

DETERMINAÇÃO RADIOMÉTRICA DE TÓRIO EM MONAZITAS DO BRASIL

ELISA KIYOKA TOMIDA e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 213
Junho — 1970

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

CNEN - DPCT

RECEBIDO EM

26/01/1971
Eds. B. B. B.

DETERMINAÇÃO RADIOMÉTRICA DE TÓRIO EM MONAZITAS DO BRASIL

Elisa Kiyoka Tomida e Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 213

Junho - 1970

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidentes: Prof.Dr. Hervásio Guirarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico de IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP		
Prof.Dr. José Augusto Martins				
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodorato H.I. de Arruda Souto				

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Lr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

DETERMINAÇÃO RADIOMÉTRICA DE TÓRIO EM MONAZITAS DO BRASIL

Elisa Kiyoka Tomida e Alcídio Abrão

RESUMO

A determinação de tório em monazitas brasileiras foi feita diretamente, usando-se a técnica de espectrometria de raios gama. O método baseia-se na determinação do fotopico do chumbo-212 (240 keV), cuja altura é medida e comparada com as medidas obtidas usando-se monazitas de diferentes conteúdos de tório como padrões.

Foram feitas determinações de tório em monazitas cujos teores variaram de 3,9 a 7,2% em ThO_2 . As análises radiométricas por via não-destrutiva concordam bem com o método químico, apresentando a vantagem de serem rápidas.

INTRODUÇÃO

A determinação do conteúdo de tório em minerais radioativos é de grande interesse em pesquisas minerais e em investigações geofísicas. Até agora o principal minério de tório é a monazita (areia monazítica), essencialmente um fosfato de terras raras contendo tório e pequena porcentagem de urânio.

A determinação de tório em monazita por métodos químicos é laboriosa e demorada, requerendo a decomposição química do minério, a separação do tório de outros elementos, principalmente lantanídeos, urânio, titânio, fósforo e silício.

A determinação de urânio e tório em minerais, por via não-destrutiva, pode ser feita por métodos radiométricos. Estes são, em geral, menos precisos que os métodos químicos, mas apresentam a grande vantagem de serem rápidos e simples. A determinação de tório em monazita por método químico é laboriosa e demorada. Para plantas industriais de processamento de monazita, como é o caso da fábrica da Administração da Produção da Monazita, Órgão subordinado à Comissão Nacional de Energia Nuclear, onde é re

querido diariamente um número considerável de determinações de tório, o método radiométrico se torna muito conveniente.

Neste trabalho apresentamos um método para a determinação de tório em areias monazíticas através da medida do fotopico do chumbo-212.

MÉTODOS QUÍMICOS

A determinação química de tório em monazita requer a decomposição do minério e a separação do tório de vários outros elementos, principalmente lantanídeos, urânio, titânio, fósforo e silício. Requisito para um bom ataque químico do minério é a moagem da amostra, que deve ser finamente moída, geralmente na malha ... 300-325. A abertura química do minério é geralmente feita com ataque ácido, usando-se ácido sulfúrico concentrado ou misturas de ácido sulfúrico e fluorídrico, a quente; ou então, com fusões, sendo comumente usados hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bisulfato de sódio ou bifluoreto de potássio como fundentes. A decomposição com ácido sulfúrico demanda 6 a 8 horas de aquecimento em temperaturas 250-350°C.

Na maioria dos métodos, após a decomposição do minério, tório e terras raras são separados juntamente, sendo precipitados como oxalatos ou como fluoretos. Muitos métodos determinam tório+terras raras conjuntamente, para depois, após a separação dos lantanídeos, determinar tório separadamente, obtendo-se as terras raras por diferença. Esta marcha analítica tem, como consequência, que qualquer erro nas duas primeiras determinações afeta a terceira, além de os métodos químicos serem relativamente lentos. A separação do tório das terras raras é feita por vários métodos, sendo usados preferencialmente a precipitação como iodato, como pirofosfato, como peróxido e hidrólise com hexametilenotetramina.

