

BR 4901210



**COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS CARBONATOCOMPLEXOS
DE LANTANÍDIOS E DE TÓRIO EM ALUMINA**

Comparação com Resinas de Troca Iônica

Elisa Kiyoka Tomida

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 033

DEZEMBRO/1977

**COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS CARBONATOCOMPLEXOS
DE LANTANÍDIOS E DE TÓRIO EM ALUMINA**

Comparação com Resinas de Troca Iônica

Elisa Kiyoka Tomida

Tese para obtenção do Título de "Doutora em Ciências" - Orientador Prof. Dr. Alcídio Abrão. Apresentada e defendida em 22 de dezembro de 1975, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM AGOSTO/1977.

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinech - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

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

ÍNDICE

	Página
I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – Considerações Gerais	1
I.2 – Observações Preliminares	2
I.3 – Estudos Realizados	3
II – TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS	3
II.1 – Alumina como Trocador Inorgânico	5
III – SISTEMA TÓRIO-CARBONATO ALCALINO-ÁGUA	8
IV – SISTEMA TERRAS RARAS-CARBONATO ALCALINO-ÁGUA	9
V – COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DE TÓRIO E DE TERRAS RARAS, EM MEIO CARBONATO, EM RESINAS DE TROCA IÔNICA	1
VI – PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAL E MÉTODOS	1
VI.1 – Reagentes	13
VI.2 – Equipamentos	13
VI.3 – Métodos Analíticos	13
VI.4 – Procedimento	13
VI.4.1 – Experimentos com colunas de alumina e de resinas de troca iônica	14
VI.4.1.1 – Fixação	14
VI.4.1.2 – Eluição	15
VI.4.2 – Experimentos de Complexação	15
ESTUDOS DE COMPLEXAÇÃO DE TÓRIO COM SOLUÇÕES DE CARBONATOS ALCALINOS	15
COMPORTAMENTO DOS CARBONATOCOMPLEXOS DO TÓRIO E DAS TERRAS RARAS EM COLUNA DE ALUMINA	16
VIII.1 – Fixação	16
VIII.1.1 – Terras Raras	20



	Página
VIII.1.1.1 – Influência do pH	20
VIII.1.1.2 – Influência da Concentração de Carbonato	20
VIII.1.1.3 – Influência da Concentração do Lantanídeo	33
VIII.1.2 – Tório	33
VIII.1.2.1 – Influência do pH	33
VIII.1.2.2 – Influência da Concentração de Carbonato	36
VIII.1.3 – Capacidade da Alumina	36
VIII.1.4 – Comparação dos Comportamentos de Fixação do Tório e das Terras Raras em Coluna de Alumina, em Meio Carbonato de Potássio	36
VIII.2 – Eluição dos Lantanídeos	38
VIII.2.1 – Eluição com EDTA	39
VIII.2.2 – Eluição com Ácidos	39
VIII.2.2.1 – Efeito do Envelhecimento da Coluna	39
VIII.2.2.2 – Efeito da Lavagem com Água	40
VIII.2.2.3 – Efeito do Uso de Solventes Mistos	41
VIII.2.2.4 – Efeito do Tratamento Prévio da Coluna com Solventes Orgânicos	42
VIII.2.2.5 – Efeito da Natureza do Ácido	46
VIII.2.2.6 – Efeito da Concentração do Ácido	46
VIII.2.2.7 – Efeito da Temperatura	46
VIII.2.2.8 – Comparação entre os Comportamentos dos Ácidos Inorgânicos e do EDTA na Eluição do Európio	46
IX – COMPORTAMENTO DOS CARBONATOCOMPLEXOS DE TERRAS RARAS E DE TÓRIO EM RESINAS DE TROCA IÔNICA	60
IX.1 – Resina Aniônica Forte	63
IX.2 – Resinas Catiônicas	63
IX.2.1 – Resina Catiônica Forte	63
IX.2.2 – Resina Catiônica Fraca	64
X – DISCUSSÃO	65
ABSTRACT	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS CARBONATOCOMPLEXOS DE LANTANÍDIOS E DE TÓRIO EM ALUMINA

Comparação com Resinas de Troca Iônica

Elisa Kiyoka Tomida

RESUMO

Estudou-se o comportamento cromatográfico de algumas terras raras e de tório em alumina, em meio carbonato alcalino, tendo em vista avaliar a possibilidade de desenvolver um método de separação de traços de terras raras em tório de elevada pureza química.

Procurou-se, inicialmente, conhecer a influência de alguns fatores sobre a complexação de tório, que seria a matriz, com íons carbonato, bem como a ordem de grandeza da solubilidade de tório em soluções de carbonatos de sódio e de potássio.

Observou-se que a alumina, ^{há} em condições em que atua como um trocador catiônico, retém lantanídeos e tório de soluções nas quais existem na forma de ânions. Estudou-se a influência do pH, concentração de carbonato e concentração do elemento na fixação. Examinou-se em seguida a eluição, tendo-se verificado que se obtém resultados satisfatórios com EDTA em meio carbonato e com ácidos minerais. Observou-se a influência de diversos fatores como envelhecimento da coluna, uso de solventes mistos, tratamento prévio da coluna com solventes orgânicos, temperatura, concentração do eluente.

Numa tentativa de obter dados que esclarecessem o mecanismo de retenção dos elementos considerados em alumina, estudou-se o comportamento de fixação em resinas aniônica forte e catiônicas forte e fraca. Notou-se que há semelhança nos comportamentos da alumina e de resina catiônica fraca com grupo carboxílico.

Observou-se que há diferenças significativas nas afinidades da alumina pelas diversas terras raras e pelo tório, indicando uma possibilidade de separação de lantanídeos entre si e destes do tório.

I - INTRODUÇÃO

Este estudo faz parte de uma linha de trabalho em que se pesquisam métodos de separação e determinação de microquantidades de vários elementos em compostos de urânio e de tório de elevada pureza química, produzidos na Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) de São Paulo.

Visando este objetivo, desenvolveram-se vários estudos, a maioria dos quais se refere ao controle da pureza de compostos de urânio.

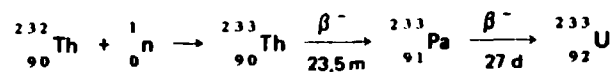
Dentro deste esquema, procurou-se, no presente trabalho, conhecer o comportamento de alguns elementos do grupo das terras raras e do tório em uma coluna de alumina, em meio carbonato, tendo em vista avaliar a possibilidade de desenvolver um método de separação das terras raras do tório.

1.1 - Considerações Gerais

O interesse comercial em tório começou em fins do século passado, mas foi com o

desenvolvimento no campo da energia nuclear que houve um grande aumento em sua demanda, devido ao seu potencial como fonte de combustível para reatores nucleares.

O tório-232, que é cerca de três vezes mais abundante que o urânio na crosta terrestre, pode sofrer transmutação ao isótopo ^{233}U , por bombardeamento de nêutrons e decaimento radioativo:



Este isótopo de urânio, de meia-vida longa, é físsil e pode ser utilizado como fonte de energia nuclear, do mesmo modo que os isótopos físsis ^{235}U e ^{239}Pu .

O metal ou seus óxidos, a serem utilizados em reatores, devem ser de elevada pureza. A qualidade do tório depende da presença tanto de impurezas que influem nas propriedades físicas e mecânicas do material como de impurezas que possuem altas secções de choque para absorção de nêutrons térmicos.

Alumínio, carbono, hidrogênio, ferro, nitrogênio, oxigênio, silício e zircônio são impurezas que afetam as propriedades físicas e metalúrgicas.

São impurezas indesejáveis devido ao seu efeito na economia de nêutrons: boro, cádmio, cloro, disprósio, érbio, európio, gadolínio, samário, lítio, índio, cobalto, prata.

O urânio natural também é inconveniente por agir como diluente do ^{233}U produzido⁽⁴⁾.

Uma vez que as especificações para elementos com altas secções de choque estão na faixa de frações de partes por milhão, torna-se necessário um controle rigoroso do conteúdo destes elementos em compostos de tório de grau nuclear.

A determinação do teor destas impurezas requer um método de alta sensibilidade. Os limites inferiores dos métodos de determinação podem ser diminuídos por uma separação e concentração prévias das impurezas.

Os métodos de separação mais utilizados envolvem extração por solventes e troca iônica.

1.2 – Observações Preliminares

Propusemo-nos estudar a possibilidade de aplicação da cromatografia em coluna de alumina na separação e concentração de impurezas de compostos de tório de elevada pureza.

Admite-se que a alumina atua como um trocador catiônico em meio alcalino⁽³⁶⁾. Pensou-se então na possibilidade de explorar a formação de complexos aniônicos de tório, em soluções de carbonatos alcalinos, para separar impurezas na forma de cátions, que seriam retidas numa coluna de alumina.

Sabe-se que alguns outros elementos, entre os quais se incluem as terras raras, formam também complexos aniônicos^(17,14,24,29,31-33,39,47,48,61,8b,72,74,80,85) e deveriam, portanto, acompanhar o tório no processo.

Em ensaios exploratórios, entretanto, observou-se ao se percolar, em uma coluna de alumina, uma solução de tório em meio carbonato, à qual se adicionou európio radioativo, este era quantitativamente fixado no Al_2O_3 . Sendo o tório empregado de elevada pureza e, portanto, sua concentração muito maior que a do európio, tratava-se de uma indicação de que a afinidade de alumina por európio é muito maior que por tório, nas condições do experimento.

