



**ADSORÇÃO DE ^{233}Pa DE SOLUÇÕES NÍTRICAS EM VIDRO VYCOR.
OBTENÇÃO DE ^{233}U COMO TRAÇADOR**

José Adroaldo de Araujo, Bertha Floh e Harko T. Matsuda

**PUBLICAÇÃO IEA 450
CEQ 66**

DEZEMBRO/1976

**ADSORÇÃO DE ^{233}Pa DE SOLUÇÕES NÍTRICAS EM VIDRO VYCOR.
OBTENÇÃO DE ^{233}U COMO TRAÇADOR**

José Adroaldo de Araujo, Bertna Floh e Harko T. Matsuda

COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MAIO/1976

CONSELHO DELIBERATIVO

Eng^o Hécio Modesto de Costa
Eng^o Ivano Humbert Marchesi
Prof. Admar Cervellini
Prof. Sérgio Mascarenhas de Oliveira
Dr. Klaus Reinach
Dr. Roberto D'Utra Vaz

SUPERINTENDENTE

Pro. 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.

ADSORÇÃO DE ^{233}Pa DE SOLUÇÕES NÍTRICAS EM VIDRO VYCOR. OBTENÇÃO DE ^{233}U COMO TRAÇADOR

Jose Adroaldo de Araujo, Bertha Floh e Harko T. Matsuda

RESUMO

Este trabalho apresenta um método para a separação do ^{233}Pa de hidroxicarbonato de tório, irradiado no reator IEA-R1. Fez-se inicialmente, a dissolução do material irradiado, com reagente Thorex, a refluxo. Obteve-se a separação do ^{233}Pa contido na solução, usando-se a técnica de adsorção em sólidos, tendo-se o vidro vycor como adsorvente. Após a lavagem da coluna de vycor, procedeu-se à eluição com ácido oxálico 0,5 M, alcançando-se um rendimento de cerca de 85%. Pelo decaimento do ^{233}Pa , no eluído, obteve-se ^{233}U em quantidade de traçador.

I – INTRODUÇÃO

Há, atualmente, um grande interesse mundial no ciclo do combustível nuclear tório-232/urânio-233. Esta importância é decorrente da propriedade de conversão do ^{232}Th em ^{233}U , com uma alta eficiência, nos reatores tipos conversores avançados e regeneradores. Por outro lado, o tório e seus óxidos apresentam alto ponto de fusão e em baixas temperaturas não há nenhuma transformação de fase⁽⁷⁾, resultando daí um acréscimo na vida útil do combustível.

O desenvolvimento da tecnologia de aproveitamento do tório, com o propósito de sua utilização como combustível nuclear, é um dos objetivos do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (IEA). A ênfase a este programa advém da existência de grandes reservas de minerais de tório no território nacional, uma indústria operando em São Paulo para o aproveitamento químico do tório, urânio, fósforo e terras raras contidos na monazita, e a implantação de uma linha para obtenção de compostos nuclearmente puros no IEA.

Como contribuição a esse programa, o Grupo de Reprocessamento da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do IEA vem desenvolvendo estudos da recuperação dos produtos de irradiação do tório-232.

Este trabalho relata uma técnica de separação do ^{233}Pa , por adsorção em vidro vycor, que é composto de um borossilicato lixiviado, fabricado pela Corning Glass Works, Nova York.

^{233}Pa é um dos elementos formados por irradiação de tório-232, conforme pode-se verificar na Figura 1.

Analisando-se as cadeias da Figura 1, observa-se que a linha principal é a de formação do protactínio-233, porém, não é a única. Quando o fluxo neutrônico rápido do reator é elevado, há uma tendência para a formação de ^{232}U (reação $n, 2n$) e este por decaimento alfa, dá origem ao ^{228}Th . Caso se pretenda a formação do ^{233}U , estes dois núclídeos são indesejáveis, pois, seus produtos de decaimento alfa (^{212}Bi , ^{208}Tl) são emissores gama. Isto dificulta o processamento químico para a obtenção do ^{233}U , exigindo cuidados especiais para a proteção radiológica dos operadores. Por outro lado, durante o processamento químico, os isótopos ^{232}U e ^{228}Th , não são separados dos produtos principais (^{233}U , ^{232}Th que não reagiram), diminuindo, portanto, o rendimento do processo, por contaminação.

