



**COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES CATIONICAS, ANIÔNICAS  
E COLOIDAIAS DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO  
FRENTE ÀS RESINAS TROCADORAS DE ÍONS**

**Guanahyro de Souza Filho**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 022**

**MAIO/1976**

**COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS, ANIÔNICAS  
E COLOIDAIAS DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO  
FRENTE ÀS RESINAS TROCADORAS DE ÍONS**

Guanahyro de Souza Filho

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Química Analítica" – Orientador Dr. Alcídio Abrão.  
Apresentada e defendida em 26 de novembro de 1974,  
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM DEZEMBRO/1974.**

## CONSELHO SUPERIOR

Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet — Presidente  
Prof. Dr. Emilio Mattar — Vice-Presidente  
Prof. Dr. José Augusto Matins  
Dr. Ivano Humbert Marchesi  
Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa

## SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

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

---

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

# ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
I.1 – Introdução .....	1
I.2 – Razão do uso de resinas iônicas .....	2
I.3 – Justificativa do trabalho .....	2
I.4 – Objetivos .....	2
I.5 – Trabalhos anteriores .....	3
I.5.1 – Titânio .....	3
I.5.2 – Zircônio .....	4
I.5.3 – Tório .....	5
<b>CAPÍTULO II</b>	
CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	6
II.1 – Propriedades das soluções de titânio, de zircônio e de tório .....	6
II.1.1 – Hidrólise dos íons Ti (IV), Zr (IV) e Th (IV) em soluções ácidas .....	7
II.1.2 – Peptização dos precipitados de óxidos hidrosos de titânio, de zircônio e de tório ...	8
II.2 – Métodos usuais de separação de espécies coloidais dos íons de solução verdadeira em sistemas mistos .....	8
II.2.1 – Diálise .....	9
II.2.2 – Ultrafiltração .....	9
II.2.3 – Ultracentrifugação .....	9
II.3 – Comportamento das soluções de titânio, zircônio e tório frente às resinas trocadoras de íons.	9
II.3.1 – Resinas trocadoras de íons .....	9
II.3.2 – Técnicas de troca-iônica .....	10
II.3.3 – Aplicação das técnicas de troca-iônica ao estudo das soluções do titânio, do zircônio e do tório .....	10
<b>CAPÍTULO III</b>	
APARELHAGEM, REAGENTES E MÉTODOS DE MEDIDA .....	11
III.1 – Equipamentos .....	11
III.2 – Reagentes .....	12
III.3 – Método analítico para titânio, zircônio e tório .....	16

**CAPÍTULO IV**

<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>15</b>
<b>IV.1 – Preparo das soluções-estoques</b> .....	<b>15</b>
IV.1.1 – Soluções-estoques de titânio .....	15
IV.1.2 – Soluções-estoques de zircônio .....	16
IV.1.3 – Soluções-estoques de tório .....	16
<b>IV.2 – Montagem das colunas de resina</b> .....	<b>17</b>
IV.2.1 – Tratamento da resina .....	17
IV.2.2 – Determinação da capacidade da resina .....	17
<b>IV.3 – Determinação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função do pH nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico</b> .....	<b>18</b>
IV.3.1 – Condições experimentais .....	18
IV.3.2 – Procedimento .....	18
IV.3.2.1 – Preparo das soluções de carga .....	18
IV.3.2.2 – Percolação das soluções de carga .....	19
IV.3.2.3 – Eluição da coluna de resina .....	19
<b>IV.4 – Determinação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função da temperatura de percolação</b> .....	<b>20</b>
IV.4.1 – Procedimento e objetivo .....	20
IV.4.2 – Condições operacionais .....	20
<b>IV.5 – Determinação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função da idade da solução de carga</b> .....	<b>21</b>
IV.5.1 – Procedimento e objetivo .....	21
IV.5.2 – Condições operacionais .....	21
<b>IV.6 – Determinação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função da concentração do elemento</b> .....	<b>22</b>
IV.6.1 – Procedimento e objetivo .....	22
IV.6.2 – Condições operacionais .....	23
<b>IV.7 – Determinação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório por resina aniônica em função do pH das soluções de carga</b> .....	<b>23</b>
IV.7.1 – Objetivo e procedimento .....	23
IV.7.2 – Condições operacionais .....	24

**CAPÍTULO V**

<b>RESULTADOS</b> .....	<b>24</b>
<b>V.1 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função do pH</b> .....	<b>24</b>
V.1.1 – Meio perclórico .....	25

	Página
V.1.2 – Meio nítrico .....	25
V.1.3 – Meio clorídrico .....	28
V.1.4 – Meio sulfúrico .....	28
V.2 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função da temperatura de percolação das soluções de carga .....	31
V.3 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função da idade da solução de carga .....	32
V.4 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em função da concentração do elemento nas soluções de carga .....	32
 <b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>DISCUSSÃO E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>32</b>
 <b>CAPÍTULO VII</b>	
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
 <b>CAPÍTULO VIII</b>	
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>41</b>

# COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS, ANIÔNICAS E COLOIDAIS DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO FRENTE ÀS RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

Guanahyro de Souza Filho

## RESUMO

Estudou-se a variação do grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório em resina catiônica forte na forma  $R-NH_4$ . Partiu-se de soluções dos respectivos elementos nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. Cada série de experiências consistiu em variar um dos cinco parâmetros: tipo de ânion presente, pH da solução, temperatura de percolação das soluções na resina, idade das soluções e concentração do elemento, mantendo-se os outros quatro constantes.

Os resultados levaram à conclusão que, dependendo dos parâmetros acima, os elementos estudados podem se encontrar em soluções ácidas como espécies catiônicas, aniônicas ou coloidais. Chama-se a atenção para o fato de que as espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório não são fixadas pelos trocadores de íons e apresentam-se os fundamentos de um método de separação e purificação desses elementos com base nesta propriedade.

## CAPÍTULO I

### 1.1 – INTRODUÇÃO

Os elementos titânio, zircônio e tório são de grande importância para a tecnologia nuclear. Os dois primeiros aparecem em ligas metálicas usadas como materiais de construção de reatores nucleares<sup>(11,31,56,70)</sup> e o zircônio ocorre também como produto de fissão do urânio<sup>(16,33)</sup>. O tório, por ser um elemento fértil<sup>(3,62)</sup>, tem seu emprego mais importante nos reatores nucleares tipo "breeder"<sup>(34,63)</sup> onde funciona como gerador de importante nuclídeo físsil, o urânio-233<sup>(47)</sup>. O tório está sempre associado ao urânio em todas as etapas do processamento deste elemento, por ter geralmente como origem comum os mesmos minerais<sup>(25,26)</sup> e por ser um dos produtos do seu decaimento radioativo<sup>(32,41)</sup>.

Embora existam vários trabalhos sobre o comportamento físico-químico dos compostos de titânio, do zircônio e do tório em solução, alguns aspectos relativos ao comportamento de seus óxidos hidrosos em solução permanecem obscuros ou contraditórios. Por exemplo, enquanto MORLEY & WOOD<sup>(57)</sup>, CONNICK & REAS<sup>(24)</sup> e LEFEBVRE<sup>(51)</sup> acreditam que esses óxidos hidrosos apresentam-se em soluções ácidas como partículas resultantes de condensação e polimerização, WEISER & MILLIGAN<sup>(74)</sup> são de opinião que as respectivas soluções consistem de aglomerados de pequenos cristais de óxidos ou hidróxidos. Quer sejam polímeros, quer sejam cristais, esses agregados em certas condições são grandes bastante para cair na faixa de tamanho de partícula coloidal, o que acrescenta uma série de propriedades peculiares às soluções dos sais hidrolizados desses elementos.

Levando-se em conta a importância do titânio, do zircônio e do tório para a tecnologia nuclear, as contradições encontradas na literatura e as propriedades peculiares de suas soluções, decidiu-se fazer um estudo sistemático do comportamento das respectivas espécies hidratadas em solução, em diversos meios ácidos, frente às resinas trocadoras de íons.

## 1.2 – RAZÃO DO USO DE RESINAS IÔNICAS

Os processos mais utilizados para a obtenção de óxidos hidrosos em solução são a hidrólise controlada de íons metálicos existentes nas soluções dos sais dos metais correspondentes ou a peptização dos precipitados gelatinosos dos respectivos óxidos hidrosos por agentes adequados.

O método clássico para investigação de hidrólise de íons metálicos, a titulação potenciométrica, tem uso limitado para titânio e zircônio por causa da floculação e precipitação que ocorrem quando se adicionam bases fortes às soluções de seus sais, mesmo em valores relativamente baixos de pH<sup>(55)</sup>. Entre os vários métodos existentes para os elementos estudados, os mais importantes são: a) extração por solventes, usando um agente complexante para o íon metálico<sup>(23,24,48,75)</sup>, b) ultracentrifugação<sup>(40,45)</sup> e c) troca iônica<sup>(29,49,52)</sup>.

Neste trabalho optou-se pelo método de troca iônica por dois motivos principais: 1 – por ser um método simples, versátil e direto, apesar de ser lento, e 2 – principalmente porque pode oferecer meios simples e econômicos de separação e purificação dos elementos estudados.

## 1.3 – JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Na Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA), as separações e purificações de elementos por troca iônica são técnicas generalizadas e de uso rotineiro. Devido à importância do titânio, do zircônio e do tório para a tecnologia nuclear e à freqüente necessidade de purificação desses elementos na CEQ, em certos casos por troca iônica, julgou-se útil fazer um estudo sistemático de como eles se comportam frente aos trocadores iônicos, em uma série de condições diferentes. Essas condições eventualmente poderão ocorrer nas operações de purificação em nossos laboratórios. Espera-se que o trabalho tenha utilidade prática no que ele possa oferecer de suporte a futuras separações, utilizando uma das múltiplas condições aqui estudadas.

Além de servir de suporte à troca iônica convencional este trabalho poderá servir de base a uma técnica adicional de purificação em nossos laboratórios, a purificação do titânio, do zircônio e do tório, aproveitando-se da propriedade de não-retenção de suas espécies coloidais pelas resinas trocadoras de íons.

## 1.4 – OBJETIVOS

A parte experimental deste trabalho consistiu em estudar como varia o grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório, em resina catiônica forte na forma  $R \cdot NH_4$ , quando são percoladas as soluções de seus sais hidrolizados em meio ácido, ao serem variados os parâmetros: pH da solução, temperatura de percolação, idade da solução e concentração do elemento. As experiências foram conduzidas para cada elemento em quatro meios ácidos: perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. O objetivo foi duplo:

1 – Conhecer o comportamento geral dos três elementos frente às resinas iônicas, nos quatro meios ácidos estudados, sob uma série de condições experimentais diferentes. O interesse foi dirigido no sentido de saber se o elemento se retém e em que porcentagem o faz, na resina iônica, em cada condição experimental particular. Não foi objetivo deste trabalho investigar detalhadamente a causa da fixação ou da não-fixação do elemento na resina.

2 – Realçar o fato de que as espécies coloidais dos três elementos estudados não se fixam, ou o fazem em porcentagem muito baixa, nos trocadores iônicos. Esta propriedade poderá ser o fundamento de uma técnica de separação desses elementos de outros cujas espécies sejam susceptíveis de troca iônica nas mesmas condições.



## 1.5 – TRABALHOS ANTERIORES

A revisão bibliográfica objetivou evidenciar mais os aspectos relacionados à parte experimental deste trabalho, ou seja, as propriedades das espécies hidratadas do Ti(IV), do Zr(IV) e do Th(IV) em soluções ácidas e o comportamento dessas espécies frente aos trocadores de íons sob uma série de condições experimentais diferentes. Tentou-se sempre que possível estabelecer uma ordem cronológica e um encadeamento lógico entre os dados da literatura. Isto não foi sempre fácil devido à escassez de referências bibliográficas específicas sobre o tema desta dissertação e devido às contradições muitas vezes encontradas nessas referências.

### 1.5.1 – TITÂNIO

Há pouca informação na literatura quanto à natureza do Ti(IV) em solução. MORLEY & WOOD<sup>(57)</sup> em 1924 estudaram a peptização de óxidos hidrosos de titânio precipitados em temperaturas diferentes, com ácido clorídrico como agente peptizante, objetivando determinar as quantidades de titânio passando à solução coloidal e à solução verdadeira. O trabalho se apoiou na hipótese avançada por COLLINS & WOOD<sup>(22)</sup> de que a conversão entre as variedades alfa e beta de certos óxidos hidrosos deve-se ao caráter anfotérico do óxido. Isto conduziria à formação de moléculas de grande complexidade provenientes da condensação de unidades funcionando respectivamente como ácido e base. Já no século passado era reconhecido que o ácido titânico ou hidróxido de titânio (IV) existe sob duas formas<sup>(5)</sup>, a alfa ou orto, correspondente à fórmula  $Ti(OH)_4$ , quando preparado a frio e a beta ou meta, tendo a composição  $TiO(OH)_2$ , quando precipitado a quente. O que se tem de fato é o óxido hidroso  $TiO_2 \cdot xH_2O$ <sup>(8)</sup>. A forma alfa ou orto é mais hidratada, contendo dois ou mais moles de água por mol de  $TiO_2$ . A variedade beta ou meta é menos hidratada contendo cerca de um mol de água por mol de  $TiO_2$ .

MAJUMDAR<sup>(54)</sup> estudou a coagulação de soluções coloidais de óxido hidroso de titânio e concluiu ser este um sol tipicamente positivo; apresentou uma lista de ânions classificados segundo a capacidade de coagulação. BHATIA & CHOSH<sup>(7)</sup> prepararam sóis de  $TiO_2 \cdot xH_2O$  pela adição de tetracloreto de titânio em água destilada, seguida de diálise. Estudaram a adsorção de ânions pelos sóis, o poder coagulante dos ânions e o efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento na estabilidade das soluções coloidais. MAHTA & JOSEPH<sup>(53)</sup> estudaram a cinética da coagulação de sóis de  $TiO_2$  por cloretos de sódio e de magnésio e concluíram que a velocidade de coagulação é dependente do tempo de diálise do sol.

Em 1934, PARRAVANO & CAGLIOTI<sup>(59)</sup> mediram a viscosidade em função do pH para determinar a zona de estabilidade de soluções coloidais de  $TiO_2$  preparadas por meio de hidrólise e de diálise, a partir de soluções sulfúricas e clorídricas. Concluíram que as micelas de  $TiO_2$  em meio ácido possuem carga positiva devido à adsorção de íons  $H^+$ . Apresentaram uma série de ânions classificados de acordo com o poder floculante. Mais tarde CAGLIOTI & SARTORI<sup>(17)</sup> estudando os complexos de titânio com tartarato em soluções clorídricas e sulfúricas observaram um comportamento diferente do titânio nas duas soluções. THOMAS & STEWART<sup>(72)</sup> trataram soluções coloidais de  $TiO_2$  com vários agentes complexantes aniônicos e observaram que havia uma elevação no pH, o que foi atribuído à liberação de íons  $OH^-$  devido à complexação do titânio. Notaram também que o envelhecimento das soluções ocasionava um decréscimo no pH e que o aquecimento acentuava este efeito, o que foi atribuído à formação de oxocomplexos (que é apresentada no capítulo II desta dissertação).

Em 1939, WEISER & MILLIGAN<sup>(74)</sup> em um trabalho sobre a constituição dos sistemas coloidais de óxidos hidrosos de vários metais afirmam que "o envelhecimento de sóis de  $TiO_2 \cdot xH_2O$  não envolve condensação ou polimerização mas o crescimento, coalescência e aglomeração de partículas primárias em agregados maiores". Apresentam curvas de desidratação isobárica e diagramas de difração de raios X de amostras de  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , para comprovar sua afirmação.

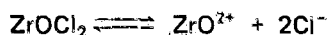
HIXON & FREDRICKSON<sup>(39)</sup> indicam a existência de complexos com uma razão molar de  $Ti/SO_4$  igual a 2 : 1 em soluções de sulfato de titânio e mostram que cerca da metade do total de titânio

dissolvido reage rapidamente com peróxido, ao passo que o restante o faz lentamente. REEVES & BLOUIN<sup>(61)</sup> fizeram reagir soluções de Ti(IV) com o agente complexante tartarato em meio clorídrico e em meio sulfúrico. Interpretaram a diferença de comportamento nos dois meios ácidos em termos da formação de espécies poliméricas do titânio em meio sulfúrico. Os polímeros seriam de baixo peso molecular, contendo pontes oxo bidentadas, formando cadeias lineares solúveis em meio aquoso mas quimicamente inativas quanto a complexação.

DELAFOSSÉ<sup>(28)</sup> defende a coexistência de espécies do tipo  $Ti(OH)_3^{3+}$  e  $TiO^{2+}$ , a primeira existindo em pH 0,3 e a segunda em pH 0,4. BEUKENKAMP & HERRINGTON<sup>(6)</sup> empregaram as técnicas de troca iônica para elucidar a natureza dos íons de Ti(IV) em soluções de ácido perclórico e ácido sulfúrico. Concluíram que em ácido perclórico até 1,5 M Ti(IV) existe em duas formas iônicas:  $Ti(OH)_3^+$  e  $Ti(OH)_2^{2+}$ . Em meio sulfúrico até 2,0 M existiriam as mesmas formas mas haveria a formação dos complexos  $Ti(OH)_3HSO_4$  e  $Ti(OH)_2HSO_4^+$ . Os autores admitem a possibilidade de complexação do Ti(IV) pelo ânion perclorato em concentrações elevadas de ácido perclórico. O trabalho explora faixas mais altas de acidez, acima de 0,5 M, não podendo assim fornecer informações quanto à hidrólise de espécies do titânio em valores mais elevados de pH.

## 1.5.2 – ZIRCÔNIO

Quando tetracloreto de zircônio é dissolvido em água há pronta hidrólise e a solução torna-se muito ácida. A partir desta solução, em condições de super-saturação, cristaliza um material sólido, de fórmula empírica  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , conhecido como cloreto de zirconilo. A rapidez desta preparação havia levado muitos investigadores a concluir que se tratava de um composto verdadeiro que se ionizaria de acordo com a equação:



e que o íon  $ZrO^{2+}$  seria a espécie predominante em soluções aquosas em amplos intervalos de concentração. Na tentativa de verificar sua existência CHAUVENET<sup>(19)</sup> desenvolveu uma titulação condutométrica de soluções aquosas de tetracloreto de zircônio com hidróxido de sódio e anunciou uma inflexão na sua curva de titulação no ponto de equivalência da formação do íon zirconilo. Mais tarde BRITTON<sup>(14)</sup> investigando potenciométricamente tais soluções concluiu que em soluções diluídas há considerável hidrólise, não podendo o íon zirconilo ser considerado a única espécie presente.

