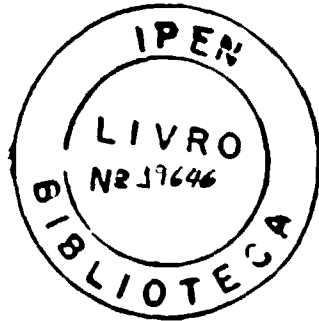


BR9230222
INIS-BR-2584

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



TRANSFORMAÇÃO DE SULFATO DE TÓRIO EM NITRATO DE TÓRIO POR
RESINA DE TROCA IÔNICA

WALTER PEREIRA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
" Mestre em Tecnologia Nuclear "

ORIENTADOR: DRA. LAURA TOGNOLI ATALLA

SÃO PAULO

1991

À

Sonia, Thiago e Lucas

Aos meus pais

Valto e Maria

AGRADECIMENTOS

- . Ao IPEN/CNEN-SP na pessoa do seu superintendente, Dr. Spero Penha Morato, pela oportunidade oferecida.
- . À Dra. Laura Tognoli Atalla pelo estímulo e orientação.
- . Ao Dr. Alcidio Abrão pelo incentivo e colaboração.
- . Ao Dr. Carlos O. de Freitas pelas informações fornecidas.
- . Aos Drs. Alcidio Abrão, Maria José C. Nastasi, Clauer T. de Freitas, Kengo Imakuma, Brigitte R. S. Pecequilo, Marina B. A. Vasconcellos, Mitiko Saiki, José A. D. Dieguez, Marflia T. F. C. Khouri, Reynaldo Pugliesi, Suemi Sugavara e Antonio R. Lordello pelos cursos e exames ministrados.
- . Aos amigos Elias S. da Silveira e Sergio A. do Prado pelos serviços prestados.
- . Aos amigos Dra. Ludmila Federgrün, Dr. Ivan Santos, Dr. Wagner S. Oliveira, Fátima M. C. de Carvalho, Felicitas M. Wirkner, Maria A. F. Pires, Afonso R. de Aquino, Carlos A. da S. Queiros, Elita Friedlich, Elaine A. Jardim, Soraya M. R. da Rocha, Sandra M. Cunha, Ana C. Pedroso, Lázara de S. Alvin, Maria A. Alves, Olga Schwed e Eduardo Chuck pela colaboração.
- . Ao amigo e sogro Nicola Dirienzo pela colaboração e estímulo.
- . Aos meus irmãos, cunhados e sogra pelo carinho e afeto.

Indistintamente aos colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram na elaboração deste trabalho,

meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	pág.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
 CAPÍTULO I - A PESQUISA	
I.1 - Introdução	1
I.2 - Generalidades sobre o Tório	3
I.2.1 - Recursos Minerais	3
I.2.2 - Tratamento da Monazita	5
I.2.3 - Tratamento do Sulfato de Tório	10
 CAPÍTULO II - PURIFICAÇÃO DO NITRATO DE TÓRIO	
II.1 - Por Extração com Solvente	11
II.2 - Por meio de Resinas Trocadoras de Íons	13

II.2.1 - Descendentes Radioativos do Tório	16
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	
III.1 - Equipamentos	19
III.2 - Reagentes e Soluções	20
III.3 - Materiais	21
III.4 - Experimentos Preliminares	22
III.5 - Montagem do Sistema	24
III.6 - Determinação das Condições de Operação	28
III.6.1 - Condições de Carga	28
III.6.2 - Condições para Eliminar o Sulfato de Tório Intersticial (Lavagem I)	29
III.6.3 - Condições para Eliminar o Íon Sulfato Retido (Lavagem II) ...	32
III.6.4 - Condições de Eluição	35
III.6.4.1 - Determinação do Melhor pH para o Eluente	35
III.6.4.2 - Determinação da Melhor Vazão para a Eluição	37

III.6.5 - Precipitação e Dissolução do Oxocarbonato de Tório	37
III.6.5.1 - Condições de Precipitação	40
III.6.5.2 - Condições de Dissolução	41
III.7 - Experimento com Colunas Ligadas em Série	43
III.7.1 - Carga e Lavagem I	43
III.7.2 - Eliminação do Íon Sulfato Retido e Eluição	44
III.7.3 - Precipitação do Oxocarbonato de Tório e Dissolução	45
III.7.4 - Comparação Entre os Dois Sistemas	46
III.8 - Análises Químicas e Radiológicas	47
CAPÍTULO IV - DISCUSÃO E CONCLUSÕES	54
APÊNDICE I - Determinação de Tório com EDTA	65
APÊNDICE II - Tabela de Energia Gama de Decaimento da Família do Tório-232	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

TABELAS

	pág.
TABELA I . 1 - Análise do Sulfato de Tório Obtido na Nuclemon	8
TABELA II . 1 - Resultados de Análises de Nitrato de Tório Purificado por Extração com T B P	14
TABELA III . 1 - Variação da Massa de Tório Contida na Resina em Função da Vazão Usada na Percolação da Solução de Sulfato de Tório	30
TABELA III . 2 - Variação do Rendimento da Eluição em Função do pH do Eluente	36
TABELA III . 3 - Rendimento das Eluições em Função da Vazão	38
TABELA IV . 1 - Resultados de Análises de Nitrato de Tório Produzido por Troca Iônica	58

FIGURAS

	pág.
FIGURA I. 1 - Esquema das Principais Fases do Tratamento Industrial da Monazita Implantado na Nuclemon	9
FIGURA II. 1 - Fluxograma da Purificação de Tório da Usina Piloto do IPEN	12
FIGURA II. 2 - Esquema de Decaimento Radioativo da Série Natural do Tório-232	18
FIGURA III. 1 - Sistema de Colunas em Paralelo	25
FIGURA III. 2 - Sistema de Colunas em Série	26
FIGURA III. 3 - Curva de Carga Obtida Com Uma Vazão de 25,4 mL/min	31
FIGURA III. 4 - Curva de Eluição do Tório obtida Com Uma Vazão Média de 3,4 mL/min	39
FIGURA III. 5 - Sistema Montado Para a Precipitação e a Filtração do ThOCO_3	42

FIGURAS (continuação)

FIGURA III. 6 - Espectros de Raios Gama Obtidos a Partir da Solução Carga (SC) e de Duas Frações de 50 mL (nº 25 e nº 55) do Efluente de Carga	48
FIGURA III. 7 - Espectros de Raios Gama Obtidos, Sequencialmente, a Partir das Três Primeiras Frações de 50 mL (EL-1, EL-2 e EL-3) do Efluente de Lavagem Com Água	49
FIGURA III. 8 - Espectro de Raios Gama de Uma Fração da Resina Após Operação de Carga e Lavagem Com Água (Resina Carregada)	50
FIGURA III. 9 - Espectros de Raios Gama Obtidos a Partir de Quatro Frações de 50 mL (Inicial, nº 2, nº 4 e Final)	51
FIGURA III.10 - Espectro de Raios Gama do Sulfato de Tório e do Oxocarbonato de Tório	52
FIGURA IV. 1 - Planta de Elevação Para Uma Unidade Piloto de Transformação de Sulfato de Tório em Nitrato de Tório	62
FIGURA IV. 2 - Fluxograma Para a Operação da Unidade Piloto Sugerida	64

TRANSFORMAÇÃO DE SULFATO DE TÓRIO EM NITRATO DE TÓRIO POR RESINA DE TROCA IÔNICA

WALTER PEREIRA

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um procedimento para a transformação de sulfato de tório em nitrato de tório por troca iônica em coluna de resina catiônica forte.

A solução de sulfato de tório com aproximadamente 15g de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ por litro é percolada e em seguida a coluna é lavada seqüencialmente com água, solução de NH_4OH 0,2 M e solução de NH_4NO_3 0,2 M para a eliminação do íon sulfato. O tório é eluído com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 M. O eluído é tratado com ácido nítrico para a precipitação quantitativa do oxocarbonato de tório (ThOCO_3), o qual é filtrado e dissolvido em ácido nítrico para a transformação completa em $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

O procedimento permite a obtenção de nitrato de tório de boa qualidade, com elevada descontaminação relativa ao urânio.

TRANSFORMING THORIUM SULFATE INTO THORIUM NITRATE BY IONIC EXCHANGE RESIN

WALTER PEREIRA

ABSTRACT

A procedure for transforming thorium sulfate into thorium nitrate by means of a strong cationic ion exchanger is presented.

The thorium sulfate solution (approximately 15 g/L $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$) is percolated through the resin and the column is washed firstly with water, with a 0,2 M NH_4OH solution and then with a 0.2 M NH_4NO_3 solution in order to eliminate sulfate ion.

Thorium is eluted with a 2 M solution of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. This eluate is treated with a solution of nitric acid to precipitate the thorium oxocarbonate (ThOCO_3), which is filtered and afterwards dissolved with nitric acid in order to obtain the complete transformation into $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

The proposed procedure leads to good quality thorium nitrate with high uranium decontamination.

CAPÍTULO I

A PESQUISA

1.1 - INTRODUÇÃO

Com o objetivo de desenvolver a produção de sais de tório de alta pureza, iniciou-se, em 1969, no Departamento de Engenharia Química (atual MQ) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), o projeto para a instalação de uma usina piloto para a purificação de compostos de tório aplicando a técnica de extração com solventes e usando, como material de partida, o concentrado de tório proveniente da industrialização das areias monazíticas na Nuclemon (7, 16, 23).

Visando atender a demanda crescente de nitrato de tório no mercado nacional, a unidade de purificação de nitrato de tório do IPEN sofreu algumas modificações em 1985 de maneira a poder produzir cerca de 4,5 kg/hora de nitrato de tório tetrahidratado.

Embora o nitrato de tório produzido no IPEN seja de pureza nuclear, a maior demanda destina-se à fabricação de camisas incandescentes para lâmpião a gás (36). Estas camisas são obtidas mergulhando um tecido de "rayon", altamente absorvente, numa solução concentrada de nitrato de tório contendo cerca de 1% de nitrato de cério (alto poder de luminosidade) e nitratos de alumínio e de berílio para tornar a camisa mais resistente.

Auer von Welsbach (8) foi quem patenteou pela primeira vez, em 1885, as fórmulas para impregnar as camisas incandescentes para lâmpião a gás, formadas por um tecido de malhas pequenas, impregnado de óxidos de terras raras. Posteriormente foi comprovado que somente o cério e o tório eram os responsáveis pelo elevado rendimento luminoso e uma duração suficientemente longa das camisas. As experiências efetuadas com outros óxidos de terras raras deram como resultados maior produção de calor e poder luminoso menor, assim como duração demasiadamente curta.

O nitrato de tório exigido para a produção de camisas incandescentes pode ser de grau comercial, no estado sólido, amorfo ou em aglomerado cristalino, ou em solução que pode ser incolor ou ligeiramente opalescente.

Aliando a necessidade de se obter sais de tório em quantidades cada vez maiores com a conveniência de se ter um domínio de tecnologia diversificada, desenvolveu-se, neste trabalho, um processo alternativo baseado na técnica de troca iônica. O fato de haver grande demanda de nitrato de tório de pureza comercial justifica a implantação de um processo mais simples e mais econômico a longo prazo, visto que os solventes, embora reciclados, sofrem perdas com o tempo e devem ser adicionados no processo, periodicamente.

1.2 - GENERALIDADES SOBRE O TÓRIO

Far-se-á aqui, uma breve descrição dos recursos minerais, do tratamento da monazita e do tratamento do sulfato de tório.

1.2.1 - RECURSOS MINERAIS

As reservas de tório, exploráveis comercialmente no mundo ocidental, foram estimadas como sendo 5×10^5 toneladas na forma de ThO_2 (1). Entre os minerais que contem 1% ou mais de tório, em número ao redor de 60, os únicos explorados até o presente são a monazita, a torianita e a torita (17).

A monazita, principal fonte de tório, é um fosfato de lantanídeos com teores variáveis de titânio, zircônio, silício e ferro (21). Ocorre na natureza em três variedades diferentes: tipo praia, tipo rocha e tipo minério (24). O teor de tório na monazita varia de 3 a 9% e os principais depósitos são encontrados na Austrália, no Brasil, na África do Sul, na Malásia e nos Estados Unidos (Califórnia).

A torianita é um óxido de tório e urânio encontrado em Madagascar e no Canadá, e tem teores de tório variando de 45 a 88%.

A torita é um silicato com 25 a 63% em tório e os depósitos mais importantes encontram-se na Austrália, no Japão, em Madagascar, na Nova Zelândia, na Noruega, na Suíça e nos Estados Unidos (10).

A monazita, como já foi dito, é a principal fonte de tório, embora os teores de ThO_2 sejam mais baixos do que na torita e na torianita. As reservas brasileiras, cerca de $1,2 \times 10^5$ toneladas, localizam-se no litoral sul da Bahia, no Espírito Santo e norte do Estado do Rio de Janeiro (10). A composição média é de 60 a 65% de óxidos de lantanídeos do grupo do cério, 28% de P_2O_5 , 5 a 6% de ThO_2 e 0,05 a 0,35% de U_3O_8 (22).

As areias monazíticas são uma mistura de monazita com outros minerais, sendo aproximadamente 25% de minerais pesados (ilmenita,

zirconita e outros) dos quais cerca de 6 a 8% são monazita (6).

1.2.2 - TRATAMENTO DA MONAZITA

Para quebrar a estrutura do minério podem ser usados dois tratamentos químicos: tratamento com ácido sulfúrico e tratamento com hidróxido de sódio.

O tratamento ácido é o mais antigo, aplica-se a qualquer tipo de mineral com teores variáveis de monazita e não exige uma moagem fina prévia. Apresenta, porém, o inconveniente de solubilizar também os íons fosfato cuja presença na solução, como também a do sulfato proveniente do tratamento, dificulta a purificação final do tório. Por outro lado, a recuperação de fosfato é alta e é obtido como subproduto na forma de fosfato trissódico.

Para a aplicação do tratamento alcalino, a monazita deve ser separada dos outros minerais por meios físicos e depois deve ser finamente moída. O tratamento é feito com uma solução de hidróxido de sódio, a quente. O fosfato é solubilizado, os produtos de interesse precipitam como hidróxido e obtém-se o fosfato trissódico como subproduto. O tratamento alcalino permite uma recuperação mais eficiente do urânio do que o tratamento com ácido sulfúrico, mas

não deve ser aplicado em minerais com teor baixo de monazita ou que contenham silicatos por causa das dificuldades nas filtrações subseqüentes (10, 18, 26, 28).

A Nuclemon usa, como matéria prima, a areia monazítica proveniente do litoral sul da Bahia, do Espírito Santo e do norte do Estado do Rio de Janeiro. Utiliza o método alcalino para a abertura do minério e separação química dos componentes da monazita. O procedimento usado é o seguinte (22 - 24):

a) Concentração física do minério principal:

A areia monazítica sofre um tratamento prévio "in loco" nas usinas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) onde as areias são lavadas em calhas nas quais o quartzo é separado dos minerais mais densos, principalmente monazita, ilmenita, zirconita e magnetita. Cada um desses componentes é separado por métodos magnéticos, obtendo-se um mineral com 90 a 95% de monazita com um teor de pureza superior a 99%.

b) Abertura do minério e separação dos componentes:

O minério enriquecido, depois de finamente moído, é tratado com uma solução de hidróxido de sódio a 50% (em massa) numa relação

NaOH/minério igual a 1 (um) e temperatura de 175 a 200°C, em autoclave, durante 9,5 horas. Obtem-se uma mistura de hidróxidos de tório, lantanídeos, urânio etc com fosfato trissódico que é lixiviado com solução de hidróxido de sódio à temperatura de 60 a 90°C. Por filtração a quente, os hidróxidos insolúveis são separados do fosfato trissódico o qual cristaliza por resfriamento. A mistura de hidróxidos é tratada com água e um volume adequado de ácido clorídrico durante 2 a 3 horas; em seguida, separam-se os hidróxidos insolúveis (U e Th) por filtração de cloretos de lantanídeos. Tratam-se os hidróxidos insolúveis com ácido sulfúrico e separa-se o tório do urânio e demais impurezas por cristalização do sulfato de tório; esta separação é feita em presença de etanol e solução supersaturada de sulfato de tório. A solução supersaturada de sulfato de tório se obtém por tratamento sucessivo da mistura de hidróxidos com ácido sulfúrico a 50% (massa/volume) à temperatura de 45 a 50°C. Em média, recuperam-se 98 a 99% do tório contido na amostra inicial de hidróxidos e cerca de 85% do tório são obtidos como sulfato de tório de pureza técnica.

Na Tabela I.1 apresenta-se uma análise deste composto obtido pelo tratamento descrito.