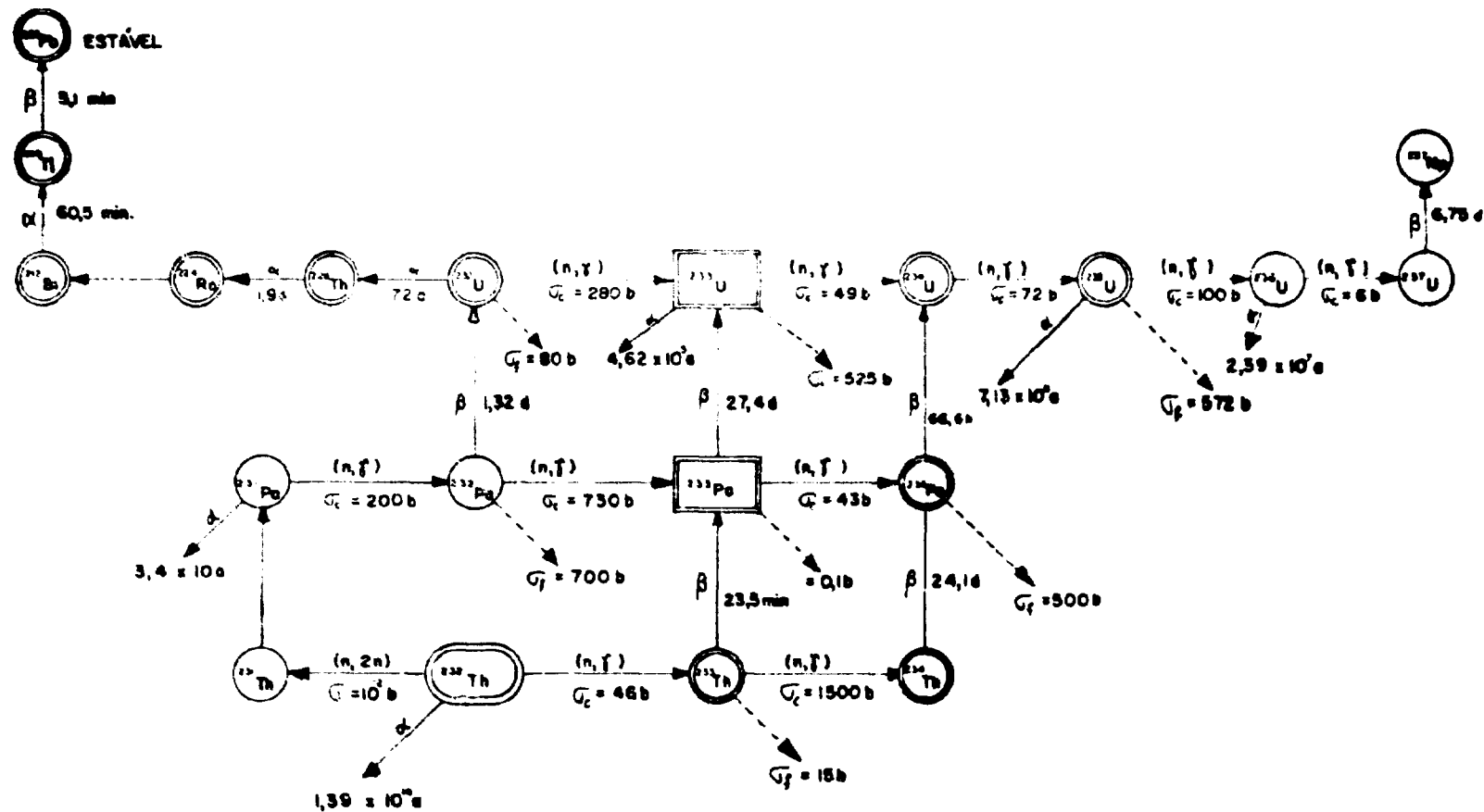


Figura 1 - Arvorec neutroica de ^{232}Th a produtos finados

Teoricamente, seria desejável um tempo de resfriamento longo ($> 10 T_{1/2}$ do ^{233}Pa) para que a maior parte deste decaísse a ^{233}U . Há, entretanto, um compromisso entre o tempo de resfriamento e a economia, a eficiência do processo e a facilidade de manipulação, pois, em tempos de resfriamento muito curtos (< 1 ano), há uma dificuldade de manejo do material. Este impedimento é devido a atividade elevada do ^{234}Pa (formado por captura neutrônica do ^{233}U) em equilíbrio com o seu descendente ^{234}Th (24,1 dias). Esta atividade é maior do que aquela devida aos descendentes do ^{228}Th , formados em longos períodos de resfriamento. Portanto, deve-se fazer um estudo apurado do valor de cada uma destas variáveis, a fim de que se tenha um tempo de resfriamento favorável ao reprocessamento.

Como consequência do exposto, o especialista em reprocessamento depara com as seguintes opções: ou reprocessar nas primeiras semanas depois da saída do material do reator ou após um longo período de resfriamento. Destas opções, surge uma terceira, qual seja, a de durante o processamento químico, separar o Pa, antes da separação do Th, U e produtos de fissão, por extração com TBP, e desta forma reduzir o tempo de resfriamento.

Na resolução deste problema, normalmente, prefere-se a terceira alternativa, pois, o custo envolvido é menor. Por outro lado, deve-se salientar que em longos tempos de resfriamento, na fase de extração com solventes, o protactínio acompanha os produtos de fissão formadores dos resíduos líquidos, e conseqüentemente, perdendo-se.

II – MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE PROTOACTÍNIO

Em vista da situação descrita anteriormente, há uma série de métodos que podem ser aplicados à separação prévia do protactínio. Assim, temos:

- extração com solventes orgânicos, entre eles, alcoois de cadeia longa⁽⁸⁾ e cetonas^(12,21,15)
- coprecipitação com dióxido de manganês^(10,23,24) e separação com água oxigenada⁽²²⁾.
- troca iônica^(20,14,11)
- adsorção em sólidos^(11,1.2.17,26)

Analisando-se os métodos acima, verifica-se que os três primeiros exibem resultados pouco satisfatórios. Nestes últimos anos, a técnica de adsorção de Pa em sólidos vem-se constituindo no método mais promissor, apresentando-se o vidro vycor como o adsorvente de melhor eficiência.

Hardy, Scargill e Fletcher⁽¹¹⁾ desde 1958 vêm estudando a adsorção de ^{231}Pa em sólidos. Como resultado desses estudos verificaram que em soluções nítricas o Pa existe como complexos aniônicos, catiônicos e não iônicos, em equilíbrio, sob a forma de nitrato-hidroxi complexos, de fórmula geral $[\text{Pa}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_m]^{5-n-m}$. Pelos trabalhos de Moore⁽¹⁶⁾ observa-se que parte destes complexos não são adsorvidos em vidro vycor. Este trabalho demonstra que a quantidade de protactínio não adsorvida depende unicamente da concentração de ácido nítrico, com um valor máximo ao redor de 7% em HNO_3 0,5 M e mínimo em torno de 2% HNO_3 3 M.

Davidov et alii⁽⁶⁾ notaram que em soluções nítricas 3 e 6 M, contendo sulfato de amônio 1,5 M, formam-se sulfato complexos com a razão $\text{Pa}:\text{SO}_4^{--}$ 1:1, que são adsorvidos em sílica gel.

Normalmente, as soluções de dissolução apresentam uma concentração variável para tório e protactínio^(17,16,4,5,18,19), mas são quase constantes quanto aos teores de HNO_3 e fluoreto. Estes valores situam-se na faixa de 10 a 13 M para o HNO_3 e 0,04 M para HF. A solução é também aproximadamente 0,1 M em nitrato de alumínio. A presença do ânion fluoreto deve-se à sua atuação

como catalisador da reação de dissolução dos compostos de torio⁽³⁾ com ácido nítrico em elevadas concentrações. Quanto ao alumínio, este está presente para complexar o F^- , de forma a minimizar o efeito da corrosão⁽¹⁶⁾. A presença do nitrato de alumínio também induz a um aumento da adsorção do protactínio em vidro vycor⁽¹⁶⁾.

A desorção do Pa pode ser feita na presença de ácidos orgânicos, por exemplo: oxálico^(4,5) e tartárico⁽²⁾, com resultados satisfatórios.

Neste trabalho procurou-se reunir as diversas propriedades do Pa, indicadas na literatura, de forma a se obter as condições para a elaboração de um processo de separação. Além disso, é o primeiro de uma série de estudos para a implantação do processo, no laboratório de estudos em reprocessamento, do IEA, aliando-se a experiência que pode ser obtida pelos integrantes do grupo, com a complexa química do Pa em solução.

III – COMPORTAMENTO QUÍMICO DO Pa EM SOLUÇÃO

A química do protactínio é ainda pouco conhecida, por causa da baixa concentração deste elemento na natureza. O ^{231}Pa , isótopo natural, ocorre como produto do decaimento do ^{235}U , que por sua vez só é encontrado na proporção de 0,7% do urânio natural. Outro isótopo natural é o ^{234}Pa , descendente do urânio natural, mas que apresenta uma meia vida de 1,2 minutos, tornando-se impossível a sua obtenção em quantidades ponderáveis.

Outro problema que dificulta o estudo do Pa é o seu comportamento irregular em soluções aquosas. Como os demais elementos actínideos, ele exibe uma gama de estados de oxidação. Pa (III) é desconhecido em solução, enquanto que Pa (IV) é estável somente em ausência do ar, tendo características semelhantes às do tório (IV)⁽¹³⁾. Pa (V) é o mais estável e seu comportamento em solução difere dos demais actínideos pentavalentes. Segundo Keller⁽¹³⁾, Pa (V) em meio aquoso tem propriedades homólogas às do nióbio e do tântalo. Exceto em meio HF, o protactínio mostra uma tendência irreversível para hidrólise e reações de condensação.

Especies iônicas conhecidas do protactínio pentavalente são: $[\text{PaO}(\text{OH})_2]^+$ e $[\text{PaOOH}]^{2+}$, isto é, o Pa(V) está sob a forma de íons mono e divalente, mas não propriamente como Pa^{5+} . As reações de hidrólise do Pa (V) levam à formação de uma série de complexos, sendo o seu mecanismo extremamente complicado.