Outros investigadores atacaram o problema por métodos diferentes mas visando o mesmo objetivo. RUER<sup>(64)</sup> descobriu que a condutividade do cloreto de zirconilo varia com o tempo, mostrando que a hidrólise é uma reação muito complicada. VENABLE & JACKSON<sup>(73)</sup> repetiram o trabalho de RUER e observaram que a taxa de variação da condutividade era dependente também da temperatura e da concentração de zircônio. ADOLF & PAULI<sup>(2)</sup> executaram um exaustivo estudo das propriedades de soluções envelhecidas de cloreto de zirconilo na faixa de concentração de  $2,2 \times 10^{-3}$  a 0,25 M. Mediram condutividade, pH, ponto de congelamento e observaram a migração iônica sob campo elétrico. Notaram que o zircônio migra para o anodo e para o catodo. Concluíram que a ionização simples do cloreto de zirconilo em soluções aquosas é irrelevante e que suas propriedades são governadas pela hidrólise e formação de íons complexos. Postularam a existência de vários íons poliméricos. LAUBENGAYER & EATON<sup>(50)</sup> tentaram determinar o grau de hidrólise do cloreto de zirconilo medindo sua acidez em várias diluições usando eletrodo de vidro. Concluíram existir em média três íons hidroxila associados a cada átomo de zircônio, na faixa de concentração de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  M. Esta conclusão baseou-se na suposição de que todo o zircônio em solução estaria presente como espécies iônicas. Não obstante, em um estudo de troca iônica AYRES<sup>(4)</sup> mostrou que na concentração de  $3,8 \times 10^{-2}$  M o nitrato de zirconilo dissolvido em água praticamente não sofre troca com resina catiônica. Ele atribuiu este comportamento ao fato de o zircônio estar em forma coloidal mas o mesmo efeito ocorreria se o zircônio estivesse sob a forma de complexos aniônicos. CONNICK & McVEY<sup>(23)</sup> mostraram ser desprezível a complexação do zircônio pelos ânions nitrato e cloreto em valores baixos de acidez, o que veio reforçar os argumentos de AYRES.

CONNICK & McVEY<sup>(23)</sup> fizeram um estudo detalhado da composição das soluções de zircônio em meio de ácido perclórico. Empregaram a técnica de extração por solventes para determinar as espécies iônicas do zircônio e concluíram que em meio de ácido perclórico 2 M há predominância da espécie  $ZrOH^{3+}$  sendo desprezível a polimerização. Ampliando esta linha de trabalho, CONNICK & REAS<sup>(24)</sup> investigaram a polimerização do zircônio em ácido perclórico 1,0 e 2,0 M. Estabeleceram que em concentrações muito baixas de zircônio predomina o íon  $Zr^{4+}$  mas que começam a aparecer espécies poliméricas em ácido perclórico 1,0 M para concentração de  $2 \times 10^{-4}$  M de zircônio e em ácido perclórico 2,0 M para solução  $2 \times 10^{-3}$  M de zircônio.

DEWELL & VOIGHT<sup>(29)</sup> estudaram as propriedades de troca iônica de soluções  $1,4 \times 10^{-3}$  M de cloreto de zirconilo. O teor de espécies catiônicas nas soluções variou entre 99 e 55% na faixa de concentração ácida de  $1,62 \times 10^{-2}$  a  $3,55 \times 10^{-3}$  M. Verificaram ser a troca iônica do zircônio afetada pelo envelhecimento das soluções e pela temperatura. Para tentar explicar este comportamento realizaram medidas de condutância em soluções  $10^{-4}$  M de zircônio variando o tempo de envelhecimento e a temperatura. Concluíram que o cloreto de zirconilo  $1,14 \times 10^{-4}$  M é altamente iônico em solução, mas sofre grande mudança nas vizinhanças do pH 2,0. À medida que se eleva o pH do meio forma-se um sistema muito complicado envolvendo provavelmente íons complexos e espécies coloidais.

LISTER & McDONALD<sup>(52)</sup> empregaram também técnicas de troca iônica para determinar a carga iônica de espécies do zircônio, o grau de interação cátion-ânion na formação de cátions complexos e mostrar a presença de complexos aniônicos, em meio sulfúrico, nítrico, perclórico e clorídrico. Empregaram resinas com diferentes graus de cruzamento e fizeram também medidas de auto-difusão, eletromigração de pH. Concluíram que em baixos valores de acidez existem produtos de hidrólise polinucleares e que para valores de acidez mais altos existem complexos mononucleares catiônicos, aniônicos e sem carga elétrica. Recentemente BROWN<sup>(15)</sup> purificou zircônio por troca iônica utilizando soluções em meio nítrico obtidas da lixiviação de caldazito com ácido nítrico. Para esta purificação este pesquisador tirou partido do fato das espécies coloidais do zircônio não serem fixadas pelos trocadores de íons.

### 1.5.3 – TÓRIO

Em todos os trabalhos consultados os investigadores concordam que o íon  $Th^{4+}$  apresenta alto grau de hidrólise em soluções aquosas. Há contudo divergência de opinião quanto aos produtos de hidrólise. Os primeiros estudos mostraram a produção de íons hidrogênio quando sais de tório são dissolvidos em água; o aumento da acidez deve-se à oxigenação do tório com liberação de prótons<sup>(27,38,13)</sup>.

CHAUVENET & TONNET<sup>(21)</sup> por meio de medidas condutométricas e térmicas de misturas de  $Th^{4+}$  e  $OH^-$  em várias proporções concluíram que se forma a espécie  $Th(OH)_2^{2+}$ . CHAUVENET & SOUTEYRAND-FRANCK<sup>(20)</sup> chegaram à mesma conclusão. Contudo, SCHAAL & FAUCHERRE<sup>(66)</sup>, também a partir de dados potenciométricos, concluíram que se forma o tetrâmero  $Th_4O_8^{8+}$  na hidrólise e SOUCHAY<sup>(71)</sup> mostrou que suas medidas de ponto de congelamento confirmavam a presença desse tetrâmero. Assim tanto complexos mono como polinucleares foram postulados como produtos de hidrólise do tório.

KRAUS & HOLMEBERG<sup>(44)</sup> investigaram a hidrólise de  $Th^{4+}$  por meio de medidas da f.e.m. em soluções em meio clorídrico e perclórico, usando um eletrodo de vidro. Em soluções ácidas foi constatada a presença dos íons  $Th^{4+}$  hidratados, não hidrolizados, sendo esta espécie predominante em meio perclórico. Esses autores constataram também que na faixa de concentração de  $2,5 \times 10^{-4}$  a  $1,5 \times 10^{-2}$  M de tório a hidrólise é desprezível abaixo de pH 3,0 e que a mesma é fortemente dependente da concentração de tório em valores de pH mais altos. Concluíram que à medida que a hidrólise prossegue vão sendo formados produtos cada vez mais polimerizados.

SILLEN e colaboradores<sup>(67,68)</sup> defenderam o ponto-de-vista de que na hidrólise do tório formam-se complexos polinucleares contendo dois ou mais átomos metálicos ligados através de átomos de

oxigênio. Em outro trabalho<sup>(69)</sup> que sumariza os principais resultados obtidos por SILLEN descreve-se a natureza das espécies formadas na hidrólise de vários íons metálicos, inclusive do  $\text{Th}^{4+}$ .

HIETANEN<sup>(36)</sup> desenvolveu um estudo detalhado sobre a hidrólise de  $\text{Th}^{4+}$  seguindo as hipóteses de SILLEN da formação de complexos polinucleares. De acordo com este trabalho formam-se uma série de complexos do tipo  $\text{Th}(\text{OH})_3\text{Th}_n^{(4+n)+}$  com  $n=1, 2, 3 \dots$  etc. Em trabalho posterior, HIETANEN & SILLEN<sup>(37)</sup> indicam que no sistema cloreto os complexos mais prováveis seriam  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$  e  $\text{Th}_2\text{OH}^{7+}$ . LEFEBVRE<sup>(51)</sup> recalculando dados obtidos por HIETANEN indicou a existência também de  $\text{Th}_7(\text{OH})_x$  com  $x=18$  a 21. KATZ & SEABORG<sup>(42)</sup> observaram que é plausível supor que os complexos citados por HIETANEN formem cadeias lineares, embora os dados não permitam qualquer conclusão quanto à forma dos complexos.

Os resultados obtidos por DOBRY-DUCLAUX e outros<sup>(30)</sup> sobre hidróxido de tório coloidal preparado por diálise de cloreto de tório diluído, evidenciam que os produtos da hidrólise do  $\text{Th}^{4+}$  de fato existem como complexos polinucleares em forma de cadeias lineares. Neste trabalho, estudos de viscosidade, espalhamento de luz, refração e de microscopia eletrônica levaram à conclusão que as partículas de hidróxido de tório coloidal são filiformes, com diâmetro de cerca de 18 Å e comprimento médio de 700 Å.

KRAUS e colaboradores<sup>(46)</sup> desenvolveram estudos de equilíbrio de ultracentrifugação de  $\text{Th}(\text{IV})$  em soluções perclóricas. Constataram a existência de espécies poliméricas de graus de complexidade diferentes, aparentemente em equilíbrio, sem que houvesse uma de baixo peso molecular especialmente estável. KRAUS concluiu que nos estádios incipientes da hidrólise as espécies mononucleares podem ser importantes, mas nos estádios posteriores predominam as espécies polinucleares. Foi também destacado por KRAUS<sup>(46)</sup> e por KILPATRICK<sup>(43)</sup> que se devem levar em conta os ânions presentes em solução. Os ânions iriam competir com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$  pelas posições disponíveis nas esferas de coordenação dos íons metálicos e assim destruiriam as pontes reduzindo o grau de polimerização.

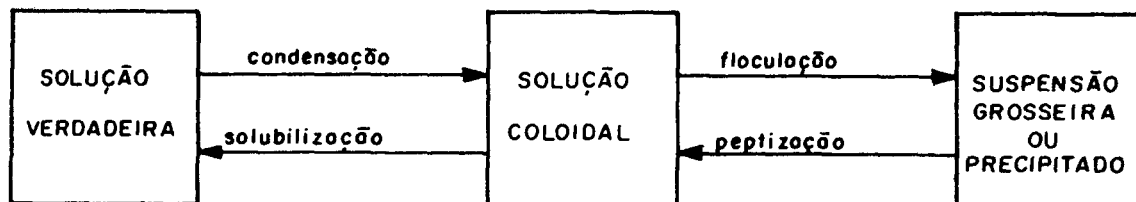
## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

#### II.1 – PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES DE TITÂNIO, DE ZIRCÔNIO E DE TÓRIO

O titânio, o zircônio e o tório podem se encontrar em soluções aquosas sob diversas formas dependendo das condições de preparação. Os parâmetros pH, temperatura, idade da solução, concentração do elemento e o tipo de ânion presente determinam em grande parte o comportamento desses elementos em solução<sup>(5,7,24,29,43,44,46,59,73)</sup>. O tipo de ânion presente e o pH da solução são os parâmetros mais importantes porque determinam o comportamento geral do elemento. Os outros parâmetros apresentam importância secundária pois apenas introduzem variações maiores ou menores no comportamento já estabelecido pelos dois primeiros. Por esse motivo, neste trabalho deu-se maior ênfase ao tipo de ácido e sua concentração, no estudo do comportamento das espécies hidrolizadas do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas trocadoras de íons. Não obstante, para se obterem informações adicionais, estudou-se também a influência da temperatura, do tempo de envelhecimento e da concentração do elemento no grau de hidrólise do titânio, do zircônio e do tório. A sistemática adotada consistiu em variar um dos parâmetros mantendo os outros quatro constantes.

Dependendo do tipo de ânion presente, do pH, da temperatura, da idade da solução e da concentração do elemento, o titânio, o zircônio ou o tório podem se apresentar em meio aquoso como íons pequenos de uma solução verdadeira, como espécies condensadas ou poliméricas de dimensões de partícula coloidal ou como partículas maiores formando suspensões grosseiras ou precipitados. As interconversões, bem como as respectivas operações envolvidas podem ser representadas pelo esquema,



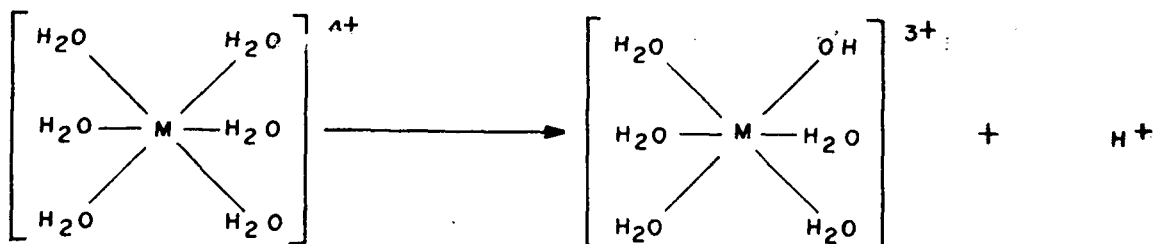
O principal fator determinante dessas três formas em que se podem encontrar as espécies hidratadas do titânio, do zircônio e do tório é o tamanho da espécie. As espécies coloidais são aquelas que possuem dimensões dentro da faixa de 0,001 a 1  $\mu\text{m}$  (10 a 10.000  $\text{\AA}$ ). Para dimensões inferiores e superiores a esta faixa tem-se respectivamente espécies pequenas formando soluções verdadeiras e espécies grandes integrando as suspensões grosseiras ou precipitados.

As dispersões coloidais envolvem um estado intermediário de subdivisão da matéria. Tanto a condensação dos íons de titânio, zircônio ou tório, a partir das soluções verdadeiras dos sais desses elementos, como a peptização dos hidróxidos ou óxidos hidrosos respectivos com agentes peptizantes adequados podem fornecer dispersões coloidais. Nunca se têm todas as partículas com o mesmo tamanho, em geral elas se distribuem em uma larga faixa de dimensões, podendo coexistir numa mesma solução íons pequenos com espécies coloidais e estas com partículas grandes de suspensões grosseiras.

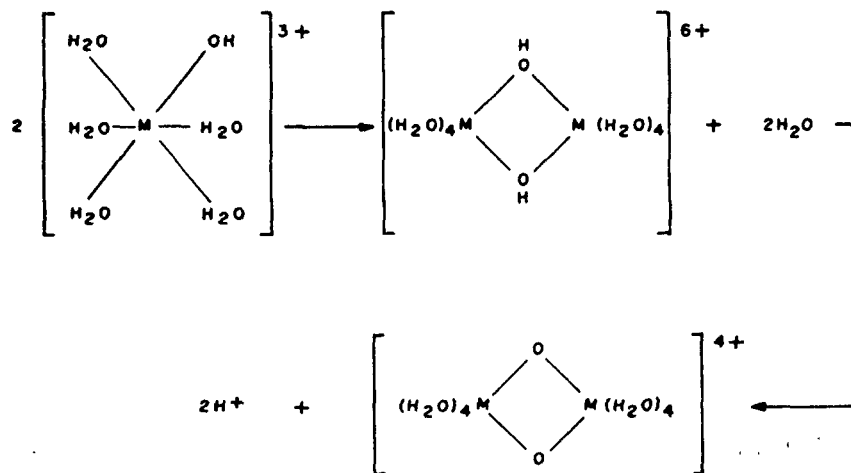
### II.1.1 – HIDRÓLISE DOS ÍONS Ti(IV), Zr(IV) e Th(IV) EM SOLUÇÕES ÁCIDAS.

Dependendo do meio ácido e do pH, o titânio, o zircônio e o tório podem se encontrar em solução como espécies aniônicas, complexos catiônicos, íons simples ou espécies hidrolizadas<sup>(59,52,44)</sup>. Em meio perclórico esses elementos não formam espécies aniônicas em condições usuais, mas formam espécies hidrolizadas quando se eleva o pH. Isto ocorre qualquer que seja o meio ácido.

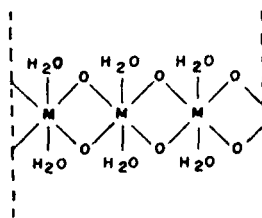
Vários autores<sup>(18,60,61,72)</sup> propuseram o seguinte mecanismo de hidrólise para esses íons: supõe-se que os íons tetravalentes Ti(IV), Zr(IV) ou Th(IV) encontram-se em solução aquosa ácida como aquo-complexos hexacoordenados onde as seis moléculas de água de coordenação ocupam os vértices de um octaedro regular. À medida que se eleva o pH da solução, o que se consegue pela neutralização parcial dos íons  $\text{H}^+$  ou remoção dos mesmos por diálise, haveria liberação de mais íons  $\text{H}^+$  por parte do complexo, para compensar a perda: ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$  ou  $\text{Th}$ )



Esta etapa seria seguida por uma dimerização, com posterior liberação de dois íons  $\text{H}^+$ :



Com elevação adicional do pH o processo continuaria formando-se cadeias do tipo:



Essas cadeias solúveis em água cresceriam, haveria coalescência formando-se flocos e finalmente ocorreria a precipitação do hidróxido ou óxido hidroso. Muitos autores<sup>(5,8,10,65)</sup> preferem o termo óxido hidroso a hidróxido, pois o que se tem na verdade são unidades  $\text{MO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na cadeia polimérica.

Não faz parte do objetivo desta dissertação investigar se o mecanismo de hidrólise acima proposto é válido. Foi apresentado apenas como ilustração mas explica bem a condensação e floculação de espécies do titânio, zircônio e tório, passando-se intermediariamente por espécies coloidais. A temperatura e a idade da solução também influem na hidrólise dos íons desses elementos. De um modo geral, quanto maior a temperatura e o tempo de envelhecimento da solução maior o grau de hidrólise.

### II.1.2 – PEPTIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE ÓXIDOS HIDROSOS DE TITÂNIO, ZIRCÔNIO E TÓRIO

O mecanismo inverso da hidrólise, a peptização e solubilização do precipitado de óxido hidroso, é conseguido pelo abaixamento do pH, o que implica no aumento da concentração de íons  $\text{H}^+$ . Os ácidos minerais são por isso os agentes peptizantes mais adequados para os óxidos hidrosos desses elementos. Nos estádios intermediários do crescimento ou da diminuição as espécies formadas atingem dimensões de partícula coloidal. Nesta faixa de dimensão pode haver adsorção de íons  $\text{H}^+$  ou de outro íon pelas partículas coloidais, formando-se micelas eletricamente carregadas. Estas micelas de mesma carga repelem-se mutuamente, provendo a estabilidade das dispersões coloidais dos óxidos hidrosos de titânio, zircônio ou tório.

### II.2 – MÉTODOS USUAIS DE SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES COLOIDAIS DOS ÍONS DE SOLUÇÃO VERDADEIRA EM SISTEMAS MISTOS

Em uma solução aquosa límpida de Ti, Zr ou Th podem coexistir as espécies catiônicas, aniônicas e coloidais desses elementos com íons de outros eletrólitos presentes. Não pode coexistir óxido hidroso na forma de precipitado. Qualquer partícula de dimensão superior a  $1 \mu\text{m}$  decanta num tempo inferior a

48 horas e após esse tempo o sistema conterá apenas espécies coloidais e íons em solução verdadeira. Para eliminar da dispersão coloidal os íons do eletrólito existem os seguintes métodos convencionais:

### II.2.1 – DIÁLISE

Por meio da diálise a separação se dá pela difusão do eletrólito através de uma membrana como pergaminho, celofane ou colóido, permeável às moléculas do solvente e aos íons de baixo peso molecular do eletrólito mas impermeável às partículas coloidais que são maiores. As dispersões são colocadas em invólucros destas membranas que são em seguida imersas em água destilada.

A diálise é um processo muito lento, levando dias e até semanas para se completar. A difusão dos íons do eletrólito ocorre devido ao gradiente de concentração entre a solução e a água externa à membrana; para acelerar a diálise essa água deve ser continuamente renovada.

