

COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO DE Th-232 UTILIZANDO-SE AMINAS E SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO COMO AGENTES EXTRATORES.

Maria Cláudia F. Cunha, Felinto, *Daniel Ortiz Martinz, Terezinha A. Kuada
Mitiko Yamaura & Afonso. S. T. Lobão.

CNEN/IPEN/MQ-MQQ
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

O Th⁴⁺ pode ser extraído de soluções de ácidos minerais por vários agentes extratores tais como dietil éter, metil isobutil cetona, soluções de azinas, TBP (fosfato de tri - n butila), e TOPO (óxido de tri- octilfosfina).

Neste trabalho estudou-se o comportamento de extração do tório utilizando-se uma amina primária (Primene JT), uma amina secundária (Amberlite LA2), duas aminas terciárias (tri-iso-octilamina (TIOA) e tri-n-octilamina (TOA)) e um sal de amônio quaternário (Aliquat-336), como agentes extratores, diluídos em Isopar L. Estudou-se também o comportamento do Th⁴⁺ quando adicionado um agente modificador (TBP) aos sistemas de extração.

Os resultados foram avaliados em função da razão de distribuição, (D), da porcentagem de extração (%E) e do coeficiente sinérgico (SC).

INTRODUÇÃO

A separação e purificação do Tório é de especial interesse porque este metal é muito utilizado nos programas de energia nuclear como material para fabricação do elemento combustível, em materiais refratários e em células fotoelétricas [1].

Solventes tais como fosfato de tri- n- butila (TBP) [2], tri alquil fosfatos [3], óxido de trifenilfosfina (TPPO) [4], éteres coroas [5], etc são exemplos de agentes extratores para o tório.

Por outro lado, na reciclagem do combustível nuclear, as aminas apresentam-se como uma alternativa para substituir o tão problemático TBP. Elas apresentam algumas propriedades que são de grande relevância neste contexto:

- são completamente incineráveis,
- seus produtos de degradação radiolíticos e hidrolíticos não são prejudiciais ao desempenho do processo,
- não é necessário o uso de agentes redutores.

As alquil aminas substituídas e de cadeias longas são frequentemente utilizadas para extração de actinídeos. Dados de trabalhos publicados nesta área mostram que a extração destes elementos pelas aminas é rápida e o equilíbrio é atingido em poucos minutos [6-8].

amina primária (Primene JT), uma amina secundária
*CNPq/PIBIC

(Amberlite LA2), duas aminas terciárias (tri-iso-octilamina

Neste trabalho estudou-se o comportamento de extração de tório utilizando-se quatro tipos de aminas, uma(TIOA) e tri-n-octilamina (TOA)) e um sal de amônio quaternário (Aliquat-336), diluídos em Isopar L.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes Utilizados. Foram utilizados os seguintes reagentes na realização das experiências:

- Agentes Extratores: - Primene, Holm and Hass
 - Amberlite L2, Holm and Hass
 - TOA (tri-n-octilamina), Aldrich
 - TIOA (tri-iso-octilamina), Aldrich
 - Aliquat 336 Aldrich
 - TBP (fosfato de tri-n-butila), Merck

- Reagentes: - ácido nítrico, Merck
 - ácido clorídrico
 - (ácido (2-(2-hidroxi -3,6 disulfo 1 naftalazo) benzeno arsônico)), TORON
 - nitrato de tório estoque IPEN
 - água bi-destilada;

Aparelhagem. Espectrofotômetro UV-Visível Modelo 380 Metronal.