Na Figura I.1 estão esquematizadas as principais fases do tratamento da monazita na Nuclemon (16).

Tabela I.1 - Análise do sulfato de tório obtido na Nuclemon.

ELEMENTO	TEOR (ppm)		ELEMENTO	TEOR (ppm)	
Cd	< 0,1	ND	Sn	< 0,5	ND
B	< 0,1	ND	Bi	< 5	ND
Fe	< 10		Cu	~ 1	
Cr	< 2	ND	Ba	~ 5	
Zn	< 50	ND	Ca	< 5	ND
Si	< 10		Sb	< 2	ND
Al	< 2	ND	As	< 20	ND
Mn	< 0,1	ND	Be	< 0,2	ND
Mg	< 0,5	ND	Ti	~ 10	
Pb	~ 70		Sr	< 20	

Observações:

- a) Determinação dos elementos, pelo Laboratório de Espectrografia do Departamento ME do IPEN/CNEN-SP.
- b) O teor de H₂O é 13,55%, o de ThO₂ é 55,66% e o de R₂O₃ é 0,56%, pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento ME do IPEN/CNEN-SP.
- c) ND - não detectado.

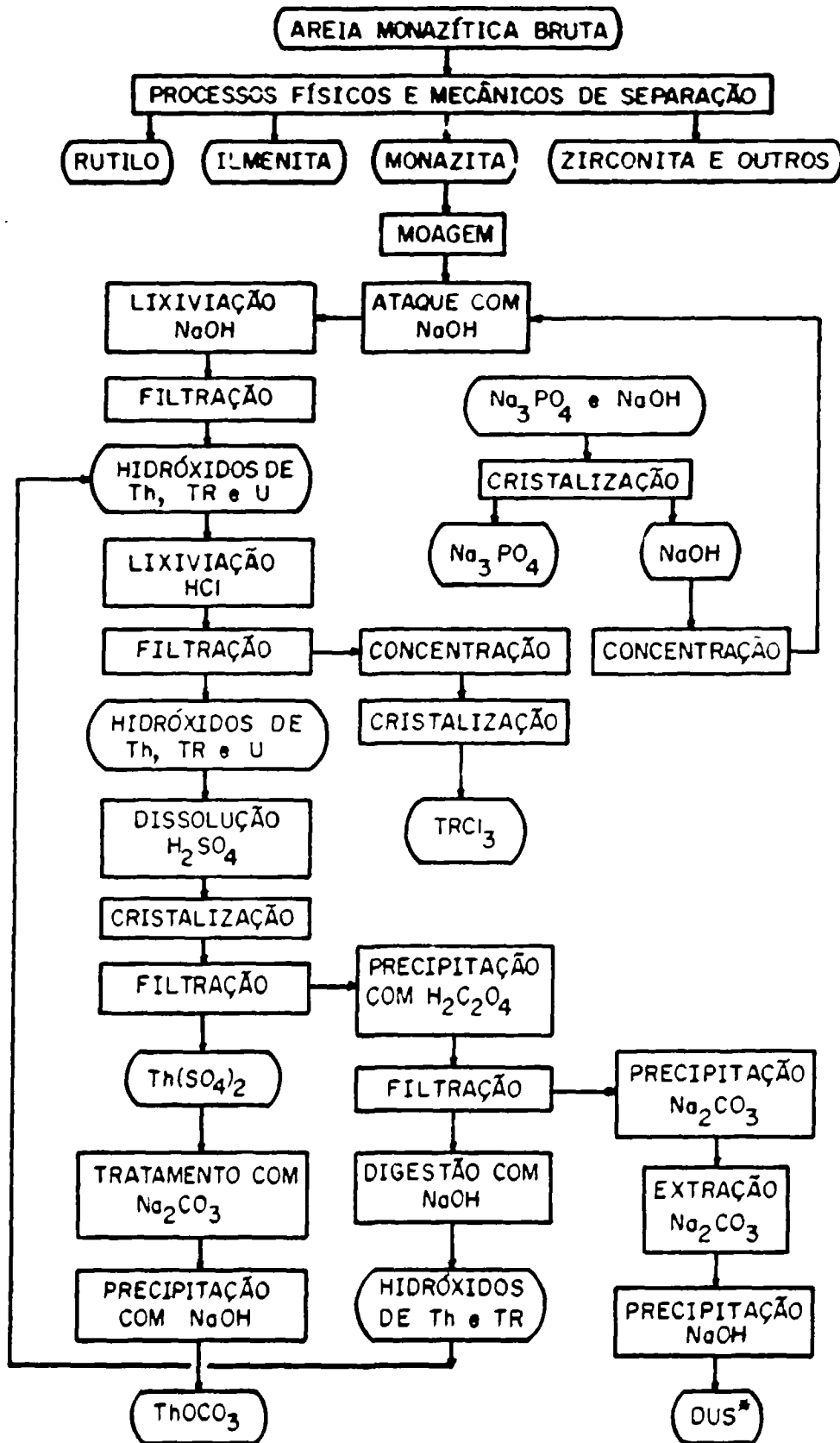


Figura I.1 - Esquema das principais fases do tratamento industrial da monazita implantado na Nuclemon.
 (*) Diuranato de Sódio.

1.2.3 - TRATAMENTO DO SULFATO DE TÓRIO

A Nuclemon fornecia o tório ao IPEN, na forma de sulfato, e encontram-se estocadas algumas toneladas deste sal que não tem aplicação comercial. Para o seu aproveitamento, o sulfato deve ser solubilizado em solução de carbonato de sódio e precipitado como oxocarbonato de tório por adição de hidróxido de sódio. Depois de filtrado, o oxocarbonato é dissolvido em ácido nítrico e a solução de nitrato de tório é submetida a um tratamento para eliminação das impurezas. No IPEN utiliza-se a extração com fosfato de tri-n-butila para essa finalidade e o processo é descrito com maiores detalhes no Capítulo II. Com esse tratamento, obtém-se nitrato de tório de alta pureza que não é exigida em aplicações comerciais.

No presente trabalho, apresenta-se um método mais simples que parte diretamente do sulfato de tório. Consiste na dissolução do sulfato de tório em água, aproximadamente 15 g/L, percolação da solução por resina catiônica na forma $R-NH_4$ e eluição do tório com solução de carbonato-bicarbonato de amônio. O oxocarbonato de tório é precipitado por adição de ácido nítrico até pH 3,5 a 5,0. Depois de filtrado o precipitado é dissolvido em ácido nítrico.

CAPÍTULO II

PURIFICAÇÃO DO NITRATO DE TÓRIO

II.1 - POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

O processo implantado no IPEN para a purificação do nitrato de tório usa o TBP (fosfato de tri-n-butila) como solvente por causa da sua alta capacidade de extração, por ser econômico e por ser muito estável mesmo na presença de ácido nítrico em altas concentrações. Além disso, permite que os equipamentos sejam construídos com aço inoxidável (7, 16).

Um fluxograma do processo estudado e implantado por Ikuta (16) é apresentado na Figura II.1.

O primeiro passo consiste na dissolução do concentrado de tório (oxocarbonato) em ácido nítrico para obter a solução aquosa que, depois de filtrada, serve de alimentação para a extração. Grande parte do tório fornecido pela Nuclemon já se encontra na forma de oxocarbonato, mas o sulfato de tório estocado e o que possivelmente venha a ser fornecido devem ser submetidos a um

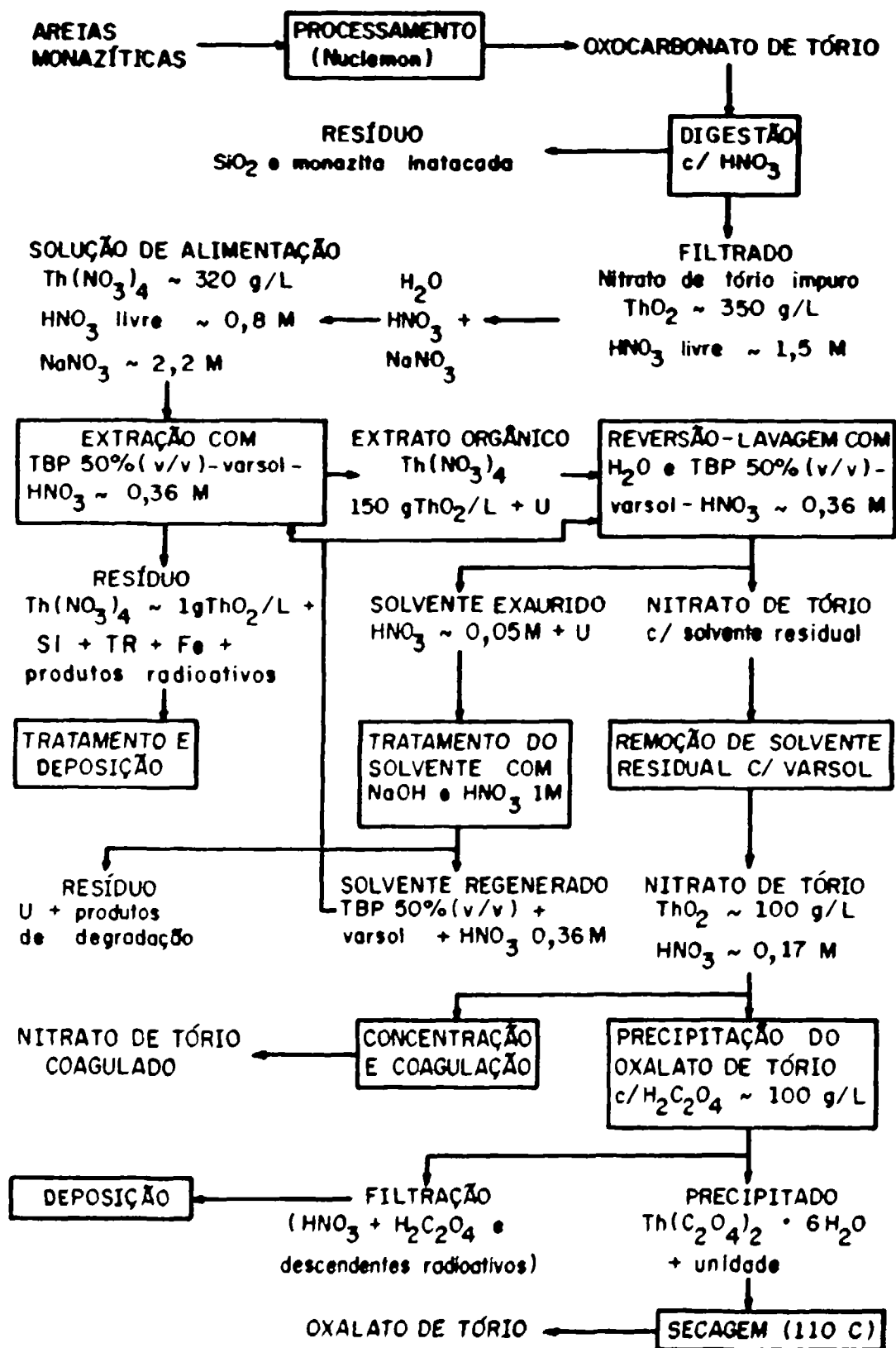


Figura II.1 - Fluxograma da purificação de tório da usina piloto do IPEN.

tratamento prévio, conforme está indicado na Figura I.1.

Analisando o esquema do processo apresentado na Figura II.1, observa-se que, em duas fases, há rejeitos que devem ser tratados por causa da presença dos descendentes radioativos do tório.

Quando possível, a ocorrência desses rejeitos deve ser evitada para não onerar o processo com tratamentos adicionais. Presentemente, por exemplo, está sendo estudada a recuperação do nitrato de tório residual existente na fase aquosa depois da extração com TBP. Esta solução deve conter cerca de 1 g/L de nitrato de tório, além das impurezas e descendentes radioativos do tório.

O nitrato de tório obtido pela técnica de extração com TBP é de alta pureza, conforme pode ser verificado pelos resultados analíticos apresentados na Tabela II.1.

II.2 - POR MEIO DE RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

Procurou-se na literatura a possibilidade de converter o sulfato de tório em nitrato de tório por meio de troca iônica e simultaneamente obter um grau de purificação para o uso comercial do nitrato de tório.

Tabela II.1 - Resultados de análises de nitrato de tório purificado

por extração com TBP.

ELEMENTO	TEOR (ppm)	ELEMENTO	TEOR (ppm)
Cd	< 0,1 ND	Sn	< 0,5 ND
B	< 0,1	Bi	< 5 ND
Fe	< 10	V	~ 0,5
Cr	~ 30	Cu	~ 1
Zn	< 50 ND	Ba	< 0,2
Si	< 10	Ca	~ 10
Al	< 2	Sb	< 2 ND
Mn	~ 1,8	As	< 20 ND
Mg	~ 2	Be	< 0,2 ND
Pb	< 1	Ti	< 0,5

Observações:

a) Determinação dos elementos, pelo Laboratório de Espectrografia do Departamento ME do IPEN/CNEN-SP.

c) O teor de ThO_2 é 49,15% e o R_2O_3 é ND, pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento ME do IPEN/CNEN-SP.

c) ND - não detectado.

Encontram-se na literatura vários trabalhos que apresentam o comportamento do tório em resina aniônica forte (11 - 14, 16, 25, 29 - 31, 34, 35), mas preferiu-se dirigir o estudo ao comportamento em resina catiônica por ser mais resistente aos ácidos e ao efeito das radiações emitidas pelo tório e seus descendentes.

Karalova (19), estudando o comportamento do tório em soluções de ácido sulfúrico, mostrou que o tório forma, com íons SO_4^{2-} , o complexo $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$ que é absorvido por uma resina catiônica numa faixa de concentração de ácido sulfúrico de 0,025 a 0,5 M. O tório não é fixado pela resina quando em ácido sulfúrico 1 a 2 M visto que está presente na forma $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, eletricamente neutro.

Souza Filho (33), partindo da dissolução do oxocarbonato de tório em ácido sulfúrico, estudou a variação do grau de fixação do tório em resina catiônica forte na forma amônio e observou que a retenção do tório é total e praticamente não varia para soluções com pH até 2,8. Observou também que, em meio sulfúrico, o tório não forma espécies aniônicas com o íon sulfato na faixa de pH de 0,1 a 3,8 e que, para valores mais altos de pH ocorre floculação e precipitação do sulfato de tório, pouco solúvel em meio fracamente ácido.

Tomando como base o comportamento das soluções de sulfato de tório, apresenta-se neste trabalho a fixação do tório numa resina catiônica forte na forma amônio, a lavagem da resina para eliminar o íon sulfato, retido provavelmente na forma $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^+$, a eluição do tório com mistura de carbonato e bicarbonato de amônio, a precipitação do oxocarbonato de tório e sua dissolução em ácido nítrico.

Este estudo foi realizado com o objetivo de obter dados que permitam a instalação de uma unidade piloto para transformação do sulfato de tório em nitrato de tório de grau comercial, usando trocadores iônicos.

Além do estudo das condições que permitam um maior rendimento na operação, foi dada atenção aos rejeitos do ponto de vista radiológico por causa da possível presença dos descendentes radioativos do tório.

II.2.1 - DESCENDENTES RADIOATIVOS DO TÓRIO

Da família de radioisótopos que se forma pela desintegração do tório-232, o mais nocivo do ponto de vista radiológico, é o rádio-228 por causa de sua meia-vida (6,7 anos) e por gerar todos os demais

radioisótopos descendentes do tório. Em vista disso, é importante que a presença de rádio-228 não seja detectada nos rejeitos de qualquer processo que envolva o tório.

O rádio-228 é normalmente usado na preparação de fontes finas puras para estudos de espectroscopia de elétrons de conversão que resultam do decaimento do actínio-228 (2); é necessário tratar 9 kg de tório em equilíbrio radioativo para se obter 1 mCi de rádio-228 (3).

Vários métodos de separação entre rádio e tório foram publicados (2 - 4, 15, 20), mas as razões das quantidades envolvidas (1 átomo de rádio para mais de 2×10^9 átomos de tório) e a forma química do tório disponível, tornam esses métodos de difícil aplicação.

O método de troca iônica é vantajoso para o tório, pois permite separá-lo de vários metais pesados, além de reter o rádio-228 na resina, evitando sua disseminação incontrolada pelo meio ambiente.

No presente trabalho, levantaram-se alguns espectros de raios gama obtidos por detecção da radioatividade natural, com a finalidade de verificar o comportamento dos descendentes radioativos do tório nas fases envolvidas no processo. Estes espectros são apresentados no Capítulo III.

Na Figura II.2 apresenta-se o esquema de decaimento radioativo da série natural do tório-232 (9).