A diálise é um processo muito empregado na preparação e purificação de soluções coloidais de óxidos hidrosos. Não foi utilizado neste trabalho porque o objetivo não foi exatamente preparar soluções coloidais do titânio, do zircônio ou do tório, mas sim estudar como as soluções desses elementos se comportam nas condições de troca iônica.

### II.2.2 – ULTRAFILTRAÇÃO

Processo semelhante à filtração de precipitados, exceto que em lugar do papel de filtro comum usa-se uma membrana impermeável a partículas coloidais. Aplica-se pressão à solução forçando-a através da membrana.

Os ultrafiltros têm grande aplicação em separações biológicas de bactérias e vírus, sendo também úteis na separação de óxidos hidrosos coloidais. MORLEY & WOOD<sup>(57)</sup> empregaram esta técnica para acompanhar o grau de formação de óxido hidroso coloidal de titânio pela peptização com ácido clorídrico.

### II.2.3 – ULTRACENTRIFUGAÇÃO

Partículas de dimensões maiores que as da faixa coloidal sedimentam pela ação da gravidade. Na faixa coloidal há o movimento browniano que conduz à difusão da partícula coloidal, impedindo-a de sedimentar. Se no sistema for introduzida uma força externa, além do peso da partícula coloidal esta poderá eventualmente sedimentar, separando-se assim dos íons menores do eletrólito. Isto é conseguido por meio de ultracentrífugas onde se atingem velocidades angulares da ordem da ordem de  $10^6$  r.p.m. É um processo muito usado para separar componentes celulares em solução coloidal, servindo também à determinação do peso molecular de macromoléculas.

JOHNSON & KRAUS<sup>(40)</sup> usaram a ultracentrifugação para estudar o grau de polimerização de espécies do zircônio em meio clorídrico. Esta não é contudo técnica simples, além de exigir aparelhagem especial exige métodos delicados de medida.

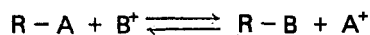
## II.3 – COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES DE TITÂNIO, ZIRCÔNIO E TÓRIO FRENTE ÀS RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

### II.3.1 – RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

As resinas sintéticas comerciais consistem de grãos esféricos de 20 a 400 mesh (0,841 a 0,04 mm) formados de hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas (estireno-divinilbenzeno),

contendo grupos ionizados presos às cadeias poliméricas tridimensionais. Para compensar eletricamente a carga desses grupos ionizados estão associados a eles íons de carga oposta que podem migrar livremente para dentro e para fora da estrutura porosa da resina. O tipo de grupo ionizado determina se a resina é catiônica, aniônica, forte ou fraca.

O mecanismo de troca iônica pode ser representado pela equação:



onde R<sup>-</sup> representa um grupo funcional ionizado de uma resina catiônica e A<sup>+</sup> e B<sup>+</sup> são cátions. Os cátions A<sup>+</sup> inicialmente presos nos grupos funcionais da resina foram substituídos pelos cátions B<sup>+</sup>. Esta troca pode ser devida a vários fatores incluindo-se entre eles uma maior afinidade do íon B<sup>+</sup> pela resina, ou uma concentração grande deste íon na solução. No último caso, a lei da ação das massas orienta a troca no sentido de redistribuir as concentrações dos íons A<sup>+</sup> e B<sup>+</sup> de acordo com os coeficientes de partição desses íons entre a fase aquosa e a fase resina.

### II.3.2 – TÉCNICAS DE TROCA IÔNICA<sup>(1)</sup>

As operações de troca iônica podem ser descontínuas, quando realizadas em copo (batch) ou contínuas quando em colunas. As operações contínuas têm a vantagem de apresentar grande número de equilíbrios consecutivos, enquanto as descontínuas são limitadas pelos coeficientes de partição dos íons entre a fase aquosa e a fase resina.

Nas operações em colunas a solução contendo os íons a serem absorvidos pela resina chama-se solução de carga, solução influente ou simplesmente influente. Esta solução depois de ser percolada e recolhida na parte inferior da coluna recebe o nome de solução efluente ou efluente.

Para retirar da resina os íons absorvidos, operação esta que nas convenções da troca iônica recebe o nome de eluição, usa-se uma solução apropriada para cada caso. Esta é a solução eluente ou eluente. Ao ser recolhida esta solução recebe o nome de eluído. Um eluente adequado deve conter íons que tenham boa afinidade com a resina e numa concentração suficientemente elevada para que a lei da ação das massas oriente a troca no sentido da eluição total dos íons originalmente fixados à resina.

Uma vez escolhidos o tipo de resina a ser usado, os volumes de resina e de solução de carga, resta determinar a velocidade com que se deve percolar a solução e eluir a coluna de resina. Quanto mais lenta a passagem da solução através da coluna mais eficiente é o processo, o limite inferior estando ao redor de 0,1 ml por cm<sup>2</sup> por minuto. O fluxo das soluções escolhido deve atender a dois compromissos: a fixação ou eluição devem ser o mais eficientes possíveis dentro do tempo mínimo necessário, já que a troca iônica é por natureza um processo relativamente moroso.

### II.3.3 – APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE TROCA IÔNICA AO ESTUDO DAS SOLUÇÕES DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO

Usam-se colunas de resinas iônicas geralmente para separar íons. Um dos parâmetros importantes nesses processos de separação é a carga dos íons. Como princípio geral tem-se que quanto maior a carga do íon mais firmemente ele se fixa ao trocador iônico<sup>(4)</sup>. Com base neste princípio separa-se Na<sup>+</sup> de Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup> e de outros íons polivalentes.

Se por alguma razão um elemento estiver presente numa forma na qual não se fixe à resina pode-se separá-lo de todos os outros íons metálicos simplesmente pela passagem da solução através da coluna de um trocador de íons apropriado, dessa maneira purificando-o. Um exemplo é a purificação de crômio,



separando-o dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Usa-se uma coluna de resina catiônica; oxida-se o  $\text{Cr}^{3+}$  a cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Ao se percolar a solução através da coluna fixam-se as impurezas catiônicas e o cromo passa puro ao efluente. Pode-se assim complexar um íon positivo com agente complexante aniônico, de forma que o complexo tendo carga residual negativa não seja absorvido por um trocador catiônico. Este é um processo muito conhecido e de emprego generalizado.

Outra maneira de dificultar ou impedir que um íon se fixe à resina é reduzir-lhe a carga ou anulá-la. À medida que a carga iônica diminui, menos firmemente uma espécie se prende à resina, até que no caso de carga nula ela não se retém mais, passando através da coluna de trocador sem sofrer troca iônica. Se a espécie continua carregada ainda mas com uma carga efetiva pequena ela também se separa dos íons de carga maior e o processo é conhecido por cromatografia de troca iônica.

Outros fatores muito importantes nas separações por resinas iônicas são o tamanho do íon e o tamanho dos poros dos grãos de resina. Quanto menor o íon solvatado mais rapidamente ele se difunde na solução e no interior do grão da resina. Como conseqüência ele se fixa preferencialmente em relação aos íons maiores. Se o tamanho da espécie iônica atinge dimensões iguais ou maiores que os poros da resina ela não se fixa mais, por impossibilidade de penetrar no interior do grão, mas passa através da coluna, indo para o efluente. Neste caso a superfície do grão da resina funciona como uma peneira molecular. Os poros das resinas comerciais microreticulares têm dimensões da ordem de 15 Å (resina com 8% de divinilbenzeno, e uma espécie cujo tamanho é desta ordem ou maior é uma espécie coloidal.

As espécies coloidais apresentam os dois últimos aspectos desfavoráveis à sua fixação na resina: carga efetiva pequena ou nula e tamanho grande, entre 10 e 10.000 Å.

Conforme foi já mencionado, numa solução límpida de Ti, Zr ou Th podem coexistir espécies catiônicas e aniônicas cujas dimensões se estendem desde as de íons pequenos até as de moléculas grandes na faixa de partícula coloidal. À medida que se aumenta o peso molecular de uma espécie polimérica a carga efetiva, ou seja, carga por átomo, decresce. Desse modo, podem-se considerar as espécies coloidais provenientes da hidrólise dos íons Ti(IV), Zr(IV) ou Th(IV) como tendo carga efetiva praticamente nula.

A carga efetiva não deve ser confundida com a carga superficial proveniente da adsorção de íons  $\text{H}^+$ . Essa carga superficial não conduz à troca iônica pois uma espécie com área específica capaz de adsorver íons já é uma espécie grande bastante para penetrar nos poros dos grãos das resinas comerciais.

A formação de espécies aniônicas com o ânion do ácido presente cresce à medida que se eleva a concentração do ácido. É fato conhecido que o tório não tem tendência a formar espécies aniônicas, a não ser em concentrações elevadas de certos ácidos. Já o titânio e o zircônio formam complexos aniônicos em concentrações relativamente baixas dos ácidos usuais.

Ao ser percolada em uma coluna de resina catiônica uma solução de um dos elementos acima, será retida na resina apenas a fração do elemento que se encontra em forma de espécies catiônicas de tamanho pequeno. Não serão retidas as frações que se encontrem como complexos aniônicos ou como espécies grandes na faixa de partícula coloidal, pelos motivos acima expostos.

A aplicação das técnicas de troca iônica permitirá então avaliar quais as condições operacionais em que o titânio, o zircônio e o tório se encontram em soluções aquosas ácidas respectivamente como espécies catiônicas, aniônicas ou coloidais.

## CAPÍTULO III

### APARELHAGEM, REAGENTES E MÉTODOS DE MEDIDA

#### III.1 — EQUIPAMENTOS

— 3 colunas de vidro de 30 cm de altura e 1,20 cm de diâmetro interno, usadas nas operações de troca iônica. Uma das colunas possui uma camisa de aquecimento externa para circulação de líquido aquecido e foi utilizada nos estudos de variação de temperatura.

– Aparelho usado para medidas de pH – potenciômetro modelo E-396. Procedência Metrohm, Suíça.

– Dispositivo aquecedor-circulador de água para aquecimento da coluna encamisada – modelo Thermomix II, 115 V, 750 W. Procedência B. Braun, Alemanha.

– Vidraria, ferragens e aparelhagem usuais em laboratório.

A montagem dos equipamentos utilizados nas séries de experiências onde se estudou a variação do pH, da idade das soluções e da concentração do elemento está representada na figura 1 e a montagem dos equipamentos destinados às séries de experiências onde se estudou a variação da temperatura é mostrada na figura 2.

### III.2 – REAGENTES

– Resina catiônica forte Nalcite HCR (análoga à Dowex 50-X8). Esta resina tem as seguintes especificações:<sup>(35,58)</sup>

- grupo iônico:  $-\text{SO}_3^-$  (sulfônico)
- matriz: poliestireno, com ligações cruzadas, contendo 8% de divinilbenzeno (DVB)
- capacidade nominal da resina seca: 4,9-5, 2 meq/g
- capacidade nominal da resina úmida: 1,9 meq/cm<sup>3</sup>
- aspecto: contas esféricas de 20-60 mesh (0,84 a 0,25 mm de diâmetro)
- temperatura máxima de operação: 150°C
- faixa de pH permissível: 0-14
- procedência: Nalco Chemical Co., fornecida na forma sódica, (R-Na)

– Resina aniônica forte Nalcite SBR (análoga à Dowex 1). Especificações:<sup>(35,58)</sup>

- grupo iônico:  $-\text{N}(\text{alquil})_3^+$
- matriz de poliestireno, com ligações cruzadas, contendo 8% de divinilbenzeno (DVB)
- capacidade nominal da resina seca: 3,5 meq/g
- capacidade nominal da resina úmida: 1,33 meq/cm<sup>3</sup>
- aspecto: contas esféricas de 20-60 mesh (0,84 a 0,25 mm de diâmetro)
- temperatura máxima de operação: 50°C
- procedência: Nalco Chemical Co., fornecida na forma cloreto (R-Cl)

– Dióxido de titânio, de grau analítico, procedência Carlo Erba.

– Sulfato duplo de zircônio e sódio, de grau técnico, proveniente da Usina de Santo Amaro-CBTN, São Paulo.

– Oxicarbonato de tório, de grau técnico, procedente da Usina de Santo Amaro-CBTN, São Paulo.

– Ácido perclórico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxido de amônio, (todos concentrados) e nitrato de amônio cristalizado, todos de procedência Carlo Erba. Sulfato de amônio de procedência J. T. Baker. Todos os reagentes deste item foram de grau analítico.

– Demais reagentes usuais em laboratório químico.



Figura 1 – Montagem das colunas para as experiências à temperatura ambiente.

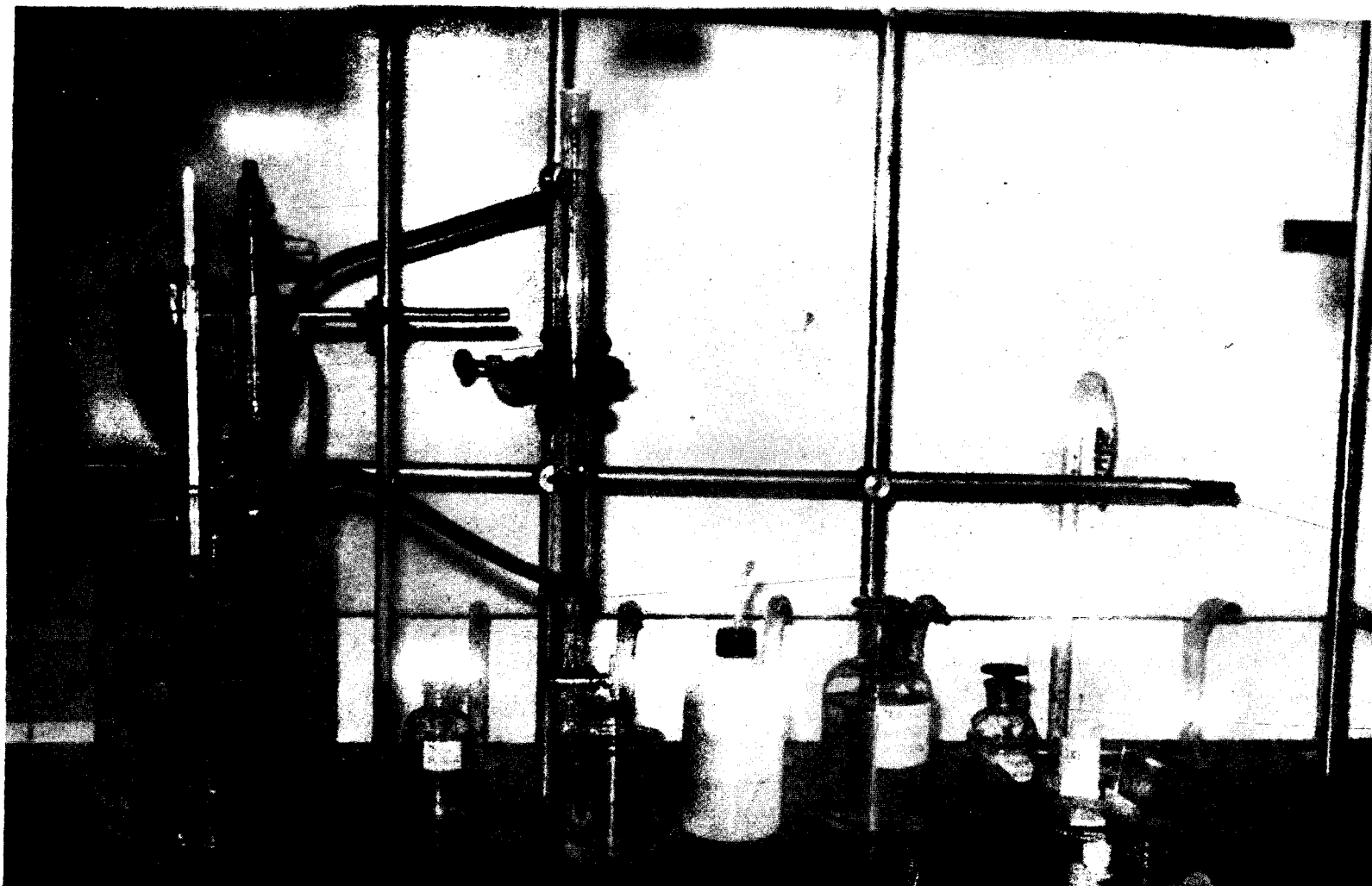


Figura 2 — Montagem da coluna encamisada para as experiências com controle de temperatura.

### III.3 – MÉTODO ANALÍTICO PARA TITÂNIO, ZIRCÔNIO E TÓRIO

Os três elementos foram determinados nas soluções-estoques, soluções de carga, bem como nas soluções efluentes e eluídas, por meio de análises gravimétricas.

As soluções foram neutralizadas a frio com hidróxido de amônio, até reação alcalina ao papel de tornassol. O precipitado volumoso e gelatinoso de óxido hidroso formado apresenta filtração instantânea. Verificou-se que se a precipitação é feita a frio e o precipitado é transferido de uma vez ao papel de filtro, com auxílio de frasco-lavador, não há aderência do material nas paredes do copo. O precipitado é secado junto com o papel de filtro em cadinho de porcelana, usando-se uma lâmpada de radiação infra-vermelha. Os cadinhos são calcinados a 900°C durante uma hora e o elemento é pesado na forma de seu dióxido,  $MO_2$  ( $M = Ti, Zr$  ou  $Th$ ).

Para as soluções-estoques que eram mais concentradas tomaram-se alíquotas de 10 ml para as análises. Para as soluções efluentes e eluídas as análises foram feitas usando-se o volume total de solução.

Em todos os casos as análises gravimétricas mostraram ser de grande exatidão e apresentaram boa precisão. Por estes motivos, apesar de serem trabalhosas, foram consideradas apropriadas para determinar os elementos estudados nesta dissertação.

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

#### IV.1 – PREPARO DAS SOLUÇÕES-ESTOQUES

##### IV.1.1 – SOLUÇÕES-ESTOQUES DE TITÂNIO

A princípio foi muito difícil obter soluções concentradas de titânio nos meios perclórico, clorídrico, nítrico e sulfúrico. Disponha-se de um método baseado na fusão de  $TiO_2$  com persulfato de potássio. Este método além de conduzir a soluções impurificadas com potássio só é factível para concentrações da ordem de uma grama de  $TiO_2$  por litro devido ao grande excesso de persulfato de potássio necessário (20 vezes o peso de  $TiO_2$ ). Desejavam-se soluções de 15 g  $TiO_2$ /l. Após várias tentativas desenvolveu-se o seguinte método:

Colocam-se em copo de 500 ml 8 g de  $TiO_2$  anidro de grau analítico e adicionam-se com agitação cerca de 30 ml de ácido sulfúrico concentrado, 18 M (o que aproximadamente corresponde a uma massa de ácido igual a sete vezes a massa do óxido de titânio). Forma-se uma pasta branca. Esta pasta é aquecida a cerca de 250°C por umas três horas, tornando-se amarelada. Deixa-se esfriar e adicionam-se lentamente cerca de 400 ml de água desionizada mantendo-se em repouso por 24 horas. Neste período toda a torta amarelada é dissolvida fornecendo uma solução límpida de titânio em meio sulfúrico. A solução é analisada quanto à concentração de titânio e por diluição obtém-se 15 g  $TiO_2$ /l, a acidez livre em torno de 1 M  $H_2SO_4$ .