Williams e colab.⁽¹⁾ desenvolveram um método no qual o minério é atacado com ácido fluorídrico, seguido de fusão com bi-

fluoreto de potássio, sendo o tório separado dos outros elementos por tratamentos sucessivos com fluoreto, hexametenotetramina e ácido oxálico. Rodden e Goldbeck⁽²⁾ propuseram a decomposição do minério com ácido sulfúrico, separação do tório como pirofosfato e purificação com hexametenotetramina e peróxido de hidrogênio. Tillu e Athavale⁽³⁾ sugeriram um método em que o minério é decomposto com ácido sulfúrico e o tório precipitado quantitativamente como iodato em meio HNO_3 40% contendo ácido oxálico para manter em solução os elementos interferentes, entre eles zircônio, titânio, bismuto, o tório sendo finalmente separado como hidróxido. Banks e Byrd⁽⁴⁾ estudaram um processo em que a monazita é fundida com bifluoreto de potássio, sendo os fluoretos insolúveis de terras raras e tório separados por centrifugação e dissolvidos com solução saturada de nitrato de alumínio, sendo o tório, finalmente, extraído com óxido de mesetila, reextraído em água e determinado espectrofotometricamente com torina.

O método do iodato desenvolvido por Meyer e Speter⁽⁵⁾ tem sido largamente usado para a separação e determinação de tório. Ti tânio, zircônio e bismuto também são precipitados como iodatos sob as mesmas condições do tório e devem ser removidos depois, durante a precipitação do tório como oxalato⁽⁶⁾. Embora a precipitação do tório com ácido oxálico seja hoje um método amplamente divulgado e frequentemente em uso, apresenta a inconveniência de o oxalato de tório ser parcialmente solúvel em ácido oxálico. Esta observação foi feita por Kall e Gordon⁽⁷⁾, e a partir daí a separação do tório com ácido oxálico tem sido vista com certa suspeita, sendo desejável, quando possível, evitar a separação do tório pela precipitação com ácido oxálico. Clinch e Simpson⁽⁸⁾ observaram que quando o ácido oxálico é usado como precipitante, as perdas de tório são muito altas para a aplicação do método às análises de tório em monazita. Eles preferiram oxalato de amônio em acidez controlada, para remover cálcio e outros elementos, sem correr o risco de perdas de tório.

A extração de tório com óxido de mesetila e sua posterior determinação com torina⁽⁹⁾ tem sido bastante usada. Alisari⁽¹⁰⁾ na é outro reagente para a determinação colorimétrica de tório, proposta há muito tempo para a sua detecção⁽¹⁰⁾, usada depois por Milkey⁽¹¹⁾ na determinação de tório em suas soluções puras e aplicada por Sarma e Raghava Rao⁽¹²⁾ na determinação de tório em monazita. Embora muito sensível e bastante seletiva, a torina não está livre de interferências. Assim, na determinação do tório com torina, zircônio em concentrações maiores que 0,2 mg/litro interfere, devendo ser eliminado por precipitação com ácido mandélico, bem como os ânions como fosfato, fluoreto, citrato, tartarato e oxalato devem estar totalmente ausentes⁽¹³⁾.

MÉTODOS RADIOMÉTRICOS

A possibilidade da determinação radiométrica de tório e urânio tem sido indicada há tempos por vários autores. Lange⁽¹⁴⁾ indica o método "beta-gama", Keller⁽¹⁵⁾ indica um método por espectrometria gama, Prosperi e Sciuti⁽¹⁶⁾ determinaram urânio e tório em minerais pelo método "beta-gama-gama", Couwenberg e colaboradores⁽¹⁷⁾ o fizeram por radiação gama, enquanto Collée e colaboradores⁽¹⁸⁾ propuzeram a determinação de tório em monazita por espectrometria gama e contagem gama diferencial. A determinação do conteúdo de tório em monazita foi tentada por Lin e Chien⁽¹⁹⁾ medindo o fotopico de tálio-208 (2,615 MeV) e por Hsing e Chou⁽²⁰⁾ medindo a área do fotopico de 0,240 MeV.

Neste trabalho apresentamos os resultados das determinações de tório em areias monazíticas brasileiras feitas diretamente no minério finamente moído, através do fotopico do chumbo-212. Os resultados são perfeitamente aceitáveis, quando comparados com o método químico⁽²¹⁾.

