0,005	9,00	0,90	-	-	67,5	-	-	2,11	35	-	-	1,6
0,050	0,000	-	1,00	5,22	-	-	0,06	-	-	-	1,9	-	-

- [TBP] - Concentração da Solução de TBP.
- [HDEHP] - Concentração da Solução de HDEHP.
- %TBP - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.
- %HDEHP - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.
- %mist. - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.
- D<sub>TBP</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.
- D<sub>HDEHP</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.
- D<sub>mist.</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.
- %TBP - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de TBP Usada Isoladamente).
- %HDEHP - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de HDEHP Usada Isoladamente).
- %mist. - Porcentagem de Perda do Urânio (Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP).
- (-) - Experimentos Não Realizados.

Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-3}$  M.  
 Concentração da Solução de Ácido Nítrico: 1,0M.

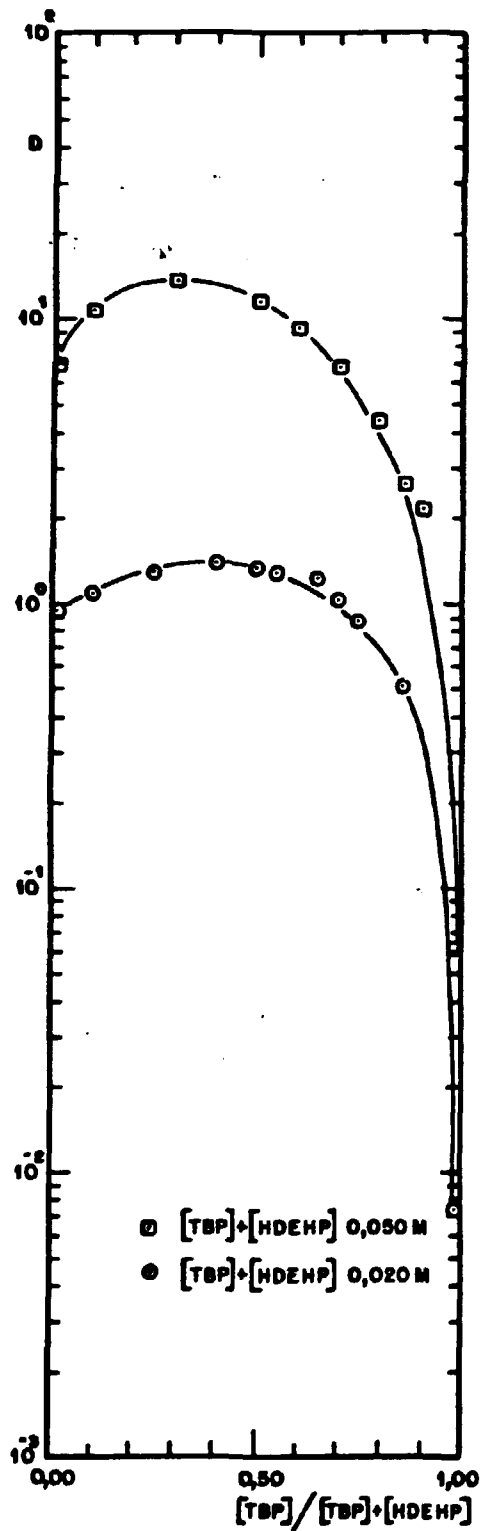


FIGURA IV.17. VARIACÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE TBP. MEIO NÍTRICO.

CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3}$  M.

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO: 1,0M.



Tabela IV.10 - Valores da Razão de Distribuição do Urânio Obtidos com a Variação Simultânea das Concentrações de TBP e HDEHP: [TBP] + [HDEHP] = 0,050M. Meio Nítrico.

x	$D_{(AB)_x}$	$D_{(A)_x} = D_{(A)}x^2$	$L_{(AB)_x} - D_{(A)_x}$	$D_{(AB)_x} = \frac{D_{(AB)_x} - D_{(A)_x}}{x^2(1-x)}$
1,0	6,96	6,96	0,00	0,00
0,9	10,65	5,64	5,01	61,85
0,8	12,90	4,45	8,45	66,02
0,7	13,34	3,41	9,93	67,55
0,6	13,10	2,51	10,59	73,54
0,5	11,52	1,74	9,78	78,24
0,4	9,00	1,11	7,89	82,19
0,3	6,45	0,63	5,82	92,38
0,2	3,90	0,28	3,62	113,13
0,1	1,60	0,07	1,53	170
0,0	0,06	0,00	0,06	-

- x - Fração da Concentração do HDEHP.  
 $D_{(AB)_x}$  - Valor da Razão de Distribuição do Urânio Determinado Experimentalmente com a Mistura de TPP e HDEHP, para um Dado Valor de  $x$ .  
 $D_{(A)_x}$  - Valor da Razão de Distribuição do Urânio Calculado para a Extração com HDEHP, para um Valor Determinado de  $x$ .  
 $D_{(AB)_x}$  - Valor da Razão de Distribuição do Urânio Calculado para a Extração com a Mistura de TBP e HDEHP.

Tabela IV.11 - Valores da Razão de Distribuição do Urânio Obtidos com a Variação Simultânea das Concentrações de TBP e HDEHP: [TBP] + [HDEHP] = 0,020M. Meio Nítrico.

$x$	$D_{(AB)_x}$	$D_{(A)_x} = D_{(A)}x^2$	$D_{(AB)_x} - D_{(A)_x}$	$D_{(AB)} = \frac{D_{(AB)_x} - D_{(A)_x}}{x^2(1-x)}$
1,0	0,96	0,96	0,00	0,00
0,9	1,10	0,78	0,32	3,95
0,8	1,27	0,61	0,66	5,16
0,7	1,37	0,47	0,90	6,12
0,6	1,39	0,35	1,04	7,22
0,5	1,32	0,24	1,08	8,64
0,4	1,19	0,15	1,04	10,83
0,3	0,97	0,09	0,88	13,97
0,2	0,70	0,04	0,66	20,63
0,1	0,36	0,01	0,35	38,89
0,0	0,007	0,00	0,007	-

$\underline{x}$  - Fração da Concentração do HDEHP.

$D_{(AB)_x}$  - Valor da Razão de Distribuição do Urânio Determinado Experimentalmente com a Mistura de TBP e HDEHP, para um Dado Valor de  $\underline{x}$ .

$D_{(A)_x}$  - Valor da Razão de Distribuição do Urânio Calculado para a Extração com HDEHP, para um Valor Determinado de  $\underline{x}$ .

$D_{(AB)_x}$  - Valor da Razão de Distribuição do Urânio Calculado para a Extração com a Mistura de TBP e HDEHP.

IV.2.2.2. Meio Sulfúrico

No meio sulfúrico os experimentos de extração do urânio foram executados em sistemas nos quais a concentração de ácido sulfúrico foi mantida em 1,0M.

Foram realizadas duas séries de experimentos de extração do urânio mantendo constante, em cada uma delas, a concentração total final dos agentes extraentes. Em um dos casos estudados, esta concentração total final foi 0,050M e no outro foi 0,100M.

No caso em que a concentração total final dos agentes extraentes foi mantida constante em 0,050M, a relação entre as concentrações de TBP e de HDEHP variou entre 0 e 4 vezes e no caso em que a concentração total final dos extraentes foi igual a 0,100M, a relação entre as concentrações variou entre 0 e 9 vezes. Em ambos os casos, a fração molar de TBP variou entre 0 e 1.

Os valores da razão de distribuição e da porcentagem de extração do urânio (meio sulfúrico), obtidos com a mistura de TBP e HDEHP para o sistema no qual a concentração total final dos agentes extraentes foi 0,050M encontram-se na Tabela IV.12 e para o sistema em que a concentração total final foi 0,100M, encontram-se na Tabela IV.13.

Na Figura IV.18 estão as curvas que representam a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da fração molar de TBP, para as duas concentrações totais finais (0,050M e 0,100M) dos agentes extraentes, usadas para a realização dos experimentos de extração do urânio em meio sulfúrico.

Tabela IV.12 - Variação da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Fração Molar de TBP em Meio Sulfúrico ( $[H_2SO_4] = 1,0M$ ) Mantendo Constante a Concentração Total Final dos Agentes Extratores em 0,050M.

[TBP] (M)	[HDEHP] (M)	$\frac{[TBP]}{[HDEHP]}$	$\frac{[TBP]}{[TBP]+[HDEHP]}$	% <sub>TBP</sub>	% <sub>HDEHP</sub>	% <sub>mist.</sub>	D <sub>TBP</sub>	D <sub>HDEHP</sub>	D <sub>mist.</sub>	$\frac{D_{mist.}}{D_{TBP}}$	% <sub>TBP</sub>	% <sub>HDEHP</sub>	% <sub>mist.</sub>
0,000	0,050	0	0	-	48,5	-	-	0,95	-	-	-	4,0	-
0,010	0,040	0,25	0,20	-	-	64,5	-	-	1,85	9,150	-	-	0,8
0,020	0,030	0,67	0,40	-	-	54,0	-	-	1,18	5,900	-	-	3,8
0,030	0,020	1,50	0,60	-	-	41,2	-	-	0,70	3,500	-	-	1,8
0,040	0,010	4,00	0,80	-	-	18,7	-	-	0,25	1,150	-	-	3,3
0,050	0,000	-	1,00	0,02	-	-	0,0002	-	-	-	2,8	-	-

- [TBP] - Concentração da Solução de TBP.  
 [HDEHP] - Concentração da Solução de HDEHP.  
 %<sub>TBP</sub> - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.  
 %<sub>HDEHP</sub> - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.  
 %<sub>mist.</sub> - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.  
 D<sub>TBP</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.  
 D<sub>HDEHP</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.  
 D<sub>mist.</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.  
 %<sub>TBP</sub> - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de TBP Usada Isoladamente).  
 %<sub>HDEHP</sub> - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de HDEHP Usada Isoladamente).  
 %<sub>mist.</sub> - Porcentagem de Perda do Urânio (Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP).  
 (-) - Experimentos Não Realizados.