PROCEDIMENTOS

Prepararam-se soluções dos agentes extratores de concentração 5% (volume/volume), 10%, 15% e 20%, (em mistura ou não com 5%TBP) utilizando-se isoparafina como diluente. Foram retiradas alíquotas de 0,5mL dessas soluções e contactadas com 1,0mL de soluções de nitrato de tório de concentração aproximadamente 0,15 g/L. A acidez dessas soluções estavam no intervalo de 0,1M a 5M. Os sistemas assim contactados foram agitados durante 10 minutos com agitador da marca Donner. Foram empregados os seguintes sistemas de extração:

- 5, 10, 15, 20% Primene J.T em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% Primene J.T 5% TBP em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% Amberlite em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% Amberlite 5% TBP em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% TOA em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% TOA 5% TBP em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% TIOA em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% TIOA 5% TBP em Isopar L;
- 5, 10% Aliquat 336 em Isopar L;
- 5, 10, 15, 20% Aliquat 336 5% TBP em Isopar L.

Os sistemas foram deixados em repouso até a separação das fases. Retirou-se, em seguida, alíquotas da fase aquosa de cada um desses sistemas submetendo-as à análise em espectrofotômetro da marca Micronal B380, utilizando-se o método do Toron, para determinação do (Th^{4+}).

Descrição do Método do Toron [9] O método espectrofotométrico para determinação de tório utilizando Toron, ácido (2-(2-hidroxi-3,6 disulfo-1 naftalazo) benzeno arsônico) é aplicado na determinação de microquantidades de tório, em soluções aquosas e orgânicas. O Toron também conhecido comercialmente como Thorin, Thorolon, Narftarson ou APANS forma um complexo vermelho com o tório.

O método cobre um intervalo de análise que vai desde 20 até 250 μg de Th/25mL. Os reagentes necessários são Toron, Ácido Clorídrico e Nitrato de Tório.

Procedimento Analítico Pipetam-se alíquotas contendo de 20 a 250 μg de tório para um balão volumétrico de 25mL. Adicionam-se 10 gotas de HCl concentrado para que se atinja o pH de análise (0,5-1,5) e 1,5mL de solução aquosa de Toron a 0,2%. Completa-se o volume com água destilada, agita-se a mistura e espera-se 5 minutos para a leitura da absorbância em comprimento de onda $\lambda=545\text{nm}$.

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Comportamento de Extração de Tório Usando Aminas Como Agente Extrator Nesses estudos utilizaram-se quatro tipos de aminas: uma amina primária, Primene JT, uma secundária, Amberlite L2, duas terciárias, TOA e TIOA e um sal de amônio quaternário, Aliquat 336. O objetivo era melhorar o comportamento de extração de

sistemas que utilizavam estas aminas como agentes extratores, fazendo-se uso de um agente modificador (nesse caso, o TBP).

Influência da Concentração de HNO_3 e do TBP Como Agente Modificador na Extração de Tório nos Sistemas Primene/Isopar L. Nas Figs 1 e 2 apresentam-se o comportamento de extração do tório nos sistemas contendo Primene como agente extrator. Para cada concentração de Primene, em presença ou não de TBP, há um máximo de extração para baixas concentrações de HNO_3 (até pH aproximadamente 1) para, em seguida, haver uma queda brusca no poder de extração (em torno de $[\text{HNO}_3]=0,5\text{M}$ a $1,0\text{M}$), acompanhada ou não de um aumento na razão de distribuição D desses sistemas à medida em que se eleva a concentração hidrogeniônica do meio. A combinação com TBP, produziu um considerável aumento na capacidade de extração desses sistemas (efeito sinérgico).