Repetindo-se o procedimento com neodímio, obteve-se resultado idêntico.

Moeller⁽⁴⁹⁾ cita que os carbonatos dos lantanídeos do grupo do cério são insolúveis em soluções de carbonatos alcalinos, enquanto os dos elementos do grupo do ítrio são solúveis. Entretanto, há estudos que indicam que todos os lantanídeos formam carbonatos complexos aniônicos^(58,67,68,81).

Com base nestes conhecimentos e no fato de o comportamento do neodímio (grupo do cério) e do európio (grupo do ítrio) serem idênticos, pensou-se, inicialmente, que a propriedade de fixação em alumina fosse comum a todas as terras raras.

Estudos posteriores com radioisótopos de lutécio e de itérbio mostraram que há diferenças notáveis no comportamento das diversas terras raras, em meio carbonato, quando percoladas numa coluna de alumina.

Os resultados obtidos, de certa forma surpreendentes, e a perspectiva da possibilidade de uma separação das terras raras do tório, nos incentivaram a realizar um estudo mais pormenorizado do sistema.

1.3 – Estudos Realizados

Examinaram-se, inicialmente, alguns fatores que influem na complexação de tório por íons carbonato, tendo em vista a possibilidade de uma separação de quantidades traços de terras raras do tório, em sistema carbonato, e devido ao fato de serem incompletos os dados da literatura existentes até o momento.

Estudou-se, em seguida, o comportamento de algumas terras raras e do tório quanto à fixação em uma coluna de alumina, de soluções puras do elemento em meio carbonato. Consideraram-se os seguintes parâmetros: concentração de carbonato, pH e concentração do elemento.

Uma vez conhecidas as condições de fixação dos lantanídeos e do tório em alumina, procedeu-se à escolha do agente eluente, e à determinação das condições de eluição do material retido na coluna.

Conforme já citado, sabe-se que os lantanídeos e o tório formam complexos aniônicos com o íon carbonato. Por outro lado, é um fato normalmente aceito que a alumina atua como um trocador catiônico em meio alcalino. O fato de as terras raras e mesmo o tório, em algumas condições, serem retidos em alumina, em meio carbonato, quando devem estar na forma de ânions, aparentemente contraria esta teoria. Numa tentativa de conhecer o mecanismo do processo, estudou-se o comportamento de algumas terras raras e do tório em sistema carbonato, quando da percolação em resinas de troca iônica.

Todos os estudos cromatográficos foram realizados com o auxílio de traçadores radioativos, sendo o controle feito por espectrometria de raios gama.

II – TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS^(3,11,36,42,63,64)

1:

Os primeiros estudos sistemáticos em troca iônica foram efetuados em materiais inorgânicos naturais, solos, argilas e zeólitos. Entretanto, a maior parte da pesquisa efetuada neste campo durante os últimos quarenta anos se relaciona com resinas sintéticas de troca iônica, que mostraram serem excelentes materiais para uma grande variedade de aplicações analíticas, preparativas e industriais.

As resinas orgânicas, entretanto, apresentam duas desvantagens principais:

- 1) são instáveis termicamente e não podem ser usadas a temperaturas acima de 150°C; algumas delas começam a decompor já a temperaturas de 30 – 50°C.
- 2) elas tendem a se decompor quando submetidas a doses elevadas de radiação ionizante.

Estes materiais não são, portanto, adequados para trabalhos a temperaturas elevadas e para o processamento químico de soluções altamente radioativas.

Recentemente, ressurgiu o interesse em trocadores iônicos inorgânicos, uma vez que algumas destas substâncias mostraram possuírem propriedades de troca iônica que poderiam conduzir a importantes aplicações.

Verificou-se que muitos trocadores inorgânicos apresentam boa estabilidade térmica e à radiação.

Embora a grande maioria dos trabalhos recentes sobre propriedades de troca iônica tenha sido conduzida visando seu possível uso no campo da energia atômica, muitos trocadores inorgânicos apresentam outras vantagens sobre as resinas orgânicas, o que sugere que eles podem ter aplicações úteis em outros campos também.

Além das considerações de possíveis aplicações, o estudo de muitos trocadores iônicos inorgânicos é de interesse em si pela luz que ele lança sobre problemas tais como a adsorção de íons por precipitados, o comportamento eletroforético de suspensões, a difusão de íons em cristais, a troca isotópica em sistemas heterogêneos e em muitos outros problemas.

Em comparação com as resinas orgânicas, muitos trocadores inorgânicos apresentam as seguintes vantagens:

- 1) são mais seletivos para certos íons ou grupos de íons.
- 2) a maioria é preparada mais facilmente e eles são muito baratos.
- 3) sofrem pouco ou nenhum inchamento quando imersos em solução aquosa.
- 4) muitos trocadores inorgânicos são resistentes a agentes oxidantes fortes, o que possibilita a retenção de íons fortemente oxidantes ou o uso sob condições oxidantes.
- 5) muitos são brancos, permitindo, assim, fácil localização, nas colunas, de bandas devidas a íons coloridos.

Por outro lado, as principais desvantagens dos trocadores inorgânicos em relação aos orgânicos são:

- 1) as capacidades são, geralmente, muito baixas.
- 2) possuem menor resistência ao ataque por ácidos e bases.

Pode-se classificar os trocadores inorgânicos em dois grupos:

I – NATURAIS: solos, argilas, zeólitos.

II – SINTÉTICOS.

Um rápido desenvolvimento nos campos da energia nuclear, hidrometalurgia de elementos raros, preparação de materiais de alta pureza, purificação de água, etc., têm encorajado tentativas para se encontrar e sintetizar novos materiais trocadores, altamente seletivos, resistentes quimicamente,

resistentes a variações de temperatura e à radiação, e de propriedades mais convenientes que os trocadores orgânicos comerciais ou os inorgânicos naturais.

Assim, há um grande número de substâncias inorgânicas sintéticas descritas que apresentam propriedades de troca iônica. Estes materiais podem ser divididos nos seguintes grupos principais:

- 1) óxidos hidratados
- 2) sais ácidos de metais polivalentes
- 3) sais de heteropoliácidos
- 4) ferrocianetos insolúveis
- 5) aluminossilicatos sintéticos
- 6) algumas outras substâncias como apatitas sintéticas, sulfetos, sulfatos alcalino-terrosos

Os óxidos hidratados e os sais ácidos de metais polivalentes são os grupos de trocadores inorgânicos mais intensivamente estudados.

II.1 – Alumina como Trocador Inorgânico

Certos óxidos e óxidos hidratados, principalmente alumina e sílica gel, são utilizados em cromatografia há muitos anos. Até recentemente, entretanto, estes materiais tinham maior aplicação como suportes para cromatografia de adsorção e de partição e suas propriedades trocadoras eram algo negligenciadas.

O conceito de troca iônica em óxidos e óxidos hidratados, entretanto, não é novo e já se reconheceu há muito tempo que um processo de troca acompanha a sorção de íons em sílica gel, em dióxido de manganês e em alumina hidratada⁽³⁶⁾.

Schwab e Dettler assinalaram, em 1938, que a troca iônica é em parte responsável pelas separações em óxido de alumínio⁽²¹⁾. O mecanismo de sorção de eletrólitos em alumina ativada foi, por alguns anos, objeto de controvérsia, mas é agora geralmente aceito como sendo de troca iônica.

A alumina mostra propriedades de troca aniônica em meio ácido e se comporta como um trocador catiônico em meio básico. Existe uma faixa de pH em que ocorre sorção tanto de cátions como de ânions⁽³⁶⁾.

Estudos de titulação ácido-base em alumina hidratada⁽¹⁰⁾ indicam que este material é um trocador catiônico monofuncional, mas um trocador aniônico trifuncional. A explicação sugerida para este comportamento é que a alumina se dissocia como um ácido em um estágio:



enquanto a dissociação como base ocorre em três estágios:



As contribuições dos três estágios para a capacidade foram calculados como sendo, respectivamente, de 0,09; 0,13 e 1,78 miliequivalentes por grama de Al_2O_3 .

Jacobs⁽⁴⁰⁾, estudando a troca catiônica por alumina, concluiu que ela se comporta como um trocador iônico ácido fraco, com todos os pontos de troca localizados na superfície. A constante

de dissociação ácida efetiva é de $2,0 \cdot 10^{-10}$, e a concentração de grupos funcionais é de $4,5 \cdot 10^{-7}$ mequiv./cm².

Num dado pH, a retenção de um cátion aumenta com um aumento de sua concentração até um máximo. A retenção máxima ou capacidade de saturação aumenta com o pH até um máximo em pH \approx 11. Para Na⁺, K⁺ e Li⁺, a capacidade de saturação, num dado pH, é a mesma, mas é alcançado com NaOH 0,025 N e LiOH 0,035 N.

Estudando as propriedades de troca catiônica de uma bauxita ativada, Belot e colabs.⁽⁵⁾ concluíram que a adsorção de cátions aumenta com o pH da solução e que para cálcio ou sódio alcança o valor de 43 milimoles/100 g, em pH 12.

Experimentos feitos com íons cloreto e nitrato, na faixa de pH 4 a 11, indicam que a capacidade de saturação, numa troca aniônica, aumenta com uma diminuição no pH⁽⁹⁾.