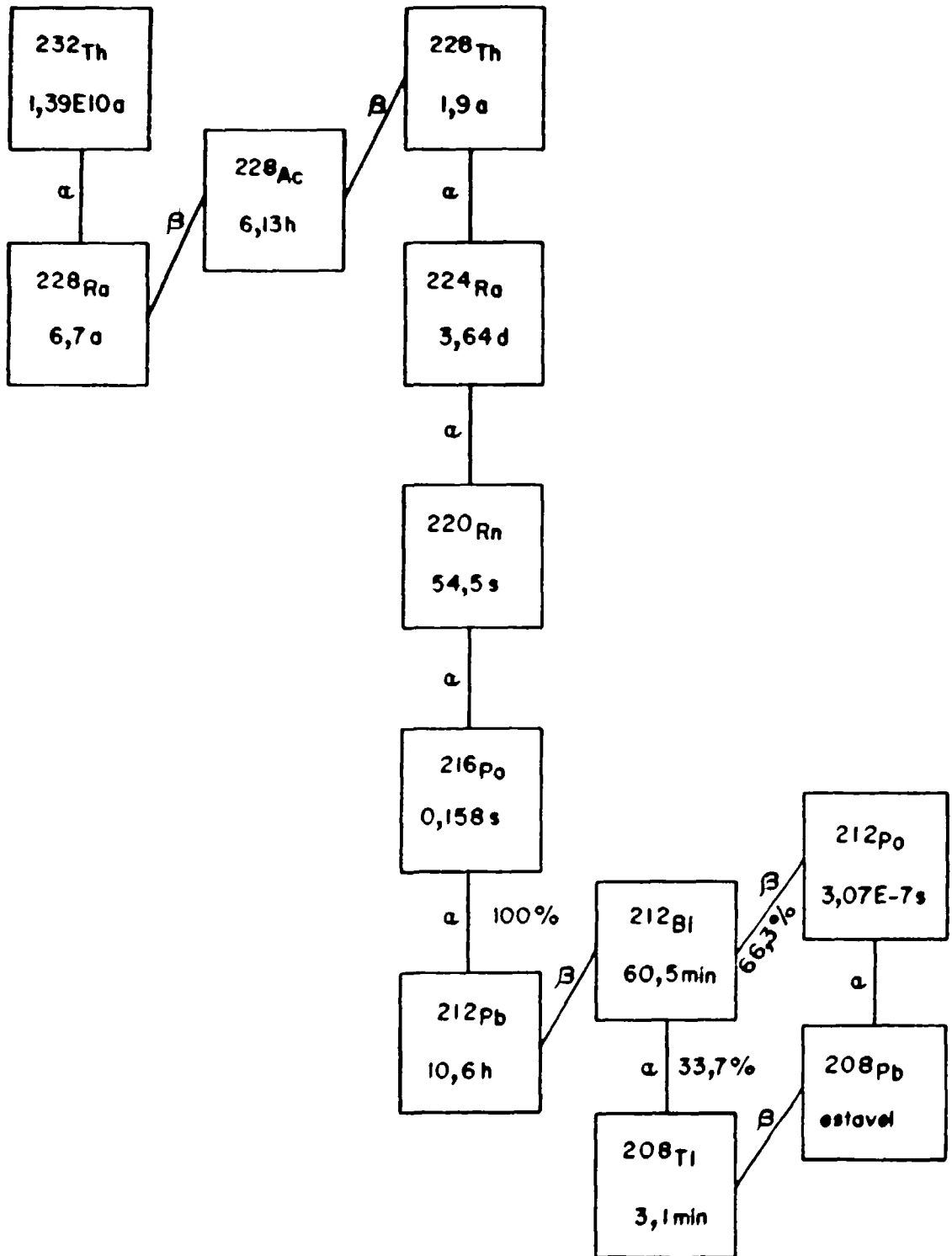


Figura II.2- Esquema de decaimento radioativo da série natural do Tório-232⁽⁹⁾.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - EQUIPAMENTOS

- Medidor de pH marca Digimed, modelo DM-P.
- Sistema de detecção de raios gama composto de:
 - a) multianalisador marca Norland/inotech, modelo IT 5400 de 4096 canais operado com 2048 canais;
 - b) detector de germânio marca EG&G-Ortec, modelo Gem-18180, série 22-PN-859, com resolução de 1,73 keV para o pico em 1,33 MeV do espectro de raios gama do cobalto-60 e eficiência relativa calculada para esse mesmo pico de 18,6%. A resolução entre a altura desse pico e o Compton é de 53,6;
 - c) contador de pulsos marca EG&G-Ortec, modelo 861; e
 - d) registrador potenciométrico marca ECB, modelo RB 201.

III.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES

- **Ácido nítrico concentrado.**
- **Hidróxido de amônio concentrado.**
- **Solução de NH_4NO_3 0,4 M, pH 5,1.**
- **Solução de NH_4NO_3 0,4 M, pH 8,1 ajustado com NH_4OH concentrado.**
- **Solução de NH_4NO_3 0,1 M, pH 9,1 ajustado com NH_4OH concentrado.**
- **Solução de NH_4NO_3 0,2 M, pH 9,8 ajustado com NH_4OH concentrado.**
- **Solução de NH_4OH 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 M.**
- **Solução de NH_4OH 1:1.**
- **Solução de HNO_3 2 M.**
- **Solução de HNO_3 1:1.**
- **Solução de HCl 1:1**
- **Solução saturada de ácido oxálico.**
- **Solução de cloreto de bário 10% (massa/volume).**
- **Solução de cloridrato de hidroxilamina a 10%.**
- **Solução Padrão de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,025 M.**
- **Solução Padrão de EDTA-Na_2 0,025 M.**
- **Solução de Indicador Misto (ver Apêndice I).**

- Solução de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ (Solução Carga):

dissolveram-se 540 gramas de sulfato de tório em água para um volume de 30 litros de solução; deixou-se decantar durante 15-20 horas e usou-se a solução límpida, separada por meio de sifão.

- Solução de NH_4HCO_3 2 M (Eluente):

dissolveu-se o bicarbonato de amônio técnico em água obtendo-se uma solução com pH 8,25; a partir desta, prepararam-se soluções com pH 8,6; 9,0 e 9,5 por adição de hidróxido de amônio concentrado.

- Resina catiônica forte (R-H) Bayer S-100, granulometria de 50 a 100

mesh:

a resina foi convertida na forma R-NH_4 por percolação de uma solução de NH_4OH 0,5 M na resina original.

III.3 - MATERIAIS

Além daqueles usados comumente em laboratórios analíticos, utilizaram-se também os seguintes materiais:

- bombona de polietileno (capacidade: 30 litros);

- colunas de vidro (24 mm de diâmetro interno e 350 mm de altura) com sistema de sifão;
- filtro de cloreto de polivinila (PVC) (capacidade: 4 litros);
- frascos de vidro tipo Mariotte com saída lateral (várias capacidades);
- linha de alimentação; em tubo de vidro de 8 mm de diâmetro interno;
- linha de distribuição; em tubo de vidro de 8 mm de diâmetro interno;
- tanque de cloreto de polivinila (PVC) com saída lateral (capacidade: 50 litros);
- válvulas de vidro, tipo macho; e
- recipiente de plástico com 41 mm de diâmetro e 14 mm de altura, para a medida da radioatividade.

III.4 - EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Os primeiros experimentos foram feitos com uma coluna de vidro com diâmetro interno de 24 mm e nela se introduziram 130 mL de resina catiônica forte Bayer S-100, na forma R-NH₄, granulometria 50-100 mesh.

Preparou-se uma solução saturada de sulfato de tório em água (aproximadamente 15 g/L) e percolou-se pela coluna com uma vazão de

5 mL/min. Examinou-se o efluente da coluna, quanto à presença de tório, a cada 250 mL de solução percolados.

Lavou-se a coluna com água até não dar reação positiva para tório, na lavagem. Observou-se que, mesmo depois de ter sido eliminado todo o tório intersticial, a lavagem apresentava teste positivo para o íon SO_4^{2-} . Não se cogitou, no momento, de uma lavagem específica para a eliminação desse íon, embora se soubesse que deveria ser eliminado antes da eluição do tório, porque seria uma impureza do nitrato de tório que se pretende produzir.

Quanto à eluição do tório havia duas possibilidades: usar ácido nítrico 3 M ou uma solução de carbonato de amônio como eluente.

Usou-se primeiramente ácido nítrico 3 M para obter diretamente uma solução de nitrato de tório. Verificou-se, porém, que a eluição é lenta, exigindo um grande volume de eluente. Como consequência obtinha-se uma solução diluída de nitrato de tório que iria exigir aquecimento para a sua concentração. Além disso, o ácido nítrico elui outras impurezas do próprio sulfato de tório que ficam retidas na resina, inclusive o rádio-228.

Num segundo experimento, usou-se uma solução de carbonato de amônio 2 M. Verificou-se que o tório é eluído com a vantagem de que algumas impurezas, entre elas o rádio - 228, são retidas pela resina. Uma análise

radiométrica do efluente mostrou a ausência de rádio-228, que é determinado por meio do raio gama em 338,4 keV do seu descendente actínio-228 (6,13 horas), e o tório por meio da linha em 238,6 keV do chumbo-212 (10,6 horas) (2, 3, 20).

Para estudar as melhores condições para a retenção do tório e sua eluição, foi preciso otimizar vários parâmetros e esse estudo necessitou a montagem de um sistema composto de várias colunas iguais.

III.5 - MONTAGEM DO SISTEMA

Montou-se um sistema de modo que, com poucas modificações, fosse possível operar em duas situações diferentes, ou seja, num sistema de colunas em paralelo (Figura III.1) e num sistema de colunas em série (Figura III.2).

As colunas C1, C2, C3, C4 e C5, com diâmetro interno de 24 mm, foram montadas em um suporte metálico.

Utilizou-se uma bombona de polietileno com capacidade para 30 litros, para preparar e estocar a solução carga de sulfato de tório. Esta solução, depois de decantada, foi transferida desse reservatório para um frasco de vidro tipo Mariotte (tanque de carga SC) com capacidade para 20 litros,

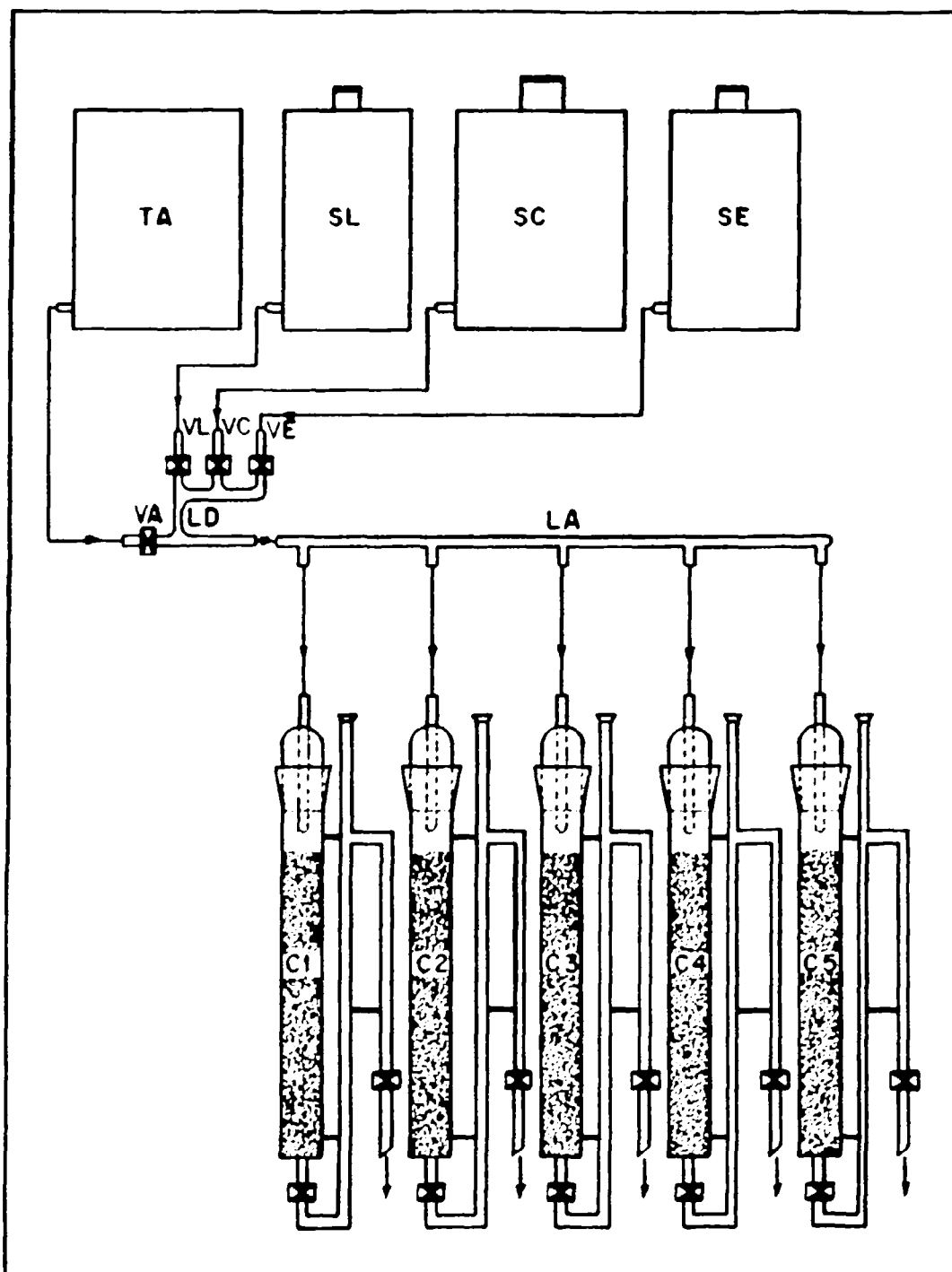


Figura III.1 - Sistema de Colunas em Paralelo.

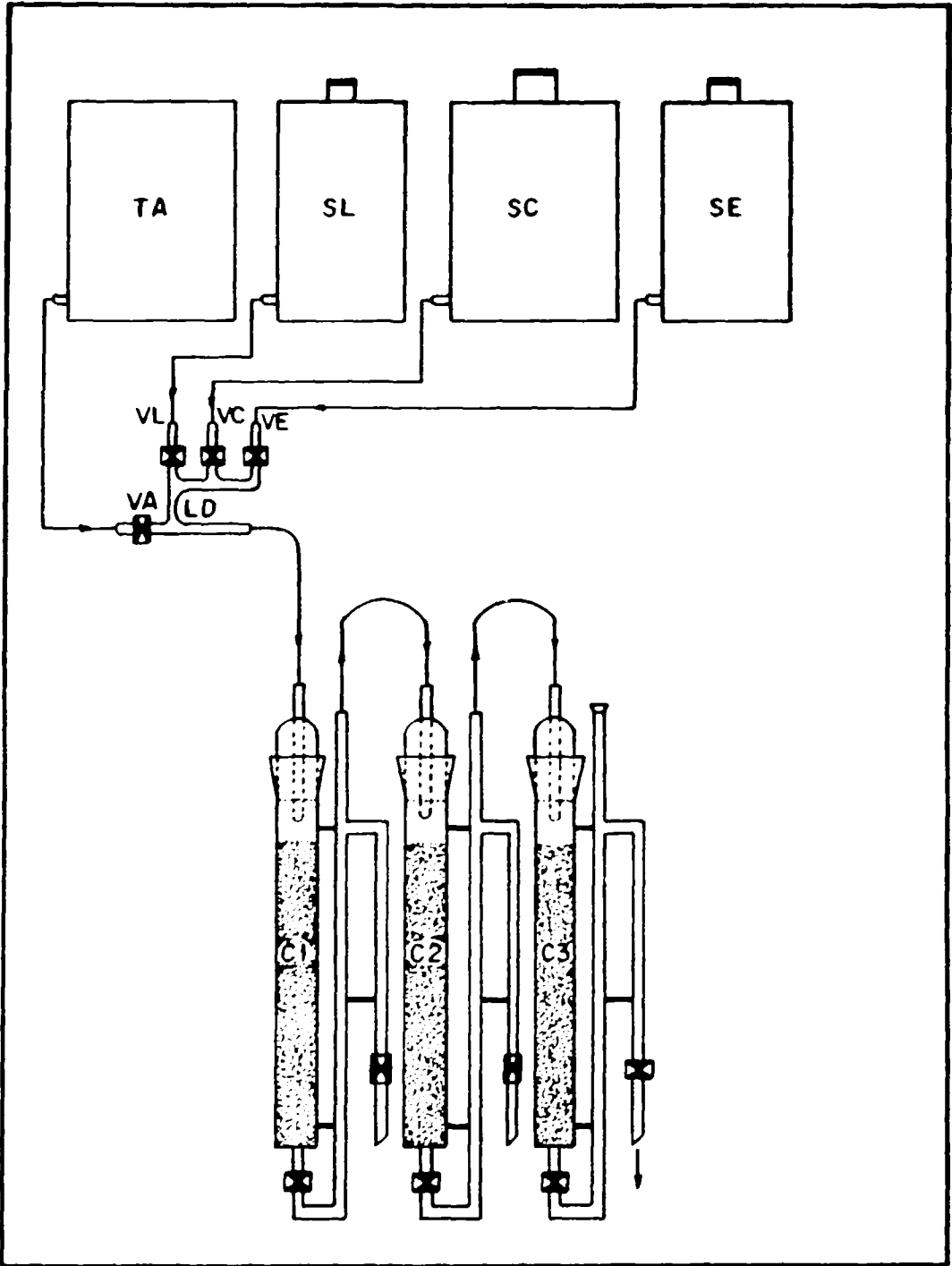


Figura III.2- Sistema de Colunas em Série.

dotado de uma saída lateral inferior à qual foi adaptada uma válvula de vidro (VC) tipo macho.