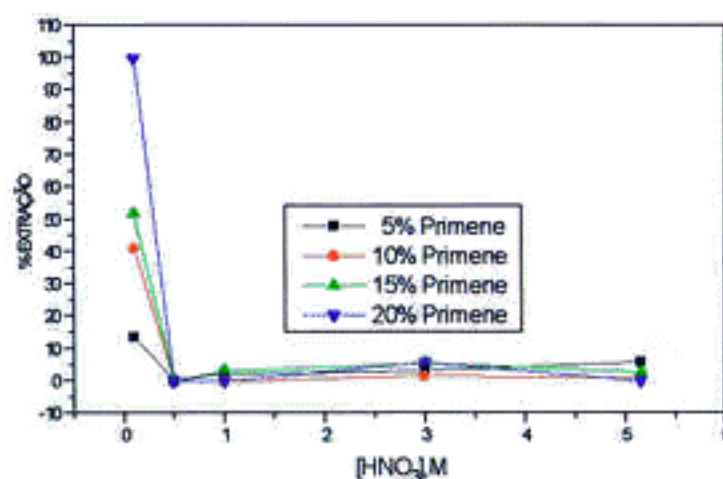


Figura 1 Influência da Concentração de HNO_3 na Extração de Tório no Sistema Primene/Isopar L.

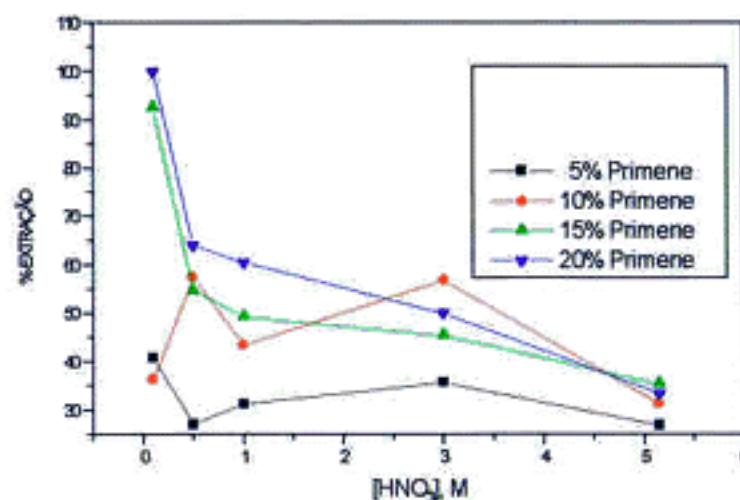


Figura 2 Influência da Concentração de HNO_3 na Extração de Tório no Sistema Primene/ 5% TBP/Isopar L.

Influência da Concentração de HNO_3 e do TBP Como Agente Modificador na Extração de Tório nos Sistemas Amberlite/Isopar L As Figs 3 e 4 refletem o comportamento dos sistemas de extração contendo Amberlite em mistura ou não com TBP. Mais uma vez, a presença do fosfato de tri-n-butila contribuiu decisivamente para que houvesse um acréscimo na porcentagem de

extração (para $[\text{HNO}_3] > 3,0\text{M}$) desses sistemas em relação aos sistemas simples contendo apenas Amberlite. Pode-se observar, uma menor eficiência em relação à amina primária Primene.

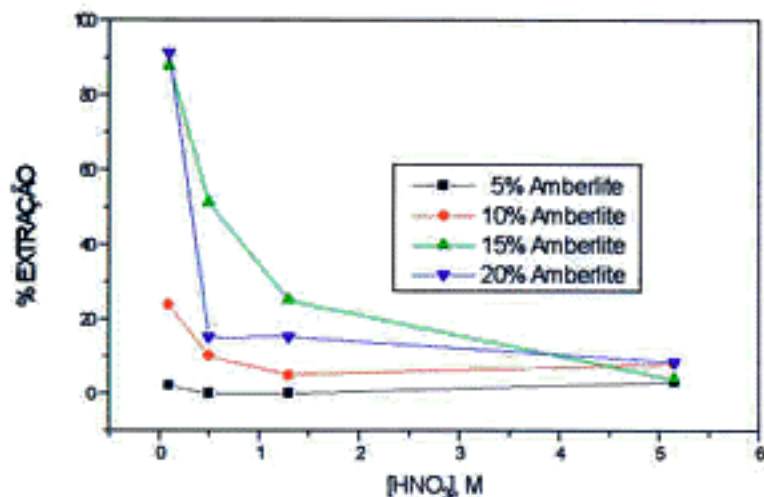


Figura 3 Influência da Concentração de HNO_3 na Extração de Tório no Sistema Amberlite/Isopar L