Para se obterem soluções de titânio em meio de outros ácidos, ou em meio sulfúrico com acidez livre abaixo de 1 M, a solução acima é neutralizada com a quantidade estequiométrica de hidróxido de amônio. Precipita-se o óxido hidroso de titânio, volumoso e gelatinoso. Esta operação deve ser feita a frio, em torno de 15°C, para se formar a variedade orto ou alfa do  $TiO_2 \cdot xH_2O$  que é muito hidratada e solúvel nos ácidos inorgânicos. Em temperaturas mais elevadas forma-se a variedade meta ou beta do óxido hidroso de titânio que é menos rica em água e dificilmente solúvel nos ácidos minerais a frio. O precipitado é

decantado e agitado com água pura várias vezes, até que o sobrenadante da decantação não dê mais reação de sulfato ao cloreto de bário. Filtra-se então a polpa de óxido hidroso deixando-se escorrer a água por gravidade. (Não se deve filtrar a vácuo pois a perda excessiva de água por parte da polpa reduz-lhe a solubilidade em ácidos).

Prepara-se uma solução 5-6N do ácido no meio do qual se quer obter a solução do óxido hidroso de titânio, calculando-se a quantidade que forneça a acidez livre final desejada. A polpa é transferida para um copo de 500 ml e o papel de filtro é lavado com a solução ácida, juntando-se a solução de lavagem à polpa no copo. O restante da solução ácida é adicionada ao copo o qual deve permanecer em local frio até que a polpa seja totalmente peptizada pelo ácido formando finalmente uma solução límpida. Isto leva de 24 a 48 horas. Não se deve agitar a polpa pois a mistura rápida com a solução ácida pode conduzir a uma suspensão que não se dissolve mais. A solução límpida obtida é então homogeneizada, filtrada e analisada quanto ao teor de  $\text{TiO}_2$ . Faz-se a diluição necessária para obter a concentração final de  $15 \text{ gTiO}_2/1$ . Obtém-se assim a solução-estoque concentrada no meio do ácido e com acidez livre desejados. Neste trabalho as soluções-estoques de titânio tiveram as seguintes características:

- 1)  $10,04 \text{ gTiO}_2/1$  ( $12,56 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{HClO}_4$  0,89 M
- 2)  $15,10 \text{ gTiO}_2/1$  ( $18,89 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{HNO}_3$  0,94 M
- 3)  $15,43 \text{ gTiO}_2/1$  ( $19,31 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{HCl}$  0,84 M
- 4)  $15,09 \text{ gTiO}_2/1$  ( $18,88 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,42 M

#### IV.1.2 – SOLUÇÕES-ESTOQUES DE ZIRCÔNIO

Partiu-se de um sulfato duplo de zircônio e sódio úmido que continha cerca de 60% de  $\text{ZrO}_2$ . Esse sulfato duplo continha além de água um teor de impurezas inferior a 1% exceto quanto ao háfnio, cujo teor foi aquele do minério, entre 0,4 e 2%. Mas esse teor de Hf não altera o comportamento químico do zircônio, conforme observa Blumenthal<sup>(9)</sup>.

Pesou-se a quantidade que fornecesse a concentração final desejada de  $\text{ZrO}_2$  mais um pequeno excesso para compensar as eventuais perdas. Esta quantidade foi dissolvida com pequena quantidade do ácido no meio do qual se queria a solução. Neutralizou-se então a solução com excesso de hidróxido de amônio para precipitar o óxido hidroso de zircônio e separar o sódio. O precipitado volumoso e gelatinoso foi decantado e lavado várias vezes até que o sobrenadante não apresentou mais reação alcalina ao papel de tornassol, indicando assim que o excesso de hidróxido de amônio fora eliminado. Estas operações garantiram que também o sódio tinha sido eliminado. A polpa de  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  foi filtrada e dissolvida no ácido desejado em cada caso, obtendo-se soluções límpidas. As soluções foram analisadas quanto ao teor de zircônio e a concentração final foi acertada em torno de  $15 \text{ gZrO}_2/1$ . As soluções estoques de zircônio obtidas tiveram as características:

- 1)  $15,04 \text{ gZrO}_2/1$  ( $12,20 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{HClO}_4$  1,10 M
- 2)  $15,03 \text{ gZrO}_2/1$  ( $12,19 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{HNO}_3$  2,01 M
- 3)  $15,04 \text{ gZrO}_2/1$  ( $12,20 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{HCl}$  1,50 M
- 4)  $12,00 \text{ gZrO}_2/1$  ( $9,73 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,03 M

#### IV.1.3 – SOLUÇÕES-ESTOQUES DO TÓRIO

Partiu-se do oxicarbonato de tório. Pesou-se a quantidade que após a diluição final fornecesse a concentração de  $12,5 \text{ gThO}_2/1$ . O oxicarbonato de tório foi dissolvido diretamente no ácido no meio do

qual se desejava a solução, após calcular a quantidade de ácido que fornecesse a acidez livre final desejada. Esta operação foi pouco trabalhosa porque o oxicarbonato de tório é muito solúvel nos ácidos minerais e não há necessidade de eliminar substâncias estranhas. A dissolução se dá de acordo com a reação:



sendo  $\text{A}^-$  o ânion do ácido usado. As soluções foram analisadas quanto ao teor de  $\text{ThO}_2$  e a concentração final acertada. Foram as seguintes as soluções-estoques de tório obtidas:

- 1) 12,55 g $\text{ThO}_2$ /1 ( $4,75 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{HClO}_4$  0,81 M
- 2) 12,50 g $\text{ThO}_2$ /1 ( $4,73 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{HNO}_3$  0,68 M
- 3) 12,48 g $\text{ThO}_2$ /1 ( $4,72 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{HCl}$  0,90 M
- 4) 12,51 g $\text{ThO}_2$ /1 ( $4,73 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,29 M

As soluções-estoques descritas nos itens IV.1.1, IV.1.2 e IV.1.3, do titânio, do zircônio e do tório, foram usadas nas séries de experiências em que se variou o pH, a temperatura e a idade das soluções. Para as séries de experiências em que se variou a concentração do elemento foram preparadas soluções-estoques mais concentradas, seguindo a mesma sistemática descrita acima. Foram as seguintes as soluções preparadas:

- 1) 25 g $\text{TiO}_2$ /1 ( $31,29 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,37 M
- 2) 25 g $\text{ZrO}_2$ /1 ( $20,28 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{HCl}$  0,95 M
- 3) 50 g $\text{ThO}_2$ /1 ( $18,93 \times 10^{-2}$  M) em  $\text{HCl}$  0,90 M

## IV.2 – MONTAGEM DAS COLUNAS DE RESINA

A resina catiônica usada foi Nalcite HCR que é uma resina catiônica tipo forte análoga à Dowex 50-X8. As especificações desta resina estão no capítulo III desta dissertação, na parte referente aos reagentes.

### IV.2.1 – TRATAMENTO DA RESINA

Tomam-se 10  $\text{cm}^3$  da resina úmida, medidos em proveta graduada e transfere-se à coluna com auxílio de frasco lavador contendo água desionizada. Percolam-se na coluna cerca de 60 ml de ácido sulfúrico 2 M para eluir alguma impureza metálica e levar toda a resina à forma R-H. A coluna é então lavada com água desionizada até eliminação total do ácido intersticial. Em seguida percolam-se lentamente 30 ml de solução de hidróxido de amônio 2 M para transformar a resina na forma R-NH<sub>4</sub>. Esta transformação é total e rápida porque ocorre a neutralização dos íons  $\text{H}^+$  absorvidos na resina pelos íons  $\text{OH}^-$  da base, e a razão de se percolar lentamente é evitar o aquecimento excessivo da resina. A coluna é então totalmente lavada com água desionizada até que a água de lavagem não apresente mais reação básica ao papel de tornassol. A coluna está então pronta para a percolação das soluções de carga do titânio, zircônio ou tório.

### IV.2.2 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA RESINA

A capacidade da resina catiônica úmida foi experimentalmente determinada da seguinte maneira:

10 cm<sup>3</sup> da resina úmida foram totalmente levados à forma R-H pela percolação de excesso de ácido. Todo o ácido intersticial foi eliminado por exaustivas lavagens com água desionizada. Eluiu-se então lentamente com solução de cloreto de sódio 2 M até que no eluído não mais se registrou a presença de íons H<sup>+</sup> com papel indicador. Levou-se o eluído a 250 ml, dos quais duas alíquotas de 25 ml foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,1 M usando-se metil-orange como indicador. Por meio de cálculo encontrou-se a quantidade total de íons hidrogênio absorvidos na resina, o que forneceu uma capacidade média de 1,96 miliequivalentes por cm<sup>3</sup> de resina úmida.

#### IV.3 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DO pH NOS MEIOS PERCLÓRICO, NÍTRICO, CLORÍDRICO E SULFÚRICO

##### IV.3.1 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Estas séries de experiências foram conduzidas à temperatura ambiente e as soluções foram percoladas logo após a preparação, sendo considerado zero o tempo de envelhecimento nestas condições. A concentração do elemento em termos do seu dióxido foi também mantida constante em cada série de experiências. Nas quatro séries do zircônio a concentração foi de 6,0 gZrO<sub>2</sub>/1 o que equivale a  $4,87 \times 10^{-2}$  M. Nas séries do tório a concentração foi de 5,0 gThO<sub>2</sub>/1 ( $1,89 \times 10^{-2}$  M). Nos meios clorídrico e sulfúrico a concentração do titânio foi de 6,0 gTiO<sub>2</sub>/1 ( $7,51 \times 10^{-2}$  M) e nos meios nítrico e perclórico a concentração deste elemento foi respectivamente de 1,5 e 2,0 gTiO<sub>2</sub>/1 ( $1,88 \times 10^{-2}$  e  $2,50 \times 10^{-2}$  M). Esses valores baixos foram estabelecidos após várias experiências onde se evidenciou ser difícil conseguir soluções mais concentradas de TiO<sub>2</sub> nos meios de HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> para valores de pH acima de 1,0 nas condições operacionais utilizadas.

##### IV.3.2 – PROCEDIMENTO

###### IV.3.2.1 – PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CARGA

Partindo-se das soluções-estoques concentradas pipetam-se as quantidades que levadas a 50 ml forneçam as concentrações finais desejadas, e indicadas em IV.3.1. Em cada experiência particular, este volume de solução-estoque é transferido a copo de 50 ml que já contém uma pequena barra agitadora metálica revestida de teflon. O copo é colocado sobre um agitador magnético de modo a manter-se uma agitação suave e uniforme. Dentro da solução mergulha-se a extremidade do eletrodo de vidro do aparelho medidor de pH. Lentamente, gota a gota, adiciona-se solução de hidróxido de amônio (concentração desde 0,1 a 2,0 M conforme a solução esteja mais ou menos ácida) até o aparelho registrar o pH desejado. Há sempre uma precipitação local incipiente de óxido hidroso que imediatamente se dissolve devido ao excesso de ácido não neutralizado, quando se trabalha em valores baixos de pH. À medida que se trabalha com valores de pH mais elevados maior é o tempo necessário para que o precipitado inicial se dissolva. Atinge-se por fim um valor de pH acima do qual o precipitado não mais se dissolve no tempo de aproximadamente meia hora. Este valor foi considerado como limite superior de pH. O limite inferior foi estabelecido em torno de pH 0,2. A faixa compreendida entre estes dois limites foi dividida em intervalos 0,2 unidades de pH. Para cada intervalo fez-se uma experiência. No caso do tório, como sua retenção na resina é total e praticamente não varia até pH 2,8, a faixa de pH abaixo deste valor foi dividida em intervalos mais amplos, sendo feita a divisão de intervalos de 0,2 unidades a partir do pH 2,8 até o limite superior.

Para cada experiência, quando o pH pré-fixado é atingido e se mantém constante durante um tempo de cinco minutos, interrompe-se a adição de hidróxido de amônio e a agitação. A solução é transferida a balão volumétrico de 50 ml usando-se um pequeno funil. O eletrodo, o copo, a barra agitadora de teflon são completamente lavados com solução do ácido no meio do qual se estava conduzindo a experiência e com o mesmo pH de cada experiência particular. As soluções de lavagem são recolhidas no



mesmo balão. Por fim lava-se também o funil e completa-se o volume para 50 ml no balão com a solução ácida de mesmo pH. O balão é então agitado de modo a homogeneizar a solução.

Quando o valor de pH pré-fixado é inferior ao pH da solução-estoque, ao invés de neutralizar parcialmente a solução com hidróxido de amônio, adiciona-se-lhe o ácido correspondente até que o pH baixe para o valor desejado.

Em várias experiências em que se mediu o pH novamente após a agitação do balão, obteve-se o mesmo resultado que o pH medido na solução no copo. Com isto considerou-se bom o método seguido para se obterem soluções com valores pre-fixados de pH.

#### IV.3.2.2 – PERCOLAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CARGA

Dos 50 ml de solução do balão tira-se uma alíquota de 20 ml com pipeta volumétrica. Esta alíquota é transferida para a coluna de vidro contendo a resina catiônica, acondicionada na forma  $R-NH_4$ . Deve-se ter o cuidado de não permitir que a solução agite a resina, mas que forme uma coluna líquida a partir da superfície da coluna de resina. Antes que a solução de carga seja admitida na coluna de vidro contendo a resina esta fora previamente lavada com cerca de 30 ml de solução do ácido da experiência e no mesmo pH, para que não haja modificação no pH da solução de carga quando esta entrar em contato com a resina.

A solução de carga é então percolada, controlando-se cuidadosamente a vazão para que o fluxo de solução fique em torno de  $0,7 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$ . Conseguiu-se isto controlando-se a velocidade de escoamento das gotículas e após algumas experiências adquiriu-se a habilidade de manter um escoamento tal que o tempo necessário para percolar os 20 ml de solução era sempre em torno de 30 minutos. Como a área transversal da coluna é em torno de  $1 \text{ cm}^2$ , tem-se o fluxo médio de  $0,66 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$ .

Após a percolação da solução de carga a coluna é lavada com uns 30 ml de solução do mesmo ácido e no mesmo pH da experiência, com o mesmo fluxo. A lavagem é recolhida no mesmo copo que o efluente, formando a solução efluente (EF). Nesta solução está contida toda a fração do elemento não retida pela resina durante a percolação.

#### IV.3.2.3 – ELUIÇÃO DA COLUNA DE RESINA

Para determinar a fração do elemento fixado pela resina este deve ser eluído. Para eluir o titânio e o zircônio da resina catiônica usou-se solução de ácido sulfúrico 2 M num volume de 30-50 ml. Para o tório o eluente usado foi solução de sulfato de amônio 1 M em pH 2,0, cerca de 50 ml. A solução eluente é percolada na coluna também com um fluxo médio de  $0,7 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$  e recolhida em outro copo com a denominação de solução eluída (EL) ou eluído. Antes de se fixarem os eluentes escolhidos, bem como os volumes usados, foram feitos vários testes que garantiram que nas condições operacionais empregadas nesta dissertação a eluição é de 100%, ou seja, todo o elemento retido pela resina passa para o eluído.

A massa do elemento originalmente contida na solução de carga ou influente (IN) dividiu-se então em duas parcelas: a fração da massa do elemento no efluente (EF) e a fração da massa do elemento no eluído (EL). Pode-se estabelecer o balanço de massa:

$$m_{\text{elemento IN}} = m_{\text{elemento EF}} + m_{\text{elemento EL}}$$

e determinar as porcentagens do elemento retidas e não retidas na resina.

Para as séries de experiências dos três elementos, nos quatro meios ácidos estudados, num total de

12 séries, foram construídos 12 gráficos da porcentagem do elemento não retido, como função do pH. Esses gráficos foram agrupados três a três de acordo com o meio ácido utilizado.

#### **IV.4 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIÔNICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE PERCOLAÇÃO**

##### **IV.4.1 – PROCEDIMENTO E OBJETIVO**

Nestas séries de experiências variou-se a temperatura de percolação, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Para isto usou-se um banho aquecedor e circulador de água através de camisa de aquecimento em torno da coluna de resina. O sistema tem um reostato onde a temperatura do banho é pré-fixada e um dispositivo de agitação e circulação da água aquecida que garantem a uniformidade e a constância da temperatura ao longo da coluna de troca-iônica. A figura 2 é uma fotografia da montagem do sistema de aquecimento acoplado à coluna de resina.

As soluções só são percoladas quando o sistema banho aquecedor-coluna entra em equilíbrio térmico na temperatura pré-fixada. A sistemática de preparo das soluções de carga, de percolação e de eluição é a mesma empregada nas séries de variação do pH, e por este motivo não é novamente descrita aqui.

O objetivo destas séries de experiências foi avaliar como a temperatura influi na retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica ao serem percoladas as soluções dos respectivos óxidos hidrosos em meio ácido.

##### **IV.4.2 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

Para estes três elementos o volume de solução de carga foi sempre de 20 ml, o volume de resina catiônica úmida na forma R-NH<sub>4</sub> foi de 10 cm<sup>3</sup> e o fluxo de solução na coluna foi mantido em torno dos 0,7 ml/cm<sup>2</sup> min. As soluções foram previamente aquecidas em chapa de aquecimento até a temperatura de operação pré-fixada, antes de serem admitidas na coluna de troca-iônica. Não houve envelhecimento das soluções além desse tempo de pré-aquecimento que foi de aproximadamente cinco minutos para todas as soluções. Além desses parâmetros constantes e gerais para os três elementos as séries de cada elemento em particular tiveram ainda as seguintes características:

##### **SÉRIE DO TITÂNIO**

- Experiências conduzidas em meio sulfúrico
- Faixa de temperatura explorada: 25-70° C
- Solução estoque: 15,81 gTiO<sub>2</sub>/1, 0,45 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Concentração das soluções de carga: 6,0 gTiO<sub>2</sub>/1
- pH das soluções de carga: 1,0
- Eluente: solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M (30-40 ml)

##### **SÉRIE DO ZIRCÔNIO**

- Experiências conduzidas em meio clorídrico
- Faixa de temperatura explorada: 30-80° C
- Solução estoque: 14,86 gZrO<sub>2</sub>/1, 0,36 M HCl
- Concentração das soluções de carga: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/1

- pH das soluções de carga: 1,0
- Eluente: solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M (30-40. ml)

## SÉRIE DE TÓRIO

- Experiências conduzidas em meio nítrico
- Faixa de temperatura explorada: 30-80°C
- Solução estoque: 12,50 gThO<sub>2</sub>/1, 0,68 M HNO<sub>3</sub>
- Concentração das soluções de carga: 5,0 gThO<sub>2</sub>/1
- pH das soluções de carga: 3,8
- Eluente: solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, pH 2,0

As faixas de temperaturas acima foram divididas em intervalos de 10°C, o que corresponde a seis experiências para cada elemento. Nas três séries o elemento foi determinado nas soluções efluente e eluídas por meio de análises gravimétricas e pesado como o óxido MO<sub>2</sub> (M = Ti, Zr e Th).

Os resultados foram sumariados em uma tabela onde se mostra a variação da porcentagem de retenção do elemento como função da temperatura de percolação.

## IV.5 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DA IDADE DA SOLUÇÃO DE CARGA

### IV.5.1 – PROCEDIMENTO E OBJETIVO

Para cada um dos três elementos prepararam-se 250 ml de solução do respectivo óxido hidroso em meio ácido, seguindo a sistemática anteriormente descrita. Estas três soluções foram usadas como carga nas séries de experiências dos três elementos.