O pH do meio tem grande influência na adsorção de íons iodeto e sulfato por alumina⁽⁷⁸⁾. Para cada um destes íons, a velocidade, bem como as quantidades totais adsorvidas, são função do pH. Verificou-se ainda que em geral a adsorção destes íons, em meio ácido, aumenta inicialmente com um aumento no pH até um máximo (pH = 3,5 a 4,5) e depois diminui continuamente com um aumento adicional no pH.

Takahashi e colabs.⁽⁷¹⁾ determinaram a capacidade de adsorção dos íons cloreto, sulfato e fluoreto como sendo de aproximadamente 2 mequiv./g Al₂O₃. A fixação de íons fluoreto atinge o máximo em soluções neutras.

Em separações envolvendo microquantidades de íons não se pode desprezar a possibilidade de um outro processo, além de troca iônica, ser o mecanismo sorptivo predominante.

Há vários mecanismos de reação possíveis para a fixação de diversos íons, de soluções contendo traços de íons, numa coluna de material inorgânico, tais como troca isotópica, reações de redução precipitação, formação de cristais mistos por recristalização e, naturalmente, troca iônica⁽³⁷⁾. Todos estes mecanismos podem contribuir, numa extensão variável, e muitas vezes é difícil esclarecer os mecanismos efetivos de retenção e descrevê-los por leis químicas compreensíveis; a possibilidade de extrapolar o comportamento de precipitados iônicos a diferentes condições experimentais pode ser bastante dificultada pela intervenção de diferentes mecanismos de reação em diferentes meios e diferentes concentrações.

Capacidades anormalmente altas são, em geral, devidas a interações específicas entre a alumina e o íon considerado.

A capacidade da alumina para íons fosfato⁽⁶⁶⁾ é mais alta que as correspondentes a outros ânions como cloreto e sulfato; aparentemente, trata-se de uma reação química^(66,88), com formação de fosfato insolúvel na superfície da alumina.

A fixação de íons fluoreto pela alumina, a partir de soluções ácidas, parece ser superior à correspondente a uma simples troca iônica. A possível formação de íons complexos, como AlF₆³⁻, seria responsável pela maior capacidade de retenção de fluoreto⁽¹¹⁾.

Estudando a retenção, por bauxita, de íons alcalino-terrosos a partir de soluções contendo estes íons ao nível de traços e macroquantidades de íons sódio, observou-se que estes cátions se comportam como espécies monovalentes e suas energias de ligação aparentes são anormalmente altas⁽⁵⁾. De acordo com Jacobs⁽⁴⁰⁾, devem existir forças de atração específicas entre cátions alcalino-terrosos divalentes e a superfície da alumina.

O pH da solução tem grande influência na adsorção de íons telurito, telurato e molibdato. A capacidade de adsorção para estes íons é quase o dobro da capacidade para cloreto, sulfato e iodeto. Deve haver uma interação entre esses íons e a superfície da alumina⁽⁷¹⁾.

Há vários estudos a respeito da influência de um tratamento térmico sobre a atividade cromatográfica da alumina. Alguns deles consideram somente sua influência na adsorção de água ou de compostos orgânicos.

Segundo Kutsakov⁽⁴⁴⁾, uma calcinação rápida (5 – 10 minutos) de alumina técnica a 900°C produz material de maior atividade cromatográfica.

O tratamento químico prévio de óxidos hidratados normalmente aumenta suas capacidades de troca aparentes. Isto foi observado há muito para troca aniônica em alumina previamente tratada com ácido clorídrico ou nítrico. O efeito deste tratamento prévio, entretanto, não é converter o material em trocador, como se acreditava anteriormente, mas simplesmente transformá-lo da forma OH⁻, para, respectivamente, Cl⁻ ou NO₃⁻. Como a afinidade do óxido por Cl⁻ ou NO₃⁻ é menor que por OH⁻, o deslocamento dos primeiros íons resulta em equilíbrio muito mais favorável que os dos últimos⁽³⁶⁾.

Takahashi e colabs.⁽⁷¹⁾ estudaram o efeito do tratamento prévio da alumina em sua capacidade e resistência à dissolução, visando sua aplicação em separação de radioisótopos. Concluíram que uma calcinação a 400°C por dez horas, seguida por um tratamento com ácido clorídrico diluído, à ebulição, produz um aumento na capacidade de adsorção e uma diminuição da dissolução da alumina.

Quanto à cinética, experimentos com alumina mostraram que as velocidades de troca iônica neste material são, em geral, suficientemente rápidas para permitir seu uso sob as condições dinâmicas encontradas em cromatografia de coluna.

De acordo com Umland e Fisher⁽⁸²⁾, a troca aniônica em alumina é geralmente mais rápida que a troca catiônica.

Observou-se que a influência do pH na cinética de troca iônica em alumina hidratada é pronunciada⁽¹⁰⁾. Em pH = 6 e pH = 9 as velocidades de troca Cl⁻ – OH⁻ e Na⁺ – H⁺, respectivamente, são diretamente proporcionais às concentrações dos íons influentes; deve-se tratar, então, de um processo controlado por difusão de filme. Em pH < 6 ou pH > 9, entretanto, a troca aniônica ou catiônica, respectivamente, parece ocorrer em dois estádios distintos que foram interpretados como envolvendo uma troca rápida em pontos da superfície da alumina, seguida de uma troca lenta em pontos internos das partículas do óxido. A velocidade de troca catiônica diminui à medida que o pH aumenta e a velocidade de troca aniônica diminui com a diminuição do pH.

É grande o número de trabalhos que descrevem aplicações da alumina em separações de compostos inorgânicos. Schwab e Jockers foram os primeiros a determinar a série de adsorção de cátions em Al₂O₃⁽⁵⁰⁾.

Lederer⁽⁴⁵⁾ apresenta uma excelente revisão das publicações existentes até 1957.

Atualmente, um dos campos em que a alumina tem utilização prática é na preparação de colunas geradoras de radioisótopos. Para esta aplicação, um nuclídeo pai, de meia-vida longa, que produz um radionuclídeo filho de meia-vida curta, é adsorvido numa coluna de alumina. O filho, isento do pai, pode ser seletivamente removido da coluna à medida que se forma, por meio de um agente eluente adequado. Este método de produção de radioisótopos de meias-vidas curtas, de alta pureza, encontra importante aplicação em Medicina Nuclear, por exemplo no mapeamento de órgãos, onde a presença do pai de meia-vida longa constitui um problema. A alumina é usada em colunas geradoras de dois radioisótopos de particular interesse neste campo, o ^{99m}Tc e o ¹³²I^(69,70), e estão sendo realizados estudos visando a obtenção de colunas geradoras de um outro isótopo bastante utilizado, o ^{113m}In⁽¹⁸⁾.

Outra aplicação interessante foi apresentada por Abrão⁽²⁾, que emprega a alumina para a obtenção de uma coluna geradora dos radioisótopos naturais ²³⁴Pa e ^{234m}Pa, de meias-vidas curtas, que podem ser utilizados em experimentos didáticos de determinação de meia-vida, por exemplo.

Girandi e colabs.⁽³⁷⁾ efetuaram um estudo sistemático sobre a fixação de traços de radionuclídeos em alumina, a partir de soluções HNO₃ 1M, NH₄OH 7M e HClO₄ 1M.

Há também trabalhos sobre a sorção em alumina, de produtos de fissão⁽⁵²⁾ e quelatos metálicos⁽⁶⁾, de soluções orgânicas.

Outras aplicações da alumina incluem separação de ^{18}F livre de carreador, a partir de compostos de lítio irradiados com nêutrons e separação de ^{99}Mo - ^{132}Te de produtos de fissão^(69,70).

Alguns pesquisadores utilizaram a alumina em separações envolvendo terras raras e tório. Assim, há estudos sobre a separação cério - lantânio⁽¹²⁾, separação de terras raras^(19,20), preparação de óxido de tório puro⁽²⁵⁾.

Williams⁽⁸⁷⁾ usou colunas de alumina e celulose para a separação de tório de minérios.

Nemoda⁽⁵⁰⁾ estudou a separação de produtos de fissão do urânio, elementos que podem ser introduzidos devido à corrosão e urânio, por meio de uma coluna de alumina e eluição seletiva.

Abrão⁽¹⁾ separou tório e terras raras do urânio em coluna de alumina, por percolação de soluções contendo ácido fluorídrico.

III – SISTEMA TÓRIO-CARBONATO ALCALINO-ÁGUA

Adicionando-se uma solução de carbonato de sódio ou de potássio a uma solução de tório, há formação de um precipitado que parece ter composição indefinida⁽¹³⁾. É possível que se formem hidroxicarbonatos, $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁷⁾.

Na presença de excesso de solução de carbonato alcalino ou de amônio, o tório forma complexo solúvel, muito estável, como é indicado pelo fato de a adição de hidróxido de amônio^(8,51) ou ion oxalato⁽⁸⁾ não causar precipitação.

Observou-se⁽⁸⁾ que a reação de dissolução de hidróxido de tório, recentemente precipitado, com solução de carbonato alcalino, é endotérmica. O processo é mais rápido quando a mistura dos reagentes é aquecida até 50 – 60°C.

Estudos com resinas de troca iônica indicam que o complexo formado é aniônico. Assim, Saito e Sekine⁽⁵⁹⁾ observaram que o ^{234}Th é adsorvido, de solução carbonato, por resina aniônica.