Concentração do Urânio:  $4 \times 10^{-3} M$ .

Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico: 1,0M.

Tabela IV.13 - Variação da Razão de Distribuição do Urânio em Função da Fração Molar de TBP em Meio Sulfúrico ( $H_2SO_4$  1.0M).  
Mantendo Constante a Concentração Total Final dos Agentes Extratores em 0,100M.

[TBP] (M)	[HDEHP] (M)	$\frac{[TBP]}{[HDEHP]}$	$\frac{[TBP]}{[TBP]+[HDEHP]}$	%TBP	%HDEHP	%mist.	D <sub>TBP</sub>	D <sub>HDEHP</sub>	D <sub>mist.</sub>	$\frac{D_{mist.}}{D_{TBP}}$	SP <sub>TBP</sub>	SP <sub>HDEHP</sub>	SP <sub>mist.</sub>
0,000	0,100	0	0	-	84,2	-	-	5,23	-	-	-	3,7	-
0,010	0,090	0,11	0,10	-	-	87,2	-	-	6,80	13,600	-	-	2,4
0,020	0,080	0,25	0,20	-	-	87,7	-	-	7,13	14,260	-	-	2,4
0,030	0,070	0,43	0,30	-	-	87,4	-	-	6,91	13,820	-	-	1,7
0,040	0,060	0,67	0,40	-	-	88,0	-	-	3,68	11,300	-	-	2,1
0,050	0,050	1,00	0,50	-	-	82,0	-	-	4,57	9,140	-	-	2,8
0,060	0,040	1,50	0,60	-	-	72,8	-	-	2,68	5,360	-	-	1,9
0,070	0,030	2,33	0,70	-	-	62,4	-	-	1,66	3,320	-	-	1,3
0,080	0,020	4,00	0,80	-	-	43,1	-	-	0,76	1,520	-	-	0,1
0,090	0,010	9,00	0,90	-	-	18,1	-	-	0,23	460	-	-	1,6
0,100	0,000	-	1,00	0,1	-	-	0,0003	-	-	-	6,0	-	-

[TBP] - Concentração da Solução de TBP.  
 [HDEHP] - Concentração da Solução de HDEHP.  
 %TBP - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.  
 %HDEHP - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.  
 %mist. - Porcentagem de Extração do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.  
 D<sub>TBP</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de TBP Usada Isoladamente.  
 D<sub>HDEHP</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Solução de HDEHP Usada Isoladamente.  
 D<sub>mist.</sub> - Razão de Distribuição do Urânio Obtida com a Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP.  
 SP<sub>TBP</sub> - Porcentagem de Perda do Urânio (Solução de TBP Usada Isoladamente).  
 SP<sub>HDEHP</sub> - Porcentagem de Perda do Urânio (Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP).  
 SP<sub>mist.</sub> - Porcentagem de Perda do Urânio (Mistura das Soluções de TBP e de HDEHP).  
 (-) - Experimentos Não Realizados.  
 Concentração de Urânio:  $4 \times 10^{-4}$  M.  
 Concentração da Solução de Ácido Sulfúrico: 1,0M.

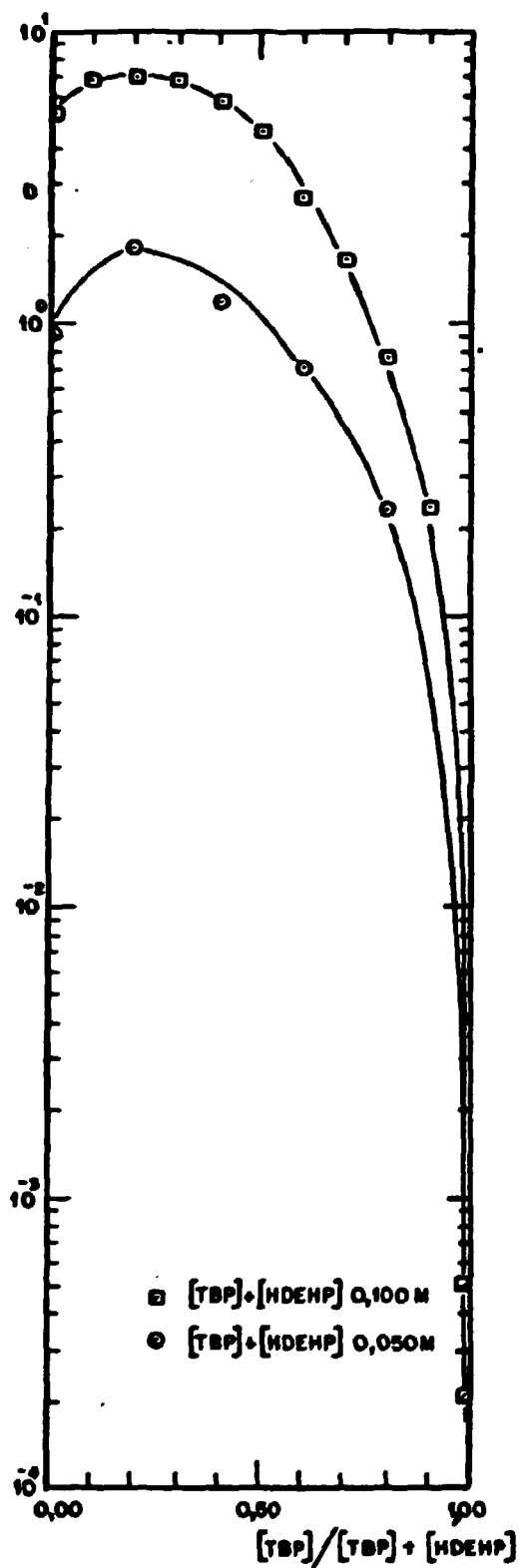


FIGURA IV.18. VARIÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE TBP. MEIO SULFÚRICO.  
 CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO :  $4 \times 10^{-3} M$ .  
 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO : 1,0M.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Embora a finalidade precípua do presente trabalho fosse estudar o efeito sinérgico que ocorre na extração do urânio quando é, para tal, usada a mistura dos agentes extraentes TBP e HDEHP, foi, inicialmente, examinada a extração do urânio com cada um dos agentes extraentes mencionados, a partir dos meios nítrico e sulfúrico.

Com relação aos resultados obtidos para a extração do urânio a partir do meio nítrico, quando são usadas soluções de concentrações 0,1M e 1,0M de TBP em varsol, a Figura IV.1 mostra, claramente, não só o fato já esperado de que, a partir de soluções de mesma acidez (fase aquosa), a extração é menor quando é usada solução de TBP de concentração mais baixa (0,1M) do que quando é usada solução mais concentrada (1,0M), mas mostra também que, para soluções de ácido nítrico de concentração acima de 5M, existe, para o mesmo intervalo de acidez (5M a 8M), uma queda muito mais pronunciada no valor da porcentagem de extração quando é usada solução de TBP 0,1M do que quando é usada solução de TBP 1,0M. Considerando o intervalo de acidez compreendido entre 5M e 8M, os dados obtidos experimentalmente e que estão apresentados na Figura IV.1 mostram que, enquanto o valor da porcentagem de extração permanece ao redor de 95% quando é usada solução de TBP 1,0M, a porcentagem de extração cai de, aproximadamente, 65% para menos de 40% quando a extração é feita com solução de TBP de concentração 0,1M.

Considerando os sistemas de extração em que foi usada solução de TBP de concentração 1,0M e, levando em conta o intervalo de acidez que vai de 5M a 10M, ao comparar a variação encontrada para a porcentagem de extração (Figura IV.1) e para o logaritmo da razão de distribuição do urânio (Figura IV.2), observa-se a grande variação que sofre a razão de distribuição cujos valores caem de 31 para 10, ao passo que, dentro do mesmo intervalo de acidez considerado, (5M a 10M) os valores da porcentagem de extração caem de 97% para 91%, o que corresponde a uma variação muito menor do que a verificada no caso dos valo

res de razão de distribuição. Tal fato está, mais uma vez, dentro do esperado para as variações das respectivas grandezas consideradas, lembrando que, quando a eficiência de extração se aproxima de 100%, os valores da razão de distribuição aproximam-se do infinito como limite.

A comparação entre as Figuras IV.1 e IV.3 as quais mostram a variação da porcentagem de extração do urânio em função da variação da concentração da solução de ácido nítrico, quando foram usadas soluções de TBP e de HDEHP, respectivamente, mostra que quando são usadas soluções de concentração 1,0M de um ou de outro dos agentes extraentes considerados, o rendimento de extração pode ser considerado muito bom em ambos os casos, com exceção da região de acidez abaixo de 1,0M para as extrações feitas com TBP. Usando solução de TBP 1,0M (Figura IV.1) o rendimento de extração obtido foi maior ou igual a 90% para o intervalo de acidez compreendido entre 1M e 10M. A Figura IV.3 mostra que, usando solução de HDEHP 1,0M a extração obtida foi de praticamente 100% em todo o intervalo de acidez considerado (1M a 10M).