A estabilidade do Pa (V) em solução depende não só de sua concentração, mas também do seu grau de envelhecimento. Soluções recentemente preparadas têm um grau de condensação muito inferior ao das soluções mais antigas. Em vista destes problemas e da baixa ocorrência do Pa na superfície terrestre, a maior parte dos experimentos são realizados com quantidades traço e os valores das constantes de estabilidade para os mesmos compostos variam consideravelmente de autor para autor.

Stark⁽²⁷⁾ mostra que o protactínio aparece como um íon disperso em soluções de pH 1,0 a 3,0. Por hidrólise, em $\text{pH} > 3,0$, formam-se os íons $\text{Pa}(\text{OH})^{4+}$ a $\text{Pa}(\text{OH})^{3+}$. Em $\text{pH} > 5,0$ formam-se colóides.

Em meio nítrico Pa(V) é extremamente instável com o tempo, mostrando que o HNO_3 não é um agente complexante forte. Mesmo em soluções nítricas concentradas há uma tendência marcante à hidrólise.

Em meio fluorídrico, a estabilidade das soluções de Pa é muito maior que nos demais meios. Esta propriedade, aliada a boa solubilidade do Pa neste meio, permite a obtenção de protactínio em estado puro. Há muitas espécies de Pa(V) em soluções fluorídricas. De acordo com Guillaumont⁽⁹⁾, o ânion $[\text{PaF}_6]^{-2}$ é o que se apresenta com maior frequência, existindo em baixas concentrações de

HF (10^{-3} M) e também em elevadas (4 a 8 M). Em meio HF 1 a 3 M formam-se os oxifluoretos complexos a partir de $[\text{PaOOH}]^{2+}$. Em meio HF concentrado (10 a 12 M) é predominante a existência do ânion ácido HPaF_7^- .

Em soluções de ácido nítrico 4 a 6 M e em presença de ácido oxálico, ao redor de 0,5 M, forma-se um complexo de relação $\text{Pa}/\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$, bastante estável.

IV – PARTE EXPERIMENTAL

1 – Reagentes

- Vidro vycor (unfired vycor glass) 7930, Corning Glass Works, N. Y. Na Tabela I estão reunidos os principais característicos deste adsorvente, fornecidos pelo fabricante.

Tabela I

Característicos do Vicro Vycor

Peso específico do material seco	1,45 g/cm ³
Tamanho médio do grão.....	40 nm
Superfície específica.....	150-200 m ² /g
Vazios.....	28%
SiO ₂	96%
B ₂ O ₃	3%
Óxidos de metais trivalentes	0,4%
Álcalis.....	traços
As.....	traços

- Hidroxicarbonato de tório, preparado no Laboratório Analítico da CEQ, irradiado durante 8 horas no reator IEA-R1 com um fluxo neutrônico térmico médio de $2,8 \times 10^{12}$ n.cm⁻².s⁻¹ e um tempo de resfriamento de 14 horas.
- Ácido nítrico, ácido fluorídrico, ácido oxálico, nitrato de alumínio, de grau pró-análise.
- Reagente Thorex, composto de HNO₃ 13 M + Al(NO₃)₃ 0,1 M + HF 0,05 M.

2 – Equipamentos

- Reator de dissolução, em teflon, com capacidade de cerca de 250 ml.
- Coluna cromatográfica de vidro com alimentador.
- Sistema de detecção gama constituído de um detector semiconductor de Ge(Li), modelo 8001-0820, um analisador multicanal modelo 6240, Ortec Instrumentos Ltda.
- Sistema de detecção alfa composto por um detector de barreira de superfície modelo Ba-25-300-100 e um analisador multicanal modelo 6240, Ortec Instrumentos Ltda.

3 – Métodos Analíticos

O controle analítico dos experimentos foi realizado por espectrometria gama, utilizando-se o fotopico do ^{233}Pa de 0,31 MeV. ^{233}U foi detectado por espectrometria alfa e as amostras preparadas pela técnica de eletrodeposição.

4 – Procedimento

Irradiam-se 2 a 3 gramas de hidróxido carbonato de tório em invólucros de alumínio, no reator IEA R1, durante aproximadamente oito horas. Após este período, deixa-se resfriar por cerca de 14 horas, procedendo-se, em seguida, à dissolução do material. Na Figura 2 tem-se um esquema da montagem utilizada na dissolução a refluxo. Faz-se a solubilização com HNO_3 10M e reagente Thorex, por 10 horas. Em seguida, percola-se a solução numa coluna de vidro contendo 6,7 ml de vidro vycor. Este foi previamente acondicionado em ácido nítrico 10 M, desprezando-se os finos para evitar o empacotamento. Desta forma, obtém-se uma adsorção seletiva do protactínio, separando-o do tório e demais produtos de irradiação. A Figura 3 mostra o esquema da montagem utilizada.

Após a lavagem da coluna com HNO_3 10 M (10 volumes da coluna) efetuou-se a eluição de ^{233}Pa adsorvido, com uma solução de ácido oxálico 0,5 M, usando-se 5 volumes da coluna. Obtém-se ao final, no eluído, a solução traçadora de ^{233}U por decaimento de ^{233}Pa .

5 – Resultados e Discussão

5.1 – Dissolução

Inicialmente realizaram-se experimentos de dissolução, utilizando-se ácido nítrico 10 M. Entretanto, obteve-se somente uma dissolução parcial e a solução tinha aspecto coloidal, mesmo com tempos de até 10 horas e a temperatura de ebulição. A seguir, procedeu-se a execução de experimentos com o reagente Thorex, obtendo-se, igualmente, mesmo em condições de tempo e temperaturas elevadas, uma solução coloidal, apesar de a dissolução ser quase completa. Nos experimentos em que se fez uma dissolução prévia com HNO_3 10 M seguida de reagente Thorex, obteve-se uma solubilização de aproximadamente 90% e a solução final mostrou-se límpida. Explica-se este comportamento pela formação de complexos estáveis de Pa(V) , o que não ocorre nos demais tipos de dissolução.

Como um só tratamento não há uma solubilização completa, é aconselhável um segundo tratamento com reagente Thorex, afim de minimizar as perdas de ^{233}Pa .

Obtiveram-se as melhores condições de solubilização do ^{233}Pa com um tempo de dissolução a refluxo de 10 horas, como pode ser visto na Figura 4. Na Figura 5 tem-se um espectro gama de ^{233}Pa , obtido de uma alíquota de 20 μl da solução de dissolução.

5.2 – Adsorção e Eluição do Protactínio

Percolou-se diretamente, sem nenhum ajuste de concentração, a solução de dissolução na coluna de vidro vycor. Nos vários experimentos obteve-se sempre uma retenção de cerca de 85% e em nenhum caso chegou-se à saturação da coluna, como pode ser visto na Figura 6. Pode-se utilizar uma mesma coluna sem o decréscimo do rendimento de retenção, por três vezes, ao fim do qual começa a haver um empacotamento da coluna. Em todos os casos a velocidade de percolação foi de aproximadamente $0,5 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Nestas condições a retenção é satisfatória, mas não é completa, porque parte do protactínio encontra-se hidrolizado, não sendo adsorvido pelo vidro vycor.