Considerou-se a experiência de tempo zero ou instantâneo aquela feita logo após o preparo da solução de carga. A partir desse tempo zero foram feitas experiências em intervalos de tempo programados, usando sempre da mesma solução de carga que assim ia envelhecendo. Para o titânio o envelhecimento máximo foi de 52 horas, para o zircônio de 72 horas e para o tório de 128 horas.

O objetivo foi conhecer como varia a retenção do elemento pela resina à medida que as respectivas soluções são envelhecidas.

### IV.5.2 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Para as três séries de experiências foram constantes os parâmetros:

- Volume de solução de carga: 20 ml
- Volume de resina cationica, R-NH<sub>4</sub>: 10 cm<sup>3</sup>
- Fluxo de solução na coluna: 0,7 ml/cm<sup>2</sup> min

Além de apresentar em comum os parâmetros constantes acima, cada série de experiências teve as seguintes características particulares:

### SÉRIE DO TITÂNIO

- Solução de carga 6,0 gTiO<sub>2</sub>/1 em meio sulfúrico
- pH da solução de carga: 1,0
- Temperatura de percolação: 23-29°C
- Eluente: solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M (30-40 ml)
- Solução estoque: 15,0 gTiO<sub>2</sub>/1, 0,32 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### SÉRIE DO ZIRCÔNIO

- Solução de carga 6,0 gZrO<sub>2</sub>/1 em meio clorídrico
- pH da solução de carga: 2,0
- Temperatura de percolação: 22°C (constante)
- Eluente: solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M (30-40 ml)
- Solução estoque: 14,89 gZrO<sub>2</sub>/1, 0,36 M HCl

### SÉRIE DO TÓRIO

- Solução de carga 5,0 gThO<sub>2</sub>/1 em meio clorídrico
- pH da solução de carga: 4,0
- Temperatura de percolação: 19-23°C
- Eluente: solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M pH 2,0
- Solução estoque: 12,48 g ThO<sub>2</sub>/1, 0,9 M HCl

As soluções efluentes e eluídas foram analisadas quanto ao teor do respectivo elemento na forma de seu dióxido, por meio de método gravimétrico. Obteve-se o balanço de massa mostrando a distribuição do elemento entre a fase aquosa (efluente) e a fase resina (eluído). Com os resultados foi construído para cada elemento o respectivo gráfico onde se locou na abscissa o tempo de envelhecimento em horas e na ordenada a porcentagem do elemento que não se reteve na resina.

## IV.6 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO

### IV.6.1 – PROCEDIMENTO E OBJETIVO

Nestas séries, para cada elemento, em cada experiência particular, variou-se a concentração do elemento em termos de seu dióxido (gMO<sub>2</sub>/1), mantendo-se todos os demais parâmetros constantes.

Partiu-se de soluções-estoques concentradas e por diluição foi-se progressivamente preparando soluções de carga de concentrações mais baixas do elemento. Utilizou-se a mesma sistemática anteriormente adotada para o preparo das soluções de carga e para as operações de troca iônica.

O objetivo foi estimar como varia a retenção do elemento pela resina cationica ao ser variada sua concentração, mantendo-se constantes os demais parâmetros.

#### IV.6.2 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Nas três séries de experiências foram mantidos constantes os seguintes parâmetros:

- Volume de solução de carga: 20 ml
- Volume de resina úmida: 10 cm<sup>3</sup>
- Forma da resina catiônica: R-NH<sub>4</sub>
- Fluxo de solução na coluna: 0,7 ml/cm<sup>2</sup> min
- Tempo de envelhecimento: instantâneo

Cada série apresentou as seguintes características particulares:

##### SÉRIE DO TITÂNIO

- Solução estoque: 25,04 gTiO<sub>2</sub>/1, 0,37 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Meio: ácido sulfúrico
- pH das soluções de carga: 1,0
- Temperatura de percolação: 24-28°C
- Eluente: solução de ácido sulfúrico 2 M
- Faixa de concentração estudada: 0,5 a 20 gTiO<sub>2</sub>/1 ou 0,62 x 10<sup>-2</sup> a 25,03 x 10<sup>-2</sup> M

##### SÉRIE DO ZIRCÔNIO

- Solução estoque: 25,0 gZrO<sub>2</sub>/1, 0,95 M HCl
- Meio: ácido clorídrico
- pH das soluções de carga: 2,0
- Temperatura de percolação: 22-26°C
- Eluente: ácido sulfúrico 2 M
- Faixa de concentração estudada: 0,5 a 20 gZrO<sub>2</sub>/1 ou 0,40 x 10<sup>-2</sup> a 16,23 x 10<sup>-2</sup> M

##### SÉRIE DO TÓRIO

- Solução estoque: 50,0 gThO<sub>2</sub>/1, 0,90 M HCl
- Meio: ácido clorídrico
- pH das soluções de carga: 4,0
- Temperatura de percolação: 24-25°C
- Eluente: solução de sulfato de amônio 1,0 M, pH 2,0
- Faixa de concentração estudada: 0,5 a 25,0 gThO<sub>2</sub>/1 ou 0,19 x 10<sup>-2</sup> a 9,46 x 10<sup>-2</sup> M

Determinou-se para cada experiência, por meio de balanço de massa, a porcentagem do elemento que passou ao efluente. Para cada elemento construiu-se um gráfico onde a porcentagem de retenção foi locada em função da concentração do elemento.

#### IV.7 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO POR RESINA ANIÔNICA EM FUNÇÃO DO pH DAS SOLUÇÕES DE CARGA

##### IV.7.1 – OBJETIVO E PROCEDIMENTO

Estas séries de experiências tiveram por objetivo demonstrar que o decréscimo progressivo da retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica, à medida que se eleva o pH de suas

soluções, não se deve à formação de espécies aniônicas dos três elementos. Se o decréscimo na acidez conduziisse a um maior grau de formação de espécies aniônicas, a retenção do elemento na resina aniônica deveria aumentar à medida que se elevasse o pH da solução. Este comportamento seria contrário ao que já se estabeleceu teoricamente e para contestá-lo estas séries de experiências foram executadas.

As soluções foram percoladas em 10 cm<sup>3</sup> de resina aniônica forte úmida, Nalcite SBR, cujas especificações se encontram no capítulo III desta dissertação, na parte referente aos reagentes. O volume de solução influente foi de 20 ml e o fluxo de solução na coluna foi mantido em torno de 0,7 ml/cm<sup>2</sup> min. As soluções não foram envelhecidas, a percolação se deu imediatamente após o preparo. Em uma mesma série todos os parâmetros permaneceram constantes, com exceção do pH que foi o parâmetro variável nas três séries.

#### IV.7.2 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Cada série de experiências teve as seguintes características:

##### SÉRIE DO TITÂNIO

- Solução-estoque: 14,89 gTiO<sub>2</sub>/1, 0,42 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Solução de carga 6,0 gTiO<sub>2</sub>/1 em meio sulfúrico
- Resina aniônica na forma R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Temperatura de percolação: 25-30°C
- Eluente: solução de sulfato de amônio 1 M, pH 1,0

##### SÉRIE DO ZIRCÔNIO

- Solução-estoque: 15,14 gZrO<sub>2</sub>/1, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Solução de carga 6,0 gZrO<sub>2</sub>/1 em meio sulfúrico
- Resina aniônica na forma R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Temperatura de percolação: 23°C
- Eluente: solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,5 M + HNO<sub>3</sub> 0,5 M

##### SÉRIE DO TÓRIO

- Solução-estoque: 12,50 gThO<sub>2</sub>/1, 0,68 M HNO<sub>3</sub>
- Solução de carga 5,0 gThO<sub>2</sub>/1 em meio nítrico
- Resina aniônica na forma R-NO<sub>3</sub>
- Temperatura de percolação: 22-27°C
- Eluente: solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,5 M + HNO<sub>3</sub> 0,5 M

Os resultados obtidos foram sumariados em uma tabela de porcentagens de retenção em função do pH.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS

#### V.1 – RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DO pH

Estudou-se a retenção de cada um dos três elementos nos quatro meios ácidos: perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. Foram obtidos os 12 gráficos respectivos, os quais foram grupados três a três de

acordo com o meio ácido estudado. Nas figuras de 3 a 6 apresenta-se a porcentagem do elemento não retido, ou seja, a porcentagem que passou ao efluente, relacionada ao pH da solução de carga em cada experiência particular.

### V.1.1 – MEIO PERCLÓRICO

A figura 3 mostra como variou o grau de retenção dos três elementos estudados pela resina catiônica em meio perclórico, quando varia o pH das soluções de carga. Observa-se que as três curvas apresentam um máximo de retenção para valores mais baixos de pH e que a retenção vai diminuindo à medida que se eleva o pH, tendendo a um valor constante de baixa retenção. Não há evidência de formação de espécies aniônicas desses elementos com o íon perclorato na faixa de acidez explorada. O titânio e o zircônio mostram um comportamento semelhante, com a retenção caindo bruscamente a partir do pH 0,5 ao passo que o tório é totalmente retido pela resina até pH 2,8 e a partir desse valor sua retenção cai também bruscamente.

### V.1.2 – MEIO NÍTRICO

A retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio nítrico é mostrada na figura 4. O comportamento dos três elementos nesse meio é bem diverso. O titânio parece formar espécies aniônicas em valores de pH abaixo da faixa 0,6-0,8 o que é sugerido pela queda de retenção do elemento. Para valores de pH superiores a faixa 0,6-0,8 a retenção também cai até um valor inferior a 10%. Na faixa de pH entre 0,6 e 0,8 têm-se as retenções máximas do titânio.

O zircônio é totalmente retido pela resina catiônica na faixa de pH 0,1-0,4. Para valores de pH abaixo desta faixa é difícil, a partir dos dados obtidos, prever com segurança o comportamento do zircônio nesse meio ácido. Para valores superiores a pH 0,4 a retenção do zircônio começa a baixar tendendo a um valor constante em torno de 30%.

O tório é totalmente retido pela resina catiônica até pH 3,0. Acima deste valor sua retenção começa a decrescer chegando a 19% em pH 4,6.

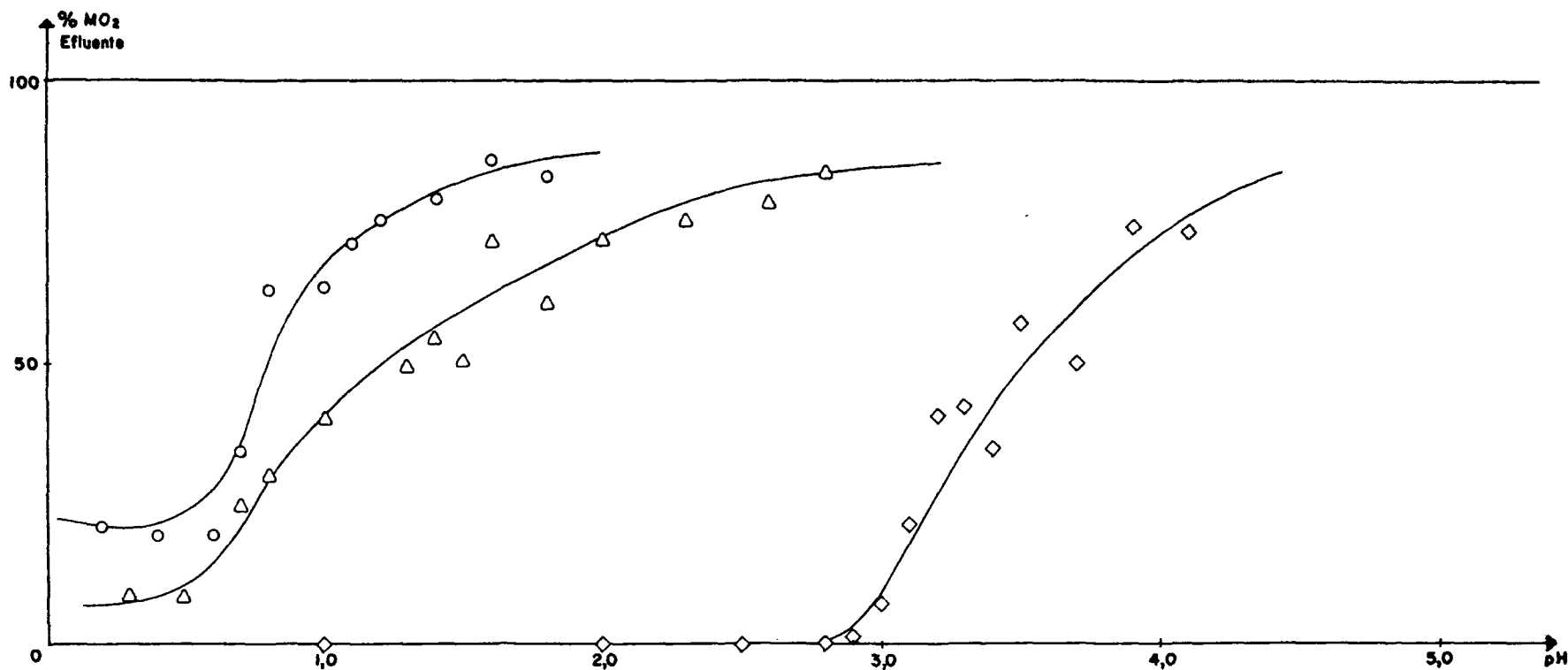
Para verificar se o decréscimo de retenção do tório pela resina catiônica em meio nítrico em valores de pH acima de 3,0, deve-se à formação de complexos aniônicos do tório com o ânion nitrato, fez-se uma série de experiências com resina aniônica. Esta série consistiu em determinar o grau de retenção do tório pela resina aniônica em função do pH das soluções de carga, em meio nítrico, empregando-se as mesmas soluções usadas na série onde se estudou o grau de retenção deste elemento, em função do pH, pela resina catiônica.

Os resultados desta série estão na tabela I. Como se pode constatar, o tório praticamente não é retido em resina aniônica em nenhum valor de pH. Isto demonstra que na faixa de pH explorada este elemento não forma complexos aniônicos com o íon nitrato, caso contrário haveria certa retenção das espécies aniônicas do tório pela resina aniônica.

Tabela I

Retenção do Tório por Resina Aniônica em meio Nítrico  
em função do pH das soluções de carga

pH da solução de carga	% ThO <sub>2</sub> Efluente	pH da solução de carga	% ThO <sub>2</sub> Efluente
1,0	98,6	3,0	98,4
2,0	98,6	3,8	99,5
3,0	97,9	4,0	97,0
3,2	97,7	4,2	98,8
3,4	98,7	4,4	98,3



Figur. 3 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio perclórico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 2,0 gTiO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 21-24°C

△ Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22-26°C

◇ Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 21-25°C



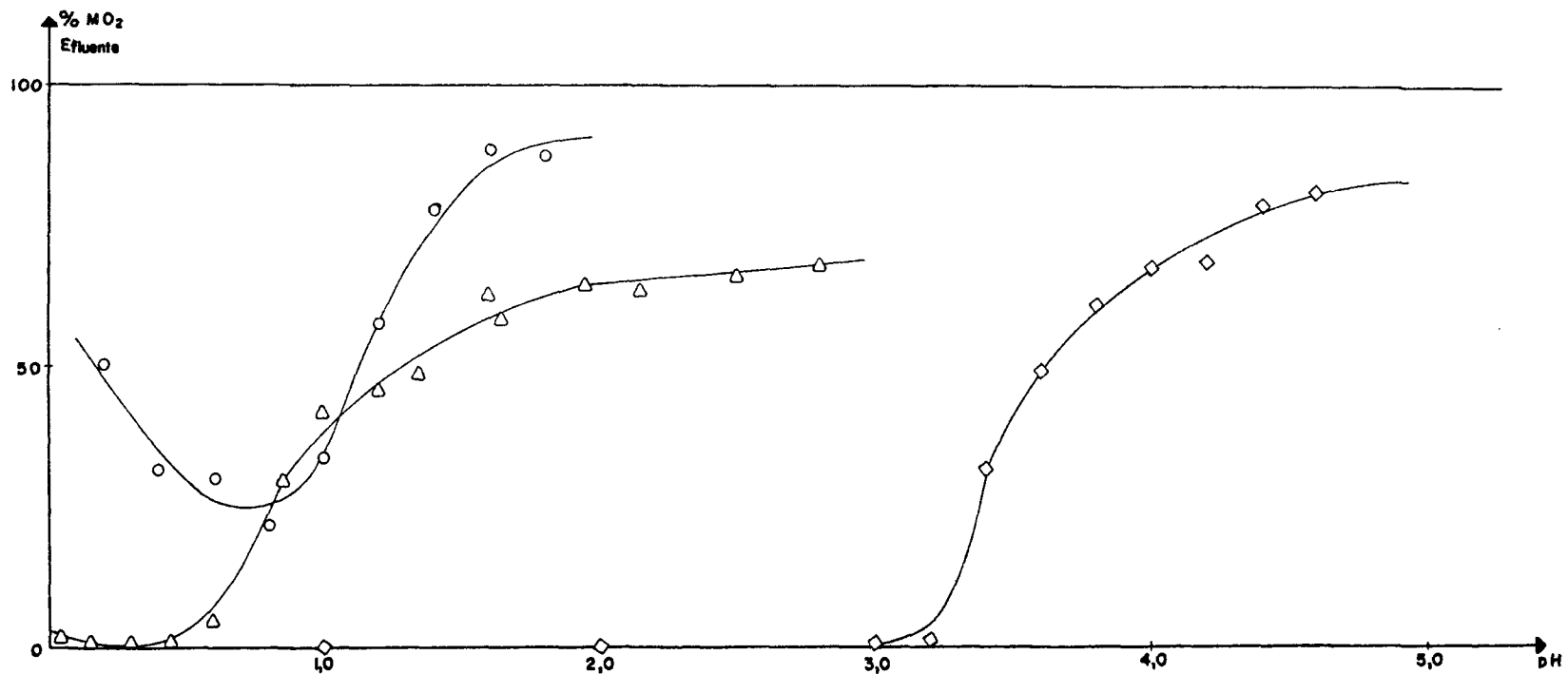


Figura 4 – Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio nítrico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 1,5 gTiO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24-30°C

△ Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 23-25°C

◇ Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22-25°C

Observa-se ainda na tabela I que em nenhum caso a passagem do tório ao efluente chega a 100%, ficando próxima a este valor. A pequena parcela de retenção pela resina aniônica pode ser explicada em termos da adsorção superficial do elemento pela parte externa dos grãos de resina. O mesmo é válido para resinas catiônicas, conforme observou AYRES<sup>(4)</sup>.

### V.1.3 – MEIO CLORÍDRICO

O comportamento do zircônio e do tório nesse meio é muito semelhante ao comportamento que eles apresentam em meio nítrico, a forma geral das curvas é parecida, conforme se pode ver na figura 5. O comportamento do titânio, porém, difere muito, apresentando um máximo de retenção de 25% em pH 0,5 e decrescendo quase a zero em torno de pH 1,5. O decréscimo na retenção para valores abaixo de pH 0,5 indica a provável presença de espécies aniônicas do titânio com o ânion cloreto.