Misumi e colabs.⁽⁴⁷⁾ verificaram que o tório é adsorvido, por resina aniônica, de soluções de carbonato de amônio e de carbonato de potássio. A carga de carbonato complexo, em soluções de concentrações 0,25 M a 0,60 M em carbonato de potássio seria -8 e admitem que estes complexos incluam grupos OH^- .

Faucherre e Dervin verificaram, por estudos crioscópico⁽²³⁾ e potenciométrico⁽²²⁾, que se forma o íon $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{4-}$, tanto a partir de Th^{4+} como de $[\text{Th}_4(\text{OH})_8]^{8+}$.

Jé Ryabchikov⁽⁵⁷⁾ observou, por titulação de alta frequência, que em soluções de carbonatos alcalinos e de amônio existe o complexo $[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$ e que o complexo com carbonato de amônio tem baixa estabilidade. Esta menor estabilidade é válida também para sólidos: $(\text{NH}_4)_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, por exemplo, decompõe rapidamente quando exposto ao ar⁽¹⁷⁾.

Ngo e Martynenko⁽⁵¹⁾ estudaram a reação de tório com carbonatos alcalinos por titulações de alta frequência e potenciométrica. Observaram, também, diferença no comportamento do tório quando tratado com carbonato de amônio ou com carbonatos alcalinos. Sugerem que, como a extensão da hidrólise numa solução de carbonato de amônio é muito maior que numa solução de carbonato de sódio, não há formação de carbonatocomplexos de tório, numa extensão significativa devido à baixa concentração de íons carbonato.

Ingles⁽¹³⁸⁾ estudou a solubilidade no sistema carbonato de tório – carbonato de sódio – hidrogenocarbonato de sódio – sulfato de sódio – água. A solubilidade de ThO_2 foi da ordem de 15 g/l a 25°C e 35 g/l a 53°C.

Taketatsu⁽¹⁷⁴⁾ estudou a dissolução e o comportamento de troca aniônica de tório, terras raras e outros elementos em soluções de carbonato de potássio, carbonato de amônio e hidrogenocarbonato de potássio. O tório é facilmente solúvel tanto em solução de carbonato como de hidrogenocarbonato de potássio. O coeficiente de distribuição depende da concentração de carbonato ou de hidrogenocarbonato e diminui com o aumento na concentração de hidrogenocarbonato de potássio, carbonato de potássio ou carbonato de amônio.

Dervin e cols.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ notaram que os íons tório e cério(IV) formam em solução, na presença de um excesso de carbonato de potássio ou de amônio, carbonatocomplexos de fórmulas $[\text{M}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$ e $[\text{M}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$, para razões $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{M}^{4+}]$ entre 20 e 50 e $[\text{M}(\text{CO}_3)_6]^{8-}$ para razões entre 200 e 500.

Os estudos foram feitos por métodos potenciométrico, crioscópico, condutométrico e por meio de resinas de troca iônica. Os resultados dos quatro métodos utilizados mostraram uma concordância satisfatória.

A existência, em solução, de penta e hexacarbonatocomplexos de tório e de cério(IV) foi confirmada pelo estudo da solubilidade dos correspondentes tetra e pentacarbonatocomplexos. Observaram, por outro lado, que os complexos de tório são um pouco mais solúveis que os de cério e que os sais de guanidônio são nitidamente menos solúveis que os sais de sódio correspondentes.

Em soluções de tório de concentração $4 \cdot 10^{-3}$ M e concentração de hidrogenocarbonato de potássio variando de 0,25 M a 0,60 M, observou-se que se forma $[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$ em $[\text{HCO}_3^-] < 0,40$ M e $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ em solução $[\text{HCO}_3^-] > 0,40$ M⁽¹⁵⁾.

Em resumo, os trabalhos publicados sobre o sistema tório – carbonato em solução aquosa indicam que:

- 1) O tório forma complexo aniônico muito estável na presença de excesso de carbonato alcalino.
- 2) Há evidência de comportamento diferente em soluções de carbonato de amônio e carbonato alcalinos.
- 3) Os dados publicados referentes à composição e carga da espécie formada são contraditórios.

A escassez de informações quantitativas relativas à solubilidade de tório em soluções de carbonatos alcalinos levou-nos a um estudo experimental de alguns parâmetros que influem na complexação do tório.

Ensaio preliminares desta tese mostraram a importância de certos fatores como pH da solução, concentração de carbonato, natureza do cátion alcalino, relação entre as concentrações de carbonato e de tório. Pormenores e resultados destes experimentos serão apresentados nos capítulos VI e VII.

IV – SISTEMA TERRAS RARAS-CARBONATO ALCALINO-ÁGUA

De acordo com Ryabchikov e colaboradores, há precipitação de carbonatos simples pouco solúveis na reação de cloretos de terras raras com carbonatos alcalinos^(56,58,60).

Entretanto, vários estudos mostram que, dependendo das condições de reação, formam-se diversos carbonatos: normais, básicos ou duplos^(41,68,81).

Em pH 6,0, os precipitados de terras raras com Na_2CO_3 são menos solúveis que os precipitados com NaOH ⁽⁵³⁾.

A solubilidade dos carbonatos de terras raras, precipitados a 0°C , aumenta com o número atômico crescente; o La^{3+} ocupa uma posição anômala entre Sm^{3+} e Gd^{3+} e o Y^{3+} forma o carbonato mais solúvel⁽²⁶⁾.

Tselik e colaboradores⁽⁸¹⁾ observaram que a solubilidade dos carbonatos normais de terras raras em água é pequena, estando na faixa de $10^{-3} - 10^{-4}$ g/100 g de água.

Jordanov e cols.⁽⁴¹⁾ determinaram os produtos de solubilidade dos carbonatos normais de algumas terras raras trivalentes $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pelos métodos de solubilidade e potenciométrico. Obtiveram os seguintes valores de pS: La 33,4; Nd 33,0; Sm 32,5; Gd 32,2; Dy 31,5; Yb 31,1 e Y 30,6.

De acordo com Moeller⁽⁴⁹⁾, pode-se dizer, de um modo geral, que os carbonatos das terras raras do grupo do cério ($Z = 57 - 62$) são insolúveis em solução de carbonato, enquanto os compostos dos elementos do grupo do ítrio ($Z = 39,63 - 71$) são solúveis.

Entretanto, mesmo para os elementos mais leves, estudos de coeficiente de distribuição das terras raras entre resina de troca aniônica e soluções de carbonato de potássio indicam a formação de ânions complexos estáveis em solução⁽⁶⁴⁾. Estes resultados estão de acordo com os relatados por outros pesquisadores^(58,67,68,81) e parece não haver dúvidas de que todos os lantanídeos formam carbonato-complexos aniônicos.

Há uma certa divergência quanto à composição do complexo formado. Sherry e Marinsky⁽⁶⁴⁾ observaram a formação de duas séries de ânions:



Segundo Ryabchikov^(53,58), os carbonatos dos lantanídeos se dissolvem em excesso de carbonato alcalino, formando compostos complexos de fórmula geral $\text{M}_3[\text{Ln}(\text{CO}_3)_3]$, onde $\text{M} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ e $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$.

Taketatsu^(73,76) sugere que os complexos solúveis possuem a mesma carga negativa.

Estudos crioscópicos^(30,34) e estudos com resinas de troca iônica^(28,63) indicam que se forma uma única espécie iônica, $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$.

Por outro lado, Fridman⁽²⁷⁾ verificou que La, Pr, Nd, Sm, Gd e Dy formam íons complexos dos tipos $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ e $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$.

A formação de complexos de európio e neodímio com carbonato de potássio foi estudada, por meio de resinas de troca iônica, na faixa de concentração de 0,0010 - 1,00 M em K_2CO_3 . Em concentrações baixas de carbonato devem existir complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$ e em concentrações altas é de se supor que existam complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)_4]^{6-}$.

Em meio hidrogenocarbonato alcalino⁽⁷⁴⁾, o cério é parcialmente oxidado e em meio carbonato alcalino⁽⁷³⁾ ele é totalmente oxidado ao estado +4) e seu comportamento difere do de outras terras raras.

Alguns estudos indicam que, em carbonatocomplexos, o cério tetravalente é coordenado com 6 grupos carbonato: $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_6]^{8-}$ (2,13).

Dervin^(14,17) verificou, por crioscopia, potenciometria, condutometria e troca em resina aniônica, que os carbonatos de Ce(IV) solúveis, formados na presença de um excesso de carbonato, correspondem às fórmulas $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$, $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ e $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_6]^{8-}$, dependendo da relação de concentrações $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Ce}^{4+}]$.

A solubilidade das terras raras em solução de carbonato alcalino aumenta com um aumento na concentração do carbonato e com o aumento no número atômico do lantanídeo^(73,27,34,68,75,81) e o mesmo ocorre em solução hidrogenocarbonato⁽⁷⁴⁾. Os precipitados dos lantanídeos mais leves são dificilmente solúveis, mesmo em hidrogenocarbonato 1,8 M⁽⁷⁴⁾.

A estabilidade dos carbonatocomplexos das terras raras aumenta à medida que o raio iônico diminui⁽⁵⁸⁾.

De acordo com Taketatsu⁽⁷⁶⁾, a ordem da solubilidade das terras raras, especialmente dos elementos mais pesados, depende da concentração de K_2CO_3 .