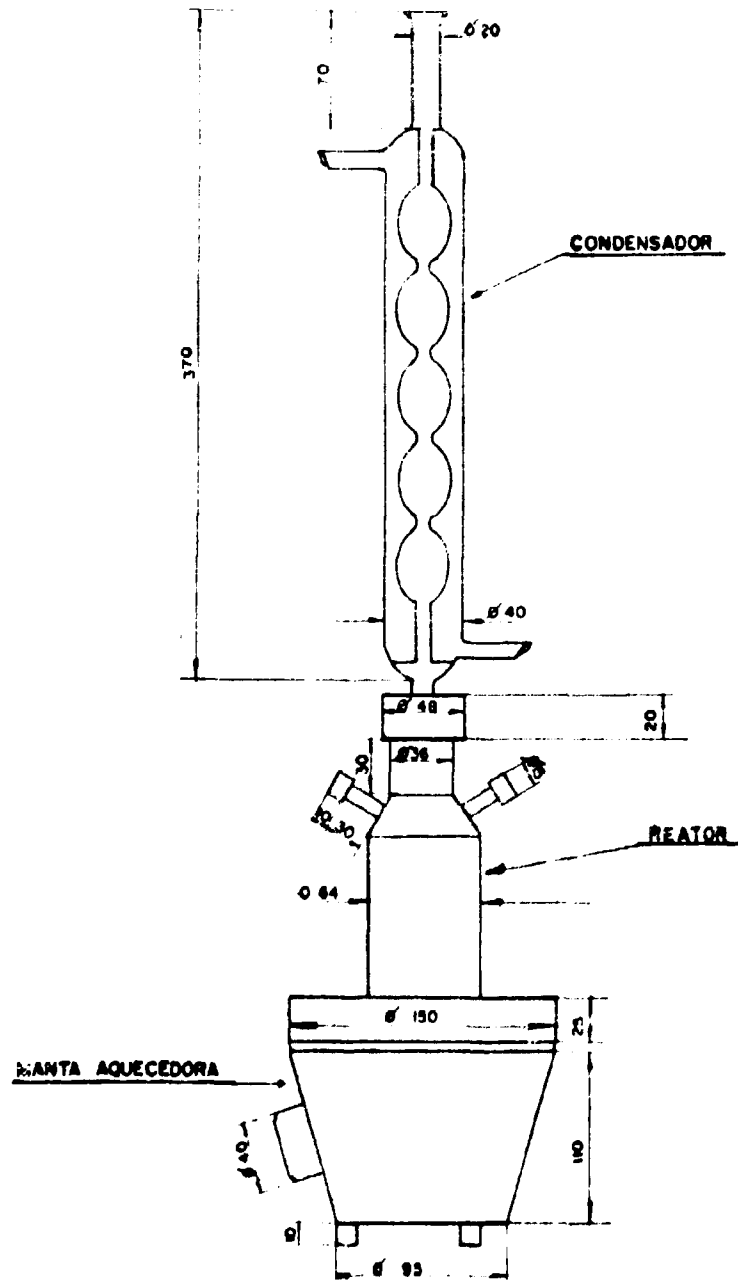


Figura 2 - Esquema da montagem para a dissolução do hidróxido carbonato de tório irradiado

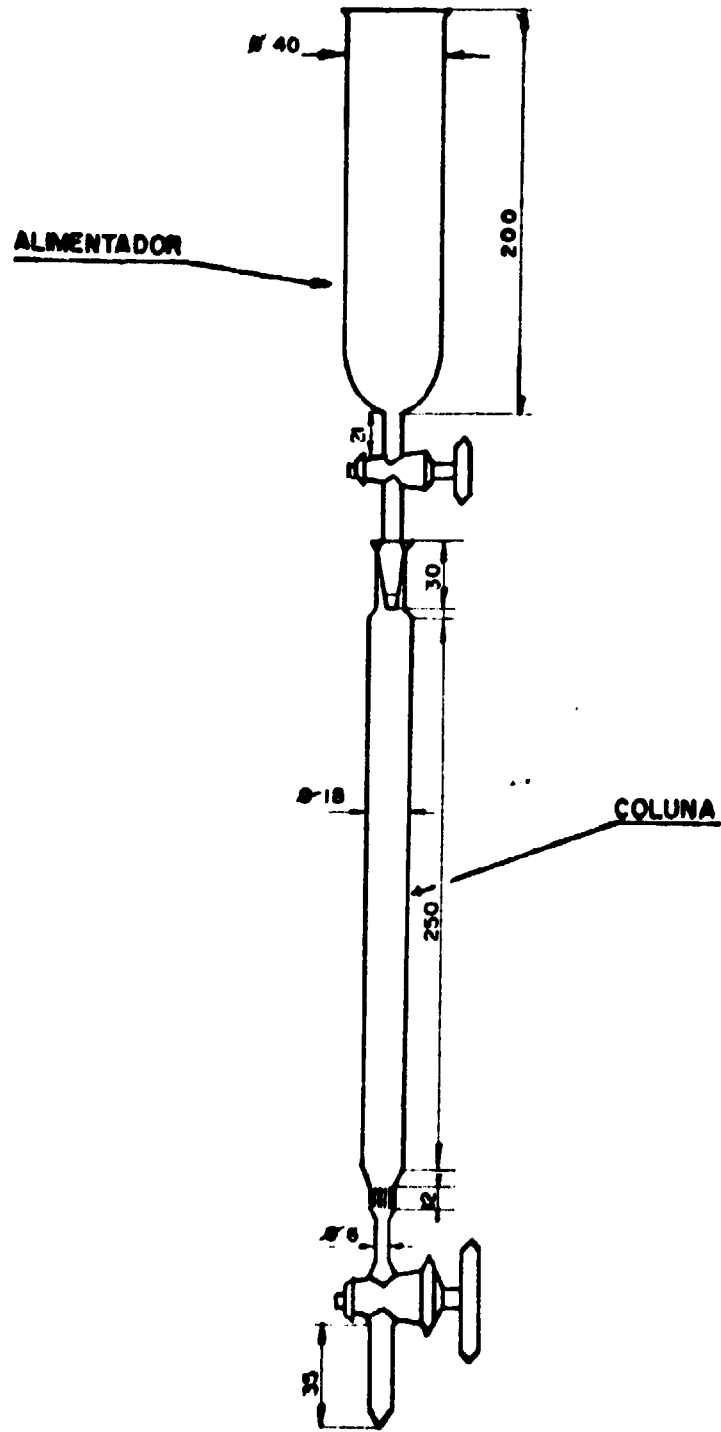


Figura 3 - Esquema da coluna para adsorção de ^{233}Pa em vidro vycor.