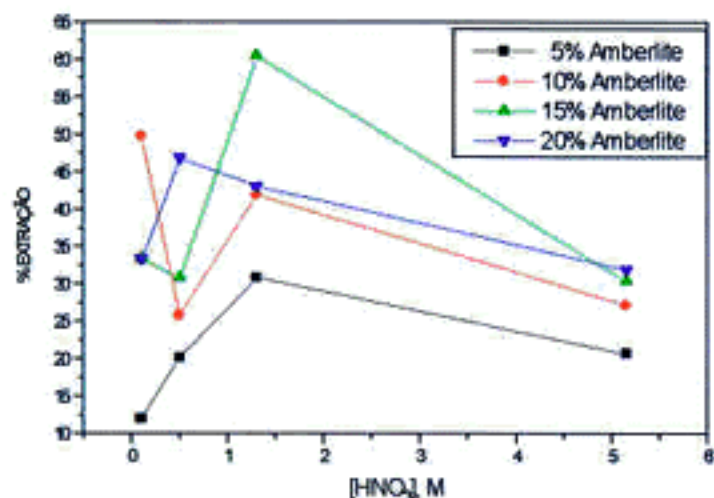


Figura 4 Influência da Concentração de HNO_3 na Extração de Tório no Sistema Amberlite/5% TBP/Isopar L

Influência da Concentração de HNO_3 e do TBP Como Agente Modificador na Extração de Tório nos Sistemas TIOA/Isopar L. Verificou-se que os sistemas de extração que utilizam TIOA como agente extrator funcionam muito bem para extração de tório, e que sua retenção praticamente independe da presença de TBP, como é demonstrado pelas Figs 5 e 6. Nota-se que, a partir de uma concentração de ácido nítrico 0,5M a extração atinge um máximo, mantém-se constante e muito próxima de 100%. Observou-se que todos esse sistemas exibiram melhor porcentagem de extração para o metal em estudo quando comparados aos extratores Primene (amina primária) e Amberlite, (amina secundária) em concentrações altas de HNO_3 .

Influência da Concentração de HNO_3 e do TBP Como Agente Modificador na Extração de Tório nos Sistemas TOA/Isopar L A análise das figs 7 e 8 evidenciam um máximo de extração de tório para altas concentrações de HNO_3 (acima de 1,0M). Observou-se que para o sistema utilizando 5% TOA a adição do TBP acarretou

abaixamento dos coeficientes de extração. Nota-se que, a partir de uma concentração de ácido nítrico de 0,5M a extração atinge um máximo, de 100% para o sistema 20% TOA + 5%TBP em Isopar L. Observou-se que todos esse sistemas exibiram uma melhor porcentagem de extração para o metal em estudo quando comparados aos extratores Primene (amina primária) e Amberlite (amina secundária) em concentrações altas de HNO_3 .

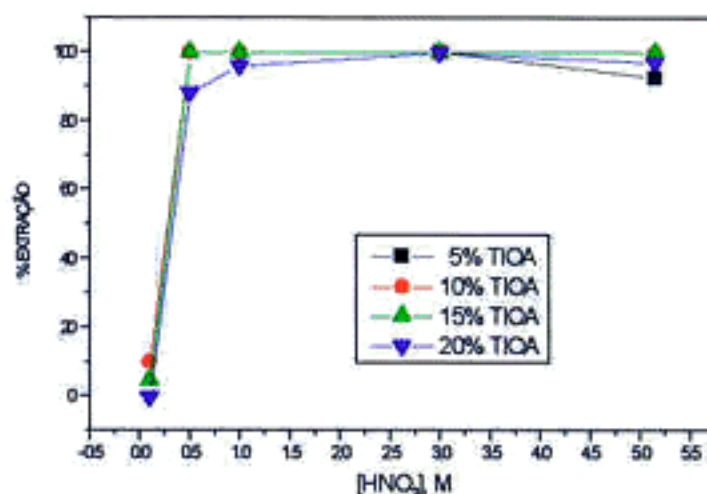


Figura 5 Influência da Concentração de HNO_3 na Extração de Tório no Sistema TIOA/Isopar L