Entretanto, a comparação das mesmas Figuras IV.1 e IV.3 mostra que quando foram usadas soluções de concentração 0,1M dos agentes extraentes há uma diferença profunda entre o rendimento de extração obtido quando se usa o TBP ou o HDEHP para a extração do urânio.

A Figura IV.1 mostra que, usando solução 0,1M de TBP para extrair o urânio a partir do meio nítrico, o rendimento máximo de extração atingido é de 60-65% para operações de extração realizadas na região de acidez entre 4M e 6M. Fora desta região, tanto para valores de acidez abaixo de 4M como acima de 6M, a Figura IV.1 mostra uma queda acentuada no valor da porcentagem de extração.

A Figura IV.3 mostra, porém, que usando solução de HDEHP concentração 0,1M para extrair o urânio, o rendimento de extração varia desde aproximadamente 98% (valor máximo) quando a operação de extração é realizada a partir de solução 1,0M de ácido nítrico, até 82% (valor mínimo) correspondente à operação de extração realizada em solução 11M de ácido nítrico.



Em seu estudo sobre a extração do nitrato de urânio com solução de concentração 0,7M de TBP em querosene, a partir de soluções de ácido nítrico, Sato<sup>(60)</sup> também encontrou, para a variação da razão de distribuição do urânio em função da variação da concentração da solução de ácido nítrico, uma curva de aspecto semelhante àquelas que, no presente trabalho, foram obtidas para a mesma variação (Figura IV.2). O ponto máximo da curva obtida por Sato<sup>(60)</sup> para a variação mencionada corresponde a uma solução de ácido nítrico de concentração 6M. As curvas apresentadas na Figura IV.2 mostram pontos máximos correspondentes a uma concentração de ácido nítrico entre 4M e 5M.

As curvas apresentadas na Figura IV.4 e que mostram a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação da concentração da solução de ácido nítrico, para os sistemas em que foram usadas soluções de HDEHP, parecem sugerir a ocorrência de uma mudança do mecanismo de acordo com o qual tem lugar a extração do urânio.

O fato que leva a tal conclusão e que é mostrado na Figura IV.4 é que no caso da curva referente às extrações realizadas com solução 0,1M de HDEHP nota-se, inicialmente, dentro do intervalo de acidez de 1M até 5M, uma diminuição gradativa no valor da razão de distribuição do urânio com o aumento da acidez da solução, em seguida, ocorre um aumento nos valores da razão de distribuição do urânio com o aumento da concentração do ácido nítrico (entre 5M e 6M), e, finalmente, no intervalo de acidez de 6M até 11M novamente tem lugar uma diminuição gradativa nos valores da razão de distribuição do urânio em função do aumento da acidez da solução.

Muito embora no caso da curva referente às extrações feitas com solução de HDEHP de concentração 1,0M, (Figura IV.4) a mudança na tendência da variação inicial (diminuição da razão de distribuição com o aumento da acidez) não seja tão pronunciada como no caso da curva referente às extrações realizadas com solução de HDEHP 0,1M, os resultados experimentais parecem mostrar, pelo menos, algum indício de que também neste caso (solução de HDEHP 1,0M) o mesmo fenômeno, ou seja, mudança no mecanismo de extração deva ocorrer, ainda que de maneira mais atenuada do que no caso das extrações feitas com solução de HDEHP 0,1M.

Estes resultados obtidos no presente trabalho foram confirmados pelos apresentados por outros autores<sup>(32,58)</sup> que indicam os dois mecanismos de acordo com os quais tem lugar a extração do urânio, dependendo da faixa de acidez.

Sato<sup>(58)</sup>, no trabalho em que estuda a extração do urânio(VI) com HDEHP a partir de soluções de ácido nítrico, mostrou que a razão de distribuição do urânio diminui com o aumento da acidez da fase aquosa para soluções de ácido nítrico de concentração abaixo de 3M; acima deste valor, a curva que mostra a variação da razão de distribuição do urânio com a variação da acidez, é semelhante àquela obtida quando a extração é realizada com TBP, isto é, o valor da razão de distribuição do urânio aumenta com o aumento de acidez até o valor 6M e, em seguida, diminui novamente com o aumento da acidez.

Para explicar os resultados obtidos para a extração do urânio com HDEHP, Sato<sup>(58)</sup> admite a sugestão apresentada por Healy e Kennedy<sup>(32)</sup> no trabalho em que estes autores estudaram a extração do urânio(VI) pelo ácido di-n-butilfosfórico (HDBP). A sugestão apresentada por Healy e Kennedy<sup>(32)</sup> é que, em condições de acidez baixa, a extração do urânio pelo HDBP ocorre de acordo com uma reação de troca iônica na qual são liberados íons de hidrogênio (Equação I.1) e em condições de acidez mais elevada (acima de 3M em ácido nítrico), mesmo quando são usados os agentes extraentes ácidos, a extração é regida pelo mecanismo de solvatação que é aquele que rege as extrações realizadas com agentes não-ionizáveis, como o TBP.

Embora sabendo que soluções de TBP são ineficientes para extrair o urânio(VI) a partir de soluções de ácido sulfúrico, realizaram-se, no presente trabalho alguns experimentos de extração do urânio a partir do meio mencionado, com soluções de TBP de concentrações 1,0M e 0,1M, cujos resultados são mostrados na Tabela IV.3.

O que se tinha em mente ao realizar tais experimentos era precisamente mostrar (como será feito posteriormente), que, embora o TBP quando usado sozinho não consiga extrair o urânio a partir de soluções de ácido sulfúrico, o uso conjunto de TBP e HDEHP, evidenciando a ocorrência do efeito sinérgico, permite

que o urânio(VI) seja extraído, ainda que se encontre em meio sulfúrico.

Os resultados obtidos para a extração do urânio com HDEHP (soluções de concentração 0,1M e 1,0M) a partir de soluções de ácido sulfúrico e que estão apresentados na Tabela IV.4 e na Figura IV.5 mostram que o agente extraente mencionado consegue extrair o urânio, mesmo a partir de soluções de ácido sulfúrico, embora a eficiência de extração seja menor do que aquela que é obtida quando a extração é efetuada a partir de soluções de ácido nítrico, principalmente quando é usada solução de HDEHP de concentração 0,1M.

A Figura IV.5 mostra que, mesmo tratando-se do meio sulfúrico (no qual, como é sabido, ocorre a complexação do urânio (VI), pelos íons  $SO_4^{2-}$ ), pode-se obter um rendimento de extração da ordem de 95%, no intervalo de acidez desde 0,5M até 3,5M em ácido sulfúrico, usando uma solução 1,0M de HDEHP.

A mesma Figura IV.5 mostra que, ao realizar a operação de extração do urânio com solução 0,1M de HDEHP, há uma queda muito pronunciada no rendimento de extração com o aumento da concentração da solução de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos mostram que a porcentagem de extração do urânio que é de aproximadamente 99% para solução 0,1M de ácido sulfúrico, cai para 4% quando a concentração de ácido sulfúrico é 6M.

XX

Comparando os valores (Tabela IV.5) encontrados para a razão de distribuição do urânio nos experimentos de extração (meio nítrico) realizados com a mistura de ambos os agentes extraentes ( $D_{mist.}$ ) e os valores das somas das razões de distribuição obtidas com cada um dos agentes extraentes usados separadamente ( $D_{HDEHP} + D_{TBP}$ ), verifica-se que os valores de  $D_{mist.}$  são maiores do que os valores das somas ( $D_{HDEHP} + D_{TBP}$ ), evidenciando a ocorrência do efeito sinérgico, para todos os sistemas considerados.

Os valores encontrados para a relação  $D_{\text{mist.}}/D_{\text{TBP}+\text{HDEHP}}$  (também apresentados na Tabela IV.5) mostram que o maior aumento na extração do urânio para os sistemas em que as concentrações de HDEHP foram mantidas constantes em 0,005M e 0,007M, é atingido quando a solução é, também, 0,050M em TBP. Tais aumentos foram de aproximadamente 15 e de 17 vezes, respectivamente, quando é comparada a extração (expressa sob a forma de razão de distribuição) obtida com a mistura dos agentes extraentes e a extração obtida com cada um deles isoladamente (soma das respectivas razões de distribuição).

O exame dos valores da mesma relação,  $D_{\text{mist.}}/D_{\text{TBP}+\text{HDEHP}}$ , mostra que, para os sistemas em que as concentrações de HDEHP foram mantidas constantes em 0,010M; 0,015M e 0,020M, o aumento máximo na extração do urânio ocorre quando a solução é, também, 0,100M em TBP. Os valores dos aumentos na extração verificados para tais sistemas foram da ordem de 20 vezes nos três casos.

De posse de tais dados é possível, portanto, estabelecer a composição do sistema de extração (quanto às concentrações de TBP e HDEHP) que dá origem ao aumento sinérgico máximo quando a extração do urânio é realizada a partir do meio nítrico.

Considerando a extração do urânio, ainda a partir do meio nítrico, sendo, entretanto, realizada quando a concentração total dos agentes extraentes foi mantida constante, verificou-se que para o caso em que a concentração total dos agentes extraentes foi mantida constante em 0,020M o aumento sinérgico máximo ocorreu quando a extração foi realizada com a mistura constituída por 40% de TBP e 60% de HDEHP (ponto máximo da curva que mostra a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da fração molar de TBP - Figura IV.17).