Os sais de sódio são bem menos solúveis que os de potássio correspondentes^(35,58,68,79,81). Os carbonatocomplexos formados em Na_2CO_3 e em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ são instáveis e precipitam após vários dias, enquanto a solubilidade das terras raras em carbonato de potássio varia muito pouco com o tempo⁽⁸¹⁾.

A solubilidade dos nitratos de terras raras em solução tampão KHCO_3 0,2M + K_2CO_3 0,2M, a 20°C, aumenta progressivamente do lantânio ($1,1 \cdot 10^{-4}$ ons/g/l) ao lutécio ($3,5 \cdot 10^{-2}$ ons/g/l). A solubilidade do ítrio é próxima à do hólmio⁽³⁴⁾.

A solubilidade de ítrio em soluções de carbonato e hidrogenocarbonato de potássio é maior que em soluções só de K_2CO_3 ou KHCO_3 ⁽²⁷⁾. É interessante lembrar que observamos, no caso do tório, ser o pH um dos fatores que influem em sua solubilidade em meio carbonato e que essa solubilidade é maior em misturas de carbonato e hidrogenocarbonato ou seja, em pHs intermediários. Notamos que também para as terras raras os dados da literatura relativos à solubilidade dos carbonatocomplexos em função do pH e da concentração de carbonato são incompletos.

Estudos com resinas aniônicas fortes, em solução carbonato de potássio, indicam que os coeficientes de distribuição aumentam com o número atômico, do Nd ao Ho, passando então a diminuir, do Er ao Lu^(28,75,76). O ítrio apresenta comportamento intermediário entre Ho e Dy⁽²⁸⁾. Os coeficientes de distribuição dos lantanídeos diminuem com o aumento da concentração de carbonato de potássio⁽⁷⁶⁾.

As propriedades das terras raras de formar complexos aniônicos com o íon carbonato foi explorada por Misumi e Taketatsu⁽⁴⁸⁾ que utilizaram resina aniônica na forma carbonato em separações $^{90}\text{Y} - ^{90}\text{Sr}$ e $^{140}\text{La} - ^{140}\text{Ba}$.

Nossos estudos confirmaram a formação de complexos aniônicos de terras raras com íon carbonato. O comportamento destes complexos em coluna de alumina sugere que o pH é um parâmetro importante em se tratando da estabilidade destes ânions complexos, como se pode constatar pelos resultados apresentados no capítulo VIII.

V – COMPORTAMENTO CROMATOGRÁFICO DE TÓRIO E DE TERRAS RARAS, EM MEIO CARBONATO, EM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Existem vários estudos sobre o comportamento do tório^(18,47,59) e das terras raras^(14,28,42,46,48,62,63,72-76), em meio carbonato, na presença de resinas de troca iônica.

Há concordância nos resultados de que há formação de complexos negativos estáveis e que os coeficientes de distribuição diminuem com o aumento da concentração de carbonato.

Saito e Sekine⁽⁵⁹⁾ verificaram que o tório é adsorvido em coluna de resina aniônica Dowex-1, de solução carbonato de sódio 0,1 M.

Misumi e Taketatsu⁽⁴⁷⁾ estudaram, entre outros elementos, Th(IV) e Ce(IV), em carbonato de potássio e de amônio, e usaram resina aniônica Dowex 1-X8. Admitem que a carga dos íons complexos de tório e de cério(IV) é -8, na faixa de 0,25 a 0,60 M em carbonato de potássio e que é provável que esses íons incluam grupos OH⁻.

Dervin e Faucherre⁽¹⁵⁾ utilizaram, entre outros métodos, o de resinas de troca iônica, para estudar a composição dos carbonatocomplexos de tório e de cério(IV). Determinaram a variação dos coeficientes de distribuição em função da concentração de carbonato ou de hidrogenocarbonato. Concluíram que os íons Th(IV) e Ce(IV) formam em solução, na presença de excesso de carbonato de potássio ou de amônio, carbonatocomplexos de fórmulas $[M(CO_3)_4]^{4-}$ e $[M(CO_3)_5]^{6-}$, para razões $[CO_3^{2-}]/[M^{4+}]$ entre 20 e 50. Para razões superiores (entre 200 e 500), há condições para a formação de um íon mais rico em carbonato, $[M(CO_3)_6]^{8-}$. Outros métodos de investigação utilizados^(15,16) confirma estes resultados.

Taketatsu⁽⁷³⁻⁷⁶⁾ estudou a dissolução e o comportamento de troca aniônica das terras raras, do tório e de outros elementos em soluções de carbonato de potássio, carbonato de amônio e hidrogenocarbonato de potássio. Verificou que a solubilidade das terras raras aumenta com o aumento da concentração de carbonato ou de hidrogenocarbonato. As diferenças entre os lantanídeos numa solução de hidrogenocarbonato de determinada concentração são maiores que numa solução de carbonato de potássio. A ordem de solubilidade dos lantanídeos, especialmente os mais pesados, depende da concentração de carbonato.

Os coeficientes de distribuição dos elementos das terras raras diminuem com o aumento da concentração de carbonato de potássio. Para uma dada concentração de carbonato de potássio, os coeficientes de distribuição aumentam com o aumento no número atômico, do neodímio ao disprósio ou hólmio, e diminuem com o número atômico crescente, do érbio ao lutécio. O valor de K_d máximo corresponde à máxima suscetibilidade magnética.

O cério tende a se oxidar em solução de carbonato e seu comportamento se assemelha mais ao do tório que ao de outras terras raras.

Sherry e Marinsky^(62,63) estudaram a distribuição de lantanídeos leves entre Dowex 1-X8 e soluções de carbonato e hidrogenocarbonato de potássio, em função da concentração do sal, tendo em vista elucidar a complexação das terras raras pelo ligante inorgânico. Usaram isótopos radioativos de cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário e európio. Os coeficientes de distribuição foram medidos na faixa de concentração de 0,37 a 2,60M em carbonato de potássio. Os resultados indicam a presença, em solução, de ânions complexos estáveis, de fórmula $[M(CO_3)_4]^{5-}$.

Misumi e Masuda⁽⁴⁶⁾ estudaram o comportamento de európio, em meio carbonato de potássio de diversas concentrações, em colunas de resina aniônica Dowex 1-X8. Observaram a formação de ânions complexos de fórmulas $[Eu(CO_3)_3]^{3-}$ e $[Eu(CO_3)_4]^{5-}$.

Fromage⁽²⁸⁾ estudou a formação de complexos dos lantanídeos (exceto Nd, Pr e La) com carbonato, por meio da técnica de troca iônica. Estudou a variação do coeficiente de distribuição entre resina Dowex 1-X8 e solução de carbonato de potássio, em função da concentração de carbonato. Verificou que existe somente uma espécie iônica em solução, do tipo $[Ln(CO_3)_4]^{5-}$. Para soluções 0,4 M em carbonato de potássio, a variação de K_d em função do raio iônico dos íons Ln^{3+} mostra um máximo para o hólmio, e o írio se comporta como um lantanídeo intermediário entre hólmio e o disprósio.

Dervin⁽¹⁴⁾ verificou por crioscopia, potenciometria e troca em resina iônica que os carbonatocomplexos de cério(IV), solúveis, formados na presença de um excesso de íons carbonato, correspondem, dependendo da razão das concentrações de carbonato e de cério(IV), às fórmulas $[Ce(CO_3)_4]^{4-}$ e $[Ce(CO_3)_5]^{6-}$.

As propriedades de formação de carbonatocomplexos aniônicos de terras raras e de outros elementos e as diferenças nos coeficientes de distribuição foram exploradas para algumas separações.

Assim, Misumi e Taketatsu⁽⁴⁸⁾ utilizaram resina de troca aniônica para separar ^{90}Y de ^{90}Sr e ^{140}La de ^{140}Ba .

Taketatsu⁽⁷²⁾ verificou que é possível a separação de macroquantidades de algumas terras raras e de tório do urânio, em meio carbonato, usando resina Dowex 1-X8.

Korkisch⁽⁴²⁾ observou que não havia citações de separações dos lantanídeos individuais por troca iônica, em meio carbonato, e não encontramos referências mais recentes relativas a este assunto.

Devemos destacar que os estudos descritos até o momento na literatura e relacionados ao comportamento de troca iônica das terras raras e do tório em meio carbonato se restringiram às resinas aniônicas fortes. Além disso, não consideraram a influência do pH; os estudos se limitaram à soluções de carbonato ou de hidrogenocarbonato. Acreditamos que este fator deve ser considerado, tanto na complexação quanto no comportamento de troca iônica. Este foi um dos pontos de preocupação desta tese.

Nossos resultados referentes ao comportamento das terras raras e do tório em coluna de alumina, em soluções de carbonatos alcalinos, contrariam, aparentemente, a teoria que considera o Al_2O_3 como um trocador catiônico em meio alcalino.

Realizamos, então, alguns experimentos com resinas aniônica forte e catiônicas forte e fraca, numa tentativa de obter indicações que permitissem esclarecer o mecanismo da fixação dos lantanídeos em alumina, em meio carbonato. Obtivemos resultados bastante interessantes e acreditamos mesmo que os princípios envolvidos podem ser aplicados à solução de uma série de problemas de separação, alguns dos quais já estamos estudando.