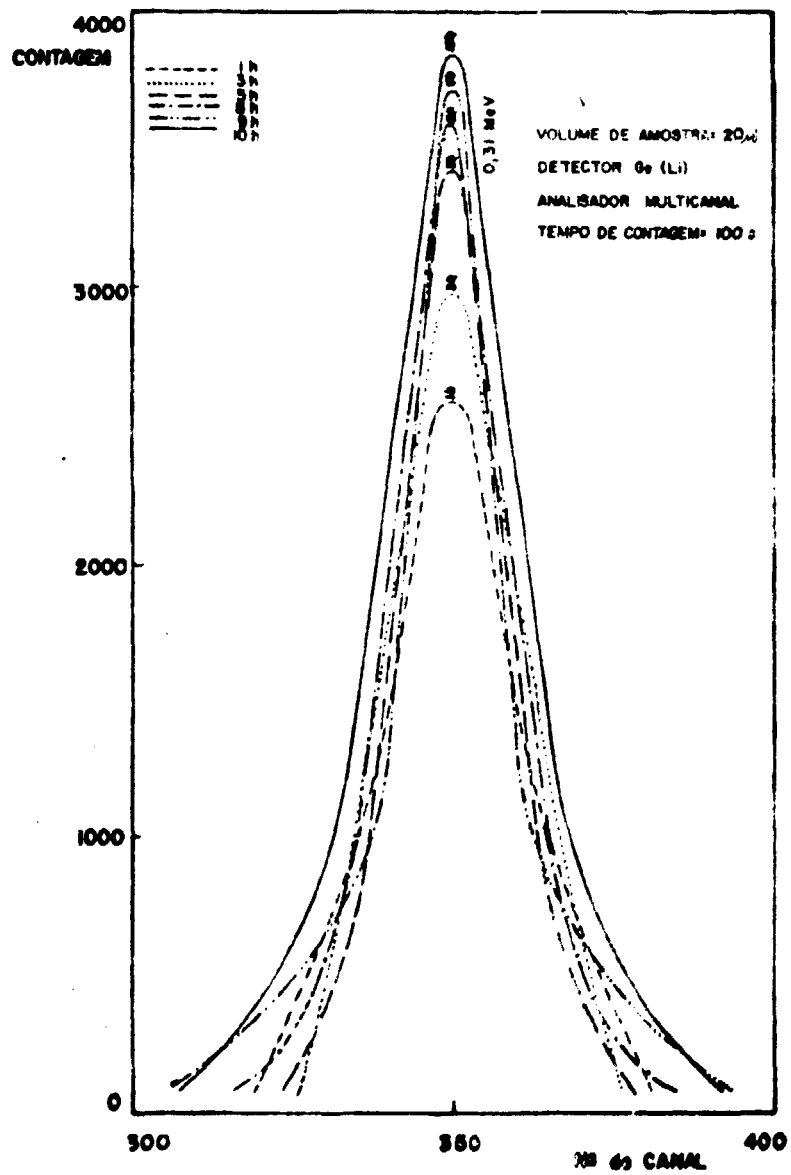


Figura 4 — Variação da altura do fotopico do ^{233}Pa (0,31 MeV) com o tempo de dissolução (velocidade de solubilização do Pa).

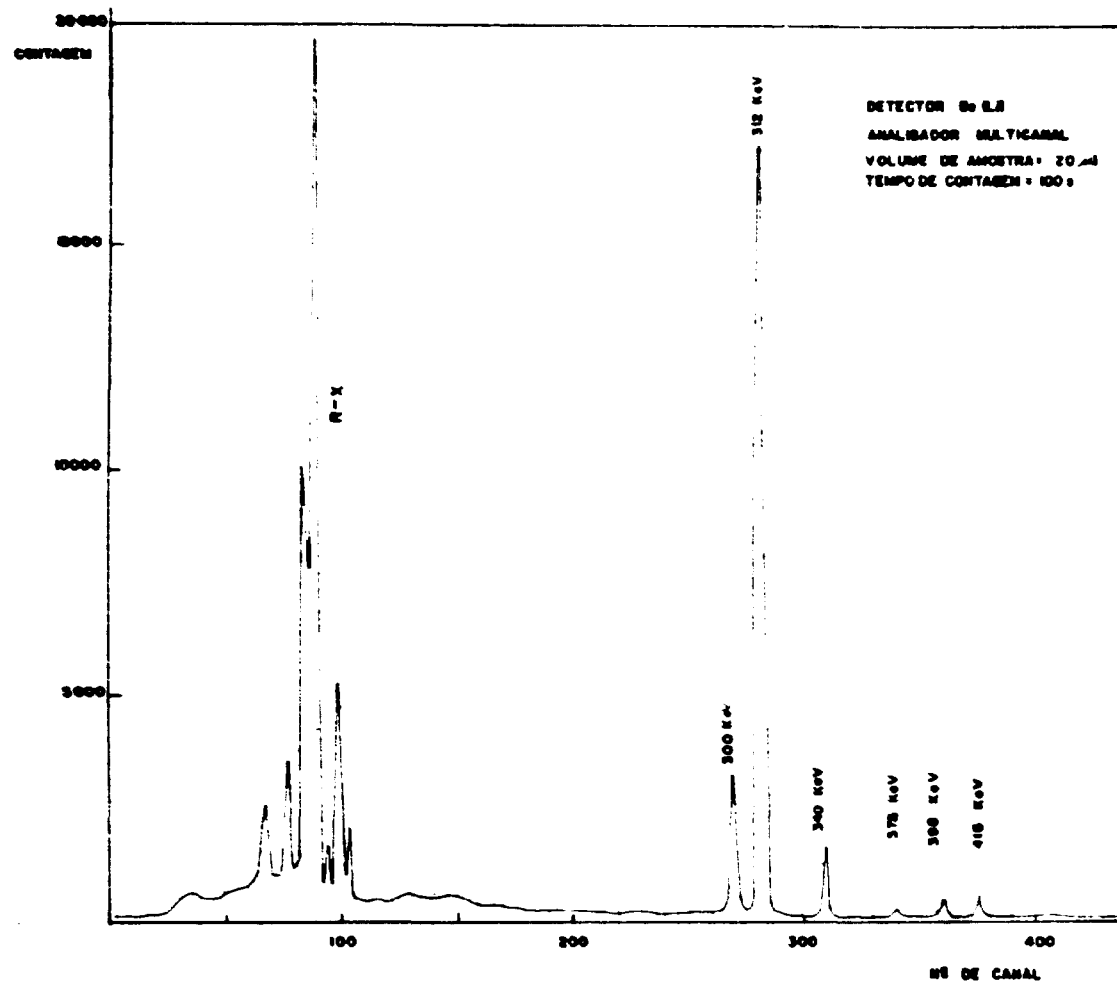


Figura 5 — Espectro gama do ^{233}Pa da solução de dissolução de hidróxido de tório irradiado.