Para este caso, o valor da relação  $D_{\text{mist.}}/D_{\text{TBP}}$  (Tabela IV.8) mostra que quando 40% do HDEHP foram substituídos por TBP houve um aumento sinérgico de 200 vezes com relação à extração obtida com TBP sozinho.

Para o caso em que a concentração total dos agentes extraentes foi mantida constante em 0,050M, a curva correspondente, apresentada na Figura IV.17, mostra que o aumento sinérgico máximo para a extração do urânio ocorreu quando a operação de

extração foi feita com a mistura de agentes extraentes na qual há 30% de TBP e 70% de HDEHP. Na extração do urânio realizada com a mistura assim constituída verificou-se um aumento sinérgico de 222 vezes (extração do urânio realizada com a mistura dos agentes extraentes comparada com a extração feita com TBP apenas -Tabela IV.9).

As curvas apresentadas na Figura IV.7 mostram a variação do logarítmo da razão da distribuição do urânio em função da variação da relação entre as concentrações de TBP e de HDEHP, para as cinco séries de experimentos realizados em meio nítrico, e tendo sido mantida constante, em cada uma delas, a concentração de HDEHP. Tais curvas indicam que, em todas as cinco séries consideradas, é observado o fato de que há uma diminuição na extensão em que o efeito sinérgico ocorre, à medida que aumenta a proporção de TBP na mistura dos agentes extraentes.

A Figura IV.7 mostra que, principalmente nos casos em que foram usadas as concentrações mais elevadas de HDEHP (0,020M; 0,015M e 0,010M), há uma tendência a ser atingida uma condição de saturação, ou seja, para valores da relação entre as concentrações de TBP e HDEHP inferiores a 15, existe um aumento acentuado no valor da razão de distribuição do urânio, com o aumento da proporção existente entre as concentrações de TBP e de HDEHP, para os cinco sistemas examinados, ao passo que, a partir deste ponto, um aumento na concentração de TBP presente na mistura dos agentes extraentes, faz aumentar cada vez menos o valor da razão de distribuição do urânio, especialmente nos casos das concentrações mais elevadas de HDEHP.

Possivelmente, a ocorrência de uma associação entre as moléculas de TBP e de HDEHP, que se dá devido à interação, por meio de pontes de hidrogênio, entre as moléculas destas duas substâncias (7,42 p.840), explique a tendência à condição de saturação observada para a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função do aumento da concentração da solução de TBP na mistura dos agentes extraentes (Figura IV.7).

Verificou-se, ainda, a ausência de um valor máximo nas curvas apresentadas na Figura IV.7, no intervalo em que a relação entre as concentrações de TBP e HDEHP variou (desde 0 até 40 vezes). Isto contrasta com o que foi observado (e será poste

riormente discutido -Figura IV.13) no caso do estudo da variação ora considerada, para as extrações do urânio feitas a partir de soluções de ácido sulfúrico.

O valor do coeficiente angular (1,83) encontrado para a reta (Figura IV.8) que dá a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração da solução de HDEHP indica que, quando o urânio é extraído com o agente extraente mencionado, usado isoladamente, devem estar presentes, na molécula do complexo extraído, dois ânions do dímero do HDEHP. Ressalta-se, em primeiro lugar, que o valor encontrado, é suficientemente próximo de 2 para que se possa fazer a aproximação e, em segundo lugar, tomando como base as informações da literatura de que, quando diluído com que rosene, o HDEHP se apresenta sob a forma de dímero<sup>(58)</sup>, considera-se que é assim que o HDEHP se encontra nos sistemas de extração estudados no presente trabalho.

De maneira semelhante ao que acaba de ser exposto, pode-se concluir, a partir do valor do coeficiente angular(1,74) da reta apresentada na Figura IV.9, que, também no caso da extração do urânio realizada só com TBP, o complexo de urânio extraído apresenta duas moléculas do agente extraente (TBP).

Em ambos os casos (extrações realizadas ou com TBP ou com HDEHP isoladamente) os resultados encontrados, a saber:duas moléculas de TBP (no primeiro caso) e dois íons do dímero do HDEHP (no segundo caso) presentes no complexo de urânio extraído, são os esperados de acordo com o que a literatura apresenta<sup>(5,60)</sup>.

O tipo de estudos cujos resultados experimentais estão apresentados na Figura IV.10, e que consiste em examinar a variação do logaritmo da razão de distribuição do metal em função da variação do logaritmo da concentração de um dos agentes extraentes (TBP) (na mistura de dois agentes extraentes), para os sistemas de extração em que a concentração do outro agente extraente (HDEHP)é mantida constante, permite determinar<sup>(35,47,55)</sup> o número de moléculas ou de íons do constituinte cuja concentração está variando, (TBP) presentes no complexo (misto) do metal extraído.

O resultado obtido (0,62 — média aproximada entre os valores 0 e 1) para o valor do coeficiente angular da reta (Figura IV.10) referente ao caso em que a concentração da solução de HDEHP foi mantida constante em 0,005M, leva a crer que, neste caso, deve haver uma mistura de complexos de urânio extraídos, dos quais um deve apresentar uma molécula de TBP e o outro não deve apresentar TBP em sua composição, estando presentes, em ambos os casos ou um ou dois ânions do dímero do HDEHP.

O argumento favorável à conclusão de que, em realidade, deve existir a formação e extração de um complexo misto (sinérgico) de urânio contendo em sua composição um ou mais íons do dímero do HDEHP (o que será devidamente discutido posteriormente) e uma molécula de TBP, é que os valores da razão de distribuição do urânio obtidos nos sistemas em que foi usada a mistura de ambos os agentes extraentes são maiores do que a soma das razões de distribuição obtidas com cada um deles isoladamente (Tabela IV.5). Lembrando que é justamente este o fato que caracteriza a ocorrência do efeito sinérgico, parece razoável admitir que, em realidade, o complexo de urânio extraído deve apresentar, em sua constituição, tanto TBP como íon(s) de HDEHP (complexo misto).

Em seu trabalho sobre a extração sinérgica do neptúncio (IV) com misturas de HTTA e TBP Ramanujam e colaboradores<sup>(56)</sup>, interpretaram os valores dos coeficientes angulares (0,61 e 0,68) encontrados para as retas que mostram a variação do logaritmo da razão da distribuição do neptúncio(IV) em função da variação do logaritmo da concentração da solução de TBP, para sistemas em que a concentração do HTTA foi mantida constante, considerando que são duas as espécies extraídas no sistema estudado. Uma das duas espécies cuja presença é admitida pelos autores, conteria uma molécula TBP e a outra espécie não conteria TBP em sua composição. Os valores encontrados 0,61 e 0,68 são, aproximadamente, a média entre os valores 0 e 1.

Lembrando que Blake e colaboradores<sup>(10,13)</sup> admitem a presença de uma molécula do composto fósforo-orgânico neutro (TBP) no complexo de urânio extraído, para explicar, pelo mecanismo de adição, a formação do complexo extraído sinérgicamente,

quando é usada a mistura constituída por um composto fósforo-orgânico neutro (TBP) e por um composto fósforo-orgânico ácido (HDEHP) e, ainda, tendo em vista o resultado encontrado no presente trabalho (coeficiente angular =  $0,62 = 1$ ) para o caso em que a concentração de HDEHP foi mantida constante em 0,005M e a concentração do TBP variou, é razoável concluir que, também neste caso, a formação do composto extraído sinergicamente seja regida pelo mecanismo de adição. Assim sendo, deve ocorrer a adição de uma molécula de TBP ao complexo diaquilfosfato de urânio, de acordo com a equação II.1.

Ainda com referência às curvas apresentadas na Figura IV.10 há a considerar que, não tendo sido possível traçar linhas retas pelos pontos obtidos experimentalmente para os casos em que foram usadas concentrações mais elevadas de HDEHP, a saber: 0,007M; 0,010M; 0,015M e 0,020M, não foi possível também, para tais casos tirar conclusões quanto ao número de moléculas de TBP presentes no complexo de urânio extraído.

Conforme já ressaltado anteriormente (curvas apresentadas na Figura IV.7), as curvas de Figura IV.10, com exceção da correspondente ao sistema de extração em que a concentração de HDEHP é de 0,005M, também não poderiam deixar de exibir uma tendência à condição de saturação, à medida que tanto a concentração de HDEHP como a de TBP aumentam.

As curvas da Figura IV.10 mostram que a tendência à condição de saturação é tão mais pronunciada quanto mais elevada é a concentração da solução de HDEHP utilizada para os experimentos de extração. Nota-se que tal tendência à condição de saturação nem mesmo existe no caso em que foi usada a concentração mais baixa de HDEHP (0,005M), uma vez que foi possível, neste caso, traçar uma linha reta pelos pontos obtidos experimentalmente, dentro do intervalo de concentrações de TBP considerado. A conclusão a que se chega é que a interação entre as moléculas de TBP e de HDEHP ocorre nos casos das concentrações mais elevadas, tanto de HDEHP como de TBP.