Utilizou-se um tanque de PVC (TA) com capacidade para 50 litros, para armazenar a água desmineralizada usada nas lavagens das colunas. Este tanque dispõe de uma saída lateral inferior à qual foi adaptada uma válvula de vidro (VA) tipo macho.

Utilizaram-se, ainda, dois frascos de vidro tipo Mariotte (SL e SE), com capacidade para 10 litros cada um, para estocar respectivamente as soluções de lavagem e de eluição. Estes frascos também dispõem de saída lateral inferior nas quais se adaptaram as válvulas de vidro (VL e VE), também tipo macho.

Para a montagem do sistema de colunas em paralelo, adaptaram-se as válvulas VC, VL, VE e VA em uma linha de distribuição (LD) que foi ligada a uma linha de alimentação (LA). Esta linha LA, por sua vez, foi ligada às entradas das cinco colunas.

Para o sistema de colunas em série, constituído pelas colunas C1, C2 e C3 interligadas, ligou-se a linha de distribuição LD diretamente na entrada da coluna C1. O efluente desta coluna passa para a C2 e desta para a C3.

O sistema de colunas em paralelo foi utilizado para determinar as condições operacionais do processo e o sistema de colunas em série foi utilizado para simular uma operação em grande escala.

Introduziram-se 130 mL de resina (volume solto) em cada coluna; depois de compactada, a relação entre a altura do leito e o diâmetro da coluna era 10:1.

Todas as ligações foram feitas com tubo de plástico, tipo cristal, com diâmetro interno de 6,5 mm.

III.6 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Fizeram-se dois ciclos completos em cada uma das colunas do sistema em paralelo estudando-se as vazões, os volumes, as concentrações e o pH das soluções envolvidas no processo.

III.6.1 - CONDIÇÕES DE CARGA

Percolaram-se 3 litros da solução de sulfato de tório (7,2 gTh/L) através de cada uma das 5 colunas, em duas operações, usando-se

vazões diferentes para definir qual a melhor condição para a carga, em termos de tempo e de saturação da coluna.

Determinou-se a massa total de tório no efluente e calculou-se a massa total de tório retido na resina (ver Apêndice I).

Na Tabela III.1 encontram-se as vazões usadas e a massa de tório contida na resina. Pode-se observar que a variação da massa de tório retida pela resina é pequena entre a mínima e a máxima vazão usada na carga.

A Figura III.3 mostra a curva de carga obtida com uma vazão de 25,4 mL/min.

III.6.2 - CONDIÇÕES PARA ELIMINAR O SULFATO DE TÓRIO INTERSTICIAL (LAVAGEM I)

Apos a carga das colunas, permanece sulfato de tório que molha a resina. Este tório intersticial foi eliminado lavando-se a coluna com água desmineralizada.

Para definir qual a melhor condição para esta lavagem, percolou-se a água através das colunas usando-se diferentes vazões, a saber: 4,5; 9,5; 10,0; 12,5; 13,5; 18,0; 21,0; 24,0; 29,0 e 34,5 mL/min.

Tabela III.1 - Variação da massa de tório contida na resina em função da vazão

usada na percolação da solução de sulfato de tório.

Volume percolado: 3 litros (7,2 gTh/L).

O tório foi determinado volumetricamente com EDTA.

Volume de resina: 130 mL.

VAZÃO (mL/min)	MASSA DE TÓRIO RETIDA (g)
9,5	14,6
10,0	15,8
17,0	13,6
17,5	14,1
18,0	14,2
27,0	14,6
27,5	15,2
28,0	14,7
34,5	13,6
42,5	13,6

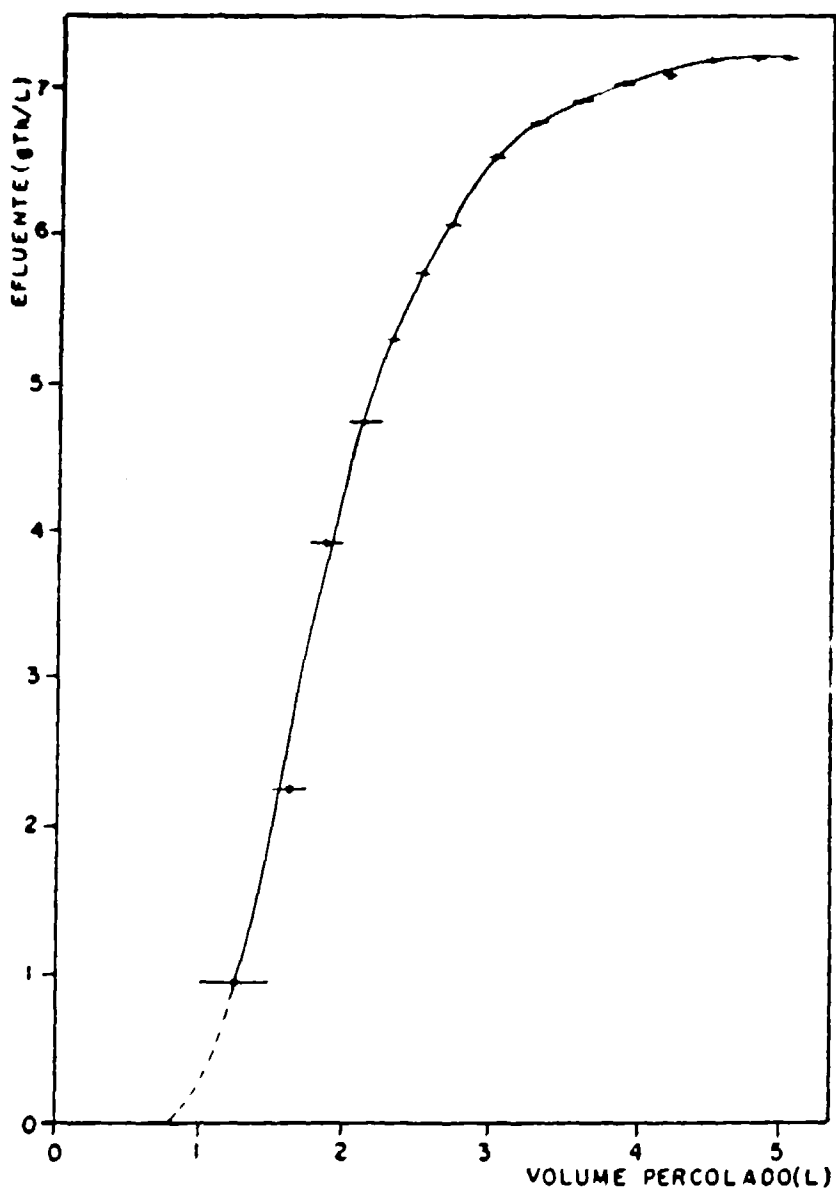


Figura III.3 - Curva de carga obtida com uma vazão de 25,4 ml/min.

Solução carga: sulfato de tório com 7,2g/L em tório.

Volume da resina: 130 mL.

Fizeram-se testes da presença de tório no efluente a cada 50 mL de água percolados em cada uma das colunas. A ausência de tório no efluente foi observada após terem sido percolados 250 mL de água em todas as condições.

O teste para verificar a presença do tório foi feito como segue: recolheu-se cerca de 1 mL do efluente, acidulou-se levemente com ácido nítrico 1:1 e adicionaram-se algumas gotas de solução saturada de ácido oxálico; um precipitado branco indica a presença de tório, precipitado como oxalato de tório.

III.6.3 - CONDIÇÕES PARA ELIMINAR O ÍON SULFATO RETIDO

(LAVAGEM II)

Após a eliminação do tório intersticial é necessário que se eliminem os íons sulfato (SO_4^{2-}) que ficam presos na resina, provavelmente na forma de ThSO_4^{2+} .

Para determinar qual a melhor solução para esta lavagem, percolaram-se através das colunas, com uma vazão de 10 mL/min, as seguintes soluções:

- NH_4OH 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 M;
- NH_4NO_3 0,4 M, pH 5,1;
- NH_4NO_3 0,4 M, pH 8,1 ajustado com NH_4OH concentrado;
- NH_4NO_3 0,1 M, pH 9,1 ajustado com NH_4OH concentrado; e
- NH_4NO_3 0,2 M, pH 9,8 ajustado com NH_4OH concentrado.

A cada 250 mL, recolheram-se amostras do efluente em tubos de ensaio para fazer os testes da presença de sulfato de tório.

O teste para tório foi feito como descrito no item III.6.2.

O teste de sulfato foi feito em cerca de 1 mL do efluente; acidulou-se levemente com ácido nítrico 1:1 e adicionaram-se gotas de solução de cloreto de bário 10%. Um precipitado branco indica a presença do sulfato, como sulfato de bário.

Os resultados obtidos não foram satisfatórios, visto que, para as lavagens com as soluções de NH_4OH gastaram-se volumes muito grandes de solução que variaram de 2,5 a 14 litros e não foram reprodutivos, quando se usaram as mesmas condições. Quando se usou a solução de NH_4NO_3 pH 5,1 e as soluções de NH_4NO_3 com pH mais alto ajustado com NH_4OH concentrado, verificou-se que, apesar da quantidade de solução necessária para eliminar o sulfato ser menor, cerca de 1500 mL, parte do tório era eluído junto com o sulfato.

Admitiu-se que a eluição de tório era provocada pelo nitrato introduzido na resina mergulhada numa solução ainda ácida, apesar da lavagem com água.

Por esse motivo, passou-se a lavar as colunas em duas etapas como segue:

Percolaram-se, inicialmente, 500 mL de uma solução de NH_4OH 0,2 M (pH 11,4) com uma vazão de 10 mL/min, com o objetivo de elevar o pH da solução em contato com a resina de 2,5 para aproximadamente 9. Depois percolou-se a solução de NH_4NO_3 0,2 M, pH 9,8 ajustado com NH_4OH concentrado, até a eliminação do sulfato. Foi observada a ausência do sulfato após terem sido percolados 700 mL da solução.

Repetiu-se esta lavagem em outra coluna com uma vazão de 5 mL/min e observou-se que o sulfato foi eliminado após terem sido percolados 500 mL daquela solução.

Duas outras colunas foram lavadas nestas mesmas condições só que, inicialmente, percolaram-se apenas 250 mL da solução de NH_4OH 0,2 M. Verificou-se que este volume de NH_4OH 0,2 M é suficiente, pois obtiveram-se os mesmos resultados registrados anteriormente.

III.6.4 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO

Depois de ter sido observada a ausência de sulfato nas colunas, estudou-se qual o melhor pH para o eluente e qual a melhor vazão para a eluição do tório retido.

III.6.4.1 - DETERMINAÇÃO DO MELHOR pH PARA O ELUENTE

Percolaram-se através de 4 colunas 3 litros de solução de NH_4HCO_3 2 M com valores de pH diferentes (8,25; 8,6; 9,0 e 9,5), ajustados por adição de hidróxido de amônio concentrado

Usou-se uma vazão constante de 2,7 mL/min para definir qual o melhor pH para a solução de eluição.

Determinou-se a massa total de tório eluída de cada coluna e calculou-se o rendimento da eluição. Os resultados obtidos para cada uma das soluções estão relacionados na Tabela III.2. O método usado na determinação do tório está descrito no Apêndice I.

Apesar de as diferenças entre os resultados apresentados na Tabela III.2 não serem grandes, admitiu-se que o eluente com pH 9 é o que dá um maior rendimento. Por isso, fizeram-se eluições com a solução de

Tabela III.2 - Variação do rendimento da eluição em função do pH do eluente.

Volume de eluente percolado: 3 litros.

Vazão de 2,7 mL/min.

O tório foi determinado volumetricamente com EDTA.

SOLUÇÃO ELUENTE	TÓRIO RETIDO (g)	TÓRIO ELUIDO (g)	RENDIMENTO (%)
NH ₄ HCO ₃ 2 M, pH 8,25	13,6	12,1	89,0
[NH ₄ HCO ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃] 2 M, pH 8,6	14,7	13,8	93,5
[NH ₄ HCO ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃] 2 M, pH 9,0	15,2	14,7	96,5
[NH ₄ HCO ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃] 2M, pH 9,5	14,1	13,1	92,9

NH_4HCO_3 2 M e pH 9,0 para definir a melhor vazão.

III.6.4.2 - DETERMINAÇÃO DA MELHOR VAZÃO PARA A ELUIÇÃO

Para determinar qual a melhor vazão para a eluição, percolou-se o mesmo volume de eluente (1,5 litros de solução de NH_4HCO_3 2 M, pH 9,0), usando-se as seguintes vazões: 2,7; 3,0; 8,5; 10,2; 15,0 e 18,5 mL/min.

Determinou-se a massa total de tório eluída de cada coluna e calculou-se o rendimento de eluição. Os resultados obtidos para cada uma das vazões usadas estão relacionados na Tabela III.3.

Os resultados mostram que a eluição deve ser lenta, em torno de 3 mL/min. A Figura III.4 mostra a curva de eluição do tório; verifica-se que um litro de eluente é suficiente para eluir cerca de 95% do tório.

III.6.5 - PRECIPITAÇÃO E DISSOLUÇÃO DO OXOCARBONATO DE TÓRIO

O tório é eluído na forma de um complexo com carga negativa $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n^{-x}]$ e, por adição de ácido nítrico concentrado, até um

Tabela III.3 - Rendimento das eluições em função da vazão.

Eluente: solução de $[\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 2 M, pH 9,0.

Volume percolado: 1,5 litros.

O tório foi determinado volumetricamente com EDTA.

Volume de resina: 130 mL.

VAZÃO (mL/min)	TÓRIO RETIDO (g)	TÓRIO ELUIDO (g)	RENDIMENTO (%)
2,7	14,6	14,6	100
3,0	14,3	14,2	99,3
8,5	14,0	10,2	72,8
10,2	14,5	8,2	56,6
15,0	13,2	6,6	49,9
18,5	13,5	5,5	40,7

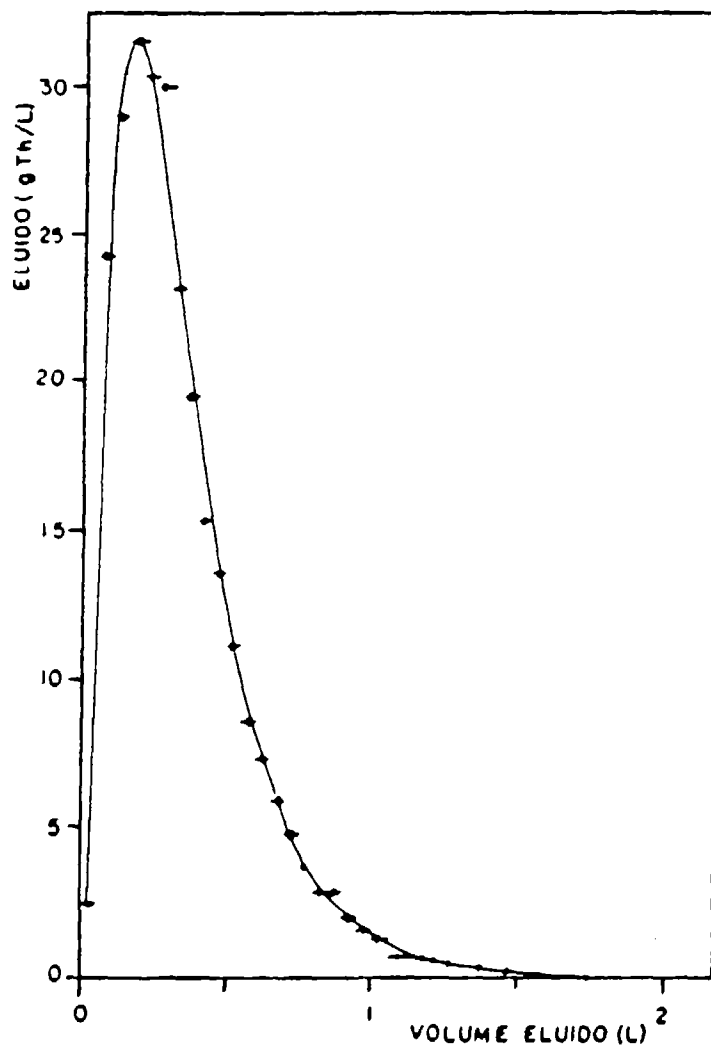


Figura III.4 - Curva de eluição do tório obtida com uma vazão média de 3,4 mL/min em coluna com 130 mL de resina. Eluente: solução de $[NH_4HCO_3 - (NH_4)_2CO_3] 2M, pH 9,0$. Determinação volumétrica do tório com EDTA.

determinado pH, é precipitado na forma de oxocarbonato de tório. Posteriormente, é transformado em nitrato de tório por adição de mais ácido nítrico concentrado.