VI – PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAL E MÉTODOS

VI.1 – Reagentes

Utilizou-se, no trabalho experimental:

- Óxido de alumínio neutro para cromatografia, da Merck (art. 1077).
- Resina aniônica forte Dowex 1-X8, 30 – 50 mesh.
- Resina catiônica forte Dowex 50W – X8, 30 – 50 mesh.
- Resina catiônica fraca Amberlite IRC-50, 30 – 50 mesh.
- Óxidos de terras raras de pureza espectroscópica.

Outros reagentes, como ácidos, bases, sais, etanol, benzeno, eram de grau analítico.

Os compostos de tório e de urânio, de elevada pureza química, foram preparados na CEQ do IEA.

Os traçadores radioativos das terras raras foram obtidos por ativação com nêutrons, dos respectivos óxidos, no reator do IEA. O traçador ^{234}Th foi preparado por separação de soluções de nitrato de urânio contendo ácido fluorídrico, de acordo com o método desenvolvido por Abrão ⁽²⁾.

VI.2 – Equipamentos

Utilizou-se, na realização deste trabalho, um espectrômetro de raios gama monocanal com detector de cintilação, tipo poço, de NaI(Tl) de 2" e um espectrômetro de U^{12} canais com o mesmo tipo de detector, de 3", ambos da Nuclear Chicago Corp.

Utilizou-se, para medidas de pH, um pHmetro Methrom.

VI.3 – Métodos Analíticos

Empregaram-se técnicas radiométricas para as determinações dos elementos, em experimentos com traçadores radioativos. Efetuou-se, sempre que possível, contagem gama integral.

Utilizaram-se métodos volumétricos nas padronizações de soluções de tório e de ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico.

VI.4 – Procedimento

VI.4.1 – Experimentos com Colunas de Alumina e de Resinas de Troca Iônica

VI.4.1.1 – Fixação

Realizaram-se estudos de cromatografia com 3 ml de alumina ou de resina acondicionadas em colunas de vidro de 0,84 cm de diâmetro interno.

Preparou-se, para cada experimento, 50 ml de solução com concentrações de elemento e de carbonato e pH desejados. A variação de pH foi obtida por meio de diferentes proporções de carbonato e de hidrogenocarbonato.

Condicionou-se a coluna, previamente, com solução de carbonato de mesma concentração e pH da solução influente.

Normalmente, fez-se a carga com 30,0 ml de solução, medidos com o auxílio de uma bureta, numa velocidade de aproximadamente 1 ml/cm².min.

Em seguida, procedeu-se à lavagem da coluna com a mesma solução de carbonato empregada no condicionamento.

Recolheram-se o efluente e parte da solução de lavagem em um balão volumétrico de 50 ml, e frações de cerca de 3 ml do restante da solução de lavagem diretamente em tubos de contagem.

Determinaram-se, em seguida, as atividades gama de 3 ml da solução de carga, da solução efluente, das frações de lavagem e do próprio leito da coluna.

Determinou-se, ainda, o pH da solução influente. Observou-se que este pH se mantinha constante na solução efluente.

Em experimentos nos quais se procurou conhecer a capacidade da alumina percolaram-se volumes maiores de solução de carga e recolheram-se frações de eluente em balões volumétricos de 10 ml. Pipetava-se 3 ml de cada fração para a medida de atividade.

VI.4.1.2 – Eluição

Nos experimentos de eluição com ácidos, a lavagem com solução de carbonato seguia-se outra com água destilada, para então percolar o eluente ácido.

Recolheram-se frações de 3 ml de eluído, diretamente em tubos de contagem e determinaram-se suas atividades.

VI.4.2 – Experimentos de Complexação

Efetuar-se experimentos visando o conhecimento das condições de complexação do tório e das terras raras com íons carbonato.

Pipetava-se, em um balão volumétrico de 25 ml, uma alíquota desejada de uma solução de nitrato de tório de concentração conhecida e adicionava-se lentamente, sob agitação, uma solução de carbonato de pH e concentração adequados. Completado o volume, media-se o pH da solução resultante. A solução obtida ficava em observação, durante pelo menos dez dias, porque em alguns casos havia formação de precipitado depois de algum tempo.

VII – ESTUDOS DE COMPLEXAÇÃO DE TÓRIO COM SOLUÇÕES DE CARBONATOS ALCALINOS

Ensaio exploratório mostraram que neodímio e európio, presentes em quantidades traços em compostos de tório de elevada pureza química podiam ser separados da matriz por percolação em coluna de alumina, em meio carbonato.

Decidiu-se então estudar o sistema, visando uma possível separação de traços de terras raras de tório com fins analíticos.

Uma consulta à literatura revelou ser incompletos os dados referentes à complexação do tório e das terras raras com íons carbonato, apesar desta propriedade ter aplicação prática já há muitos anos.

De um modo geral, os estudos publicados foram orientados no sentido de se determinar a composição do íon complexo, condições de formação e solubilidade em solução de carbonato ou de hidrogenocarbonato alcalino ou de amônio. Não encontramos referências a estudos sobre a influência do pH na solubilidade ou estabilidade do complexo formado.

Entretanto, os resultados de alguns ensaios preliminares por nós realizados sugerem a importância de certos parâmetros como pH da solução, concentração de carbonato, natureza do cátion alcalino, relação entre as concentrações de carbonato e de tório.

Como o objetivo inicial deste trabalho era o estudo da separação de terras raras do tório, em meio carbonato, efetuaram-se experimentos para se conhecer a influência de diversos fatores na complexação destes elementos com íons carbonato. Uma vez que num possível processo de separação as terras raras estariam em níveis de traços, deu-se maior ênfase ao estudo do comportamento do tório.

Procurou-se determinar as condições que permitissem manter em solução de carbonato a maior concentração possível de tório, visando o manuseio de volumes menores de solução de carga na eventualidade de uma separação de traços de terras raras de tório de elevada pureza.

Observou-se, experimentalmente, fatos muito interessantes relacionados com a complexação de tório em soluções de carbonatos alcalinos.

Os resultados obtidos estão nas tabelas VII.1 a VII.6.

Nota-se, pelas tabelas VII.1 e VII.2, que o pH é um parâmetro importante na solubilidade de tório em meio carbonato. A solubilidade é maior em pHs intermediários entre os de soluções de carbonato e de hidrogenocarbonato.

Os dados das tabelas VII.3 e VII.4 indicam ser necessário um excesso de carbonato, uma vez que, de acordo com a maior parte das referências, há formação de complexos com 4, 5 ou, no máximo, 6 grupos carbonato para cada Th(IV).

Os resultados indicam também que há diferenças no comportamento em soluções contendo sódio ou potássio. A solubilidade é maior em carbonato de potássio (tabelas VII.5 e VII.6). O próprio carbonato de potássio é mais solúvel, em água, que o sal de sódio.

Estes estudos complementam as informações encontradas na literatura corrente, principalmente com relação ao pH e natureza do cátion alcalino.

Quanto às terras raras, realizaram-se alguns experimentos com neodímio e os resultados sugerem que o pH deve ser também um parâmetro importante; a solubilidade em misturas carbonato mais hidrogenocarbonato seria maior que as citadas na literatura e correspondentes a soluções só de carbonato ou de hidrogenocarbonato.

Em se pensando em trabalhos com macroquantidades de terras raras, torna-se necessário um estudo mais pormenorizado sobre a complexação dos lantanídeos por íons carbonato.

VIII – COMPORTAMENTO DOS CARBONATOCOMPLEXOS DO TÓRIO E DAS TERRAS RARAS EM COLUNA DE ALUMINA

VIII.1 – Fixação

Verificou-se, em ensaios exploratórios realizados com neodímio e európio, que estes elementos podiam ser separados de soluções contendo macroconcentrações de tório, em meio carbonato, por percolação em coluna de alumina. Experimentos posteriores com itérbio e lutécio mostraram que há diferenças significativas no comportamento cromatográfico dos carbonatocomplexos das diversas terras raras em alumina.

Tratava-se de um comportamento de certo modo inesperado, uma vez que vários estudos demonstraram que o tório e as terras raras formam complexos aniônicos solúveis com íons carbonato. Sabe-se, por outro lado, que a alumina se comporta como um trocador catiônico em meio alcalino.

Procurou-se, então, conhecer mais pormenorizadamente o sistema. Estudaram-se, mais intensivamente, as influências dos seguintes parâmetros sobre a retenção dos carbonatocomplexos dos lantanídeos e do tório em coluna de alumina: pH, concentração de carbonato e concentração do elemento.

Realizou-se a maior parte do estudo em meio carbonato de potássio, devido à maior solubilidade dos carbonatocomplexos dos lantanídeos em K_2CO_3 , comparado com o Na_2CO_3 (35,79,81). Os resultados apresentados no capítulo VII indicam que o comportamento do tório é semelhante. Além disso, há indicações de que os carbonatocomplexos das terras raras formados em carbonato de sódio ou de amônio são instáveis e precipitam após vários dias⁽⁸¹⁾. Há evidências de que o tório também apresenta comportamento diferente em soluções de carbonato de amônio e carbonato alcalino^(81,87).

Tabela VII.1

Influência do pH na solubilidade de Tório
em Solução de carbonato de Potássio

$$[\text{Th}] = 0,092 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,92 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}] = 10$$

$[\text{K}_2\text{CO}_3]$ M	$[\text{KHCO}_3]$ M	pH	Observação
0,92	—	11,3	Solúvel. Turva após um dia e precipita com o tempo.
0,62	0,31	10,0	Solúvel. A solução permanece límpida após dez dias.
0,46	0,46	9,4	Solúvel. A solução permanece límpida após dez dias.
0,31	0,62	8,5	Solúvel. A solução permanece límpida após dez dias.
—	0,92	8,5 (filtrado)	Dissolução parcial.