Ramakrishna e colaboradores<sup>(55)</sup> estudando a extração sinérgica de plutônio(IV) com misturas de HTTA e TBP em benzeno, notaram que, à medida que a concentração de TBP aumenta, existe uma diminuição no coeficiente angular das retas que dão a varia



ção do logarítmo da razão de distribuição do plutônio(IV) em função da variação do logarítmo da concentração do TBP, para os sistemas de extração em que a concentração de HTTA é mantida constante. Uma das hipóteses aventadas por Ramakrishna e colaboradores<sup>(55)</sup> para explicar tal fato, por eles observado, é que possa ocorrer uma interação entre as moléculas de HTTA e de TBP, causando uma diminuição nos valores das concentrações das soluções de HTTA e TBP presentes na fase orgânica, no equilíbrio.

Fato semelhante (diminuição no valor do coeficiente angular da reta que mostra a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logarítmo da concentração de TBP) explicado de maneira análoga (interação entre as moléculas de HTTA e TBP) foi observado também por Irving e Edgington<sup>(35)</sup> ao estudar o efeito sinérgico na extração do urânio(VI) com a mistura de HTTA e TBP.

Conforme já discutido anteriormente (Figura IV.8), o valor 1,83(-2) encontrado para o coeficiente angular da reta que mostra a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logarítmo da concentração de HDEHP, indica que quando a extração do urânio é realizada só com HDEHP existem dois íons do dímero do HDEHP no complexo de urânio extraído. Entretanto, os valores dos coeficientes angulares (1,40; 1,53 e 1,30) obtidos para as retas apresentadas na Figura IV.11 e que mostram a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logarítmo da concentração da solução de HDEHP para os sistemas de extração em que a concentração da solução de TBP foi mantida constante nos valores 0,05M; 0,10M e 0,20M, respectivamente, são um pouco baixos para que possam ser aproximados para o valor 2, o que indicaria a presença de dois ânions do dímero do HDEHP na molécula do complexo de urânio extraído, e são, todavia, um pouco altos, para serem aproximados para o valor 1.

Por estes motivos, e, levando em conta que, nas extrações do urânio realizadas a partir do meio nítrico, poder-se-ia dar o caso de que a molécula do complexo de urânio extraído apresentasse apenas um ânion (monovalente negativo) do dímero do HDEHP, o qual neutralizaria uma das cargas do íon  $UO_2^{++}$ , ocorren

do a neutralização da outra carga deste íon, por um íon  $\text{NO}_3^-$ , foi feito o estudo da influência dos íons nitrato sobre a extração do urânio pela mistura de TBP e HDEHP.

Os valores encontrados (0,94; 1,04 e 0,98) para os coeficientes angulares das retas apresentadas na Figura IV.12 (variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração do íon nitrato na fase aquosa) indicam que o complexo de urânio extraído sinergicamente a partir de soluções de ácido nítrico, quando é, para tal, usada a mistura de TBP e HDEHP, contém um íon nitrato em sua composição.

Em vista de tal resultado, é razoável admitir que, além de uma molécula de TBP e de um íon  $\text{NO}_3^-$ , a molécula do complexo de urânio extraído nas condições de realização dos experimentos, contém um íon do dímero do HDEHP.

Isto que acaba de ser exposto, em conjunto com os valores encontrados para os coeficientes angulares 1,40; 1,53 e 1,30 das retas apresentadas na Figura IV.11 leva a considerar que existe a possibilidade de que os valores encontrados (1,40; 1,53 e 1,30) sejam valores médios entre os valores 1 e 2 correspondentes às espécies que contém, em sua composição, ou um ou dois íons do dímero do HDEHP. Ou seja, os resultados encontrados mostram que devem estar sendo extraídas tanto espécies contendo um íon do dímero de HDEHP como espécies contendo dois íons do dímero de HDEHP.

Patil e colaboradores<sup>(47)</sup>, ao estudar a extração sinérgica do neptúnio(IV) a partir do meio perclórico usando misturas de soluções de HTTA e TBP em clorofórmio, obtiveram o valor 4 para o coeficiente angular da reta que dá a variação do logaritmo da razão de distribuição do neptúnio(IV) em função da variação do logaritmo da concentração de HTTA para os sistemas em que as operações de extração foram realizadas com solução de HTTA apenas. Entretanto, aqueles autores<sup>(47)</sup> obtiveram os valores 3,4 e 3,5 para os coeficientes angulares das retas que dão a variação já mencionada, ao considerar os sistemas em que as extrações foram feitas com a mistura de HTTA e TBP, sendo mantida constante a concentração deste último. Para explicar os va

lores 3,4 e 3,5 (mais baixos, portanto, do que o valor 4) os au  
tores <sup>(47)</sup> admitem que, possivelmente, no sistema de extração  
constituído pela mistura de HTTA e TBP ocorra a extração par  
cial de uma outra espécie, que contém três ânions de TTA e um  
ânion  $\text{ClO}_4^-$ , além da espécie que contém os quatro ânions de TTA.  
Os valores encontrados para os coeficientes angulares (3,5 e  
3,4) corresponderiam à média entre os valores 3 e 4.

Em vista do que até aqui foi discutido chega-se à con  
clusão que, nos sistemas de extração considerados no presente  
trabalho, existem tanto espécies sinérgicas contendo uma molécula  
de TBP ao lado de um íon nitrato e de um íon do dímero do  
HDEHP como espécies sinérgicas contendo uma molécula de TBP ao  
lado de dois íons do dímero do HDEHP.

Na tentativa de confirmar as conclusões, quanto à compo  
sição das espécies extraídas, a que se chegou ao utilizar o mé  
todo da análise dos coeficientes angulares, lançou-se não tam  
bém do método das variações contínuas ou método de Job, usando  
o procedimento adotado por Gal e Nikolic <sup>(28)</sup>. Na aplicação des  
te método são considerados os valores da razão de distribuição  
do urânio(VI) obtidos quando a concentração total final de  
HDEHP + TBP é mantida constante e é variada a fração das concen  
trações de ambos estes agentes extraentes.

Das curvas apresentadas na Figura IV.17 (variação do lo  
garítmo da razão de distribuição do urânio em função da varia  
ção da fração molar de TBP -meio nítrico-), aquela que se refe  
re ao caso em que a concentração total final de ambos os agen  
tes extraentes foi mantida constante em 0,050M, apresenta um má  
ximo correspondente ao ponto em que a fração molar de TBP é  
0,3 (e, portanto, a fração molar de HDEHP é 0,7). Assim sendo,  
usando a relação II.8 mostra-se que  $\frac{n}{m} = \frac{0,7}{0,3} = 2,33$ . Supondo  
que  $n=2$  (ou seja, o complexo de urânio extraído contém dois  
íons do dímero do HDEHP -Figura IV.8-), segue que  $m=0,86 \pm 1$ , in  
dicando a presença de uma molécula de TBP no complexo extraído.  
Este último fato é confirmado experimentalmente pelos dados  
apresentados na Figura IV.10 para o caso em que a concentração  
de HDEHP foi mantida constante em 0,005M conforme anteriormente  
discutido.

Assim sendo, uma vez obtidos os valores 2 e 1 para  $\underline{n}$  e  $\underline{m}$ , respectivamente, o cálculo dos valores de  $D_{(AB)}$  que foi feito usando a expressão II.6, (os quais estão apresentados na Tabela IV.10), indicou que realmente existe uma mistura de complexos de urânio extraídos. Foi o fato de não ter sido encontrada constância nos valores de  $D_{(AB)}$  obtidos para os diferentes valores de  $\underline{x}$ , que levou à conclusão que existe uma mistura de complexos extraídos. Tratando-se do meio nítrico, provavelmente a espécie adicional que é extraída é aquela que apresenta uma molécula de TBP, um íon do dímero do HDEHP e um íon nitrato. Os resultados obtidos ao aplicar o método de Job, indicam que a espécie predominante é aquela que contém dois íons do dímero do HDEHP e uma molécula de TBP ( $\frac{\underline{n}}{\underline{m}} = 2,33$  sabendo que  $n = 2$  - Figura IV.8- portanto,  $m = 1$ ).

Raciocínio análogo ao que acaba de ser apresentado, feito agora para o sistema a que se refere a curva da Figura IV.17 correspondente ao caso em que a concentração total dos agentes extraentes foi mantida constante em 0,020M mostrou que o máximo da curva corresponde ao ponto em que a fração molar de TBP é 0,4 (e, portanto, a fração de HDEHP é 0,6), encontrando-se, portanto, o valor 1,5 para a relação  $n/m$  ( $\frac{\underline{n}}{\underline{m}} = \frac{0,6}{0,4} = 1,5$ ). Mais uma vez, admitindo que  $\underline{n}$  seja igual a 2 (ou seja, existem dois ânions do dímero do HDEHP no complexo de urânio extraído) segue que  $m = 1,33 \approx 1$  (existe uma molécula de TBP no complexo extraído).

Os valores apresentados na Tabela IV.11 também indicam a existência de uma mistura de complexos extraídos, uma vez que não foi obtido um valor constante ao calcular os valores de  $D_{(AB)}$  considerando os diferentes valores de  $\underline{x}$  (Expressão II.6).

Também neste caso, (concentração total dos agentes extraentes igual a 0,020M) a aplicação do método de Job mostrou que a espécie predominante é aquela que contém dois íons do dímero do HDEHP e uma molécula de TBP, que parece existir ao lado daquela que contém um íon de HDEHP, um íon  $\text{NO}_3^-$  e uma molécula de TBP.