III.6.5.1 - CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Fizeram-se 4 precipitações (em duplicata) em alíquotas de 1 litro de eluido com 4,37 gTh/L, adicionando-se HNO₃ até pH 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 para verificar qual o pH e o volume de ácido nítrico necessário para uma precipitação quantitativa do tório como oxocarbonato.

O procedimento adotado foi o seguinte: colocou-se a solução de carbonato complexo de tório (pH 9,2) em um copo de vidro, mergulhou-se o eletrodo de vidro do medidor de pH na solução e, com agitação constante, adicionou-se o ácido por meio de uma bureta até atingir o pH desejado.

Após a precipitação, filtrou-se o precipitado e analisou-se o filtrado para verificar o rendimento da precipitação. Os resultados das análises dos filtrados mostram que, na faixa de pH 3,5 a 5,0, a precipitação do tório é quantitativa tendo-se um rendimento superior à 99,5%.

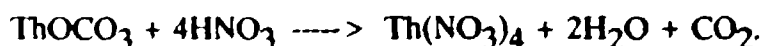
Para a precipitação do oxocarbonato de tório contido em 1 litro de eluido, pH 9,2, são necessários cerca de 145 mL de ácido nítrico concentrado.

Na Figura III.5 mostra-se o sistema montado para a operação de precipitação e filtração do ThOCO_3 .

III.6.5.2 - CONDIÇÕES DE DISSOLUÇÃO

Após cada filtração, o precipitado de ThOCO_3 foi dissolvido com suficiente quantidade de HNO_3 concentrado para solubilização completa.

A dissolução do ThOCO_3 é uma operação simples porque ele é muito solúvel em ácido nítrico. A dissolução se dá de acordo com a reação:



Nas 8 dissoluções feitas verificou-se que são necessários de 6 a 7 mL do ácido para a dissolução completa do ThOCO_3 obtendo-se, no final, 45 mL de solução de nitrato de tório com concentração em torno de 130 gTh/L.

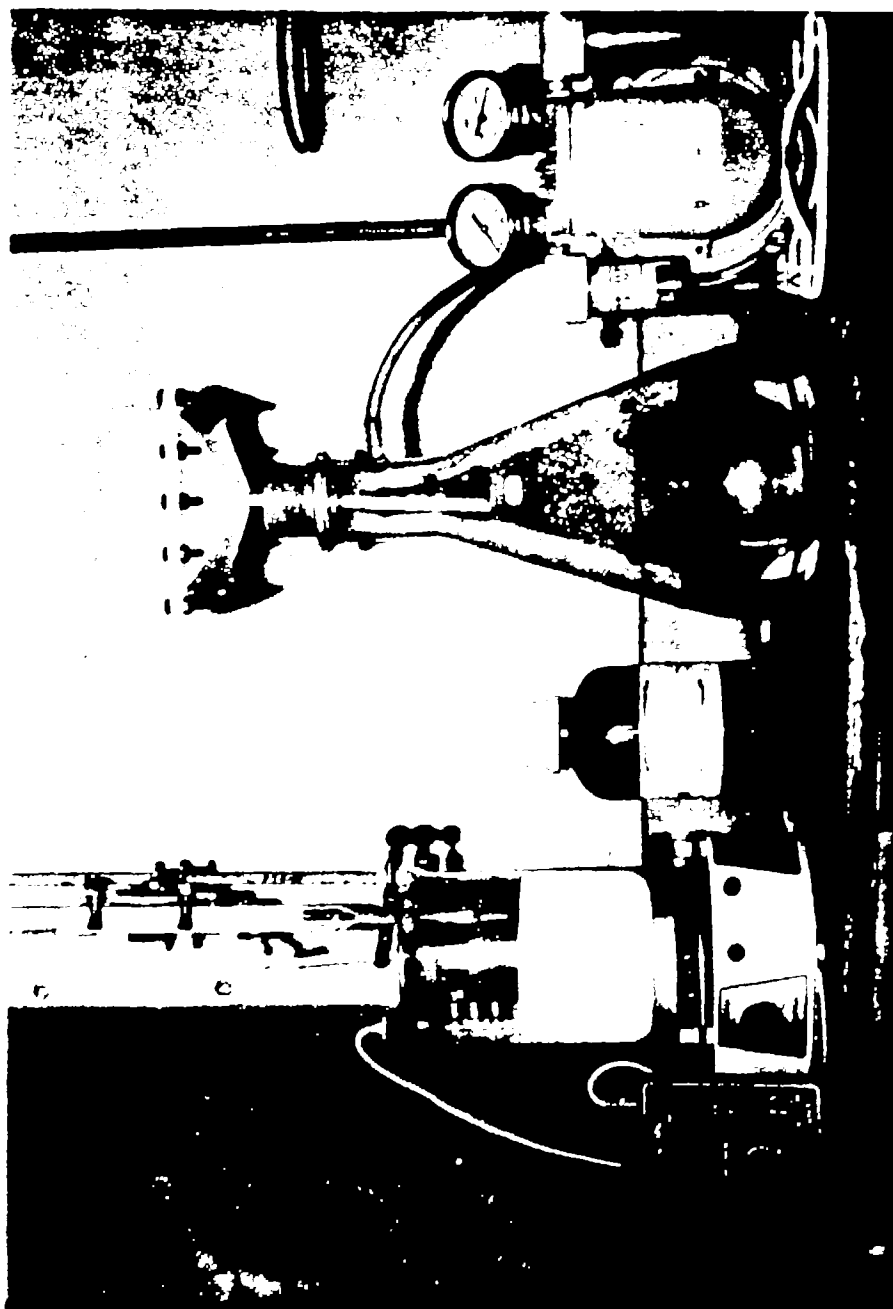


Figura III.5 - Sistema montado para a precipitação e a filtração do ThOCOs.

III.7 - EXPERIMENTO COM COLUNAS LIGADAS EM SÉRIE

O sistema consistiu de três colunas, conforme o esquema apresentado na Figura III.2, e o experimento foi realizado para verificar se, em escala de produção, é mais conveniente trabalhar com colunas ligadas em série ou em paralelo.

Quando se trabalha com colunas em paralelo, não é econômico saturar completamente a resina com o íon de interesse, porque é necessário usar muita solução de carga e, conseqüentemente, perde-se muito tempo na percolação. Observando a curva de carga (Figura III.3), verifica-se que 3 litros são suficientes para obter cerca de 80% da saturação da resina com tório.

III.7.1 - CARGA E LAVAGEM I

Como o sistema é constituído de três colunas, percolaram-se 9 litros de solução de sulfato de tório (7,21 g/L em tório), em regime contínuo com vazão de 25 mL/min.

Para eliminar o tório intersticial percolaram-se 3 litros de água desmineralizada com vazão de 25 mL/min. Recolheram-se o efluente da

carga e a lavagem separadamente e determinou-se a massa de tório em cada um deles para calcular a massa de tório na resina.

Os resultados obtidos mostram que a massa de tório foi 14,1g no efluente da carga e 1,29g na lavagem. A soma representa 23,7% da massa percolada e o rendimento da carga foi portanto de 76,3%, ou seja, retiveram-se 49,5g de tório no sistema.

III.7.2 - ELIMINAÇÃO DO ÍON SULFATO RETIDO E ELUIÇÃO

Após a lavagem com água, as colunas foram lavadas, separadamente, percolando-se 250 mL da solução de NH_4OH 0,2 M, pH 11,4 e, logo em seguida, 600 mL da solução de NH_4NO_3 0,2 M e NH_4OH até pH 9,8, com uma vazão de 5mL/min para eliminar o íon sulfato.

Depois de ter sido verificada a ausência do sulfato, percolaram-se 2 litros de uma solução de $[\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 2 M e pH 9,0 com uma vazão de 3,5 mL/min em cada uma das colunas.

Recolheu-se o eluído em balão volumétrico e determinou-se a massa de tório eluída de cada uma das colunas, por volumetria com EDTA.

As massas de tório encontradas foram:

- 17,82g, para a coluna C1;
- 15,96g, para a coluna C2; e
- 14,63g, para a coluna C3.

A soma destas massas representa um total de 48,41g de tório eluído do sistema, indicando um rendimento de 97,8% para a eluição.

Admitindo-se que a coluna C1 tenha sido completamente saturada, a coluna C2 alcançou 89,5% da saturação e a coluna C3 alcançou 82,1% da saturação.

III.7.3 - PRECIPITAÇÃO DO OXOCARBONATO DE TÓRIO E DISSOLUÇÃO

A precipitação do tório como oxocarbonato foi feita em pH 4,0 e, para os 6 litros da solução de carbonato de tório, foram necessários 970 mL de ácido nítrico concentrado.

Para a dissolução do oxocarbonato de tório precipitado, gastaram-se 48 mL de ácido nítrico concentrado, obtendo-se um total de 375 mL de nitrato de tório com concentração de aproximadamente 130 g/L em tório.

III.7.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS SISTEMAS

Se as colunas tivessem sido carregadas isoladamente, teriam sido percolados 3 litros de solução carga em cada uma e se obteriam uma retenção de cerca de 14,2g de tório em cada coluna, dando um total aproximado de 42,6g de tório. Embora a massa de tório retida seja um pouco menor do que no caso das colunas em série (48,4g de tório), o tempo gasto na percolação da solução de carga é três vezes menor.

Poder-se-ia trabalhar com um sistema em série rotativo, isto é, depois de percolados os 3 litros de solução de sulfato de tório pelas três colunas, seria retirada a primeira coluna (com cerca de 80% da saturação) para as operações de lavagem e eluição do tório.

Enquanto isso, mais 3 litros de solução carga seriam percolados pelas duas colunas restantes. Depois de ter sido eluído o tório, a primeira coluna voltaria para o conjunto na terceira posição e, ao mesmo tempo, sairia a coluna já carregada de tório para as lavagens e eluição.

O inconveniente desse sistema é a necessidade de operações diferentes que deveriam ser executadas ao mesmo tempo. Na prática, é

preferível trabalhar com as três colunas operando, simultaneamente, nas mesmas condições.

III.8 - ANÁLISES QUÍMICAS E RADIOLÓGICAS

Além dos testes qualitativos para os ions Th^{4+} e SO_4^{2-} , mencionados nos itens III.6.2 e III.6.3, respectivamente, fez-se a determinação volumétrica de tório com uma solução padronizada de EDTA. O método usado para esta determinação encontra-se no Apêndice I.

As análises radiológicas do efluente da carga e do tório eluido mostram que o rádio-228 fica praticamente todo retido na resina.

As Figuras III.6, III.7, III.8, III.9 e III.10, que apresentam os espectros de raios gama obtidos de várias fases do processo, confirmam a retenção do rádio-228, que é determinado pela linha de raio gama de 338,4 keV do seu descendente actínio-228 (6,13 h) (2, 3, 20).

No Apêndice II apresenta-se uma tabela de energia gama de decaimento da família do tório-232 (32).

Do ponto de vista radiológico, o fato de o rádio-228 não ser um contaminante dos efluentes é de grande importância, porque, por ser o

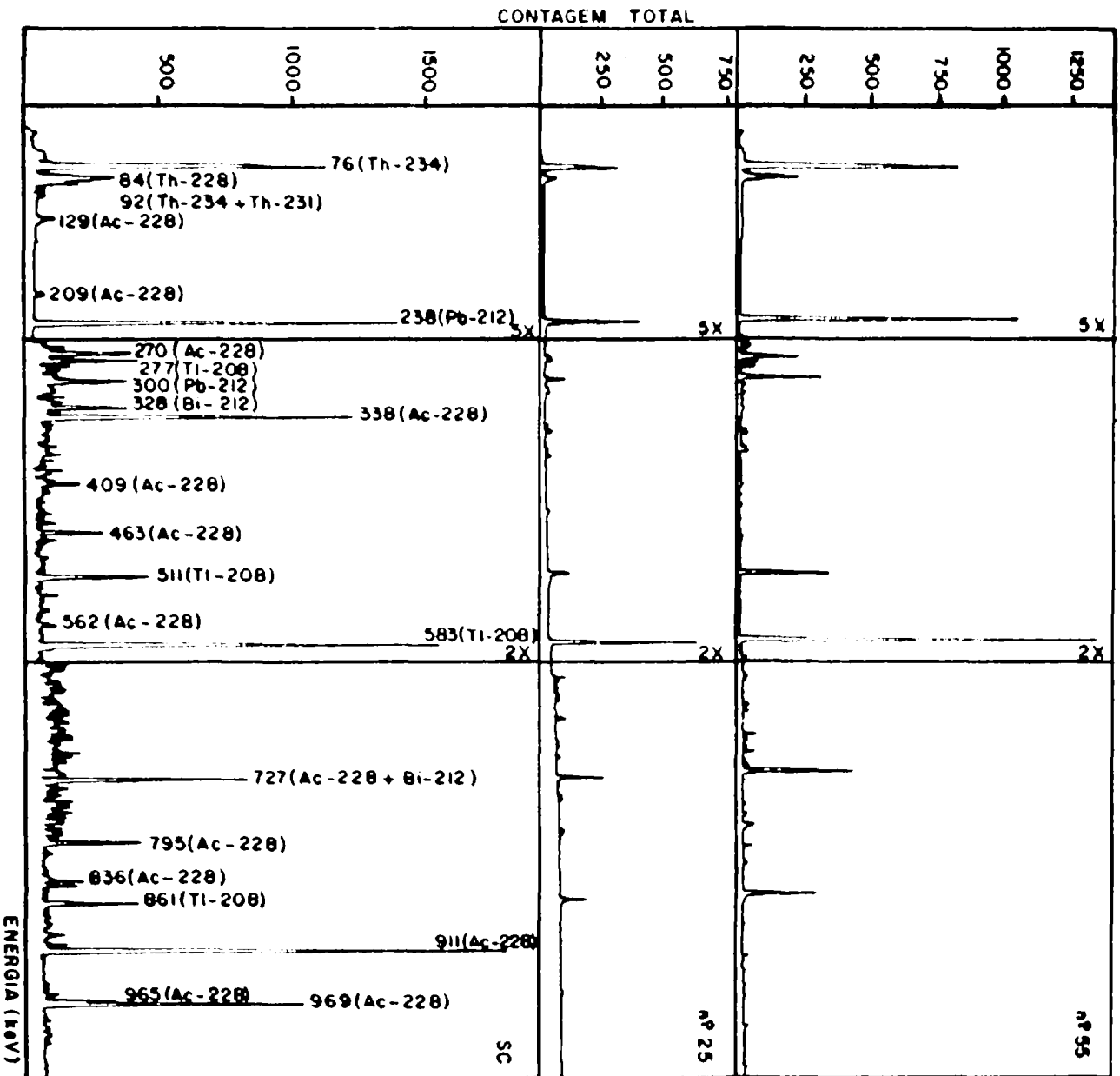


FIGURA III.6 - Espectros de raios gama obtidos a partir da solução carga (SC) e de duas frações de 50 mL (n° 25 e n° 55) do efluente de carga.