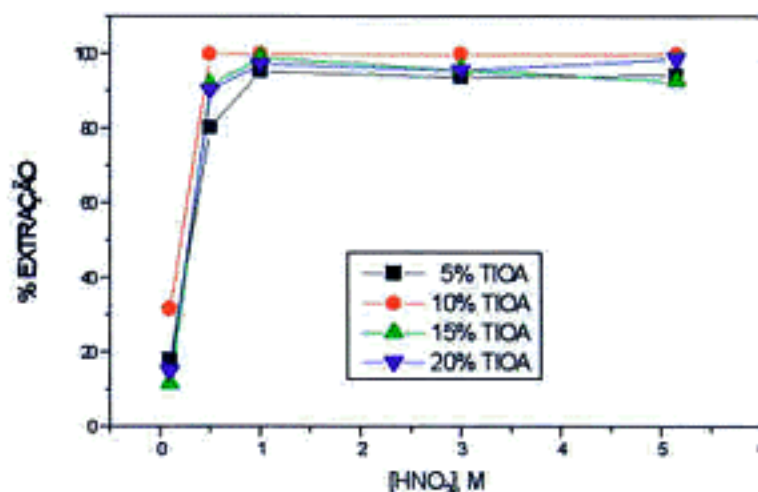


Figura 6 Influência da Concentração de HNO_3 na Extração de Tório no Sistema TIOA/5% TBP/Isopar L

Influência da Concentração de HNO_3 e do TBP Como Agente Modificador na Extração do Tório nos Sistemas ALIQUAT 336/Isopar L As curvas relativas aos sistemas contendo ALIQUAT 336 (Figuras 9 e 10) sugerem que esse agente extrator possui excelente afinidade pelo actinídeo tetravalente. A presença do TBP como agente modificador proporciona um considerável aumento na capacidade de extração do ALIQUAT 336 em relação ao tório, o que possibilita trabalhar em todo o intervalo de acidez estudado com extração muito próxima de 100%. Adicionalmente, soluções de ALIQUAT 336 de concentrações superiores a 10% apresentam problemas de miscibilidade, ou seja, não há a formação de uma solução propriamente dita mas sim de uma dispersão. Nesses sistemas, verificou-se que a presença do agente modificador (TBP) serviu para proporcionar a formação de uma única fase.

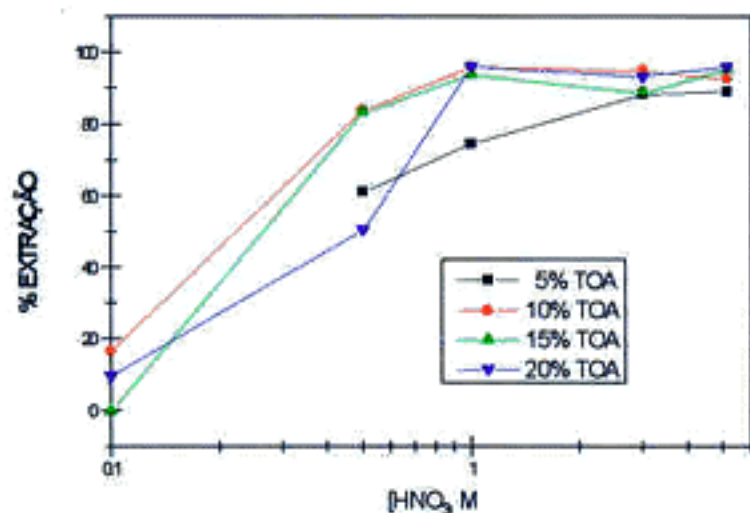


Figura 7 Influência da Concentração de HNO₃ na Extração de Tório no Sistema TOA/Isopar L