DETERMINAÇÃO RADIOMÉTRICA DE TÓRIO EM MONAZITA

O método aqui descrito baseia-se na medida do fotopico

do chumbo-212 (0,240 MeV). Tório-232 não é um emissor gama. A de terminação de tório por meio da atividade gama de um de seus descendentes requer que a amostra esteja em equilíbrio secular, condição esta que geralmente é satisfeita para as amostras de minerais que não sofreram tratamento químico ou tratamento térmico a altas temperaturas. Um mineral radioativo com idade geológica su ficientemente grande para garantir o equilíbrio secular, como é o caso da monazita, pode ser medido razoavelmente bem. A monazita não está tão sujeita a distúrbios que rompem o estado de equilíbrio radioquímico, como acontece frequentemente com os minerais.. uraníferos, como por exemplo, lixiviações por infiltração de águas acidificadas, alcalinizadas ou vapores de natureza hidrotermal, ocorrendo como consequência separação de urânio do rádio. Mesmo admitindo-se algum distúrbio no equilíbrio da família natural do tório, o retorno ao estado de equilíbrio é bem rápido, quando comparado com a família natural do urânio. Já para os produtos tra tados quimicamente, a volta ao equilíbrio radioativo é mais problemática.

Observando-se o espectro de raios gama (fig. 1) de uma das amostras de areia monazítica analisadas, observa-se que o pico de 240 keV (chumbo-212) é bastante nítido. Este pico foi escolhido para se fazer a determinação de tório, admitindo-se que todas as amostras estavam em equilíbrio secular. As medidas foram feitas registrando-se aquele fotopico, usando-se um analisador monocanal de raios gama, provido com cristal de cintilação de NaI(Tl) de 2", tipo pôço, com unidade registradora.

Para a determinação de tório são pesados, analiticamente, 6 a 7 gramas de monazita moída e colocadas num tubo plástico de contagem, de modo a não ultrapassar um volume de 3 mililitros no tubo, por questão de geometria de contagem da amostra, pois acima deste volume deixa de ser linear a correspondência entre a altura dos picos e o conteúdo de tório na amostra, para o cristal