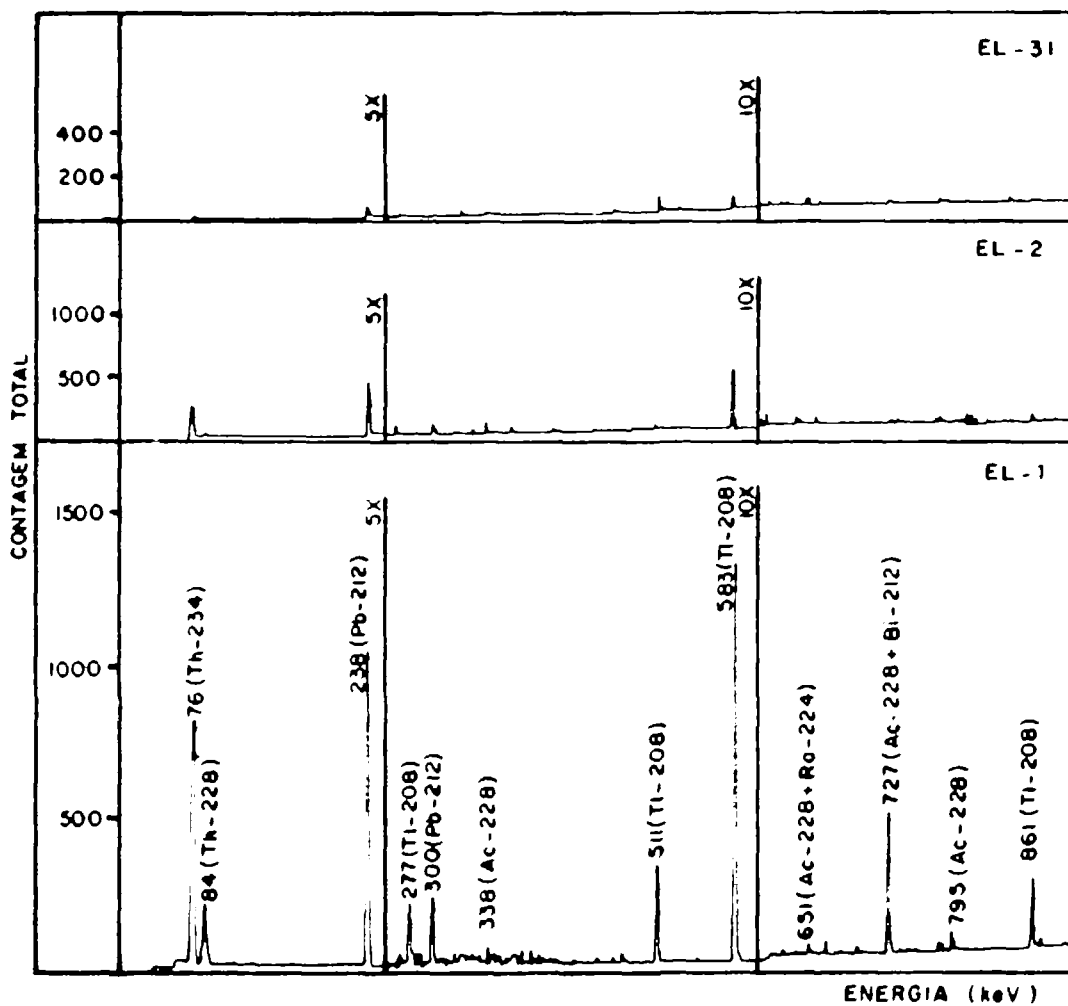


Figura III.7 - Espectros de raios gama obtidos, sequencialmente, a partir das três primeiras frações de 50 mL (EL-1, EL-2 e EL-3) do efluente de lavagem com água.

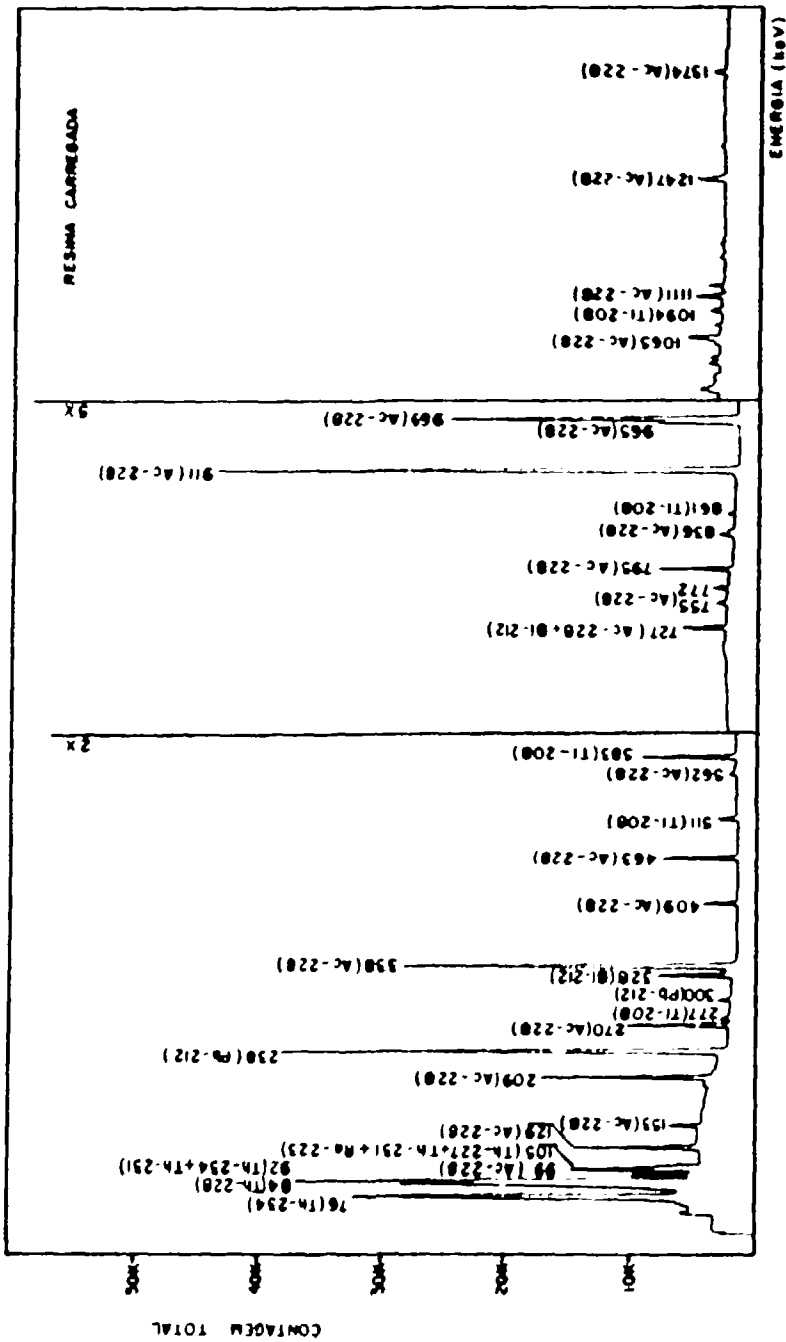


Figura III.8 - Espectro de raios gama de uma fração da resina após uma operação de carga e lavagem com água (resina carregada).

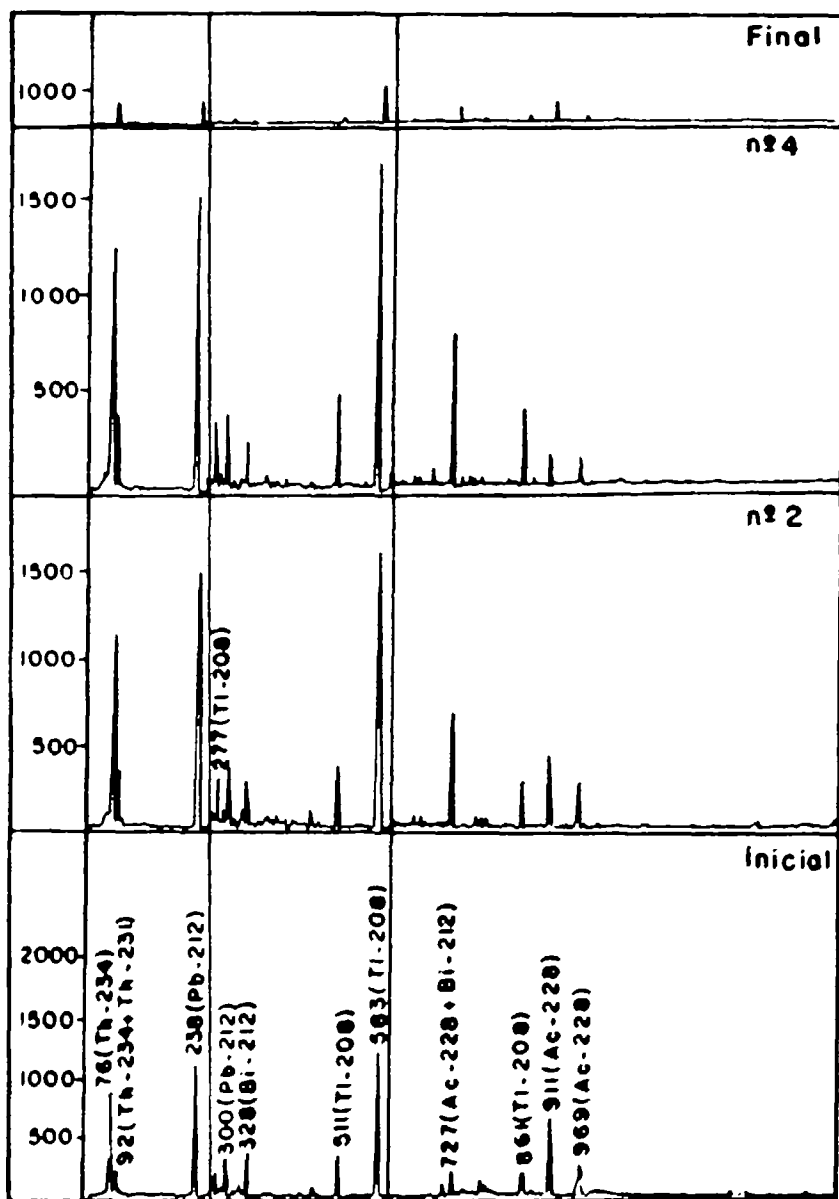


Figura III.9 - Espectros de raios gama obtidos a partir de quatro frações de 50ml do eluido (Inicial, nº 2, nº 4 e final).

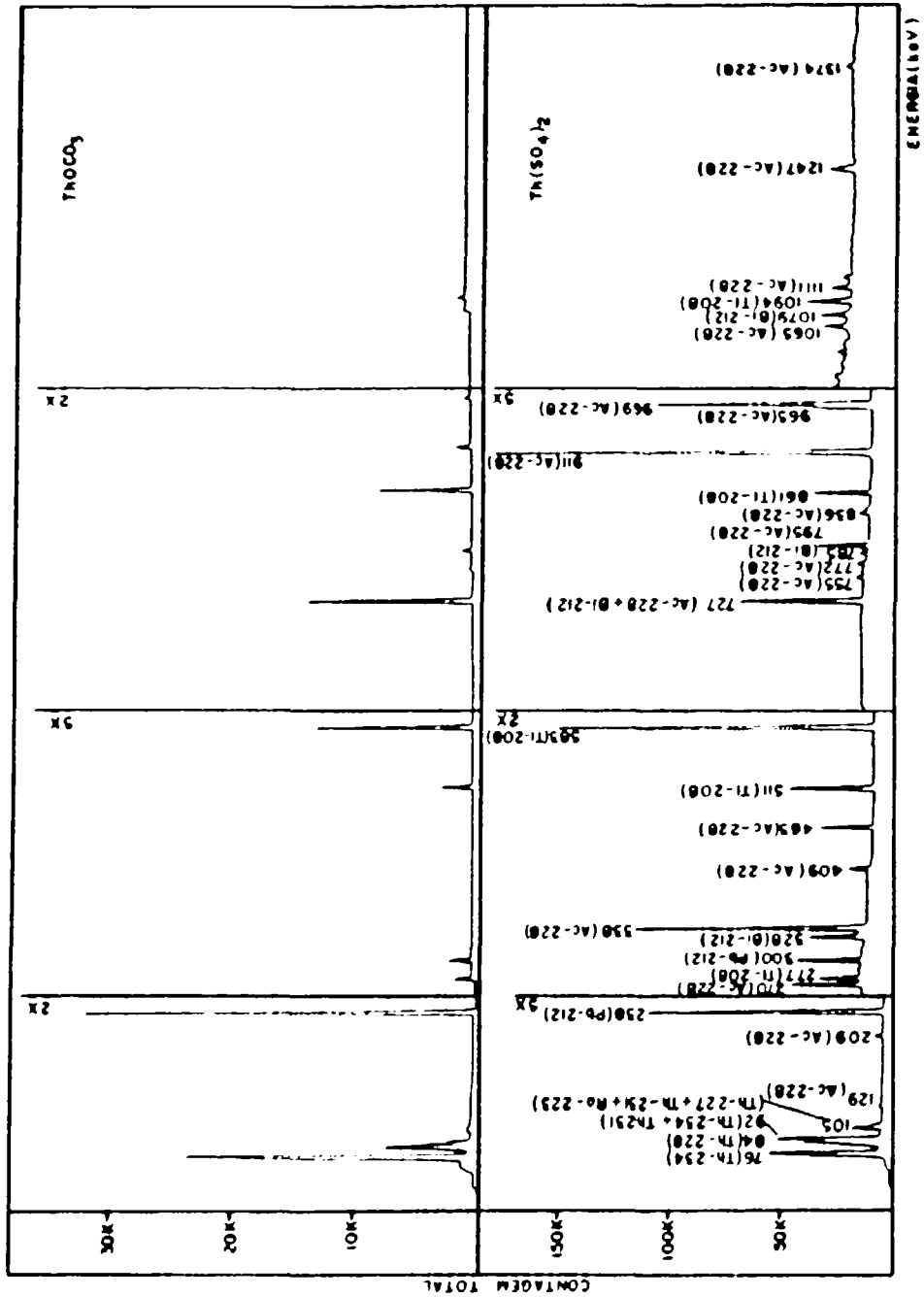


Figura III.10 - Espectros de raios gama do sulfato de tório e do oxocarbonato de tório.

primeiro radioisótopo formado na desintegração do tório e todos os demais descendentes terem meia-vida curta (Figura II.2), é possível rejeitar esses efluentes sem problema.

Por outro lado, é preciso lembrar que, ficando confinado na resina, o rádio-228 se acumula depois de alguns ciclos de carga e eluição do tório. O aumento do nível de radioatividade, com o tempo, pode ser prejudicial aos operadores.

Não se fez um estudo para calcular o número de ciclos permitido para que o nível de radioatividade seja tolerável. Esse número vai depender das dimensões das colunas usadas num processo em grande escala. Sabe-se que são necessários 9 kg de tório, em equilíbrio, para se obter 1 mCi de rádio-228 (3).

O rádio-228 pode ser eluído da resina com ácido nítrico 2 M. Fizeram-se poucos experimentos neste sentido, mas observou-se que a adição de 20 mg de Fe^{3+} para cada litro da solução de rádio-228, seguida pela precipitação com hidróxido de sódio, faz com que todo o rádio-228 seja coprecipitado.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O processo de obtenção de nitrato de tório apresentado neste trabalho parte diretamente do sulfato de tório, sem tratamento prévio. Por ser solúvel em água, o sulfato de tório em solução pode ser percolado em trocadores iônicos e, graças à sua carga, Th^{4+} ou à formação do $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$, o tório é fortemente retido em resina catiônica forte, conforme pode ser visto na Figura III.3.

A lavagem da resina com água para eliminar o tório intersticial é uma operação simples, não requer muita água e a vazão pode ser alta.

A água, porém, não elimina os íons SO_4^{2-} retidos na resina. Isso faz supor que parte do tório ficou retido na forma de $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$.

Para a eliminação do SO_4^{2-} foram experimentados vários eluentes sem prejudicar a retenção do tório. Os melhores resultados foram obtidos por meio de duas lavagens sucessivas: a primeira com uma solução de NH_4OH 0,2 M para aumentar o pH da resina e a segunda com uma solução de NH_4NO_3 0,2 M e NH_4OH até pH 9,8.

Com essas operações é possível eliminar completamente o íon SO_4^{2-} para que não constitua uma impureza do nitrato de tório obtido no final do processo.

A possibilidade da eluição do tório com ácido nítrico 3 M foi descartada nos experimentos preliminares porque, como já foi dito, exige um volume grande de eluente e se obtém uma solução diluída de nitrato de tório o que implicaria na concentração da solução por aquecimento.

O eluente mais apropriado é uma solução de NH_4HCO_3 2 M com NH_4OH até pH 9, como pode ser visto na Tabela III.2. O inconveniente dessa operação é que deve ser lenta, aproximadamente 3 mL/min, o que, nas condições experimentais, corresponde a um fluxo de $0,67 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Ficou provado pelos resultados apresentados na Tabela III.3 que um pequeno aumento na vazão do eluente diminui consideravelmente o rendimento da eluição.