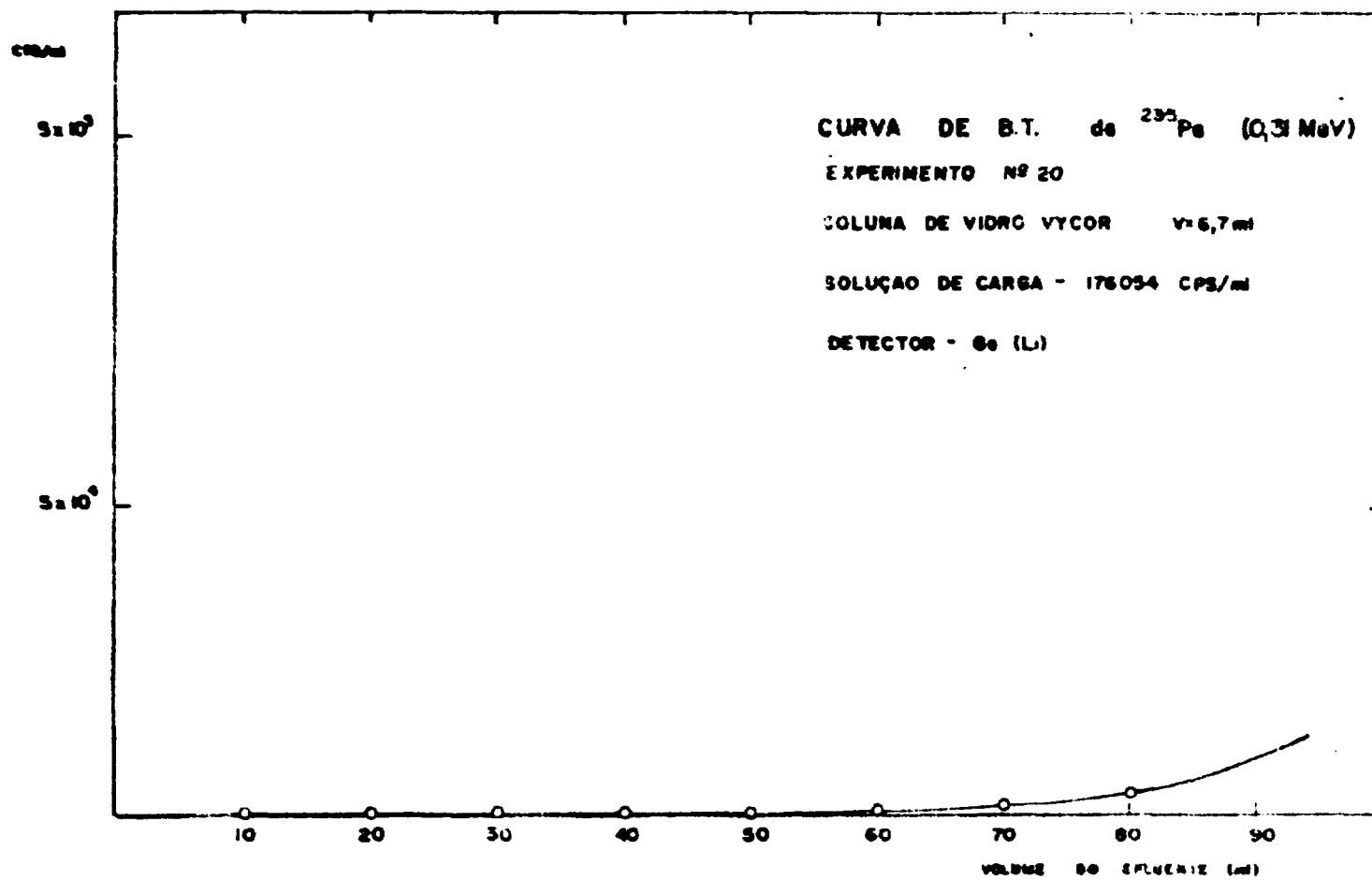


Figura 6 -- Curva de quebra (break through) de ^{233}Pa .

Em seguida à adsorção, procedeu-se a lavagem da coluna com ácido nítrico 10 M. Desta forma, elimina-se todo e qualquer tório ou produto de irradiação, que eventualmente tenha permanecido nos interstícios da coluna. Na Figura 7, apresenta-se a curva de lavagem, podendo-se verificar que com 10 volumes de coluna a lavagem é quase completa.

Eluiu-se o protactínio com ácido oxálico 0,5 M, alcançando-se um rendimento em torno de 85%. Pela curva de eluição, mostrada na Figura 8 pode-se observar que este valor é obtido com 5 volumes de coluna, sendo considerado satisfatório.

5.3 – Obtenção de ^{233}U como traçador

Com as soluções de eluição reunidas, e após um tempo decorrido de cerca de 150 dias (10 meias-vidas do ^{233}Pa), obteve-se a solução de ^{233}U como traçador, pelo decaimento do ^{233}Pa . Esta solução pode ser utilizada diretamente, ou se necessário, pode-se destruir o ácido oxálico, retomando-se a solução no meio desejado. Na Figura 9 mostra-se um espectro alfa do ^{233}U , obtido de uma alíquota da solução traçadora.

V – CONCLUSÕES

De acordo com os experimentos aqui discutidos pode-se concluir que:

1) O hidroxicarbonato de tório irradiado deve ser solubilizado com ácido nítrico, mas em presença de ânions F^- (0,05 M), para favorecer a solubilização do protactínio. O ânion F^- promove também a estabilização do Pa(V) em solução.

2) A dissolução deve ser realizada sob refluxo, em recipiente de teflon, usando-se ácido concentrado para evitar adsorção do protactínio, no recipiente.

3) A adsorção do Pa(V) em vidro vycor é de cerca de 85%.

4) A eluição do protactínio com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M é satisfatória (cerca de 85%) e o eluído mantém-se estável com o tempo. O rendimento global obtido no processo é de aproximadamente 60%.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à colaboração dos integrantes da Coordenadoria de Operação e Manutenção de Reatores do IEA, em nome de seu Coordenador Eng^o Joel Alvarenga, pela irradiação das amostras.

ABSTRACT

A process to recover ^{233}Pa from irradiated thorium hydroxycarbonate is shown in this report. The irradiated material was dissolved by use of Thorex reagent in a reflux operation. Using the solid adsorption technique the ^{233}Pa was separated from the solution by adsorbing it on vycor glass. After column scrubbing, the ^{233}Pa was eluted with 0.5 M oxalic acid. An overall yield of approximately 85% was obtained for ^{233}Pa . Tracer amounts of ^{233}U resulted from beta decay of protactinium-233.

RÉSUMÉ

On présente une méthode pour séparer le ^{233}Pa de l'hydroxycarbonate de thorium-232, irradié dans le réacteur IEA R1. Tout d'abord on a fait la dissolution du matériel irradié avec le réactif Thorex par l'intermédiaire d'une opération à reflux. La séparation du ^{233}Pa se fait pour la technique d'adsorption sur des solides en utilisant le verre vycor. L'élution de ^{233}Pa c'est réalisée avec l'acide oxalique 0,5 M, après lavage de la colonne. Le rendement obtenu a été 85%. La décroissance radioactive du ^{233}Pa dans l'elué permet d'obtenir l'uranium-233 en quantités de traceur.