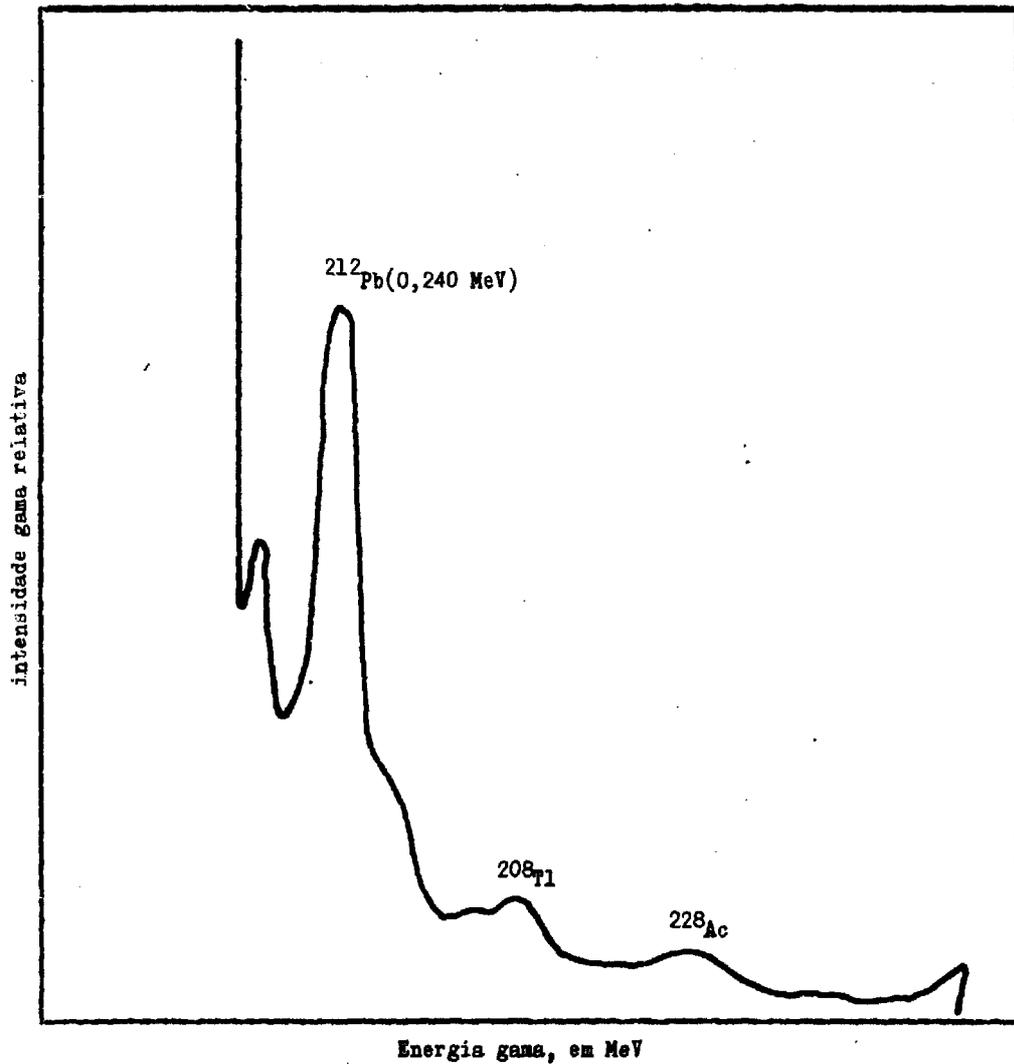


Figura 1 - Espectro de raios gama numa amostra de areia monazítica de Cumuruxatiba, contendo 0,40 g de ThO_2 .

de cintilação utilizado. A altura do pico de 240 keV é lida e o conteúdo de tório é calculado usando-se uma curva de calibração construída medindo-se as alturas dos picos em amostras de monazita de diferentes conteúdos de tório, determinados por método químico⁽²¹⁾. Por este método radiométrico foram determinados os conteúdos de tório em amostras contendo de 3,9 a 7,2% em ThO_2 . A figura 2 apresenta a curva de calibração.