A precipitação do tório como oxocarbonato, ThOCO_3 , no eluído, se faz pela adição de ácido nítrico concentrado. O pH final dessa precipitação não é crítico. Observou-se que na faixa de pH 3,5 a 5,0 o rendimento da precipitação é superior a 99,5%.

O precipitado é filtrado facilmente em filtro de lona com aplicação de vácuo e sua dissolução em ácido nítrico concentrado permite obter uma solução de nitrato de tório com cerca de 130 g/L em tório.

Verificou-se que o rádio-228 fica retido na resina e deve ser eluído periodicamente para não aumentar excessivamente o nível da radioatividade ambiental. O rádio-228 é eluído facilmente com ácido nítrico 2 M. Embora tenham sido feitos poucos experimentos nesse sentido, verificou-se que o rádio-228 pode ser coprecipitado com o hidróxido férrico, pela adição de solução de hidróxido de sódio ao eluído. Mais de 99% do rádio-228 presente na solução podem ser separado numa única operação. Além de evitar a disseminação desse radioisótopo nos efluentes, essa operação confina o rádio-228 num precipitado não muito volumoso do qual pode ser separado para a obtenção de fontes radioativas.

Em resumo, o processo é simples e tem as seguintes vantagens:

- a) todas as operações são executadas à temperatura ambiente;
- b) usa-se um número pequeno de reagentes convencionais (NH_4OH , HNO_3 , NH_4HCO_3 e NH_4NO_3);
- c) a eluição é facilitada pela alta complexação do tório no meio carbonato;

d) permite a eliminação completa dos ânions, inclusive do sulfato que é eluído por uma lavagem adequada da resina; e

e) permite a obtenção de nitrato de tório de pureza comercial, praticamente isento de seu descendente mais prejudicial, o rádio-228, que fica confinado evitando-se, desta forma, sua disseminação incontrolada no meio ambiente.

Na Tabela IV.1 apresenta-se uma análise do nitrato de tório produzido.

Com os resultados obtidos neste trabalho (colunas com 24 mm de diâmetro interno e 130 mL de resina) pode-se projetar um sistema em escala maior para produção rotineira.

Quando este trabalho foi iniciado, tinha-se em vista a utilização de três colunas inoperantes, instaladas na usina do Departamento de Engenharia Química (MQ). As dimensões dessas colunas são: 25 cm de diâmetro interno e 3,2 metros de altura e cada uma com 130 litros de resina catiônica forte.

Pensou-se em ligar essas colunas em série, mas acredita-se que seja mais vantajoso operá-las em paralelo, porque, enquanto se carregam as colunas com tório, precipita-se e filtra-se o oxocarbonato de tório da solução obtida na carga anterior.

Tabela IV.1 - Resultados de análises de nitrato de tório produzido por troca iônica.

ELEMENTO	TEOR (ppm)	ELEMENTO	TEOR (ppm)
Cd	< 0,1 ND	Sn	< 0,5 ND
B	~ 0,2	Bi	< 5 ND
Fe	~ 15	V	~ 0,5
Cr	< 2 ND	Cu	~ 0,4
Zn	< 50 ND	Ba	~ 1
Si	200	Ca	~ 5
Al	< 2	Sb	< 2 ND
Mn	~ 0,2	As	< 20 ND
Mg	< 0,5	Be	< 0,2 ND
Pb	~ 35	Ti	~ 5

Observações:

- a) Determinação dos elementos, pelo Laboratório de Espectrografia do Departamento ME do IPEN/CNEN-SP.
- b) O teor de ThO_2 é 35,76% e o de óxidos de terras raras é 0,34%, pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento ME do IPEN/CNEN-SP.
- c) ND - não detectado.

Como o volume de resina em cada coluna é 1.000 vezes maior do que o usado nos experimentos de laboratório e a secção das colunas grandes é 100 vezes maior do que a secção das colunas pequenas, as operações e os tempos necessários para sua execução são os seguintes:

a) OPERAÇÃO DE CARGA - O volume de solução de sulfato de tório que deve ser percolado em cada coluna, para garantir cerca de 80% da saturação da resina com tório, é de 3.000 litros, de acordo com a Figura III.3, e a vazão deve ser de 2,5 L/min para manter o mesmo fluxo usado nas colunas pequenas. Esta operação requer 20 horas.

Enquanto não contiver tório, o efluente da coluna pode ser rejeitado visto que não contem rádio-228. Quando começar a aparecer tório no efluente, este deve ser recolhido para ser usado em futuras preparações de solução saturada de sulfato de tório.

b) LAVAGEM DAS COLUNAS - Cada coluna deve ser lavada com 250 litros de água com uma vazão de 4 L/min, recolhendo-se a lavagem para a mesma finalidade descrita no ítem anterior. O tempo exigido por esta operação é de aproximadamente uma hora.

c) LAVAGEM PARA ELIMINAR O SO_4^{2-} - Percolam-se, em cada coluna, 250 litros de NH_4OH 0,2 M e em seguida 600 litros de solução de NH_4NO_3 0,2 M, pH 9,8, com vazão de 500 mL/min. Rejeita-se a lavagem. O tempo necessário é de 28 horas.

d) ELUIÇÃO DO TÓRIO - São necessários, para cada coluna, 1.000 litros de solução de $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 M, pH 9. A percolação deve ser feita com uma vazão de 350 mL/min e se obtém a eluição de 95% do tório retido. Esta operação exige 48 horas.

e) LAVAGEM DA COLUNA - Repete-se a operação b), recolhendo-se a lavagem com o eluido obtido na operação d). Esta operação requer mais uma hora.

Neste ponto as colunas estão prontas para receber uma nova carga, enquanto se procede a precipitação, filtração e dissolução do oxocarbonato de tório com ácido nítrico. Na realidade, a partir da segunda carga, o tempo de operação para a obtenção do nitrato de tório é a soma dos tempos envolvidos nas cinco operações descritas, isto é, 98 horas.

f) PRECIPITAÇÃO E FILTRAÇÃO DO OXOCARBONATO DE TÓRIO - O eluido e a lavagem das três colunas deve conter aproximadamente 50 kg de tório e são necessários cerca de 1.700 litros de ácido nítrico concentrado para a obtenção do oxocarbonato. Filtra-se o precipitado. Estima-se que essas operações possam ser realizadas em 5 horas.

g) DISSOLUÇÃO DO PRECIPITADO EM ÁCIDO NÍTRICO - Para a dissolução são necessários 50 a 60 litros de ácido nítrico concentrado e se obtém uma solução com aproximadamente 130 g/L em tório.

Como a operação com as três colunas fornece cerca de 50 kg de tório ou 117 kg de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, calcula-se que é possível obter pouco mais de 1 kg de nitrato de tório por hora.

Tendo em vista a utilização das instalações da usina do MQ, apresenta-se na Figura IV.1 uma Planta de Elevação sugerida para a implantação de uma unidade piloto de transformação de sulfato de tório em nitrato de tório por resina de troca iônica, e no Quadro IV.1 apresentam-se as legendas utilizadas nesta figura.

Na Figura IV.2 apresenta-se o fluxograma para a operação desta unidade piloto.

Concluindo, o processo é simples, contínuo e dá origem a soluções que podem ser diretamente jogadas na rede de esgotos.

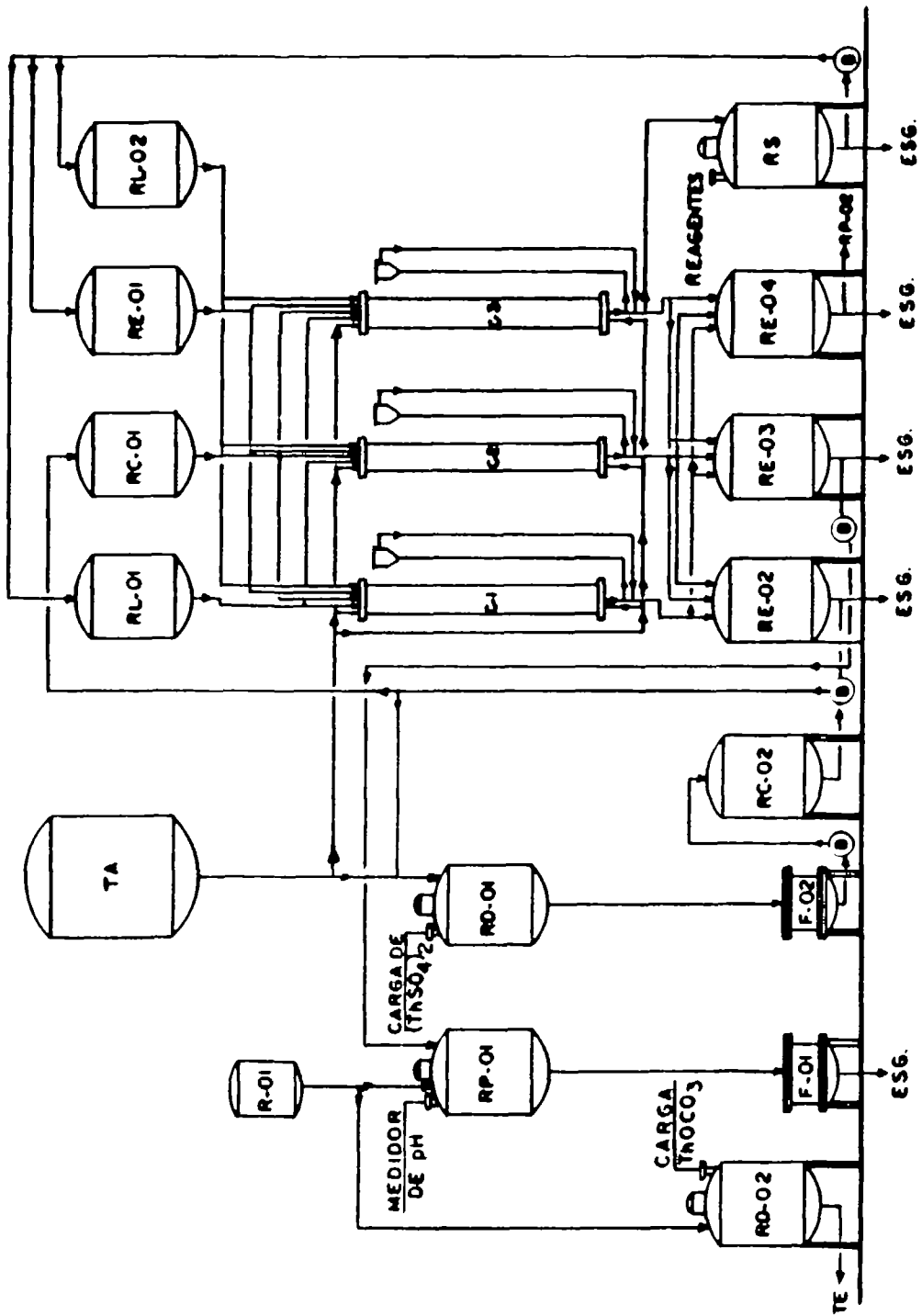


Figura IV. 1- Planta de elevação para uma unidade piloto de transformação de sulfato de tório em nitrato de tório.

Quadro IV.1 - Legenda usada na Figura IV.1.

- B : Bomba centrífuga.
- C - 1 : Coluna de troca iônica.
- C - 2 : Coluna de troca iônica.
- C - 3 : Coluna de troca iônica.
- F -01 : Filtro para o ThOCO_3 .
- F -02 : Filtro para a solução de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$.
- R -01 : Reservatório de HNO_3 concentrado.
- RC-01 : Reservatório de solução de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ (carga).
- RC-02 : Reservatório de solução de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ (carga).
- RD-01 : Reator para dissolução de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$.
- RD-02 : Reator para dissolução de ThOCO_3 (precipitado).
- RE-01 : Reservatório de solução de $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 M (eluição).
- RE-02 : Reservatório para recolher água de lavagem e o excesso de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$.
- RE-03 : Reservatório para a solução de carbonato de tório.
- RE-04 : Reservatório para recolher a solução de lavagem.
- RL-01 : Reservatório de solução de NH_4OH 0,2 M.
- RL-02 : Reservatório de solução de NH_4NO_3 0,2 M (lavagem).
- RP-01 : Reator para precipitação de ThOCO_3 .
- RS : Reator para preparação de soluções.
- TA : Reservatório de água desmineralizada.
- TE : Reservatório para estocagem de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

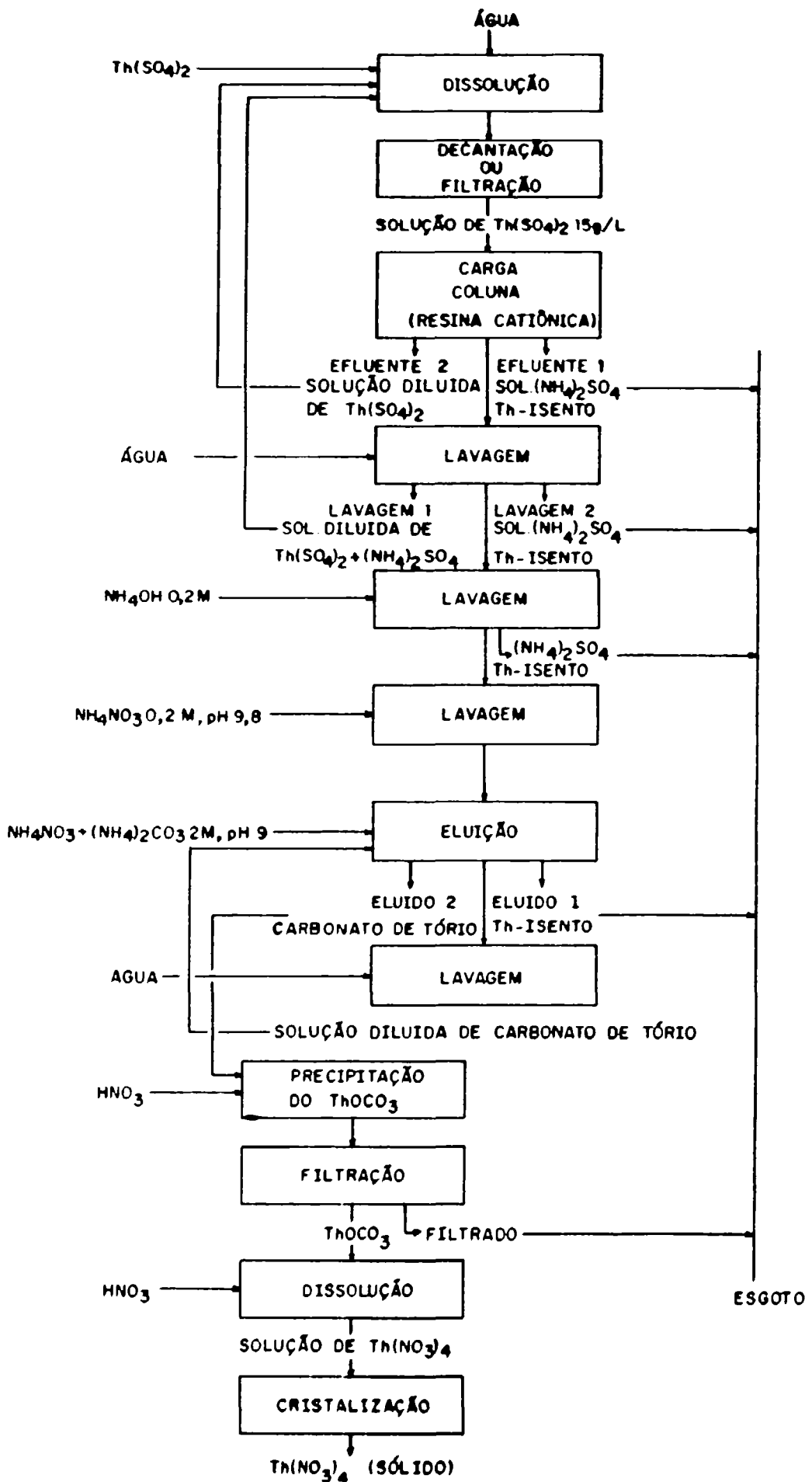


Figura IV.2 - Fluxograma para a operação da unidade piloto sugerida.

APÊNDICE I

DETERMINAÇÃO DE TÓRIO COM EDTA

Entre os métodos existentes para as determinações de tório (métodos volumétricos, gravimétricos e colorimétricos), escolheu-se o método volumétrico de titulação com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), onde pode-se destacar a determinação indireta de tório desenvolvida por Rogers e Brown (²⁷), que usa como indicador o alaranjado de xilenol e o PAN, e a determinação direta de tório desenvolvida por Fritz e Ford e aperfeiçoada por Brill e colaboradores (⁵), que usa como indicador o vermelho de alizarina-S.