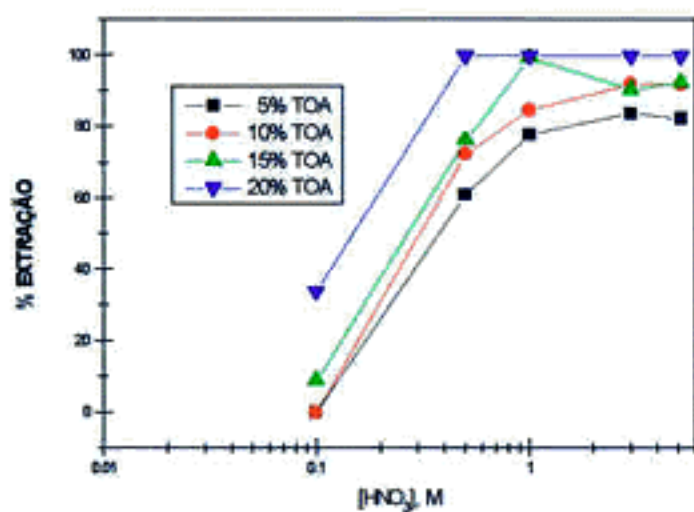


Figura 8 Influência da Concentração de HNO₃ na Extração de Tório no Sistema TOA/5% TBP/Isopar L

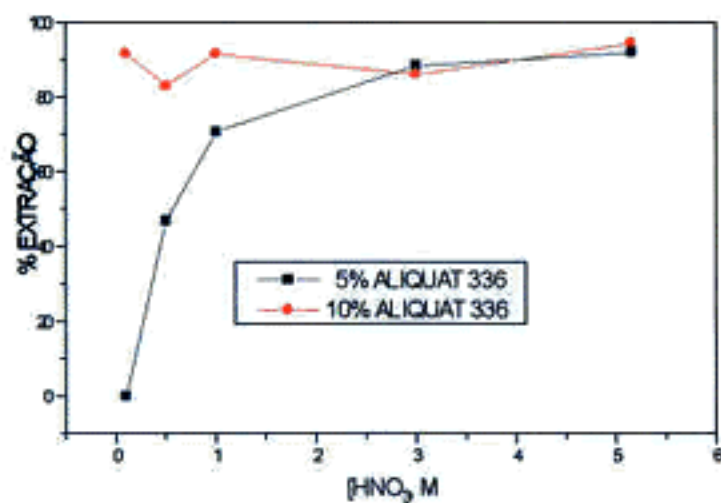


Figura 9 Influência da Concentração de HNO₃ na Extração de Tório no Sistema Aliquat 336/Isopar L

Avaliação do Comportamento Sinérgico de Extração de Tório em Sistemas Líquido-Líquido Contendo Aminas em Presença de TBP. A discussão dos resultados obtidos na seção anterior, em termos de comportamento sinérgico e/ ou antagônico, fornece-nos apenas uma idéia qualitativa das possibilidades de extração desses sistemas. A quantificação desses fenômenos, entretanto, é conseguida

ao aplicarmos aos mesmos uma formalização matemática que leva em conta as razões de distribuição de um metal, sob idênticas condições experimentais, em cada um dos extratores individualmente e na mistura destes. Daí o porquê do tratamento em termos de ΔD e do coeficiente sinérgico (SC).