### V.1.4 – MEIO SULFÚRICO

Conforme está mostrado na figura 6, somente o tório não forma espécies aniônicas com o íon sulfato na faixa de acidez estudada. Na série de experiências executadas com este elemento não foi possível ir além do pH 3,8 por causa da floculação e precipitação do sulfato de tório que é pouco solúvel em meio fracamente ácido. O titânio e o zircônio apresentam comportamento geral semelhante em meio sulfúrico, apresentando um máximo de retenção. A retenção dos dois elementos decresce para valores de pH abaixo e acima desse valor máximo. A retenção máxima do titânio ocorre em pH 0,6 e a do zircônio em pH 1,2. A queda de retenção para valores de pH abaixo do ponto de máximo sugere para estes dois elementos a formação de espécies aniônicas com o íon sulfato.

Para elucidar se o decréscimo de retenção do titânio e do zircônio em meio sulfúrico, abaixo e acima do ponto de máximo, deve-se à formação de espécies aniônicas ou coloidais, fez-se para cada elemento uma série de experiências em meio sulfúrico, utilizando-se resina aniônica e variando-se o pH das soluções de carga. As experiências foram realizadas sem envelhecer as soluções de carga, à temperatura ambiente e usando a mesma concentração que nas séries com resina catiônica.

Os resultados da série do titânio estão na tabela II.

Tabela II

Retenção do Titânio por Resina Aniônica em meio Sulfúrico  
em Função do pH das Soluções

pH da solução de carga	% TiO <sub>2</sub> Efluente	pH da solução de carga	% TiO <sub>2</sub> Efluente
0,1	87,4	1,2	97,2
0,4	95,2	1,4	95,6
0,6	95,9	1,6	97,5
0,8	92,6	1,8	98,3
1,0	95,2	2,0	98,6

Os resultados da série do zircônio encontram-se na tabela III.

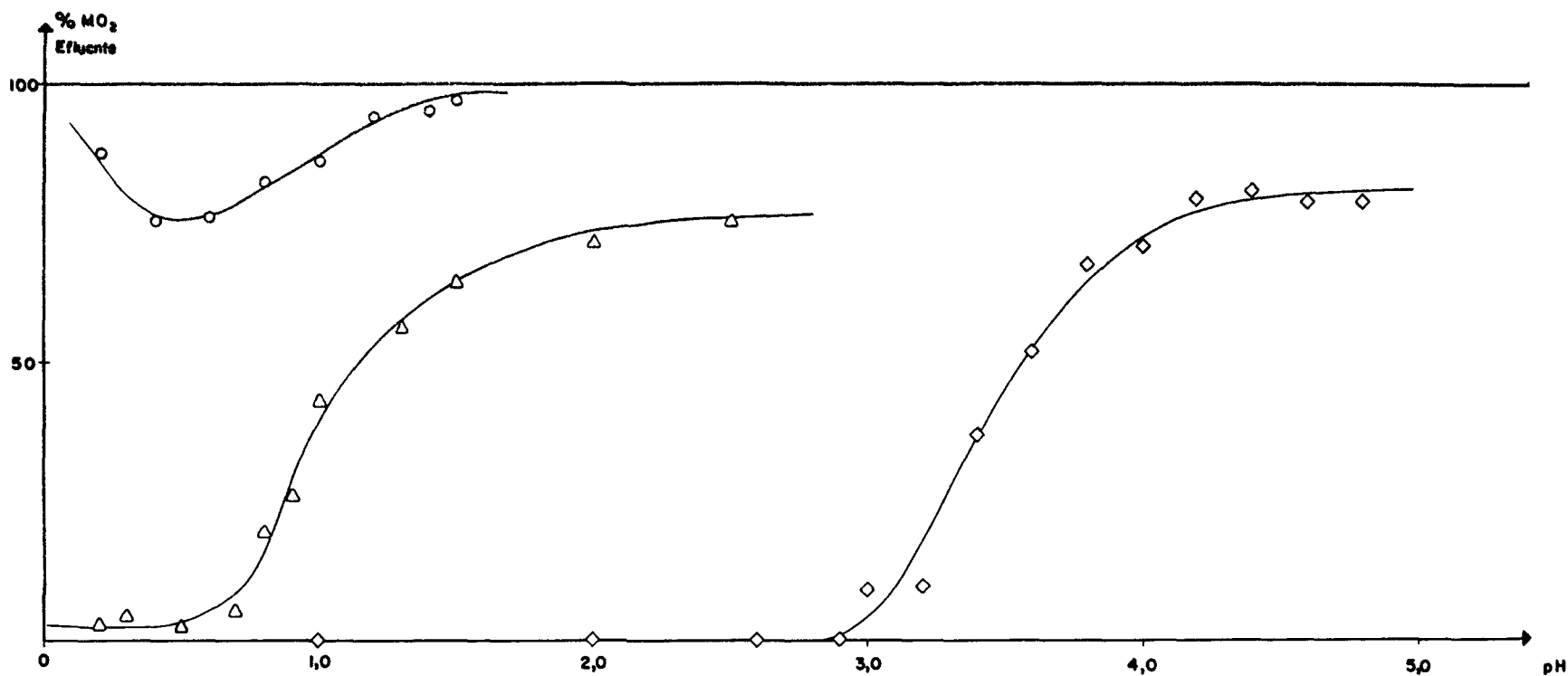


Figura 5 — Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio clorídrico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 6,0 gTiO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24-27°C

△ Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24-26°C

◇ Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 22-25°C

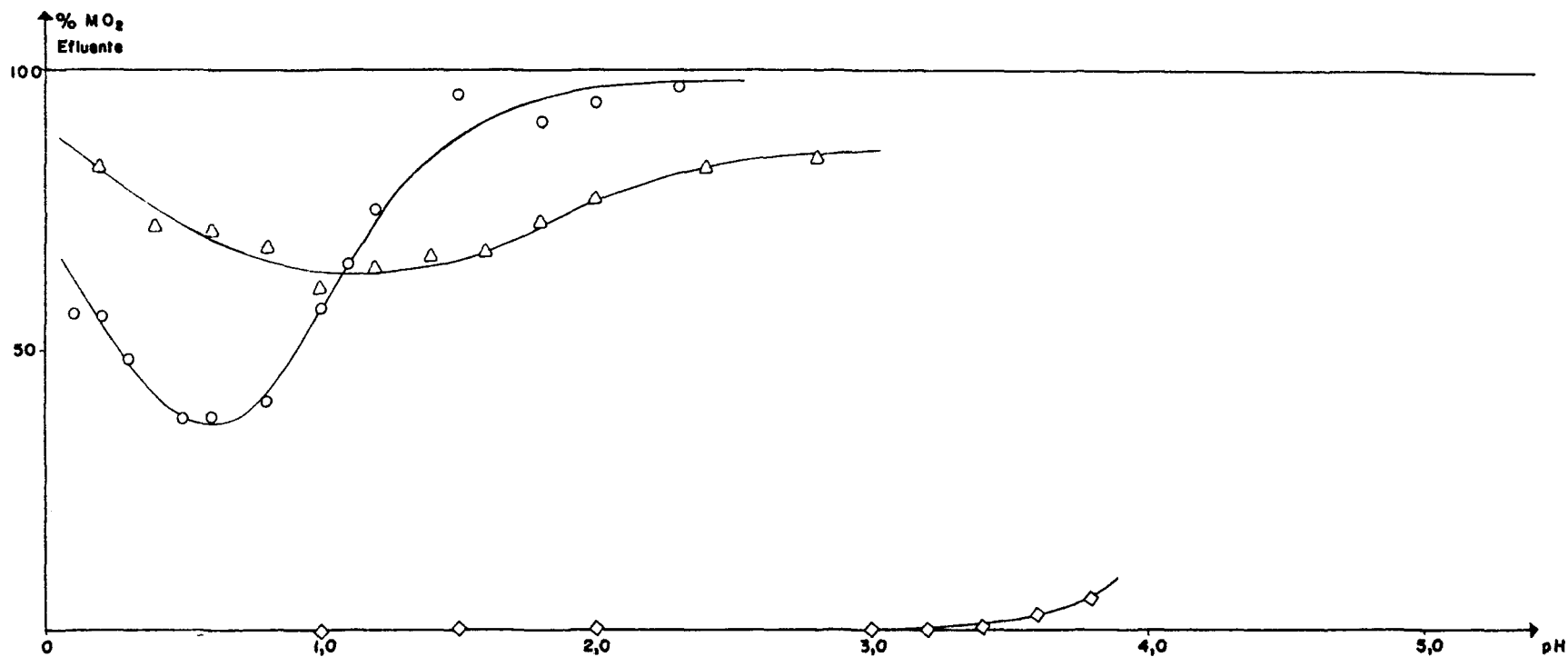


Figura 6 — Retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica em meio sulfúrico em função do pH das soluções de carga.

○ Titânio

Concentração: 6,0 gTiO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 25-27°C

△ Zircônio

Concentração: 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24-26°C

◇ Tório

Concentração: 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
Sem envelhecimento  
Temperatura: 24-25°C

Tabela III

Retenção do Zircônio por Resina Aniônica em meio Sulfúrico em Função do pH das Soluções

pH da solução de carga	% ZrO <sub>2</sub> Efluente	pH da solução de carga	% ZrO <sub>2</sub> Efluente
0,30	52,2	0,90	67,3
0,45	54,7	1,05	85,5
0,50	52,1	1,50	93,3
0,60	47,8	2,00	90,7
0,70	53,5	2,40	94,7

As tabelas II e III mostram que em valores mais baixos de pH há certa retenção do titânio e do zircônio pela resina aniônica, sendo esta retenção maior para o zircônio. Em valores mais elevados de pH os dois elementos exibem o mesmo comportamento, a retenção em resina aniônica é praticamente desprezível. Estes resultados permitem afirmar com segurança que a queda de retenção desses dois elementos pela resina catiônica em valores de pH abaixo do máximo de retenção deve se em parte à formação de espécies aniônicas com o ânion sulfato. Permite afirmar também que a queda de retenção em resina catiônica em valores de pH mais elevados não se deve à formação de espécies aniônicas mas ao aparecimento crescente de espécies coloidais.

## V.2 – RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE PERCOLAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CARGA.

Tabela IV

Retenção do Titânio, do Zircônio e do Tório pela Resina Catiônica em Função da Temperatura de Percolação

Elemento e condições experimentais	TITÂNIO	ZIRCÔNIO	TÓRIO
	Meio sulfúrico pH 1,0 6,0 gTiO <sub>2</sub> /l Sem envelhecimento % TiO <sub>2</sub> no efluente	Meio clorídrico pH 1,0 6,0 gZrO <sub>2</sub> /l Sem envelhecimento % ZrO <sub>2</sub> no efluente	Meio nítrico pH 3,8 5,0 g ThO <sub>2</sub> /l Sem envelhecimento % ThO <sub>2</sub> no efluente
Temperatura °C			
25	57,6	—	—
30	64,3	39,7	61,9
40	68,9	45,5	42,6
50	66,6	46,1	34,0
60	67,4	60,8	32,2
70	76,0	64,1	29,3
80	—	67,9	24,3

A tabela IV sumariza os resultados destas séries de experiências. O titânio, em meio sulfúrico, em pH 1,0, na concentração de 6,0 gTiO<sub>2</sub>/l, em soluções recentemente preparadas, apresenta um decréscimo na retenção pela resina catiônica, à medida que se eleva a temperatura de percolação das soluções de carga.

O zircônio, em meio clorídrico, pH 1,0, na concentração de 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l, em soluções sem envelhecimento, apresenta o mesmo comportamento, porém o decréscimo na retenção pela resina catiônica é mais pronunciado que o apresentado pelo titânio.

O tório, contudo, apresentou em suas soluções em meio nítrico, pH 3,8, na concentração de 5,0 gThO<sub>2</sub> por litro, um comportamento inverso; sua retenção pela resina aumenta com o aumento da temperatura, mostrando um acréscimo de 38% no intervalo de temperatura de 30-80°C.

### **V.3 – RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DA IDADE DA SOLUÇÃO DE CARGA**

A figura 7 apresenta os resultados obtidos para o titânio em meio sulfúrico e a figura 8 apresenta os resultados obtidos para o zircônio e o tório em meio clorídrico. Nota-se que para o titânio em meio sulfúrico e para o zircônio em meio clorídrico a retenção na resina catiônica diminui com o envelhecimento das soluções de carga, sendo este efeito mais pronunciado para o zircônio. O tório em meio clorídrico apresenta um ligeiro acréscimo na retenção à medida que se envelhecem suas soluções de carga. A retenção dos três elementos tende a ficar constante depois de um certo tempo de envelhecimento.

### **V.4 – RETENÇÃO DO TITÂNIO, DO ZIRCÔNIO E DO TÓRIO PELA RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO NAS SOLUÇÕES DE CARGA,**

Os resultados obtidos com o titânio em meio sulfúrico são mostrados na figura 9. Os resultados obtidos com o zircônio e o tório em meio clorídrico estão na figura 10. Pode-se observar que a retenção dos três elementos decresce à medida que se trabalha com soluções mais concentradas, mantendo-se constantes o pH, a temperatura e a idade da solução. Esse efeito é bem pronunciado para o titânio e o tório. A retenção do zircônio não é tão dependente da concentração. Para concentrações acima 5,0 gZrO<sub>2</sub> por litro a retenção desse elemento praticamente não varia, havendo apenas um ligeiro acréscimo.

Em todos os casos estudados a massa total de elemento percolada por experiência foi inferior à capacidade global da coluna de resina. O decréscimo na retenção com o aumento da concentração pode ser interpretado como resultante da diminuição da concentração de íons hidrogênio em relação à concentração do elemento. Isto equivale a um aumento no pH da solução, estando assim os resultados de acordo com os obtidos nas séries onde se variou o pH. Esta diminuição da retenção pode ser também parcialmente atribuída ao efeito de concentração salina, aumentado a força-iônica das soluções de carga.

## **CAPÍTULO VI**

### **DISCUSSÃO E RECOMENDAÇÕES**

Os resultados obtidos permitem orientar a escolha das condições operacionais adequadas à separação e purificação dos elementos estudados. Vários esquemas podem ser teoricamente montados tanto para a separação do titânio, do zircônio e do tório entre si, como para a separação destes elementos de outros cujos comportamentos sejam conhecidos.

Tão grande é o número de casos possíveis de esquemas de separação que difícil seria enumerá-los todos aqui. A quantidade relativamente grande de informações experimentais obtidas e a enorme versatilidade das técnicas de separação por troca iônica tornam obrigatória a generalização das recomendações e aplicações. Somente as condições específicas de cada caso poderão definir os detalhes operacionais de um esquema particular.

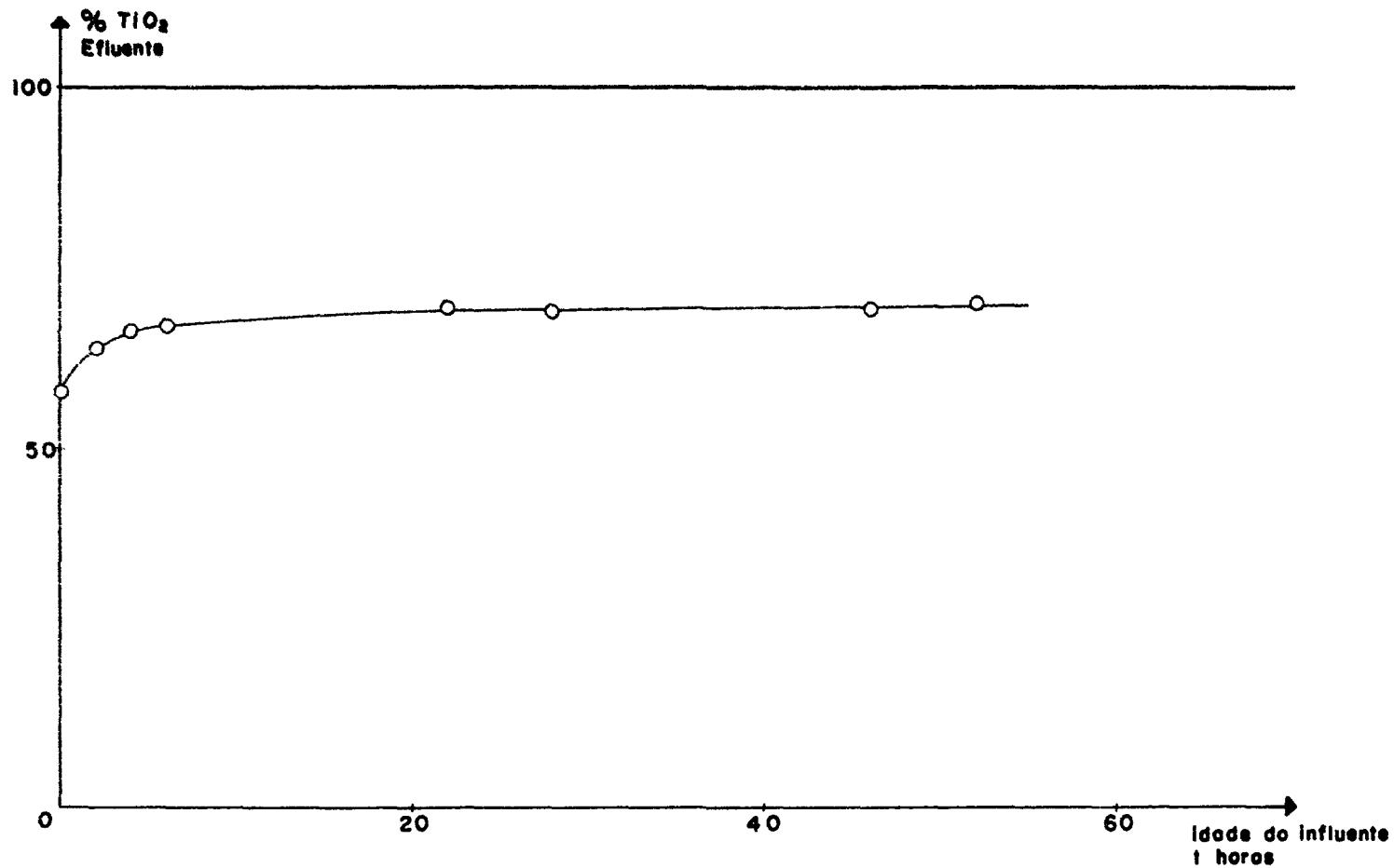


Figura 7 — Retenção do titânio em meio sulfúrico pela resina catiônica em função do envelhecimento das soluções de carga.