Escolheu-se o método de titulação direta de tório com EDTA por este permitir a determinação de tório tanto de materiais constituídos essencialmente de tório quanto em materiais nos quais o tório constitui apenas uma "impureza" da ordem de ppm, além de ser um método simples e de rápida resposta.

Para as determinações de tório neste trabalho prepararam-se as seguintes soluções:

a) SOLUÇÃO PADRÃO DE NITRATO DE TÓRIO 0,025 M: preparou-se a solução partindo-se de um produto p.a. que foi padronizada por precipitação com ácido

oxálico pelo método gravimétrico convencional (Kall e Gordon) (5). Ajustou-se o pH da solução em 1,3 com ácido nítrico e a utilizou para padronizar a solução de EDTA.

b) SOLUÇÃO DE INDICADOR MISTO: prepararam-se, separadamente, uma solução de vermelho de alizarina-S e de azul de metileno em solução alcoólica a 60%. Usou-se como indicador a mistura de três partes de solução de vermelho de alizarina-S com uma parte de solução de azul de metileno.

c) SOLUÇÃO PADRÃO DE SAL DISSÓDICO DO ÁCIDO

ETILENODIAMINOTETRAACETICO (EDTA- Na_2) 0,025 M: preparou-se a solução partindo-se de um produto p.a. que foi padronizada como segue: pipetam-se 25 mL de solução padrão de nitrato de tório 0,025 M, adicionam-se 2 mL de cloridrato de hidroxilamina a 10% e aquece até fervura. Após esfriar à temperatura ambiente, eleva-se o volume à 100 mL com água, ajusta-se o pH entre 2,5 e 2,8, adicionam-se 8 gotas de indicador misto e titula-se com o EDTA a ser padronizado até uma viragem de vinho para verde. O cálculo do fator F do EDTA é feito pela expressão:

$$F = \frac{\text{Vol. Th padrão} \times \text{Fator Th padrão}}{\text{Vol. EDTA gasto}}$$

d) Soluções de ácido nítrico p.a. de várias concentrações.

e) Soluções de hidróxido de amônio p.a. de várias concentrações.

Para a determinação de tório em amostras pipetam-se de 5 a 20 mL da solução de amostra (de acordo com o teor de tório esperado), adicionam-se 2 mL de cloridrato de hidroxilamina a 10% e aquece-se até fervura. Após esfriar à temperatura ambiente, eleva-se o volume à 100mL com água, ajusta-se o pH em 2,8, adiciona-se 8 gotas de indicador misto e titula-se com a solução padrão de EDTA 0,025 M até viragem de vinho para verde. Se o consumo de EDTA ultrapassar 10 mL, reajusta-se o pH em 2,8 e, se a solução voltar a ser rósea, continua-se a adição de EDTA até uma viragem do indicador estável para verde.

O cálculo da concentração molar de tório é feito pela expressão:

$$\text{Conc. Molar} = \frac{\text{Vol. EDTA gasto} \times 0,025 \text{ M} \times F_{\text{EDTA}}}{\text{Vol. de amostra}}$$

APÊNDICE II

**TABELA DE ENERGIA GAMA DE
DECAIMENTO DA FAMÍLIA DO TÓRIO-232 (32).**

ISÓTOPO	ENERGIA GAMA (keV)	ISÓTOPO	ENERGIA GAMA (keV)	ISÓTOPO	ENERGIA GAMA (keV)
212Bi	39,97	224Ra	290,00	228Ac	520,00
228Th	84,40	212Bi	295,10	228Ac	523,00
228Ac	99,50	212Pb	300,11	228Ac	540,40
212Pb	115,16	228Ac	321,70	220Rn	542,00
228Ac	129,10	212Bi	327,96	228Ac	546,30
228Th	132,00	228Ac	328,00	228Ac	555,20
228Ac	141,00	228Ac	323,40	228Ac	562,30
212Bi	144,00	228Ac	338,40	228Ac	570,70
228Ac	145,90	228Ac	340,90	228Ac	572,10
228Ac	154,20	228Ac	357,00	208Tl	583,14
212Bi	164,00	228Ac	372,20	228Ac	615,90
228Th	169,00	228Ac	377,80	228Ac	620,30
228Ac	174,10	228Ac	388,80	228Ac	629,20
212Pb	176,63	228Ac	396,80	228Ac	640,20
228Ac	184,60	228Ac	398,60	224Ra	650,00
228Ac	191,50	228Ac	409,40	228Ac	651,30
228Ac	199,50	224Ra	410,00	228Ac	660,40
228Ac	204,10	212Pb	415,20	228Ac	666,30
228Th	205,00	228Ac	416,10	228Ac	674,60
228Ac	209,40	228Ac	419,40	228Ac	677,30
208Tl	211,50	212Bi	433,50	228Ac	687,90
228Th	217,00	228Ac	440,30	228Ac	701,30
228Ac	224,00	228Ac	449,00	228Ac	707,30
228Ac	231,50	212Bi	452,83	208Tl	722,30
208Tl	233,50	228Ac	463,00	228Ac	727,00
212Pb	238,63	228Ac	471,30	212Bi	727,27
224Ra	240,98	212Bi	473,50	228Ac	737,60
208Tl	252,60	228Ac	474,60	228Ac	755,20
228Ac	257,30	228Ac	478,20	208Tl	763,30
228Ac	263,60	208Tl	486,00	228Ac	772,10
228Ac	270,30	212Bi	493,20	228Ac	782,00
208Tl	277,36	228Ac	503,70	212Bi	785,46
228Ac	279,00	228Ac	509,60	228Ac	794,80
228Ac	282,00	208Tl	510,72	228Ac	816,70
212Bi	288,07	228Ac	515,30	208Tl	821,10

APÊNDICE II

**TABELA DE ENERGIA GAMA DE
DECAIMENTO DA FAMÍLIA DO TÓRIO-232 (32).**

(continuação)

ISÓTOPO	ENERGIA GAMA (keV)	ISÓTOPO	ENERGIA GAMA (keV)	ISÓTOPO	ENERGIA GAMA (keV)
²²⁸ Ac	824,80	²²⁸ Ac	1095,70	²²⁸ Ac	1580,20
²²⁸ Ac	830,40	²²⁸ Ac	1103,40	²²⁸ Ac	1587,90
²²⁸ Ac	835,60	²²⁸ Ac	1110,60	²²⁸ Ac	1609,30
²²⁸ Ac	840,20	²²⁸ Ac	1117,80	²¹² Bi	1620,62
²²⁸ Ac	853,50	²²⁸ Ac	1135,60	²²⁸ Ac	1624,70
²⁰⁸ Tl	860,47	²²⁸ Ac	1142,70	²²⁸ Ac	1630,40
²²⁸ Ac	870,40	²²⁸ Ac	1153,60	²²⁸ Ac	1638,00
²²⁸ Ac	873,80	²²⁸ Ac	1164,60	²⁰⁸ Tl	1643,00
²²⁸ Ac	887,10	²²⁸ Ac	1175,30	²²⁸ Ac	1666,40
²¹² Bi	893,35	²²⁸ Ac	1217,10	²²⁸ Ac	1677,60
²²⁸ Ac	904,20	²²⁸ Ac	1247,10	²¹² Bi	1679,50
²²⁸ Ac	911,10	²²⁸ Ac	1249,70	²²⁸ Ac	1685,90
²²⁸ Ac	919,00	²²⁸ Ac	1276,80	²²⁸ Ac	1702,30
²²⁸ Ac	921,80	²⁰⁸ Tl	1282,70	²²⁸ Ac	1706,50
²⁰⁸ Tl	927,70	²²⁸ Ac	1287,50	²²⁸ Ac	1713,00
²²⁸ Ac	931,00	²²⁸ Ac	1309,50	²²⁸ Ac	1724,30
²²⁸ Ac	944,10	²²⁸ Ac	1316,10	²²⁸ Ac	1738,30
²²⁸ Ac	948,00	²²⁸ Ac	1348,40	²²⁸ Ac	1741,10
²¹² Bi	952,10	²²⁸ Ac	1358,50	²²⁸ Ac	1750,80
²²⁸ Ac	958,50	²²⁸ Ac	1374,30	²²⁸ Ac	1757,90
²²⁸ Ac	964,60	²⁰⁸ Tl	1384,00	²²⁸ Ac	1784,40
²²⁸ Ac	968,90	²²⁸ Ac	1415,70	²¹² Bi	1800,00
²²⁸ Ac	975,90	²²⁸ Ac	1430,90	²¹² Bi	1806,00
²²⁸ Ac	979,60	²²⁸ Ac	1451,50	²²⁸ Ac	1823,30
²⁰⁸ Tl	982,80	²²⁸ Ac	1459,20	²²⁸ Ac	1835,60
²²⁸ Ac	988,10	²²⁸ Ac	1469,60	²²⁸ Ac	1842,30
²⁰⁸ Tl	1004,00	²²⁸ Ac	1480,40	²²⁸ Ac	1871,10
²²⁸ Ac	1016,70	²²⁸ Ac	1495,80	²²⁸ Ac	1887,40
²²⁸ Ac	1019,70	²²⁸ Ac	1501,50	²²⁸ Ac	1907,80
²²⁸ Ac	1033,10	²¹² Bi	1512,75	²²⁸ Ac	1930,20
²²⁸ Ac	1053,50	²²⁸ Ac	1528,80	²²⁸ Ac	1952,60
²²⁸ Ac	1065,10	²²⁸ Ac	1537,70	²²⁸ Ac	1965,70
²¹² Bi	1074,00	²²⁸ Ac	1548,40	²⁰⁸ Tl	2614,47
²¹² Bi	1078,80	²²⁸ Ac	1556,90		
²⁰⁸ Tl	1093,90	²²⁸ Ac	1573,10		

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADLER, H. H. The economic mineralogy and geology of thorium. In: USAEC. Thorium fuel cycle: proceedings of... symposium held in Gatlinburg, Tenn., 5-7 December, 1962, v. 1. Oak Ridge, s.d. p. 18-28. (TID - 7650).

- 2 ALMEIDA, G. L. de & SILVA, A. G. da. Separação de ^{228}Ra de oxalato de tório natural. Rio de Janeiro, Instituto de Engenharia Nuclear, s. d. 12p.

- 3 ARNOUX, M.; GIZON, A.; HERMENT, J. Obtention de ^{228}Ra (MsTh 1) a partir de nitrate de thorium. Grenoble, Centre d'Etudes Nucléaires, Oct 1968. (CEA-R-3582).

- 4 BEYDON, J. & GRATOT, I. Utilisation du recul nucleaire pour la separation du ^{228}Ra , du ^{224}Ra et du ^{233}Pa a partir d'hydroxyde de thorium colloidal. Saclay, CEA, Centre d'Etudes Nucleaires, 1968. (CEA-R-3493).

- 5 BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOLSER, S.; MADJAR, J. B.; RETHY, B. Métodos analíticos para controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de Pesquisas, 1.959. (LPO2).

- 6 BRIL, K. J. Mass extraction and separation. Prog. Sci. Technol. Rare Earths. 1:30-61, 1.964.

- 7 BRIL, K. J. & KRUMHOLZ, P. Produção de óxido de tório nuclearmente puro. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Dez. 1965. (IEA-Pub-115).

- 8 FABRICACIÓN de manguitos de incandescencia. In: CALVET, E. Química general aplicada a la industria con prácticas de laboratorio. v.2: química mineral. elementos o cuerpos simples. 2 ed. Barcelona, Salvat, 1947. p. 676-9.
- 9 FRIEDLANDER, G. & KENNEDY, J. W. Nuclear and Radiochemistry. New York, N. Y., John Wiley, 1958. p. 12.
- 10 Cuthbert, F. L. Thorium production technology. Reading, Mass., Addison Wesley, 1958.
- 11 DERVIN, J. Constitution en solution des carbonatocérates (IV). C. R. Hebd. Seanc. Acad. Sci., Ser. C. 269:460-3, 1969.
- 12 DERVIN, J. & FAUCHERRE, J. Étude des carbonates complexes de thorium et de cérium. II. Constitution des complexes en solution. Bull. Soc. Chim. Fr. 11:2926-9, 1973.
- 13 FAUCHERRE, J. & DERVIN, J. Sur la constitution en solution des thoricarbonates complexes. C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci., Ser. C. 255(18):2264-6, 1962.
- 14 FROMAGE, F. Etude des carbonates complexes des lanthanides par résine échangeuse d'ions. C. R. Hebd. Seanc. Acad. Sci., Ser. C. 265(1):30-3, 1967.
- 15 HYDE, E. K. The radiochemistry of thorium. Washington, D. C., National Academy of Sciences, 1960. (NAS-NS-3004).

- 16 IKUTA, A. Tecnologia de purificação de concentrado de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear: estudo do sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-TBP-Varsol}$. São Paulo. Dez. 1977 (Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo). (IEA-DT-035).
- 17 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Geology of uranium and thorium. Vienna, 1962. (Bibliographical series 4).
- 18 KAPLAN, G. E. Metallurgy of thorium. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on ... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v. 8: production technology of the materials used for nuclear energy. New York, N. Y., 1956. p. 184-7.
- 19 KARALOVA, Z. K. Modern methods of determining thorium in natural materials. J. Anal. Chem. USSR, 28(7):1232-46, 1974.
- 20 KIRBY, H. W. & SALUTSKY, M. L. The radiochemistry of radium. Washington, D.C., National Academy of Sciences, Dec. 1964. (NAS-NS-3057).
- 21 KREMES, H. E. Recovery of thorium from monazite. Prog. Nucl. Energy. Ser. 3, 2:56-60, 1958.
- 22 KRUMHOLZ, P. Aspectos de industrialização da monazita. Bol. Assoc. Bras. Metais, 5:545-51, 1949.

- 23 KRUMHOLZ, P. & GOTTDENKER, F. The extraction of thorium and uranium from monazite. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on ... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v. 8: production technology of the materials used for nuclear energy. New York, N. Y., 1956. p. 126-8.
- 24 LIMA, G. R. Indústria de terras raras no Brasil. s.l., s.ed., s.d. (Separata).
- 25 MISUMI, S. & TAKETATSU, T. Anion exchange behavior of beryllium (II), cerium (IV), thorium (IV) and uranium (VI) carbonate complex ions. Bull. Chem. Soc. Jpn., 32:876-8, 1959.
- 26 PRAKASH, B. et alii. Metallurgy of thorium production. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1962. (Review series, 22).
- 27 ROGERS, D. R. & BROWN, W. B. Indirect determination of thorium with (ethylene-dinitrilo) tetraacetic acid. Anal. Chem., 35(9):1261-3, 1963. (TID-18580).
- 28 ROHDEN, C. & PELTIER, M. U. S. Pat. 2, 783, 125 (Feb. 26, 1957), assigned to Société de Produits Chimiques des Terres Rares, apud KREMERS, H. E. Recovery of thorium from monazite. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, 2:59, 1958.
- 29 SAITO, N. & SEKINE, T. On the anion exchange behavior of some quadrivalent actinide elements. Bull. Chem. Soc. Jpn., 30:561-2, 1957.
- 30 SHERRY, H. S. & MARINSKY, J. A. Carbonate and bicarbonate complexes of neodymium and europium. Inorg. Chem., 3:330-5, 1956.

- 31 SHERRY, H. S. & MARINSKY, J. A. Carbonate complexes of the lighter lanthanides. Oak Ridge, Tenn., USAEC, 1961. (TID-16027).
- 32 SMITH, A. R. & WOLLENBERG, H. A. High resolution gamma ray spectrometry for laboratory analysis of the uranium and thorium decay series. s. 1., s. e., s.d. (Separata).
- 33 SOUZA F^o, G. Comportamento das espécies catiônicas, aniônicas e coloidais do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas trocadoras de ions. São Paulo, Jan. 1976. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Univ. São Paulo). (IEA-DT-22).
- 34 TAKETATSU, T. Dissolution and exchange behavior of the rare earth elements in potassium and ammonium carbonate solutions. Bull. Chem. Soc. Jpn. 35:1573-6, 1962.
- 35 TAKETATSU, T. The solubility and anion exchange behavior of heavy lanthanide elements in a potassium carbonate solution. Bull. Chem. Soc. Jpn. 37:906-7, 1964.
- 36 ZINNER, L. B. Produção e aplicação das terras raras - um campo pouco explorado no Brasil. In: ACIESP. Química das Terras Raras: anais do 6^o simpósio anual da ACIESP realizado em São Paulo, 9-11 Novembro, 1982. São Paulo, 1982. p. 110-46. (Publ. ACIESP 36-1).