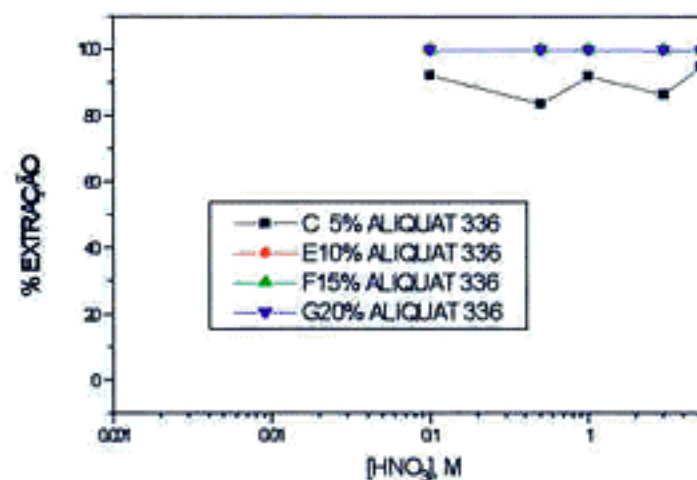


Figura 10 Influência da Concentração de HNO₃ na Extração de Tório no Sistema Aliquat 336/5% TBP/Isopar L

Dessa maneira, ao analisarmos as Tabelas de 1 e 2, verificou-se a predominância de comportamento sinérgico ($SC > 0$) para tório.

O fenômeno responsável pelo sinérgismo aqui observado é, em princípio, a formação de espécies químicas do tipo Primene/ TBP/ Th⁴⁺ ou Amberlite/ TBP/ Th⁴⁺, complexos metálicos de maior afinidade pela fase orgânica. Do ponto de vista dos fenômenos de transporte, o sistema químico formado (solvente/ extrator/ íon metálico) provavelmente apresenta uma melhoria em relação às propriedades físicas, tais como tensão interfacial (aumento), diferença de densidade e viscosidade entre fases, o que afeta diretamente a distribuição e a uniformidade do tamanho médio de gota durante a extração, favorecendo a taxa de transferência de massa (seja por difusão molecular, seja via difusividade turbilhonar dentro da gota). Para o antagonismo, entretanto, o coeficiente global de transferência de massa provavelmente sofre um decréscimo em virtude das interações entre os grupos fosforila (TBP) e amínico (Primene e Amberlite), resultando numa virtual remoção dos extratantes disponíveis à retenção do metal.

Segundo RAMAKRISHNA and PATIL [10], ambos os efeitos observados podem ocorrer de acordo com as condições experimentais impostas ao meio. Analisando-se os resultados na Tabela 4, o sistema X%TOA/ 5%TBP passa a ser predominantemente antagônico em relação a t. Na Tabela 3 observa-se uma tendência sinérgica do sistema 5%TIOA/ 5%TBP. O sistema 5%Aliquat/ 5%TBP (Tabela 5) apresentou-se sinérgico em relação ao tório. O coeficiente de extração desse metal com o aumento de concentração do Aliquat em presença do sistema 10%Aliquat/ TBP atingiu valores muito altos, resultando numa $[Th^{4+}]_{aq}$ muito baixa para ser determinada pelo método do Toron. Será necessário, portanto, aumentar a

concentração de Th^{4+} , para obtenção de resultados relevantes, visto que este sistema retém uma carga bem maior do que a utilizada nos experimentos.

TABELA 1 Extração do Tório pelo Sistema: 15% Primene + 5%TBP

[HNO ₃]	D ₁	D _{mix}	ΔD	SC
0.10	1.03	12.65	11.56	1.06
0.50	0.00	1.22	1.08	0.925
1,00	0.03	0.98	0.91	1.172
3,00	0.06	0.84	0.60	0.545
5,15	0.03	0.55	0.52	1.293

TABELA 2 Extração do Tório pelo Sistema 15% Amberlite + 5%TBP

[HNO ₃]	D ₁	D _{mix}	ΔD	SC
0.10	7.16	0.50	-6.71	-1.158
0.50	1.06	0.45	-0.75	-0.430
1,00	0.34	1.53	1.16	0.613
3,00	0.04	0.44	0.22	0.301
5,15	0.40	0.39	0.35	0.993