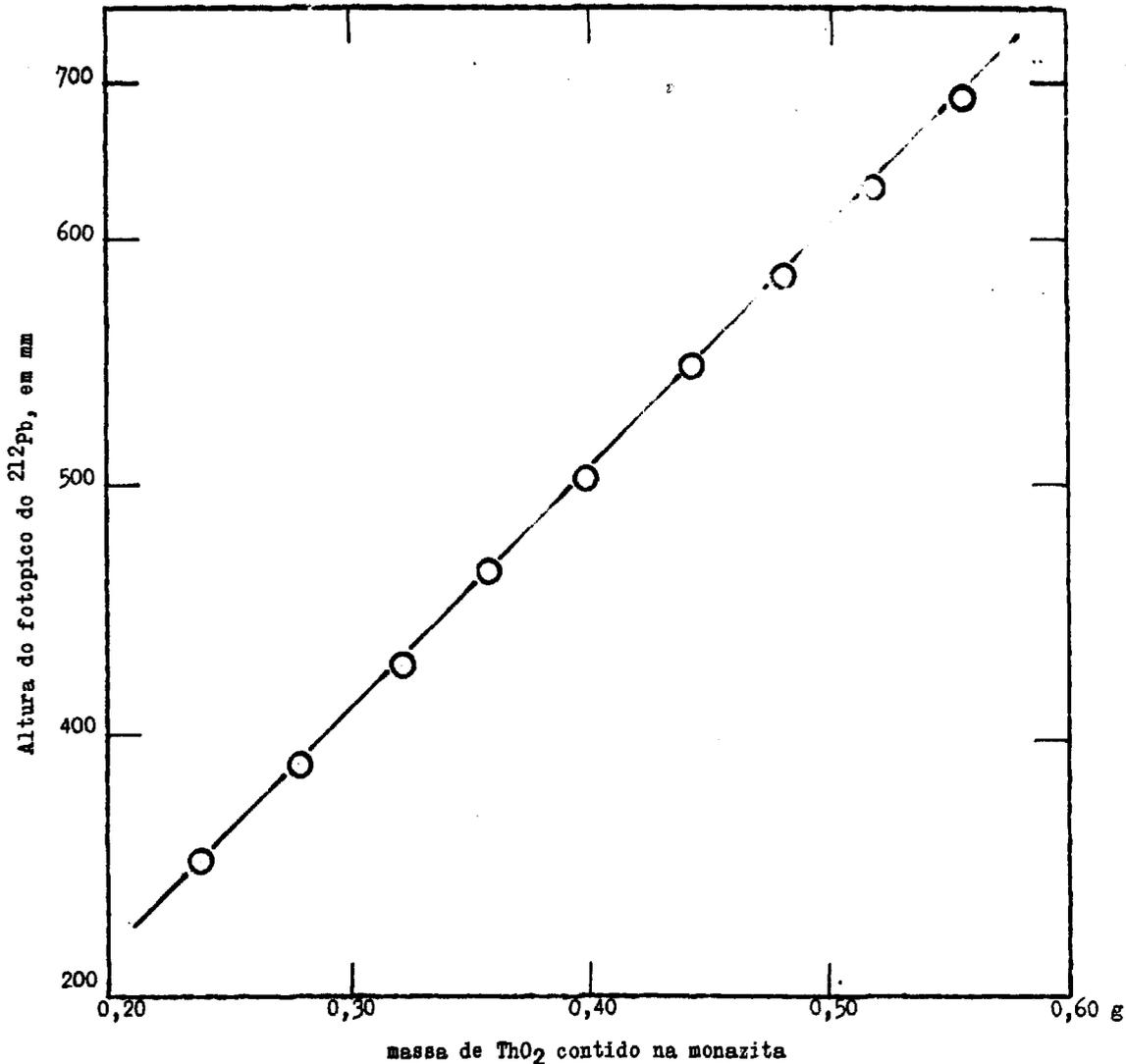


Figura 2 - Curva de calibração para a determinação de tório em monazita

RESULTADOS E CONCLUSÃO

O método radiométrico foi comprovado utilizando várias amostras de monazitas, os resultados comparados com a determinação de tório pelo método químico. A Tabela 1 apresenta alguns desses resultados. Observa-se que a concordância é boa, dentro da exigência de uma planta industrial de processamento de monazita que enfrenta o problema da determinação de muitas amostras diariamente. Embora o método tenha sido adaptado e experimentado somente para monazita, pode-se prever que ele poderá ser aplicado para outros minerais, contanto que estejam em equilíbrio secular e uti

TABELA 1Determinação de Tório em Monazitas do Brasil

<u>Monazita nº</u>	<u>% de ThO₂</u>	
	<u>Químico</u> ⁽²¹⁾	<u>Radiométrico</u>
1	4,1	4,4
2	4,2	4,3
3	4,4	4,3
4	4,4	4,4
5	4,6	4,7
6	4,6	4,4
7	5,0	4,7
8	5,1	5,1
9	5,2	5,0
10	5,5	5,6
11	5,8	5,7
12	5,8	5,8
13	5,9	6,3
14	6,0	5,8
15	6,0	6,3
16	6,0	5,8
17	6,0	6,2
18	6,2	6,0
19	6,2	6,1
20	6,2	6,2
21	6,3	6,4
22	6,3	6,7
23	6,5	6,3
24	6,5	6,7
25	6,5	6,6
26	6,5	6,6
27	6,6	6,6
28	6,6	6,8
29	6,7	6,4
30	6,8	6,8
31	6,8	6,8
32	6,8	7,0
33	6,8	6,6
34	6,8	6,7
35	6,9	6,8

lizando-se amostras da mesma procedência para a construção da curva padrão, como fôra feita para as monazitas. Mantendo-se a mesma geometria, pode-se também assegurar que não há maiores erros devido a autoabsorção, pois os raios gama podem ser absorvidos por muitas impurezas presentes no mineral ou pelo próprio elemento (autoabsorção), uma vez que o tório tem elevado peso atômico. O método apresenta real vantagem por ser não-destrutivo, simples e rápido, podendo-se fazer uma determinação em 15 minutos quando é usado um espectrômetro de raios gama de um canal.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão ao senhor engenheiro Hernani A. Lopes de Amorim, Administrador da Administração da Produção da Monazita, pelo fornecimento das amostras de monazitas, ao Dr. Egon Raimann, Chefe do Laboratório Analítico, e à química ... Élia C. Boiça, Chefe da Secção Analítica, ambos da A.P.M., pela determinação química do conteúdo de tório nas amostras de monazita.