Tabela VII.2

Influência do pH na Solubilidade de Tório
em Solução de Carbonato de Sódio

$$[\text{Th}] = 0,092 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,92 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}] = 10$$

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ M	$[\text{NaHCO}_3]$ M	pH	Observação
0,92	—	10,4	Solúvel
0,62	0,31	9,7	Solúvel
0,46	0,46	9,4	Solúvel
0,31	0,62	8,6 (filtrado)	Dissolução Parcial

Tabela VII.3

Influência da relação $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}]$ na
Solubilidade de Tório em Carbonato de Potássio

$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,92 \text{ M}$

pH = 8,8

$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}]$	Observação
7	Dissolução parcial
8	Dissolução difícil
9	Solúvel
10	Solúvel

Tabela VII.4

Influência da relação $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}]$ na Solubilidade
de Tório em Carbonato de Sódio

$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,92 \text{ M}$

pH = 9,4

$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}]$	Observação
8	Insolúvel
9	Dissolução parcial
10	Solúvel

Tabela VII.5

Solubilidade de Tório em
Carbonato de Potássio

$$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}] = 10$$

$$\text{pH} = 9,4$$

[Th] M	Observação
0,092	Solúvel
0,12	Solúvel
0,14	Solúvel
0,16	Solúvel
0,18	Solúvel
0,21	Solúvel
0,23	Solúvel
0,25	Difícil já para dissolver o próprio K_2CO_3 .

Tabela VII.6

Solubilidade de Tório em Carbonato de Sódio

$$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Th}] = 10$$

$$\text{pH} = 9,2$$

[Th] M	Observação
0,092	Solúvel
0,12	Solúvel
0,14	Solúvel
0,16	Dissolução difícil

VIII.1.1 -- Terras Raras

Estudaram-se os comportamentos de retenção em alumina, em meio carbonato de potássio, das seguintes terras raras trivalentes: lantânio, cério, neodímio, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio.

Realizaram-se experimentos em soluções de carbonato de concentrações 0,50; 1,0 e 1,5 M. Estas concentrações correspondem à soma das concentrações de carbonato e de hidrogenocarbonato.

Fixando-se a concentração de carbonato em um destes valores, variou-se o pH na faixa de aproximadamente 8,5 a 12, correspondentes, respectivamente, aos pHs de soluções de hidrogenocarbonato e de carbonato. Obtiveram-se os diversos valores de pH pela variação das proporções de carbonato e de hidrogenocarbonato, de modo que a soma das concentrações correspondessem aos valores já citados.

Os resultados obtidos estão nas tabelas VIII.1 a VIII.12.

VIII.1.1.1 – Influência do pH

A análise dos resultados experimentais mostra que, em concentrações de carbonato 0,5 M, todos os lantanídeos estudados apresentam retenção quantitativa em alumina, independente do pH da solução.

Já os experimentos realizados em concentrações mais elevadas de carbonato (1,0 e 1,5 M) mostram que há diferenças no comportamento das diversas terras raras, quanto à fixação em alumina.

Observa-se que, para um mesmo pH e mesma concentração de carbonato, há uma diminuição gradual na fração retida pela alumina, à medida que aumenta o número atômico do lantanídeo.

Para os elementos mais leves (até o európio) observa-se que a reação é superior a 99%, mesmo em carbonato 1,5 M, independente do pH da solução.

A partir do gadolínio, pode-se notar que à medida que o pH aumenta a retenção diminui, passa por um mínimo e depois aumenta novamente com a elevação do pH. Nos valores extremos da faixa de pH estudada (próximos de 8,5 e 12) a retenção é quantitativa para todos os elementos estudados.

A influência do pH pode ser melhor visualizada nas figuras 8.1 e 8.2, onde estão representados os dados das tabelas VIII.1 a VIII.12, correspondentes às concentrações de carbonato 1,0 e 1,5 M, respectivamente. Observa-se que o pH é um parâmetro muito importante em relação ao comportamento de fixação das terras raras em alumina.

VIII.1.1.2 – Influência da Concentração de Carbonato

Os resultados já apresentados mostram que nos valores de pH em que há diferenças no comportamento dos elementos lantanídeos, a retenção é menor em concentração de carbonato mais elevada. Esta observação levou-nos a efetuar uma série de experimentos nos quais se manteve o pH = 10,0 e variou-se a concentração de carbonato de potássio de 0,5 a 2,0 M.

Estudou-se o comportamento do neodímio, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. Os resultados obtidos estão na Tabela VIII.14 e representados na figura 8.3.

Nota-se que, para um determinado elemento, em concentrações mais baixas de carbonato, a retenção é elevada e diminui à medida que a concentração de carbonato aumenta.

Considerando-se os elementos das terras raras estudados, a concentração de carbonato em que a retenção na alumina deixa de ser quantitativa é diferente em cada caso. Esta concentração é tanto mais

Tabela VIII.1

LANTÂNIO

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [La] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	10,1	100
	11,5	100
1,0	8,5	100
	10,0	100
	11,1	100
1,5	8,5	100
	10,0	100
	11,5	100

Tabela VIII.2

CÉRIO(III)

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Ce] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	%fixação
0,50	8,4	100
	10,1	100
	11,6	100
1,0	8,5	99
	10,1	100
	12,0	100
1,5	8,7	100
	10,4	100
	12,3	99

Tabela VIII.3

NEODÍMIO

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Nd] = 2 $\mu\text{g/l}$

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,6	100
	9,8	100
	11,8	100
1,0	8,6	100
	10,1	100
	12,1	100
1,5	8,6	100
	9,9	100
	12,0	100

Tabela VIII.4

EURÓPIO

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Eu] = 2 $\mu\text{g/l}$

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,9	100
	10,0	100
	11,8	100
1,0	8,4	100
	9,8	100
	11,8	100
1,5	8,4	100
	9,9	99
	12,1	100

Tabela VIII.5

GADOLÍLIO

Coluna de Alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Gd] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	9,0	100
	9,4	100
	9,9	100
	10,4	100
	11,6	100
1,0	8,4	100
	9,0	100
	9,4	100
	10,0	100
	10,4	100
	10,5	100
	11,2	100
	11,4	100
1,5	11,9	100
	8,7	100
	9,0	100
	9,4	99
	9,8	97
	10,4	97
	10,5	95
	11,2	99
11,6	100	
	12,1	100

Tabela VIII.6

TÉRBIO

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Tb] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	9,0	100
	9,5	100
	9,9	100
	10,4	100
	11,6	100
1,0	8,4	100
	9,0	100
	9,4	100
	9,9	100
	10,1	100
	10,4	100
	10,9	100
	11,1	100
1,5	11,7	100
	8,3	100
	8,9	100
	9,4	100
	9,9	90
	10,2	86
	10,4	91
11,0	100	
11,3	100	
11,7	100	

Tabela VIII.7

DISPRÓCIO

Coluna de Alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Dy] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,7	100
	9,1	100
	9,6	100
	9,8	100
	10,6	100
	11,6	100
1,0	8,6	100
	9,0	100
	9,6	100
	10,0	99
	10,4	100
	10,6	100
	10,8	100
	11,2	100
12,0	100	
1,5	8,6	100
	9,1	99
	9,4	94
	10,0	68
	10,3	64
	10,4	65
	10,9	98
	11,2	100
12,2	98	

Tabela VIII.8

HÓLMIO

Coluna de Alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Ho] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	9,0	100
	9,4	100
	9,8	100
	10,4	100
	11,6	100
1,0	8,6	100
	9,0	100
	9,4	100
	9,8	99
	10,2	99
	10,5	98
	11,0	100
	11,2	100
1,5	11,9	100
	8,4	100
	9,0	100
	9,4	75
	9,8	39
	10,2	37
	10,4	38
	11,0	94
11,4	100	
12,0	99	

Tabela VIII.9

ÉRBIO

Coluna de Alumina (3 ml, $\psi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Er] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	9,0	100
	9,5	100
	9,9	100
	10,4	100
	11,7	100
1,0	8,6	99
	8,9	100
	9,4	98
	9,9	82
	10,2	91
	10,4	90
	10,8	100
	11,2	100
1,5	11,9	100
	8,6	100
	9,0	97
	9,4	48
	9,9	22
	10,2	23
	10,4	23
	10,9	74
11,2	99	
12,2	100	

Tabela VIII.10

TÚLIO

Coluna de Alumina (3 ml, $\psi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Tm] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,6	100
	9,0	100
	9,5	100
	9,9	100
	10,4	100
	11,8	100
1,0	8,6	100
	8,9	100
	9,4	100
	9,9	76
	10,2	79
	10,4	84
	10,9	100
	11,2	100
11,8	100	
1,5	8,5	100
	9,0	94
	9,4	31
	9,9	17
	10,2	15
	10,4	17
	11,0	62
	11,3	96
12,0	100	

Tabela VIII.11

ITÉRBIO

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Yb] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	9,1	100
	9,7	100
	10,2	100
	10,5	100
	12,1	100
1,0	8,4	100
	9,0	100
	9,4	94
	10,0	63
	10,2	66
	10,4	70
	10,9	99
	11,1	100
12,1	100	
1,5	8,5	100
	9,0	82
	9,4	26
	10,0	12
	10,2	10
	10,4	14
	11,0	43
	11,3	88
12,1	100	