TABELA 3 Extração do Tório pelo Sistema 5% TIOA + 5%TBP

[HNO ₃]	D ₁	D _{mix}	ΔD	SC
0.10	0.01	0.22	0.15	0.534
0.50	0.47	4.03	3.41	0.817
1,00	3.40	19.54	16.11	0.755
3,00	-	14.81	-	-
5,15	12.12	15.98	3.86	0.120

TABELA 4 Extração do Tório pelo Sistema 10% TOA + 5%TBP

[HNO ₃]	D ₁	D _{mix}	ΔD	SC
0.10	0.20	0.00	-0.26	-
0.50	1.09	2.62	1.38	0.324
1,00	25.43	5.60	-19.86	-0.658
3,00	20.09	11.65	-8.62	-0.241
5,15	12.74	11.28	-1.46	-0.052

TABELA 5 Extração do Tório pelo Sistema 5% Aliquat + 5%TBP

[HNO ₃]	D ₁	D _{mix}	ΔD	SC
0.10	0.00	11.52	11.47	2.321
0.50	0.88	5.030	4.00	0.690
1,00	2.42	11.52	9.07	0.672
3,00	7.63	6.30	-1.51	-0.093
5,15	11.55	18.05	6.50	0.194

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KATZ, J. J., SEABOARG, G. T. and MORSS, L. R., **The Chemistry of The Actinides Elements**, Chapman and Hall, N. Y., 1986.
- [2] BOND, W. D. **Science of tributyl phosphate**, Schulz, W. W. et alli eds, Boca Ratn, FL, 1990.
- [3] SURESH, A., SRINIVASAN, T. G. and RAD, R. V. **Extraction of U(VI), Pu(IV) and Th(IV) by trialkil phosphates**, Solv. Extr. Ion Exch., 12(4) (1994), p 727-744.
- [4] BHILARE, N. G. and SHINDE, V. M. **Extraction Studies of Thorium (IV) with Triphenylphosphine Oxide**, J. of Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 185(2) (1994), p243-250.
- [5] DU, H. S., WOOD, D. J., ELSHANI, S. A. and WAI, C. M. **Separation of thorium from lanthanides by solvent extraction with ionizable crown ethers**, Talanta, 40(2) (1993) p 173-177.
- [6] SWARUP, R. and PATIL, S. K. **Extraction of actinides by Long - chain Amines I. Extraction of Np(V), Np(IV), Pu(IV) and U(IV) by TLA and Aliquat-336**, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, (1976) 1203-1206.
- [7] CONDAMINES, N. and MUSIKAS, C. **The extraction by N,N-Dialkylamides. II Extraction of Actinides cations**, Solv. Extr. Ion Exch, 10(1), (1992), p 69-100.
- [8] HORWITZ, E. P., BLOOMQUIST, A. A., SAURO, L. J. and HENDERSON, D. J. **The liquid-liquid extraction of certain tripositive transplutonium ions from salted nitrate solutions with a terciary and quaternary amine**, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, (1966) 2313-2324.
- [9] KHAN, M. H., HASANY, S. M., KHAN, M. A. and ALI, A., **Spectrophotometric determination of microamounts of thorium with disodium salt of 2- (2-hydroxy-3, 6-disulfo-1-naphthylazo) - benzeneassonic acid (THORIN) as a chromogenic reagent**, J. of Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 188(5) (1994), p341-353.
- [10] RAMAKRISHNA, V. V. and PATIL, S. K. **Synergic extraction of actinides**, Structure and Boinding, 56, (1984) p35-99.

SUMMARY

A simple method is described for the solvent extraction of thorium. The percent of extraction and distribution coefficients were measured from nitric acid solutions using five high molecular weight amines. The study was performed with or without TBP as a modified agent. The tertiary and quaternary amines were shown to be superior extractants.