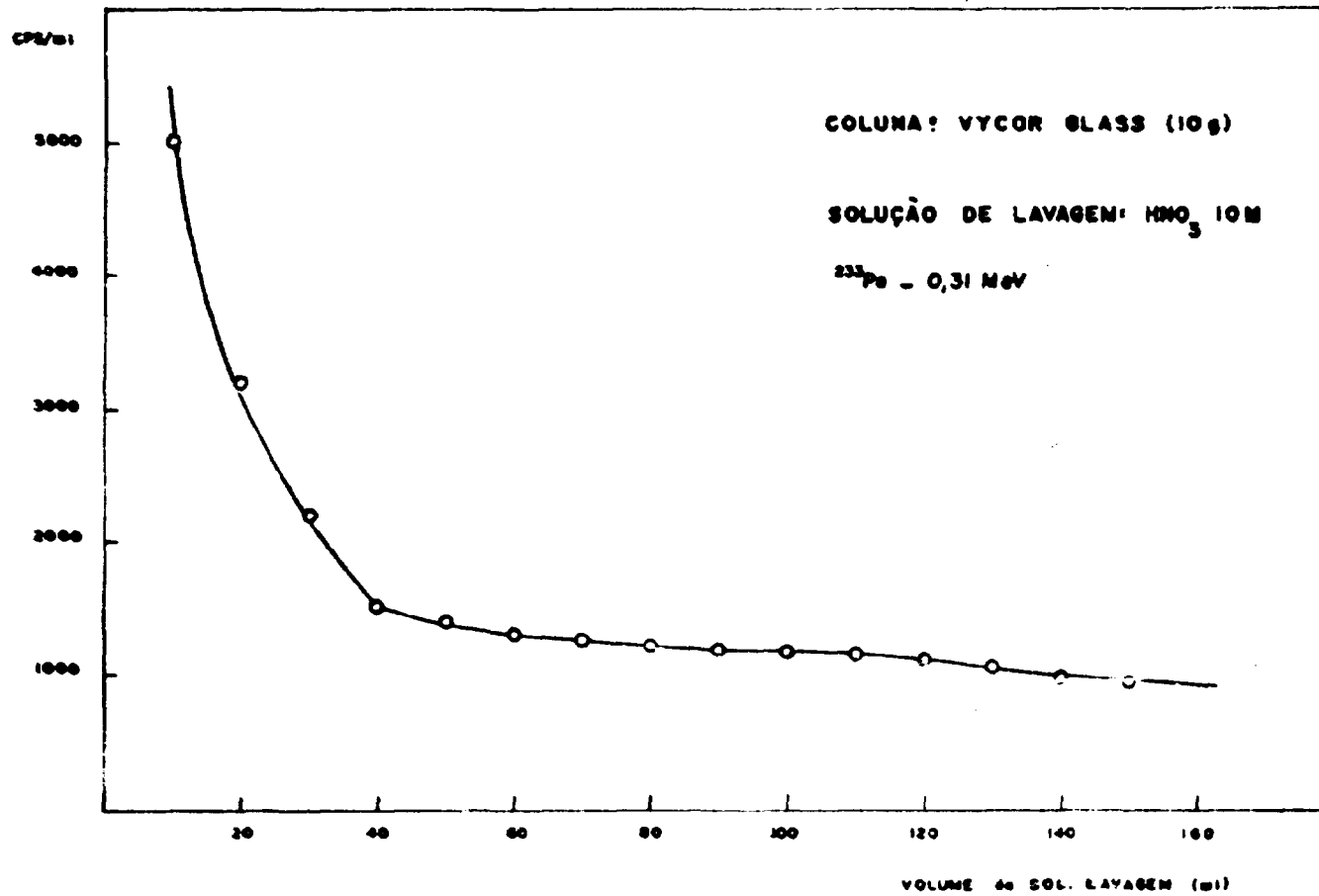
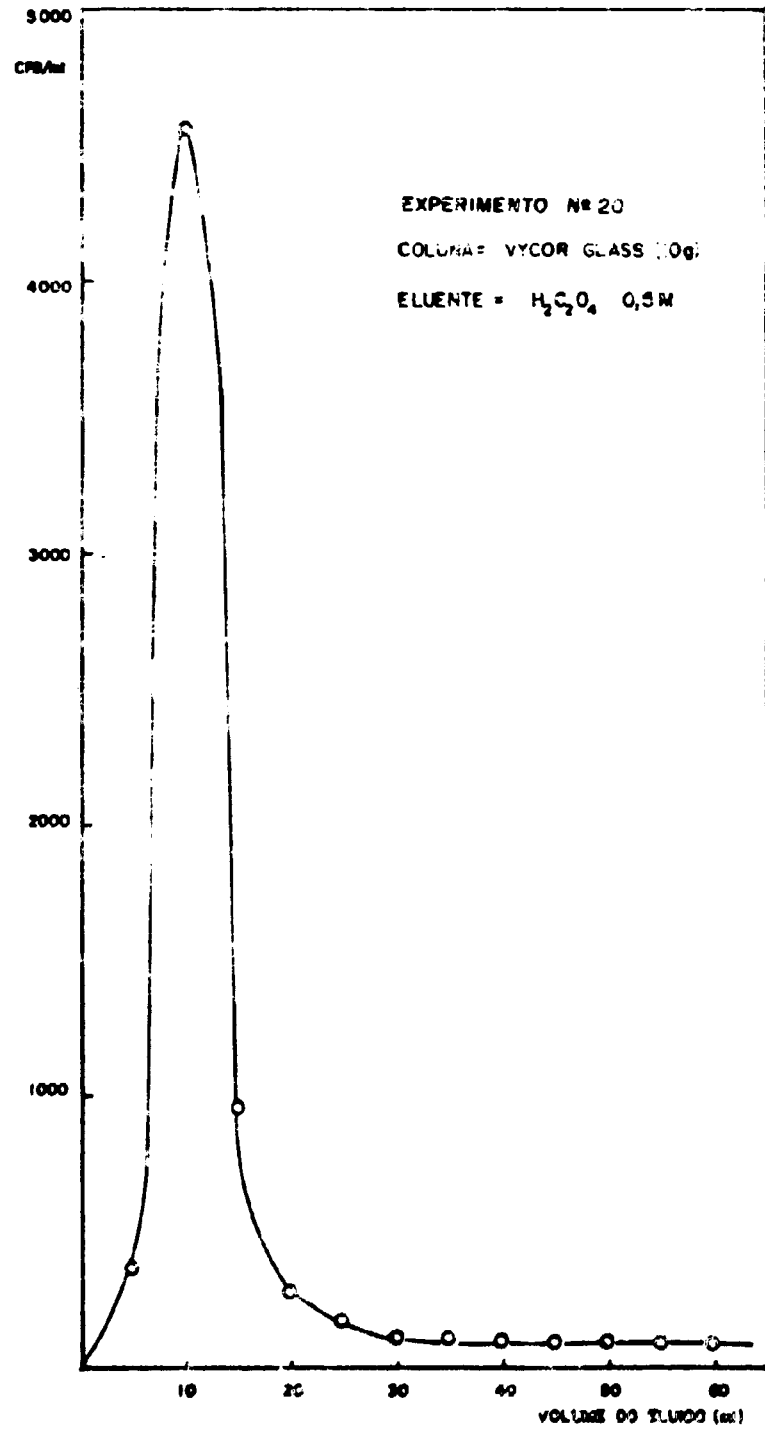


Figura 7 - Curva de lavagem da coluna de vidro vycor.