SUMMARY

The determination of thorium in Brazilian monazite samples was made directly using a gamma-ray spectrometric technique. The method is based on the measurement of the height of the lead-212 photopeak (240 keV), this height being compared with those obtained using monazite samples with different thorium content as standard.

The determination of thorium was done in monazite samples which thorium content varied from 3.9 to 7.2% ThO₂. The non-destructive method here described is in good agreement with the chemical method chosen for comparison, and has the advantage of being fast and simple.

RÉSUMÉ

Le dosage du thorium dans les monazites brésiliennes a été fait directement, en employant la technique de spectrophotométrie de rayons gamma. La méthode consiste à mesurer l'hauteur du photopic du plomb-212 (240 keV) et à la comparer aux valeurs obtenues par l'analyse de monazites contenant diverses teneurs-étalon de thorium.

Le dosage du thorium a été fait dans des monazites contenant de 3,9 à 7,2 % de ThO₂.

Les analyses radiométriques par voie non-destructive ont été en accord avec la méthode chimique, présentant en plus l'avantage d'être rapides.

REFERÊNCIAS

- (1) Williams, J.P., Feinstein, H.I.J., and Rodden, J., Report A-2912, 1, 42 (1946)
- (2) Rodden, C.J., and Goldbeck, C.G., Report A-2936 (1946)
- (3) Tillu, M.M. and Athavale, V., Anal. Chim. Acta., 11, 62 (1954)
- (4) Banks, C.V., and Byrd, C.N., Anal. Chem., 25, 416, (1953)
- (5) Meyer, R.J., and Speter, M., Chem. Ztg., 34, 306, (1910)
- (6) Rodden, C.J., Analytical Chemistry of the Manhattan Pro-

- ject, p.163, McGraw Hill Book Co. Inc., (1950)
- (7) Kall, H.L., and Gordon, L., *Anal. Chem.*, 25, 1256, (1953)
 - (8) Clinch, J., and Simpson, E.A., *Analyst*, 82, 258, (1957)
 - (9) Thomason, P.F., Perry, M.A., and Byerly, W.M., *Anal. ... Chem.* 21, 1239 (1949)
 - (10) Pavelka, F., *Mikrochemie*, 4, 199-200 (1926); *C.A.* 21, .. 2632 (1927)
 - (11) Milkey, R.G., *Anal. Chem.* 26, 1800 (1954)
 - (12) Sarma, D.V.N., and Raghava Rao, B.H.S.V., *Anal. Chim. .. Acta*, 13, 142-149 (1955)
 - (13) Sandell, E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. edition, Interscience Publishers, Inc; New York, 1959, pg. 844.
 - (14) Lange, P.W., *Trans. Geol. Soc. S. African*, 59, 259-273 (1956)
 - (15) Keller, P., *Compt. rend.* 244, 762-5 (1957)
 - (16) Sciuti, S., and Prosperi, D., *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, P/1398, vol. 3, p.568.
 - (17) Couwenberg, G.H.M., Kooy, C.L.D., and Korvezee, A.E., .. *Rec. trav. chim.*, 79, 895-909 (1960)
 - (18) Collée, R., Govaerts, J., and Winand, L., *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, P/1701, vol.3, p.589.
 - (19) Lin, S.C., Chien, J.P., Ho Tsu K'o Hsueh, 5, nº 1-2, 29-32 (1966)
 - (20) Hsing, Y.S., and Chou, J.L., *J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan)*, 10, 184-99 (1963)
 - (21) Raimann, Egon, e Boiça, Élia C., *Determinação Espectrofotométrica de Tório com Torina*, Administração da Produção da Monazita, São Paulo.