Conforme já foi considerado anteriormente, os resultados apresentados na Tabela IV.3 mostram que soluções de TBP de

concentrações 0,1M e 1,0M usadas isoladamente, não extraem urânio a partir de soluções de ácido sulfúrico (intervalo de concentração desde 0,1M até 2,5M).

Os valores da razão de distribuição do urânio apresentados na Tabela IV.7 para os experimentos de extração realizados a partir de solução de ácido sulfúrico de concentração 1,0M utilizando, por um lado, a mistura de TBP e HDEHP e, por outro lado, apenas a solução de HDEHP mostram o aumento sinérgico provocado pelo uso conjunto de ambos os agentes extraentes.

Ao examinar os resultados obtidos para a extração do urânio a partir do meio nítrico, foi feita a comparação entre os valores de  $D_{\text{mist.}}$  e os correspondentes à soma ( $D_{\text{TBP}} + D_{\text{HDEHP}}$ ), entretanto, no caso presente, em que estão sendo analisados os resultados obtidos nos experimentos de extração do urânio realizados a partir do meio sulfúrico, serão comparados os valores de  $D_{\text{mist.}}$  e  $D_{\text{HDEHP}}$  a fim de mostrar a ocorrência do efeito sinérgico, uma vez que os valores de  $D_{\text{TBP}}$  são desprezíveis para a extração do urânio realizada neste meio, e, portanto,  $D_{\text{HDEHP}} + D_{\text{TBP}} = D_{\text{HDEHP}}$ .

Neste caso, o exame dos valores de  $D_{\text{mist.}}$  e  $D_{\text{HDEHP}}$  (Tabela IV.7) mostra que, diferentemente do que tem lugar no caso do meio nítrico, a adição de quantidades crescentes de TBP a soluções de HDEHP de concentração constante, provoca, inicialmente, um aumento na extração do urânio e, depois de ser atingido um valor máximo, começa a ocorrer uma diminuição na extensão da extração, a qual pode mesmo chegar a ser menor do que aquela obtida com a solução do HDEHP usada individualmente.

Da mesma forma já apresentada para o caso do estudo realizado em meio nítrico, o exame dos valores da relação  $D_{\text{mist.}} / D_{\text{HDEHP}}$  (Tabela IV.7) permite escolher qual deve ser a composição da mistura dos agentes extraentes, quanto à concentração de ambos, para ser atingido o efeito sinérgico máximo.

Para os sistemas considerados, verifica-se (Tabela IV.7) que os maiores valores do efeito sinérgico, a saber: 7,7; 5,7; 7,2 e 6,7 foram obtidos quando foram usadas misturas de TBP e HDEHP cujas relações das respectivas concentrações são 10; 2,5; 2 e 1,4 vezes, tratando-se dos sistemas nos quais as concentra

ções de TBP e HDEHP são as seguintes: 0,100M e 0,010M; 0,050M e 0,020M; 0,100M e 0,050M, e, finalmente 0,100M e 0,070M, respectivamente.

Nos casos em que as concentrações totais finais dos agentes extraentes foram mantidas constantes em 0,050M (Tabela IV.12) e em 0,100M (Tabela IV.13), (curvas correspondentes apresentadas na Figura IV.18), foi observado que para ambas as concentrações, o aumento sinérgico máximo ocorreu quando foi utilizada a mistura constituída por 20% de TBP e 80% de HDEHP.

Em ambos os casos o cálculo da relação  $D_{\text{mist.}}/D_{\text{TBP}}$  mostrou que foi obtido um aumento sinérgico da ordem de 10.000 vezes quando a extração do urânio obtida com a mistura de TBP e HDEHP é comparada com a extração obtida com TBP apenas.

As curvas apresentadas na Figura IV.13 e que mostram a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação da relação entre as concentrações de TBP e HDEHP para os experimentos realizados em meio sulfúrico, indicam claramente tanto a ocorrência do efeito sinérgico, como a destruição deste mesmo efeito sinérgico.

Esta Figura IV.13 mostra que a adição de TBP ao HDEHP melhora, inicialmente, a extração do urânio, o que é refletido pelo aumento observado nos valores da razão de distribuição deste elemento. Em seguida, o valor da grandeza considerada passa por um máximo e, finalmente, cai.

O fato observado experimentalmente no presente trabalho (Figura IV.13) consistindo na queda dos valores da razão de distribuição do urânio com o aumento da concentração de TBP, ou seja, a destruição do efeito sinérgico é explicado por Marcus<sup>(28 p.847)</sup> da maneira seguinte.

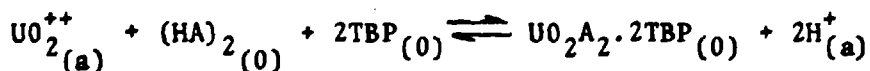
Quando um agente extraente neutro é adicionado a um sistema de extração no qual a concentração de um agente extraente ácido, ali existente, é mantida constante, ocorre a destruição do efeito sinérgico depois de ter sido atingido um valor máximo para a razão distribuição. Marcus acredita que a diminuição do efeito sinérgico e, mesmo, a sua destruição seja devida à interação que ocorre entre as moléculas dos agentes extraentes neutro e ácido, a qual leva à formação de um produto de associação

entre eles e que remove ambos os agentes extraentes da participação na transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica.

O valor do coeficiente angular 2,18(-2) encontrado para a reta (Figura IV.14) que dá a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função do logaritmo da concentração da solução de HDEHP, indica que o complexo de urânio extraído a partir do meio sulfúrico, quando é usada apenas a solução de HDEHP, contém dois íons do dímero de HDEHP. O valor 2,18 encontrado é suficientemente próximo do valor 2 para que se possa fazer a aproximação.

Os valores 2,10 e 2,13(-2) encontrados para os coeficientes angulares das retas (Figura IV.15) que dão a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função do logaritmo da concentração do HDEHP, para os sistemas nos quais a concentração de TBP foi mantida constante em 0,050M e 0,100M, indicam a existência de dois íons do dímero do HDEHP no complexo misto de urânio extraído a partir de soluções de ácido sulfúrico.

Estudando a extração sinérgica do urânio a partir de soluções de ácido sulfúrico, com a mistura de TBP e HDEHP, Sato<sup>(61)</sup> concluiu que a formação e extração do complexo misto de urânio é regida pelo mecanismo de substituição, quando a extração é realizada a partir de soluções de concentração 1M em ácido sulfúrico (mesma concentração utilizada no presente trabalho). Ainda de acordo com Sato<sup>(61)</sup>, a reação de extração sinérgica do urânio pode ser representada pela equação (global) seguinte:



em que:  $(\text{HA})_2$  representa a molécula do dímero do HDEHP.

Observa-se que, de acordo com esta equação (global), há duas moléculas de TBP e uma molécula do dímero de HDEHP envolvidas no processo.

Considerando que os dados experimentais obtidos no presente trabalho indicam a presença de dois íons do dímero do HDEHP no complexo (misto) de urânio extraído (Figura IV.15), chega-se

à conclusão de que nas condições em que os experimentos foram realizados no presente trabalho em meio sulfúrico, a formação e extração do complexo sinérgico devem, da mesma forma que no meio nítrico, ser regidas pelo mecanismo de adição, conforme apresentado na equação II.1, contrariamente ao encontrado por Saio<sup>(61)</sup> para o mesmo sistema.

As curvas da Figura IV.16 mostram claramente que, tratando-se da extração do urânio a partir de soluções de ácido sulfúrico, a adição de TBP aos sistemas em que a concentração da solução de HDEHP foi mantida constante, provoca uma diminuição nos valores da razão de distribuição do urânio.

As partes finais das curvas correspondentes aos sistemas nos quais a concentração de HDEHP foi mantida constante em 0,070M e em 0,050M são retas de coeficientes angulares -2,23 e -1,84, respectivamente.

Por outro lado, para as curvas correspondentes aos sistemas em que as concentrações de HDEHP foram mantidas constantes em 0,020M e 0,010M, nem mesmo para parte final foi possível traçar uma reta.

É de notar que, em se tratando dos experimentos realizados em meio sulfúrico, o tipo de estudos cujos resultados são apresentados na Figura IV.16 não permitiu chegar a uma conclusão quanto ao número de moléculas de TBP presentes no complexo misto extraído, por terem sido encontrados coeficientes angulares negativos em dois casos (soluções de HDEHP de concentrações 0,070M e 0,050M), e, nos outros dois casos, (soluções de HDEHP de concentrações 0,020M e 0,010M) nem mesmo foram encontradas retas para a variação do logaritmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do logaritmo da concentração de TBP.

Healy e colaboradores<sup>(33)</sup>, estudando a extração sinérgica de amerício e promécio tetravalentes com misturas de HTTA e di-butil-butil fosfonato (DBBP), que é um reagente fósforo-orgânico neutro, observaram que a variação do logaritmo da razão de distribuição do amerício e do promécio tetravalentes em função do logaritmo da concentração do reagente neutro, DBBP, sendo mantida constante a concentração do HTTA, apresenta, inicialmente, uma reta de coeficiente angular +2, em seguida aparece um pat



mar e, finalmente, o gráfico apresenta novamente uma reta de coeficiente angular -4.

Blake e colaboradores<sup>(13)</sup>, assim como também Peppard e colaboradores<sup>(54)</sup>, observaram o fenômeno que se constitui na destruição do sinergismo, considerando-o ser devido à interação entre os agentes sinérgicos pertencentes à classe dos ácidos fósforo-orgânicos e dos ésteres fósforo-orgânicos neutros.