Figura 8 - Curva de eluição do ^{233}Pa

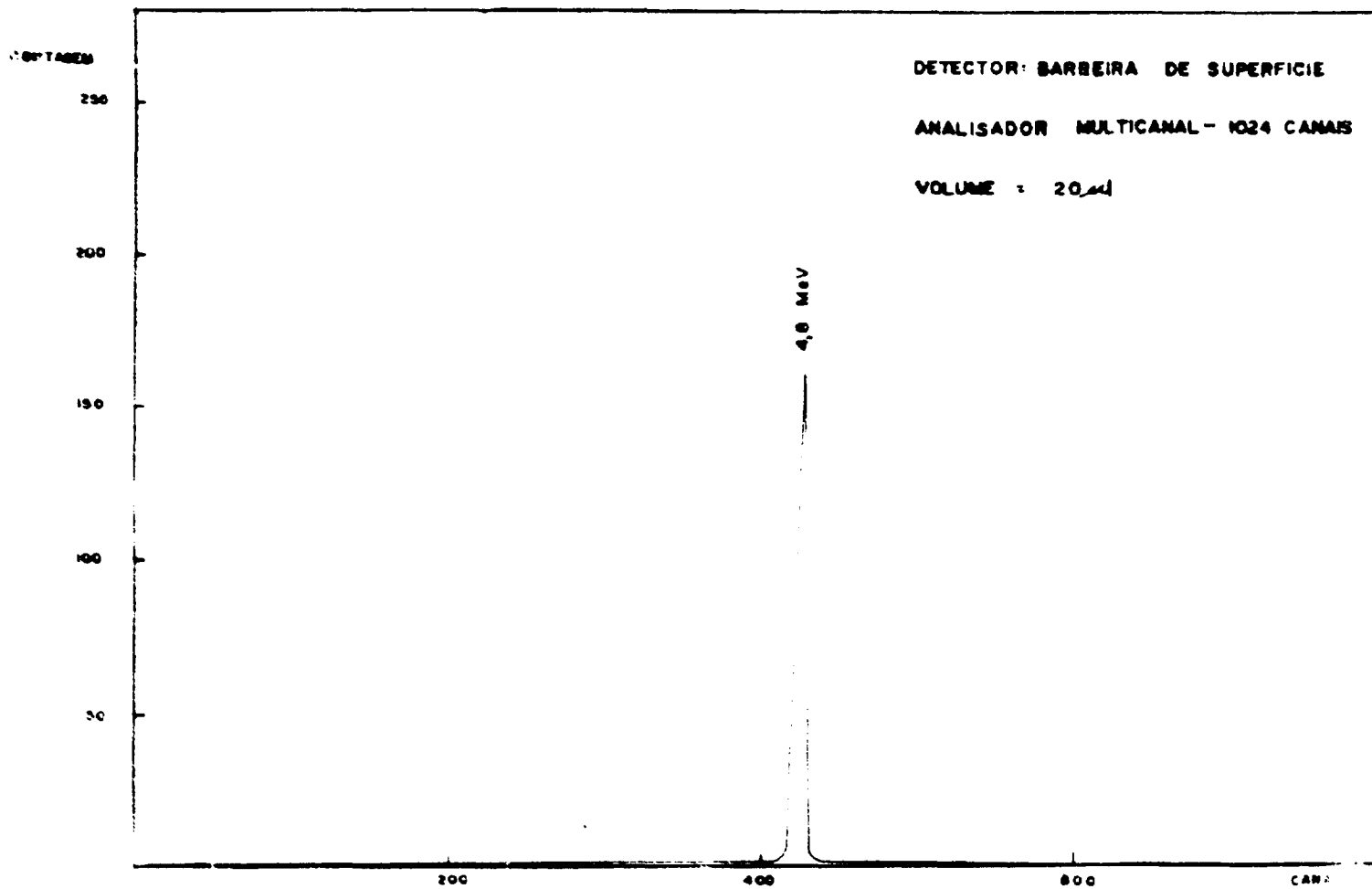


Figura 9 - Espectro alfa do ^{233}U obtido por decaimento de ^{233}Pa .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BLANCO, R. E. *Chemical Technology Division, Chemical Development Section B quarterly progress report. October-December 1961.* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., May 1962. (ORNL-TM-177).
2. *Quarterly progress report for Chemical Development Section B, July-September, 1962.* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Feb. 1963. (ORNL-TM-403).
3. CHESNÉ, A. L'uranium-233: formation dans les réacteurs, cycle de purification. *Énergie nucl.*, Paris 1:177-84, 1959.
4. COENEGRACHT, O. *Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Protactiniumabtrennung aus Reaktorbrennstofflösungen.* Jülich, Kernforschungsanlage, 1972. (JÜL-822-CT). (Thesis).
5. et alii. Separation of protactinium from nitric acid nuclear fuel solutions by absorption on vycor glass. *Kerntechnik*, München, 14(11):526-32, 1972.
6. DAVIDOV, A. V. et alii. Complex formation of Pa with chloride and sulphate ions by sorption on a silica gel. In: SOOSAZHDENIE i adsorbtsiva radioaktivnykh elementov. Moskow, Izdatel'stvo Nauka, 1965.
7. DERRIEN, C. et alii. *Étude du traitement des combustibles ThC2-UC2 issus des réacteurs à haute température.* Gif-sur-Yvette, Fr., CEA, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Août 1969 (CEA R 3754).
8. GRESHY, A. T. et alii. *Laboratory development of the thorex process: progress report.* Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Dec. 1952. (ORNL-1367).
9. GUILLAUMONT, R. et alii. Chimie du protactinium. 1. Solutions aqueuses de protactinium penta et tétravalent. *Actinides Revue*, Amsterdam, 1:135-63, 1968.
10. HAAS, W. O. & SMITH, D. J. *Thorex process development at KAPL.* Schenectady, N. Y., Knolls Atomic Power Lab., May 1956. (KAPL-1306).
11. HARDY, C. J. et alii. Studies on protactinium(V) in nitric acid solutions. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 7:257-75, 1958.
12. HYDE, E. K. Radiochemical separations of the actinide elements. In: SEABORG, G. T. & KATZ, J. J., eds. *The actinide elements.* New York, McGraw-Hill, 1954. (National nuclear energy series). p. 542-95.
13. KELLER, C. The chemistry of Pa. *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5:23-25, Jan. 1966 apud *Nucl. Sci. Abst.*, Oak Ridge, Tenn., 20:18638, 1966.
14. KRAUS, K. A. Anion exchange studies. 17. Molybdenum(VI), Tungsten(VI) and Uranium(VI) in HCl-HF solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa. 77:3972-7, 1955.
15. MOORE, F. L. Separation of zirconium from other elements by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:997-1001, 1956.
16. MOORE, J. G. *The effect of nitric acid, thorium, fluoride and aluminium on protactinium adsorption by unfired vycor glass.* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1964. (ORNL 3599).

17. MOORE, J G & RAINEY, R H *Separation of protactinium from thorium in nitric acid solutions by solvent extraction with tri-butyl phosphate or by absorption on pulverized unfired vycor glass or silica gel* Oak Ridge. Oak Ridge National Lab., Apr. 1964. (ORNL-TM-543).
18. et alii. *Adsorption of protactinium on unfired vycor: initial hot-cell experiments*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1965 (ORNL-3773)
19. et alii. *final experiments* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., June 1967 (ORNL-3950)
20. PATENT
ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 2894807 *Cation exchange method for the recovery of Pa*. M. H. Studier, & C. J. Sullman, July 1959.
21.
..... U. S. Patent 2895791. *Separation process for protactinium and compounds thereof*. A. Van Winkle. July 1959 apud *Nucl. Sci. Abst.*, Oak Ridge, Tenn., 14:2497, 1960.
22.
..... U. S. Patent 2900228 *Selective separation of uranium from thorium, Pa and fission products by peroxide dissolution method*. G. T. Seaborg et alii. Aug 18, 1959.
23.
INGLATERRA. British Patent 860753 *Treatment of neutron irradiated thorium*. Feb 8, 1961.
24.
..... British Patent 863845 *Separation of ^{233}U by extraction*. Mar. 29, 1961.
25. PARTRIDGE, J C *Scavenging of protactinium from thorium solution with silica gel and unfired vycor glass*. Richland, Wash., Batelle Pacific Northwest Lab., May 1971. (BNWL-B-92).
26. STARIX, I. E. et alii. The state of protactinium in aqueous conditions. 4. Adsorption properties of protactinium. *Radiokhimiya*, Moskva, 4:44-9, 1961; e, (AEC tr-5253).
27. et alii. State of microquantities of radioelements in solutions 10. State of protactinium in aqueous solutions. *Radiokhimiya*, 1:341-4, 1959 apud *Nucl. Sci. Abst.*, Oak Ridge, Tenn., 14:5245, 1960.