Concentração: 6,0 g $\text{TiO}_2$ /l

pH 1,0

Temperatura: 23-29°C

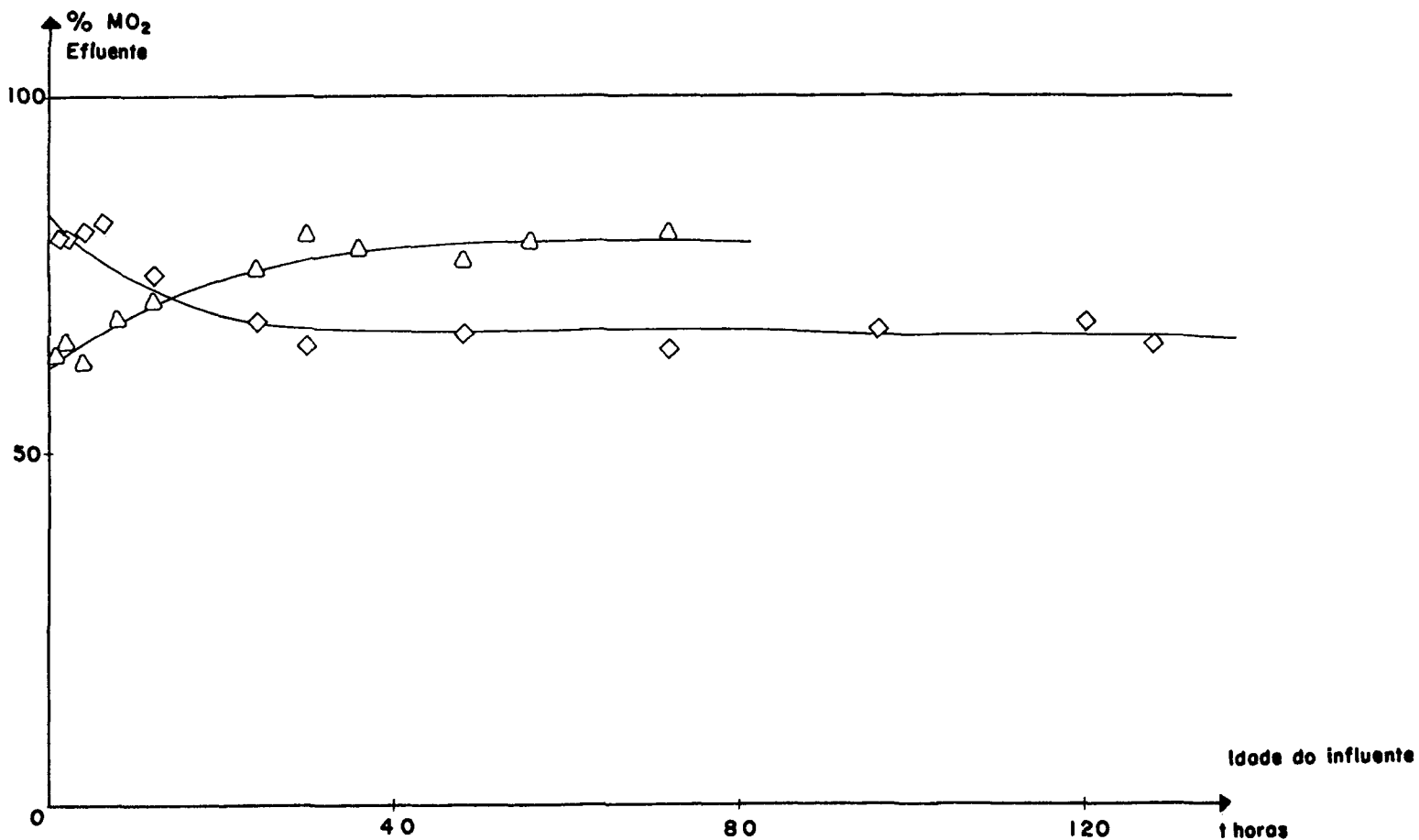


Figura 8 – Retenção do zircônio e do tório em meio clorídrico pela resina catiônica em função do envelhecimento das soluções de carga.

△ Zircônio: Concentração - 6,0 gZrO<sub>2</sub>/l  
pH 2,0  
Temperatura - 22°C

◇ Tório: Concentração - 5,0 gThO<sub>2</sub>/l  
pH 4,0  
Temperatura - 20°C



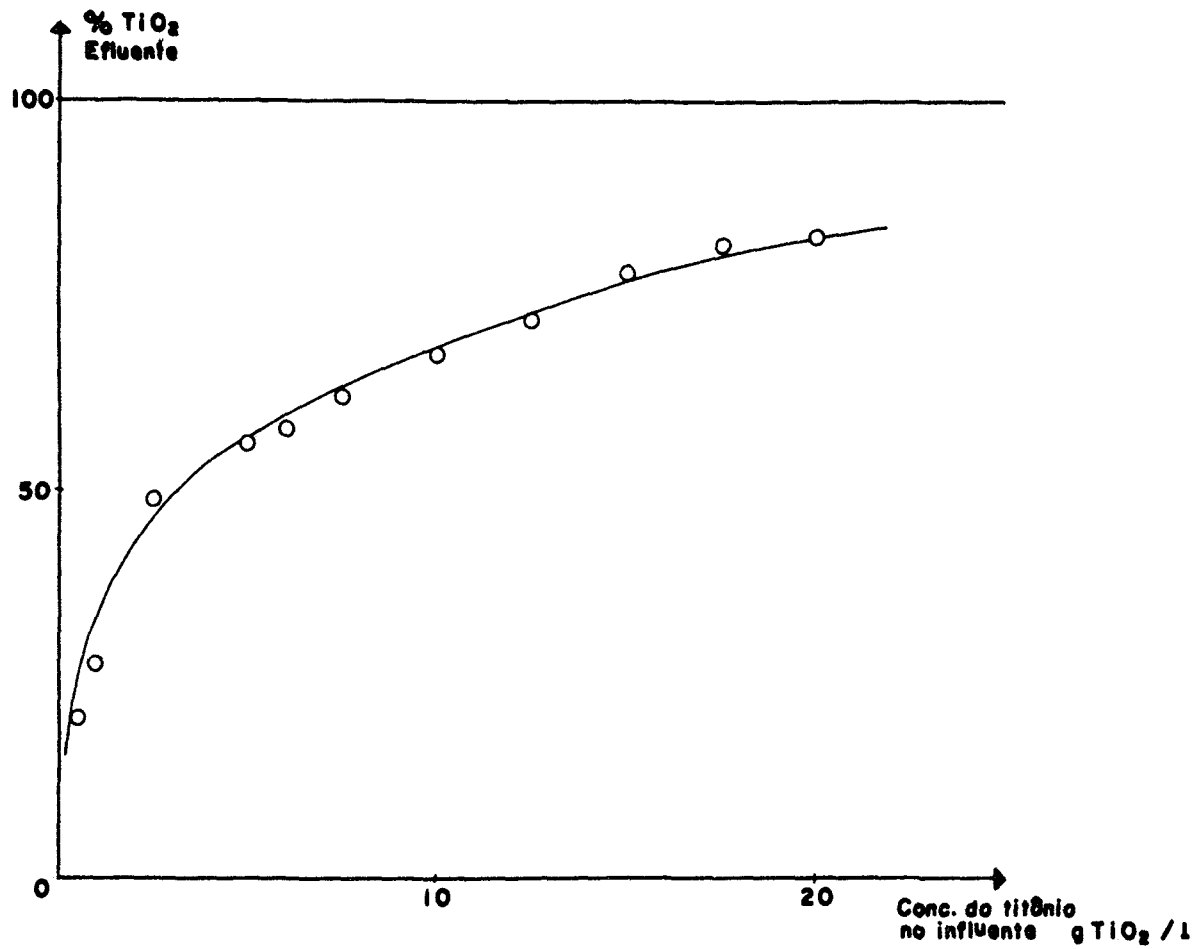


Figura 9 — Retenção do titânio em meio sulfúrico pela resina catiônica em função da concentração do titânio.

pH 1,0

Sem envelhecimento

Temperatura: 24-28°C

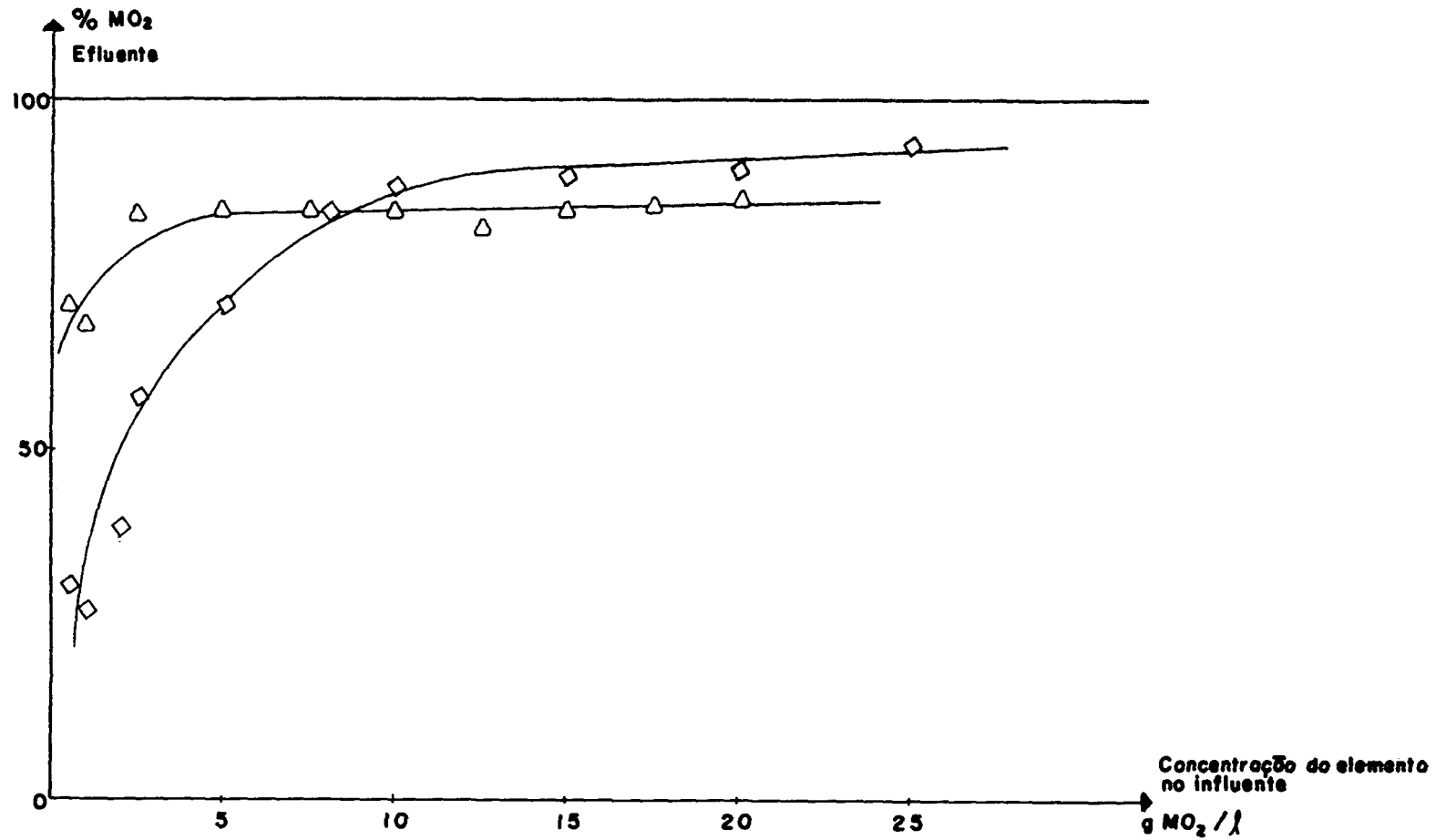


Figura 10 — Retenção do zircônio e do tório em meio clorídrico pela resina catiônica em função da concentração do elemento.

△ Zircônio: pH 2,0  
Sem envelhecimento  
Temperatura - 22-26°C

◇ Tório: pH 4,0  
Sem envelhecimento  
Temperatura - 24-25°C

Uma generalização que se aplica a todos os esquemas possíveis de separação é de que é sempre melhor fixar na resina o constituinte menor de uma mistura. Isto garante uma absorção quantitativa pois não há o risco de saturação da coluna de resina pelo microconstituente. Outras vantagens são a economia de resina, de eluentes e de tempo de percolação e de eluição.

Se o objetivo for fixar o zircônio em resina catiônica, a partir dos dados obtidos neste trabalho, recomenda-se trabalhar na faixa de pH de 0,1 a 0,5 nos meios perclórico, nítrico ou clorídrico, onde se tem fixação total. Em meio sulfúrico a retenção máxima de zircônio pela resina catiônica não chegou a 40%, o que contraindica esse meio para a sua fixação. Em resina aniônica tem-se a retenção máxima de zircônio em meio sulfúrico, na ordem de 50%, em pH 0,6, o que também torna desfavorável a retenção preferencial desse elemento em resina aniônica.

Se o zircônio estiver presente em pequena quantidade em uma mistura, o caminho indicado seria fixá-lo em resina catiônica, nos meios perclórico, nítrico ou clorídrico. Se esse elemento for o maior constituinte, o ideal é se trabalhar em meio sulfúrico e fixar as microimpurezas em resina catiônica ou aniônica.

O titânio, conforme se pode inferir dos dados obtidos, pode ser fixado em resina catiônica nos meios perclórico de pH até 0,6 ou nítrico entre os valores de pH entre 0,4 e 1,0. A fixação deste elemento não é favorável nos meios clorídrico e sulfúrico onde se formam os respectivos complexos aniônicos em concentrações relativamente baixas de ácido. Em resina aniônica o titânio poderia ser fixado a partir de suas soluções em meio clorídrico de concentração superior a 1,0 M de HCl ou em meio sulfúrico de concentração maior que 0,5 M. Esses valores de concentração ácida saem fora dos limites deste trabalho, já que se restringiu a faixas mais baixas de acidez.

Os resultados obtidos asseguram que o tório pode ser totalmente fixado em resina catiônica na faixa de pH de 0,1 a 2,8 para os quatro ácidos estudados. Nesta mesma faixa de pH o tório não forma espécies aniônicas, não sendo portanto fixado em resinas aniônicas.

Do acima exposto, entre as múltiplas opções possíveis, a título de exemplo serão consideradas as seguintes, por serem os casos mais favoráveis:

1 – É possível a separação de titânio do zircônio nos meios clorídrico ou nítrico, pH 0,1-0,5, usando uma coluna de resina catiônica. O zircônio seria preferencialmente fixado, enquanto o titânio passaria em grande parte ao efluente em forma purificada. Com um eluente adequado não seria difícil eliminar da coluna algum titânio fixado, deixando apenas o zircônio que seria depois recuperado.

Esta mesma separação não seria factível nos meios perclórico ou sulfúrico, dada a similaridade de comportamento do titânio e do zircônio nesses meios.

2 – Outros casos favoráveis são as separações de titânio do tório nos meios nítrico, clorídrico e sulfúrico, para valores de pH inferiores a 0,5, em resina catiônica. Nessas condições o titânio não se retém, ou o faz fracamente, ao passo que o tório é totalmente retido.

3 – Pode-se ainda separar o zircônio do tório em resina catiônica, em meio sulfúrico, na faixa de pH de 0,1 a 1,0. Como se pode ver na figura 6, o zircônio é pouco retido nesta faixa de pH sendo o tório completamente absorvido.

Os três casos de separação individual acima realçados fazem uso da propriedade dos elementos envolvidos se encontrarem ora como espécies catiônicas, ora como espécies aniônicas. É claro que em lugar da resina catiônica poder-se-ia empregar uma resina aniônica, desde que o macro-componente esteja em forma catiônica e o microconstituente em forma aniônica.

Uma característica comum a todas as séries de experiências onde se variou o pH das soluções é o decréscimo progressivo no grau de retenção do titânio, do zircônio e do tório, pela resina catiônica, à

medida que se eleva o pH a partir de um certo ponto. O valor de pH neste ponto é característico de cada elemento e do ácido utilizado, conforme se pode verificar nas figuras de 3 a 6.

Se uma espécie não é fixada por um trocador catiônico esta espécie ou é aniônica ou é coloidal, conforme se discutiu no capítulo II. É fato amplamente conhecido que os três elementos estudados não formam complexos aniônicos com os ânions dos ácidos utilizados em valores mais altos de pH. As séries de experiências com resina aniônica foram realizadas apenas para eliminar qualquer dúvida de que nas condições experimentais deste trabalho, o decréscimo progressivo da retenção do titânio, do zircônio e do tório pela resina catiônica, à medida que se eleva o pH, não se deve à formação de complexos aniônicos. De fato, como se pode ver nas tabelas de I a III a retenção na resina aniônica também decresce com o aumento do pH. Desta forma, todos os resultados obtidos levam à conclusão que a partir do citado ponto de retenção máxima, o aumento do pH ocasiona o aparecimento crescente de espécies coloidais.

As espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório formadas a partir de certos valores mais altos de pH são, conforme se expôs no capítulo II, resultantes da hidrólise crescente dos íons desses metais. O termo "coloidal" tem um significado amplo e um tanto impreciso. Uma solução coloidal ou sol abrange qualquer sistema de dispersão estável de um sólido em um líquido, cujas partículas apresentam dimensões dentro da faixa de 10 a 10.000 Å. Conforme se pode apreender de vários trabalhos anteriores as espécies resultantes da hidrólise dos íons de titânio, zircônio ou tório em soluções aquosas apresentam uma variação contínua de complexidade. Têm-se espécies simples em valores baixos de pH e espécies de grande complexidade nos estádios mais avançados da hidrólise. O grau de complexidade é também dependente da idade, temperatura e concentração da solução. As espécies formadas são polímeros catiônicos de pesos moleculares crescentes cuja composição vai se aproximando daquela do óxido hidroso.

Em todas as experiências as soluções mantiveram-se estáveis e perfeitamente límpidas durante o tempo entre a preparação e o término da percolação na resina, satisfazendo assim a condição de estabilidade de sistemas coloidais. O termo "espécies coloidais" neste trabalho então se aplica a qualquer espécie com dimensões dentro da faixa de tamanho de 10 a 10.000 Å não importando se é um cation polimérico ou um agregado de óxido hidroso. Como foi mencionado, não foi objetivo desta dissertação investigar a natureza dessas espécies coloidais. O que se levou em conta foi o fato dessas espécies não serem fixadas pela resina e o objetivo foi determinar a porcentagem de não-retenção em cada condição particular. Este objetivo foi alcançado.

Uma vez iniciada a queda de retenção do titânio, zircônio ou tório pela resina devido ao aparecimento crescente de espécies coloidais, esta queda aumenta progressivamente até um mínimo de retenção limitado pelo início de instabilidade da solução. A partir desse ponto de mínimo começa a haver floculação da solução, o que nas condições operacionais deste trabalho limitou o prosseguimento da hidrólise.

Uma aplicação imediata dos resultados obtidos quanto à não retenção do titânio, do zircônio ou do tório pela resina catiônica devido à formação de espécies coloidais seria a separação destes elementos de outros que não formem espécies coloidais nas mesmas condições e que sejam passíveis de troca iônica. Tais elementos seriam retidos pela resina catiônica e o titânio, o zircônio ou o tório passariam ao efluente.

Esta separação é possível conforme foi demonstrado por AYRES<sup>(4)</sup> e recentemente utilizada por BROWN<sup>(15)</sup>, para purificar zircônio em meio nítrico. Esses autores conseguiram bons fatores de descontaminação para ferro, berílio, alumínio e terras raras.

Os resultados desta dissertação mostram que a mesma separação é também aplicável ao zircônio em meio perclórico, clorídrico e sulfúrico. Mostram também que a mesma sistemática de separação poder ser aplicada ao titânio e ao tório nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico.

Não é difícil divisar vários esquemas de separação a partir dos resultados obtidos. Logicamente deve-se escolher um valor de pH onde se tenha a mínima retenção do titânio, do zircônio ou do tório, e a

máxima retenção dos outros elementos a serem separados. Da conciliação desses dois compromissos resultarão as condições operacionais de cada esquema particular de separação.

Embora o pH seja a variável mais importante, pode-se ainda jogar com os três outros parâmetros estudados: a temperatura, a idade da solução e a concentração do elemento na solução, para atingir uma purificação mais eficiente do titânio, do zircônio ou do tório.