Também no caso dos experimentos realizados em meio sulfúrico, tentou-se lançar mão do método das variações contínuas ou método de Job para elucidar a composição da espécie extraída, entretanto, não foi possível, neste caso, obter resultados satisfatórios para o objetivo proposto.

Ambas as curvas da Figura IV.18 (meio sulfúrico) referentes aos casos em que as concentrações totais dos agentes extraentes foram mantidas constantes em 0,050M e 0,100M, apresentam um máximo correspondente ao ponto em que a fração de TBP é 0,2 (e, portanto a fração de HDEHP é 0,8). Utilizando a expressão II.8 segue que  $\frac{n}{m} = \frac{0,8}{0,2} = 4$  e admitindo que  $n = 2$  (dois íons do dímero do HDEHP presentes no complexo de urânio extraído -Figura IV.15) segue que  $m = 0,5$ .

Não foi possível dar uma interpretação adequada para este valor encontrado,  $m = 0,5$ , pois ele significaria a presença de meia molécula de TBP no complexo misto de urânio extraído.

Como conclusão final referente ao estudo realizado sobre a composição da(s) espécie(s) extraída(s) tem-se:

- 1) Meio Nítrico: Os resultados obtidos pelo método da análise dos coeficientes angulares, corroborados por aqueles obtidos pelo método das variações contínuas, mostraram que deve existir mais de uma espécie extraída, sendo predominante aquela que contém dois íons do dímero do HDEHP e uma molécula de TBP, mas sendo extraída também a espécie que contém um íon do dímero do HDEHP, um íon nitrato e uma molécula de TBP.
- 2) Meio Sulfúrico: Os resultados obtidos permitiram concluir que o composto de urânio que é extraído sinérgicamente a partir de soluções de ácido sulfúrico

co contém dois íons do dímero do HDEHP. Não foi possível, entretanto, chegar a nenhuma conclusão quanto ao número de moléculas de TBP presentes na espécie extraída, e nem mesmo foi possível saber se existe ou não mistura de espécies extraídas.

Finalmente, são apresentadas, em conjunto, as conclusões finais referentes ao estabelecimento da condição experimental (escolha das concentrações de TBP e de HDEHP) que provoca o aumento sinérgico máximo para a extração do urânio a partir de soluções de ácido nítrico e de ácido sulfúrico de concentração 1,0M tem-se:

1) Meio Nítrico.

1.a) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Variável.

Ao trabalhar em meio nítrico, verificou-se que em todo o intervalo de concentrações de TBP e de HDEHP usadas ocorreu somente o efeito sinérgico.

Os valores da relação  $D_{\text{mist.}} / D_{\text{TBP} + D_{\text{HDEHP}}}$  mostraram que o maior aumento sinérgico na extração do urânio foi obtido para as misturas cujas composições são apresentadas a seguir: HDEHP 0,005M e TBP 0,050M; HDEHP 0,007M e TBP 0,050M; HDEHP 0,010M e TBP 0,100M; HDEHP 0,015M e TBP 0,100M e, finalmente, HDEHP 0,020M e TBP 0,100M. Os aumentos verificados na extração do urânio foram de aproximadamente 15 e 17 vezes, respectivamente, para as duas primeiras misturas e da ordem de 20 vezes para as três últimas.

1.b) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Constante.

Quando as concentrações totais finais dos agentes extraentes foram mantidas constantes em 0,020M e 0,050M, os respectivos aumentos sinérgicos máximos (em ambos os casos da ordem de 200 vezes), ocorreram quando foram usadas para a extração as misturas constituídas por 40% de TBP e 60% de HDEHP, no primeiro caso, e por 30% de TBP e 70% de HDEHP, no segundo caso.

## 2) Meio Sulfúrico.

### 2.a) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Variável.

Neste meio, verificou-se que no intervalo de concentrações de TBP e de HDEHP usadas ocorreu a destruição do efeito sinérgico após sua manifestação sob forma positiva. Os valores da relação  $D_{\text{mist.}}/D_{\text{HDEHP}}$  mostraram que os maiores aumentos sinérgicos na extração do urânio, (de 7,7; 5,7; 7,2 e 6,7 vezes) foram obtidos ao usar as misturas constituídas por HDEHP 0,010M e TBP 0,100M; HDEHP 0,020M e TBP 0,050M; HDEHP 0,050M e TBP 0,100M, e, finalmente, por HDEHP 0,070M e TBP 0,100M.

### 2.b) Concentração Total Final de TBP + HDEHP Constante.

Para este caso em que as concentrações totais finais foram mantidas constantes em 0,050M e 0,100M, os aumentos sinérgicos máximos ocorreram quando, em ambos os casos, foi usada a mistura constituída por 20% de TBP e 80% de HDEHP. Para ambos os casos tais aumentos ( $D_{\text{mist.}}/D_{\text{TBP}}$ ) foram da ordem de 10.000 vezes.

- 1) ARNOLD, W.D. & CROUSE, D.J. Further evaluation of amines as extractants for uranium from sulfate liquors. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1961 (ORNL-3030).
- 2) BAES JR., C.F. Interaction between di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide in n-octane. In: BROWN, K.B. Progress report on raw materials for December, 1957. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., May 1958. p.28-30 (ORNL-2486).
- 3) BAES JR., C.F. An isopiestic investigation of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri--n-octylphosphine oxide in n-octane. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jul. 1959. (ORNL-2737).
- 4) BAES JR., C.F. The synergistic effects in organophosphate extraction systems. Nucl. Sci. Engng. 16:405-12, 1963.
- 5) BAES JR., C.F.; ZINGARO, R.A.; COLEMAN, C.F. The extraction of uranium(VI) from acid perchlorate solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in n-hexane. J. phys. Chem., 62:129-35, 1958.
- 6) BAKER, H.T. & BAES JR., C.F. Interaction between di(2-ethyl hexyl)phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide in n-octane. In: BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; CROUSE, D.J.; RYON, A.D. Progress report on raw materials for October, 1957. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 1958. p.22-5 (ORNL-2451).
- 7) BAKER, H.T. & BAES JR. C.F. Interaction between the components of synergistic extractants. In: BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; CROUSE, D.J.; RYON, A.D. Progress report on raw materials for September, 1957. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1958. p.29-32 (ORNL-2443).
- 8) BLAKE, C.A.; CROUSE, D.J.; COLEMAN, C.F.; BROWN, K.B.; KELMERS, A.D. Progress report: further studies of the dialkylphosphoric acid extraction (Dapex) process for uranium. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1957. p.10-5 (ORNL-2172).

- 9) BLAKE, C.A.; HORNER, D.E.; SCHMITT, J.M. Dihexyl hexyl phosphonate. In: BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; CROUSE, D. J.; RYON, A.D. Progress report on raw materials for March, 1957. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jul. 1957. p.4-5 (ORNL-2306).
- 10) BLAKE, C.A.; HORNER, D.E.; SCHMITT, J.M. Synergistic uranium extractants: combination of neutral organophosphorus compounds with dialkylphosphoric acids. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 1959. (ORNL-2259).
- 11) 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 for April, 1957. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jul. 1957. p.4-7 (ORNL-2346).
- 12) BLAKE JR., C.A.; BAES JR., C.F.; BROWN, K.B. Solvent extraction with alkyl phosphoric compounds. Ind. Engng Chem., 50(12): 1763-7, 1958.
- 13) BLAKE JR., C.A.; BAES JR., C.F.; BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; WHITE, J.C. Solvent extraction of uranium and other metals by acidic and neutral organophosphorus compounds. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2<sup>nd</sup>. international conference... held in Geneva, 1-13 September, 1958, v.28: Basic Chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p.289-98.
- 14) BROWN, K.B. Narrative status report of raw materials chemistry section. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 1956. p.2-4 (ORNL-2002).
- 15) BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; CROUSE, D.J.; RYON, A.D. Progress report on raw materials for January, 1957. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., May 1957 p.9 (ORNL-2268).
- 16) CLEGG, J.W. & FOLEY, D.D. Uranium ore processing. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958.
- 17) COLEMAN, C.F. Amines as extractants - Survey of the descriptive and fundamental extraction chemistry. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1963. (ORNL-3516).

- 18) COLEMAN, C.F.; BLAKE JR., C.A.; BROWN, K.B. Analytical potential of separations by liquid ion exchange. Talanta, 9:297-323, 1962.
- 19) COLEMAN, C.F.; BROWN, K.B.; MOORE, J.G.; CROUSE, D.J. Solvent extraction with alkyl amines. Ind. Engng Chem. 50(12):1756-62, 1958.
- 20) Comunicação pessoal. Informação obtida na Divisão de Química da Esso Brasileira de Petróleo.
- 21) COVELL, D.F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. Analyt. Chem., 31(11): 1785-90, 1959.
- 22) CROUSE, D.J.; BROWN, K.B.; ARNOLD, W.D. Progress report on separation and recovery of uranium and thorium from sulfate liquors by the Amex process. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1957. (ORNL-2173).
- 23) CROUSE, D.J.; BROWN, K.B.; ARNOLD, W.D.; MOORE, J.G.; LOWRIE, R.S. Progress report on uranium extraction with organonitrogen compounds. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 1956. (ORNL-2099).
- 24) CUNNINGHAM, J.G.; SCARGILL, D.; WILLIS, H.H. Brit. Rept., AERE, C/M 215 (1954) apud MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley-Interscience, 1969.
- 25) DYRSSEN, D. & KUCA, L. The extraction of uranium(VI) with DBP in the presence of TBP. The "synergic" effect: substitution or addition? Acta Chem. scand., 14(9):1945-56, 1960.
- 26) FERRARO, J.R. & HEALY, T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-V. Infra-red studies of the isolated complexes. J. inorg. nucl. Chem., 24:1463-74, 1962.
- 27) FERRARO, J.R. & PEPPARD, D.F. An infrared and isopiestic investigation of the interaction between tri-n-butyl phosphate and mono-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. J. phys. Chem., 65:539-41, 1961.

- 28) GAL, I.J. & NIKOLIC, R.M. The method of continuous variations applied to the extraction of metal ions with mixed solvents. J. inorg. nucl. Chem., 28:563-9, 1966.
- 29) HEALY, T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-I. Synergic effects of different phosphate esters. J. inorg. nucl. Chem., 19:314-27, 1961.
- 30) HEALY, T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions-II. Synergic effects in so-called inert diluents. J. inorg. nucl. Chem., 19:328-39, 1961.
- 31) HEALY, T.V. & FERRARO, J.R. Synergism in the solvent extraction of di, tri and tetravalent metal ions-IV. Absorption spectral studies of the synergistic complexes. J. inorg. nucl. Chem., 24:1449-61, 1962.
- 32) HEALY, T.V. & KENNEDY, J. The extraction of nitrates by phosphorylated reagents-I. The relative extraction rates and solvating mechanisms for uranyl nitrate. J. inorg. nucl. Chem., 10:128-36, 1959.
- 33) HEALY, T.V.; PEPPARD, D.F.; MASON, G.W. Synergism in the solvent extraction of di, tri and tetravalent metal ions-III. Antisynergism with thenoyl trifluoroacetone. J. inorg. nucl. Chem., 24:1429-48, 1962.
- 34) HIRASHIMA, Y.; MUGITA, M.; SHIOKAWA, J. Synergistic extraction of lanthanoids with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and some reagents. J. inorg. nucl. Chem., 38:1199-202, 1976.
- 35) IRVING, H. & EDGINGTON, D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides-I. Uranium(VI). J. inorg. nucl. Chem., 15:158-70, 1960.
- 36) IRVING, H. & EDGINGTON, D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides-II. Plutonium(VI) and neptunium (V). J. inorg. nucl. Chem., 20:314-20, 1961.
- 37) IRVING, H. & EDGINGTON, D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides-III. Tetravalent actinides. J. inorg. nucl. Chem., 20:321-34, 1961.

- 38) IRVING, H. & EDINGTON, D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides-IV. Trivalent plutonium, americium and europium. J. inorg. nucl. Chem., 21:169-80, 1961.
- 39) KENNEDY, J. & DEANE, A.M. The infra-red spectra of uranium species in carbon tetrachloride solutions of uranium(VI), dibutyl phosphoric acid and tri-n-octyl phosphine oxide. J. inorg. nucl. Chem., 19:142-55, 1961.
- 40) KENNEDY, J.; BURFORD, F.A.; SAMMES, P.G. The selective adsorption of hexavalent uranium by a non-ionic phosphorylated resin from solutions of di-n-butyl phosphoric acid in benzene. J. inorg. nucl. Chem., 14:114-22, 1960.
- 41) LIEM, D.H. & DYRSSEN, D. The synergistic effect on the extraction of  $^{233}\text{U(VI)}$  by di-butyl phosphate (DBP) and tri-butyl-phosphate (TBP) or tri-octyl phosphineoxide (TOPO). Acta Chem. scand., 20(1):272-4, 1966.
- 42) MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley-Interscience, 1969.
- 43) MARVIN, G.G. & GREENLEAF, E.F. Methods of uranium recovery from ores. In: BRUCE, F.R.; FLETCHER, J.M.; HYMAN, H.H.; KATZ, J.J. Process chemistry. London, Pergamon. 1956 v.1, p.3-18. (Progress in nuclear energy, series III).
- 44) MASON, G.W.; SCHOFER, N.L.; PEPPARD, D.F. Two octyl phenyl phosphinic acids,  $(\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}(\text{OH})$ , as extractants for selected M(III) and M(VI) metallic cations. J. inorg. nucl. Chem., 32:3375-86, 1970.
- 45) OAK Ridge National Laboratory status and progress report, ORNL-1920 p.21 (June 1955) and ORNL-1995, p.19 (October 1955) apud BAES JR., C.F. The synergetic effects in organophosphate extraction systems. Nucl. Sci. Engng., 16:405-12, 1963.
- 46) PATIL, S.K. & RAMAKRISHNA, V.V. Spectrophotometric studies on the formation of adducts involved in synergistic extraction of uranium(IV) by mixtures of HTTA and neutral donors. J. radioanalyt. Chem., 54(1-2):123-35, 1979.



- 47) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; GUDI, N.M. Synergistic extraction of Np(IV) by mixtures of HTTA and TBP in chloroform. Sep. Sci. Technol., 15(8):1513-20, 1980.
- 48) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; KARTHA, P.K.S.; GUDI, N.M. Solvent extraction of Np(IV) and Pu(IV) with mixtures of TOPO and HTTA. J. radioanalyt. Chem., 59(2):331-9, 1980.
- 49) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; KARTHA, P.K.S.; GUDI, N.M. Synergistic extraction of plutonium(IV) from nitric acid medium by mixtures of TOPO and HTTA. Sep. Sci. Technol., 15(7):1459-69, 1980.
- 50) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; PRAKAS, B.H. Synergistic extraction of Pu(IV) by mixtures of HTTA with TBP and DBBP. Sep. Sci. Technol., 15(2):131-44, 1980.
- 51) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; SAJUN, M.S. Solvent extraction of thorium by mixtures of HTTA with some neutral donors. Radiochem. Radioanalyt. Lett., 44(4):239-48, 1980.
- 52) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; SAJUN, M.S.; THIAGARAJAN, R. Synergistic extraction of Th(IV) by mixtures of HTTA and TBP in benzene. Sep. Sci. Technol., 14(9):859-68, 1979.
- 53) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; SAJUN, M.S.; THIAGARAJAN, R. Studies on synergistic extraction of thorium by mixtures of HTTA and TBP. J. radioanalyt. Chem., 54(1-2): 159-69, 1979.
- 54) PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; SIRONEN, R.J. Isolation of neptunium as a mono octyl phosphoric acid complex by liquid - liquid extraction. J. inorg. nucl. Chem., 10: 117-27, 1959.
- 55) RAMAKRISHNA, V.V.; PATIL, S.K.; PRAKAS, B.H. Solvent extraction and spectrophotometric studies on synergistic extraction of plutonium(IV) by mixtures of thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and tri-n-butylphosphate (TBP) in benzene. Sep. Sci. Technol., 14(7):571-89, 1979.
- 56) RAMANUJAN, A.; RAMAKRISHNA, V.V.; PATIL, S.K. Synergistic extraction of neptunium(IV) by mixtures of HTTA (thenoyltrifluoroacetone) and TBP (tri-n-butylphosphate). Sep. Sci. Technol., 14(1):13-35, 1979.

- 57) ROLF, R.F. Extraction of zirconium with tri-n-butyl phosphate. Analyt. Chem., 33(1):149-50, 1961.
- 58) SATO, T. The extraction of uranium(VI) from nitric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. J. inorg. nucl. Chem., 24:109-15, 1963.
- 59) SATO, T. The extraction of uranium(VI) from sulfuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. J. inorg. nucl. Chem., 24:699-706, 1962.
- 60) SATO, T. The extraction of uranyl nitrate from nitric acid solutions by tributylphosphate. J. inorg. nucl. Chem., 6:334-7, 1958.
- 61) SATO, T. The synergic effect of tri-n-butyl phosphate in the extraction of uranium(VI) from sulfuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. J. inorg. nucl. Chem., 26:311-9, 1964.
- 62) SHEVCHENKO, V.B.; SMELOV, V.S.; STRAKHOVA, A.V. in Ekstratziya, vol. 2. Gosatomizdat, Moscow, 1960, p.179 apud MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley-Interscience, 1969.
- 63) SHEVCHENKO, V.B.; SMELOV, V.S.; STRAKHOVA, A.V. Zh. Neorg. Khim., 7:1736, 1962 apud MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley-Interscience, 1969.
- 64) SMITH, S.E. & GARRETT, K.H. Some recent developments in the extraction of uranium from its ores. Chem. Engr, 440-4, 1972.
- 65) SMITH, S.E. & WHITE, P.A. Some recent developments in uranium ore processing research in the United Kingdom. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The recovery of uranium: proceedings of a symposium on ... held in São Paulo, 17-21 August, 1970. Vienna, 1971, p.3-16.
- 66) WANG, S.M.; WALKER, W.R.; LI, N.C. Metal complexes in solvent extraction-IV. Synergism and destruction of synergism with thenoyltrifluoroacetone and hexafluoroacetylacetone. J. inorg. nucl. Chem., 28:875-86, 1966.
- 67) ZANGEN, M. Some aspects of synergism in solvent extraction-I. Uranium(VI). J. inorg. nucl. Chem., 25:581-94, 1963.
- 68) ZANGEN, M. Some aspects of synergism in solvent extraction-II. Some di-, tri- and tetravalent metal ions. J. inorg. nucl. Chem., 25:1051-63, 1963.