Conforme se vê na tabela IV, o aumento da temperatura desfavorece a retenção do titânio quando em meio sulfúrico pH 1,0 e do zircônio em meio clorídrico pH 1,0; favorece a retenção do tório em meio nítrico pH 3,8, em resina catiônica forte. Portanto trabalhando-se em temperaturas mais elevadas conseguir-se-á aumentar as porcentagens de titânio ou de zircônio no efluente. O inverso é válido para o tório.

Ao contrário do que se esperava, o envelhecimento da solução conduz apenas a uma pequena variação no grau de retenção desses três elementos, como mostram as figuras 7 e 8, não sendo portanto fator de peso na escolha de condições experimentais.

Já a concentração mostrou desempenhar papel importante na retenção das espécies hidrolizadas desses três elementos, principalmente do zircônio e do tório conforme se vê nas figuras 9 e 10. O aumento da concentração favorece a formação de espécies coloidais, o que conduz ao decréscimo da retenção. Este resultado confirmou as expectativas, pois como julgávamos, aumentado-se a concentração do elemento e mantendo-se fixo o pH, a razão de íons hidrogênio por íon metálico cresce, o que equivale ao aumento do pH. Isto permite trabalhar em pH mais baixo e conseguir o mesmo efeito que se teria em um pH mais elevado. É claro que o mesmo é válido para a temperatura no caso do titânio e do zircônio, com a diferença que a variação no grau de retenção não é tão acentuado como quando se varia a concentração.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES

O emprego do titânio, do zircônio e do tório na tecnologia nuclear e a conseqüente necessidade de métodos econômicos de purificação destes elementos motivaram a realização do presente trabalho. Pensou-se inicialmente em estudar o comportamento das espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas trocadoras de íons com aquele objetivo. O método escolhido fundamenta-se na propriedade de não-retenção das espécies coloidais dos mencionados elementos pelos trocadores de íons.

Para atingir este objetivo estabeleceu-se a programação experimental deste trabalho, a qual foi executada com êxito em todas as suas etapas:

- 1 — determinação do grau de retenção dos três elementos por resina catiônica comercial, a partir de soluções ácidas nos meios perclórico, nítrico, clorídrico e sulfúrico. Variou-se o pH das soluções de carga para determinar sua influência no grau de formação de espécies coloidais desses elementos.
- 2 — determinação da influência da temperatura de percolação no grau de formação de espécies coloidais dos três elementos em certos meios ácidos, onde o comportamento foi mais favorável à aplicação da técnica para a purificação desejada.
- 3 — determinação da influência do tempo de envelhecimento no grau de retenção dos três elementos na resina catiônica.

4 — determinação da influência da concentração do próprio elemento no grau de formação de espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório, em meios ácidos.

5 — determinação do grau de retenção dos três elementos por resina aniônica em certos meios ácidos para estimar o grau de formação de espécies aniônicas.

Com a execução da programação experimental determinou-se não só o comportamento das espécies coloidais do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas trocadoras de íons, mas também o comportamento das suas espécies catiônicas e aniônicas.

O emprego da resina catiônica na forma R-NH<sub>4</sub> ao invés da forma R-H empregada em trabalhos anteriormente (4,15) permitiu um melhor controle do pH durante toda a operação de percolação. Isto porque não houve variação da concentração de íons H<sup>+</sup> devido ao deslocamento desses íons pelos íons metálicos.

Dos eluentes experimentados, os seguintes mostraram serem os mais eficientes: em resina catiônica, ácido sulfúrico 2 M para o titânio e o zircônio, e solução de sulfato de amônio 1 M, pH 2,0 para o tório. Em resina aniônica, sulfato de amônio 1 M, pH 1,0 para o titânio, e nitrato de amônio 1,5 M + ácido nítrico 0,5 M para o zircônio e o tório.

Os graus máximos de retenção em resina catiônica forte obtidos foram os seguintes:

**Titânio:** 81% em meio perclórico, pH 0,4-0,6  
78% em meio nítrico, pH 0,8

**Zircônio:** 100% em meio nítrico, pH 0,1-0,4  
97% em meio clorídrico, pH 0,2-0,5

**Tório:** 100% em meios perclórico e clorídrico, pH 0,1-2,8  
100% em meios nítrico e sulfúrico, pH 0,1-3,0

Os graus máximos de não-retenção na resina catiônica, portanto de formação de espécies coloidais foram os seguintes:

**Titânio:** 97% em meio sulfúrico, pH 2,3  
97% em meio clorídrico, pH 1,5

**Zircônio:** 84% em meio perclórico, pH 2,8  
84% em meio sulfúrico, pH 2,8

**Tório:** 81% em meio nítrico, pH 4,6  
80% em meio clorídrico, pH 4,8

A variação da temperatura de percolação introduziu as seguintes variações no grau de retenção:

**Titânio:** decresceu de 18% na faixa de 25-70°C em meio sulfúrico, pH 1,0.

**Zircônio:** decresceu de 28% na faixa de 30-80°C em meio clorídrico, pH 1,0.

**Tório:** aumentou de 38% na faixa de 30-80°C em meio nítrico, pH 3,8.

O tempo de envelhecimento das soluções não afetou muito a retenção dos elementos estudados, introduzindo as seguintes variações:

**Titânio:** decresceu de 10% em 52 horas em meio sulfúrico, pH 1,0.

**Zircônio:** decresceu de 15% em 72 horas em meio clorídrico, pH 2,0.

**Tório:** aumentou de 15% em 128 horas em meio clorídrico, pH 4,0.

A concentração do elemento apresentou uma considerável influência no grau de retenção, sempre diminuindo a fixação do elemento na resina catiônica. Essa diminuição de retenção deu-se gradativamente. Em temperatura ambiente (22-30°C) e sem envelhecimento houve as seguintes variações:

**Titânio:** decresceu de 60% quando sua concentração passou de 0,5 para 20 gTiO<sub>2</sub>/l em meio sulfúrico, pH 1,0.

**Zircônio:** decresceu de 15% quando sua concentração passou de 0,5 a 20gZrO<sub>2</sub>/l em meio clorídrico, pH 2,0.

**Tório:** decresceu de 63% quando sua concentração passou de 0,5 a 25 gThO<sub>2</sub>/l em meio clorídrico, pH 4,0.

Esta pesquisa apresentou os aspectos gerais do comportamento das espécies hidrolizadas do titânio, do zircônio e do tório frente aos trocadores iônicos. Foi determinado o grau de retenção dos três elementos pela resina catiônica nas condições experimentais préfixadas; mostrou-se que em certas condições esses elementos não se fixam na resina por formarem espécies coloidais e apresentou-se a possibilidade de purificação desses elementos aproveitando-se desta propriedade.

## ABSTRACT

The distribution of titanium, zirconium and thorium in aqueous and resin phases has been studied using strong cationic resin in the R-NH<sub>4</sub> form. Solutions of the above elements in perchloric, nitric, hydrochloric and sulphuric media were used. Each set of experiments was made by separately varying one of the five parameters-type of anion present, acidity of solution, temperature of percolation, age of solution and concentration of the element.

It was found that, depending on the particular balance of these parameters, the elements investigated may be found in acidic solutions either as cationic, anionic or colloidal species. It is emphasized that the colloidal species of titanium, zirconium or thorium are not retained by the ion exchangers, and from this property a method for the separation and purification of the above elements has been outlined.

## CAPÍTULO VIII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Operações de troca-iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da Disciplina QFL-754 do Curso de Pós-Graduação, do Instituto de Química da USP).
2. ADOLF, M. & PAULI, W. Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxy chlorids und des Zirkonoxydsols. *Kolloidzeitschrift*, Dresden, 29:173-84, 1921.
3. AMORIM, H. A. L. *Materiais para reatores nucleares*. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 1962.
4. AYRES, J. A. Purification of zirconium by ion exchange columns. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2879-81, 1947.
5. BARKSDALE, J. *Titanium: its occurrence, chemistry & technology*. New York, Ronald Press, 1949. p.78.

6. BEUKENKAMP, J. & HERRINGTON, K. D. Ion-exchange investigation of the nature of Ti(IV) in sulfuric acid and perchloric acid. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa. 82:3025-31, 1960.
7. BHATIA, L. S. & GHOSH, S. Adsorption by titanium hydroxide sol. *J. Indian chem. Soc.*, Calcutta, 7:687-97, 1930.
8. BLAIR, L. R. et alii. Titanium compounds. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Interscience, 1955. v.14, p.213-41.
9. BLUMENTHAL, W. B. *The chemical behavior of zirconium*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958.
10. \_\_\_\_\_. Some features of zirconium chemistry. *J. chem. Educ.*, Easton, Pa., 26(9):472-5, 1949.
11. BOWMAN, F. E. & CULICCIOTTI, D. D. The use of zirconium in liquid sodium systems. In: SELECTED papers from the 1st Nuclear engineering and science congress, New York, 1957, v.1, p.186-90.
12. BOYD, G. E. et alii. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. 1. Ion exchange equilibria. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2818-29, 1947.
13. BRITTON, H. T. S. Electrometric studies of the precipitation of hydroxides. Pt.1. Precipitation of magnesium, manganous, ferrous, cobalt, nickel, and thorium hydroxide by use of the hydrogen electrode. *J. chem. Soc. London*, 127:2110-20, 1925.
14. \_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. Pt.2. The precipitation of the hydroxides of zinc, chromium, beryllium, aluminium, bivalent tin and zirconium by use of the hydrogen electrode, and their alleged amphoteric nature. *J. chem. Soc.*, London, 127:2120-41, 1925.
15. BROWN, A. E. P. *Aproveitamento do zircônio e do urânio de um mineral complexo de  $ZrSiO_4$  e  $ZrO_2$  (caldasito), da região de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil*. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado).
16. BRUCE F. R. et alii, ed. *Process Chemistry*, series III, Pergamon Press Ltd., London, 1956, p.377.
17. CAGLIOTI, V. & SARTORI, G. Studio polarografico dei complessi titano-tartarici. *Gazz. chim. ital.*, Roma, 66:741-4, 1936.
18. CASTOR Jr., W. S. & BASOLO, F. Properties of hydrates. 2. Olation during heterogeneous dehydrations: structural formulas for some metal dichloride hydrates. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 75:4807-10, 1953.
19. CHAUVENET, E. Sur le radical zirconyle (ZrO). *C. r. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 164:630-3, 1917.
20. \_\_\_\_\_ & SOUTEYRAND-FRANCK (Mme.). Sur le nitrate de thoryle. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 4, 47:1128-31, 1930.
21. \_\_\_\_\_ & TONNET, J. Hydrolyse du chlorure de thorium. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 4, 47:701-8, 1930.
22. COLLINS, G. E. & WOOD, J. K. The amphoteric character of stanic hydroxide and its bearing on the isomerism of the stanic acids. *J. chem. Soc.*, London, 121:441-9, 1922.
23. CONNICK, R. E. & McVEY, W. H. The aqueous chemistry of zirconium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 71:3182-91, 1949.



24. \_\_\_\_\_ & REAS, W. H. The hydrolysis and polymerization of zirconium in perchloric acid solution. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 73:1171-6, 1951.
25. CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958. p.50.
26. DANA, J. D. *Manual de Mineralogia*, Trad. Rui Ribeiro Franco, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1969, vol.1, p.322.
27. DENHAM, H. G. The electrometric determination of the hydrolysis of salts. *J. chem. Soc.*, London, 93:41-63, 1908.
28. DELAFOSSE, D. Extraction du complexe  $Ti(SCN)_4$  par la méthyl-isobutylcétone: nature des ions titaniques en solution acide. *C. r. Hebd. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 240:1991-2, 1955.
29. DEWELL, E. H. & VOIGT, A. F. *Zirconium ions in aqueous solution*. Oak Ridge, Technical Information Service, USAEC, June 1951. (ISC-146). (microficha).
30. DOBRY-DUCLAUX, A. et alii. Colloidal thorium hydroxide. 1. The form and dimensions of colloidal particles. *J. Chim. phys.*, Paris, 50:501-6, 1953.
31. ELDER, G. E. et alii. Fabrication of a large zirconium tank. In: SELECTED papers from the 1st Nuclear engineering and science congress, New York, 1957. v.1, p.241-54.
32. ENGLANDER, M. Propriétés nucléaires. In: PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*, v.15: Uranium et transuranium. Paris, Masson, 1960. p.119-123.
33. GLASSTONE, S. & EDLUND, M. C. *The elements of nuclear reactor theory*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1952. p.66-9.
34. \_\_\_\_\_ & SESONSKE, A. *Nuclear reactor engineering*. Princeton, N. J. Van Nostrand, 1967, p.19-20.
35. HELFFERICH, F. *Ion-Exchange*. New York, McGraw-Hill, 1962.
36. HIETANEN, S. Studies on the hydrolysis of metal ions. 9. The hydrolysis of the thorium ion, Th(IV) *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 8:1626-42, 1954.
37. \_\_\_\_\_ & SILLEN, L. G. Studies on the hydrolysis of metal ions. Equilibrium studies in self-medium; application to the hydrolysis of Th(IV). *Acta chem. scand.* Kobenhavn, 13:533-50, 1959.
38. HILDEBRAND, J. H. Some applications of the hydrogen electrode in analysis, research and teaching. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 35:847-71, 1913.
39. HIXON, A. W. & FRIEDRICKSON, R. E. C. Hydrolysis of titanyl sulfate solutions. *Ind. Engng. Chem. ind. (int.) Edn.*, Easton, Pa., 37:678.84, 1945.
40. JOHNSON, J. S. & KRAUS, K. A. Hydrolytic behaviour of metal ions. 6. Ultracentrifugation of Zr(IV) and Hf(IV): effect of acidity on the degree of polymerization. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 78:3937-43, 1956.
41. KAPLAN I. *Nuclear physics*. 2.ed. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1964. p.248-52.
42. KATZ, J. J. & SEABORG, G. T. *The chemistry of the actinide elements*. New York, Wiley, 1957. Cap.3, p.55.

43. KILPATRICK, M. Polynuclear complexes formed in the hydrolysis of metal ions. In: PROCEEDINGS of Symposium on coordination chemistry, Copenhagen, August, 1953. Copenhagen, s.d. p.76.
44. KRAUS, K. A. & HOLMBERG, R. W. Hydrolytic behaviour of metal ions. 3. Hydrolysis of thorium (IV). *J. phys. Chem.*, Ithaca, N.Y., 58:325-30, 1954.
45. \_\_\_\_\_ & JOHNSON, J. S. Hydrolytic polymerization of zirconium(IV). *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 75:5769, 1953.
46. \_\_\_\_\_ et alii. Hydrolytic behaviour of the heavy elements. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International conference on the Peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August – 20 August 1955*, v.7. Nuclear chemistry and effect of irradiation, New York, 1956. p.245-57.
47. KREMERS, H. E. et alii. Thorium and thorium compounds. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Interscience, 1955. v.14, p.116-24.
48. LARSEN, E. M. & GAMMILL, A. M. Electrometric titrations of zirconium and hafnium solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 72:3615-19, 1950.
49. \_\_\_\_\_ & WANG, P. The ion exchange of Zr and Hf in perchloric acid with amberlite IR-120. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:6223-9, 1954.
50. LAUBENGAYER, A. W. & EATON, R. B. The reducibility of quadrivalent zirconium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 62:2704-6, 1940.
51. LEFEBVRE, J. Hydrolysis of the Th(IV) ion. *J. Chim. phys.*, Paris, 55:227-33, 1958.
52. LISTER, B. A. J. & MacDONALD, L. A. Some aspects of the solution chemistry of zirconium. *J. chem. Soc.*, London, 4:4315-30, 1952.
53. MAHTA, S. M. & JOSEPH, O. The kinetics of coagulation of titanium dioxide sol. *J. Indian chem Soc.*, Calcutta, 10:177-88, 1952.
54. MAJUNDAR, S. K. Coagulation of colloidal titanate hydroxide. *J. Indian chem. Soc.*, Calcutta, 6:357-60, 1929.
55. MATIJEVIC, E. et alii. Detection of metal ion hydrolysis by coagulation. 5. Zirconium. *J. phys. Chem.*, Ithaca, N.Y., 66:1799-803, 1962.
56. MELLO, J. C. et alii. *Introdução à geração núcleo-elétrica*. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968. p.175.
57. MORLEY, A. M. & WOOD, J. K. The behaviour of titanate acid towards hydrochloric acid. *J. chem. Soc.*, London, 125:1626-34, 1924.
58. OSBORN, G. H. *Synthetic ion-exchangers*. London, Chapman & Hall, 1961.
59. PARRAVANO, N. & CAGLIOTI, V. Peptizzazione dell'idrossido di titanio e proprietà delle soluzioni risultanti. *Gazz. chim. ital.*, Roma, 64:450-60, 1934.
60. RASTOGI, M. C. & SRIVASTAVA, O. N. Ionic solvation & growth of thorium dioxide sol particles. *Indian J. Chem.*, Calcutta, 6:(3)145-7, 1968.
61. REEVES, R. E. & BLOUIN, F. A. Evidence of polymerization in titanium(IV) sulfate solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:5233-5, 1954.

62. RODRIGUEZ, F. A., ed. *Usos pacíficos da energia atômica*. S.l.p., 1967. p.96 (Tradução).
63. ROSENTHAL, M. W. et alii. Advances in the development of molten-salt breeder reactors. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International conference on the Peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 6-16 September 1971*, v.5 Breeder and advanced converter reactors. New York, 1972. p.225-37.
64. RUER, R. Binding des chlore in kolloidalen Lösungen der Metallhydroxyde. *Z. anorg. Allg. Chem. Hamburg*, 43:85-93, 1905.
65. SANTOS, P. S. *Contribuição à química do zircônio: estudo sobre os óxidos hidrosos de zircônio*. São Paulo, 1961. (Tese de Livre-Docência).
66. SCHAAL, R. & FAUCHERRE, J. Sur les variations de pH en fonction de la dilution: application à l'étude des sels basiques solubles. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 5, 14:927-32, 1947.
67. SILLEN, L. G. On equilibria in systems with polynuclear complex formation. 1. Methods for deducing the composition of the complexes from experimental data: core links complexes. *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 8:299-317, 1954,
68. \_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. 2. Testing simple mechanisms which give "core-links" complexes of composition  $B(A_xB)_n$ . *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 8:318-35, 1954.
69. SILLEN, L. G. Polynuclear complexes formed in the hydrolysis of metal ions. In: PROCEEDINGS of the Symposium on coordination chemistry, Copenhagen, August, 1953. Copenhagen, s.d. p.74.
70. SMITH, C. O. *Nuclear reactor materials*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1967. p.130.
71. SOUCHAY, P. Contribution à l'étude des phénomènes de condensation en chimie minérale. 2. Utilisation de la cryoscopie em milieu salin. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 5, 15:143-56, 1948.
72. THOMAS, A. W. & STEWART, W. G. Über die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen. *Kolloidzeitschrift*, Dresden, 86:279-88, 1939.
73. VENABLE, F. P. & JACKSON, D. R. Hydrolysis of zirconyl chloride and sulfate at zero and twenty degrees. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 42:2531-4, 1920.
74. WEISER, H. B. & MILLINGAN, W. O. The constitution of colloidal systems of the hydrous oxides. *Chem. Rev.*, Baltimore, 25:1-30, 1939.
75. ZIELEN, A. J. & CONNICK, R. E. The hydrolytic polymerization of zirconium in perchloric acid solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 78:5785-92, 1956.