Tabela VIII.12

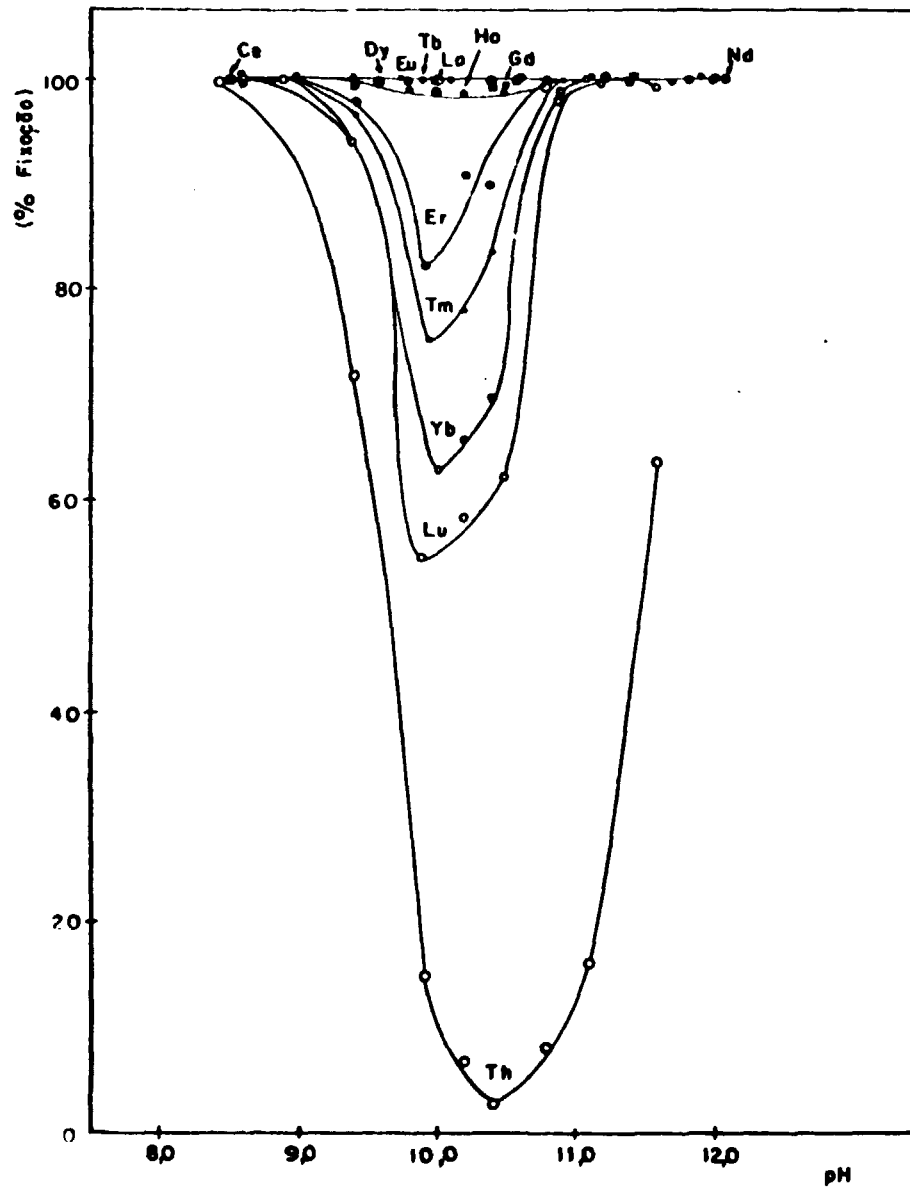
LUTÉCIO

Coluna de Alumina (3 ml, $\phi = 0,24$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Lu] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,5	100
	9,2	100
	9,7	100
	9,9	100
	10,6	100
	12,0	100
1,0	8,6	100
	8,9	100
	9,4	94
	9,9	55
	10,2	59
	10,5	63
	10,9	98
	11,2	100
1,5	11,6	99
	8,5	99
	9,0	79
	9,4	19
	10,0	13
	10,2	10
	10,4	11
	11,0	38
11,3	76	
12,4	100	



1.P.1 - Fixação de terras raras e de tório em alumina, de soluções 1,0 M em carbonato de potássio:
Influência do pH

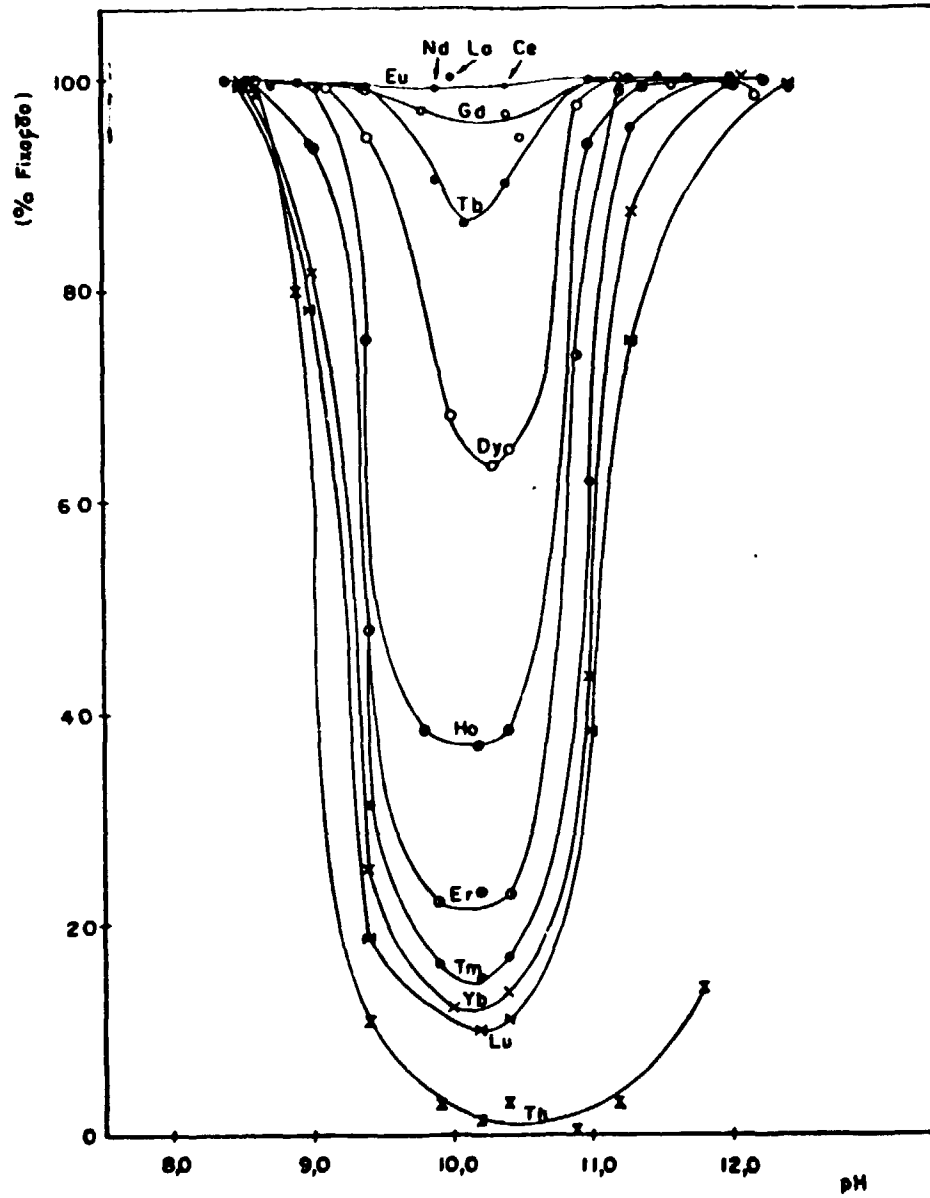


Figura 8.2 – Fixação de terras raras e de tório em alumina, de soluções 1,5 M em carbonato de potássio:
Influência do pH

alta quanto menor o número atômico do lantanídeo considerado. Em carbonato 2,0 M, mesmo os elementos de menor número atômico, como o neodímio e o európio, não são quantitativamente retidos em alumina.

Um exame da figura 8.3 indica a possibilidade de algumas separações dos lantanídeos pelo sistema estudado. Estes estudos deverão ter prosseguimento.

VIII.1.1.3 – Influência da Concentração do Lantanídeo

Realizaram-se estudos sobre a influência da concentração do lantanídeo em sua retenção por alumina utilizando európio, em pH 9,8 e carbonato de potássio 1,5 M. Estudou-se o comportamento de fixação na faixa de concentração de európio de 2,0 a 48 mg/l.

Os resultados obtidos estão na tabela seguinte:

Tabela VIII.13

Influência da Concentração de Európio
sobre sua Retenção por Alumina

pH = 9,8
Carbonato de Potássio 1,5 M
Coluna de Alumina (3 ml)

[Eu] mg/l	% fixação
2,0	99
4,0	100
8,0	99
16	99
24	99
32	98
40	95
48	93

Observa-se que a concentração do lantanídeo também influi na eficiência da retenção em alumina.

VIII.1.2 – Tório

Realizaram-se, com o tório, experimentos análogos aos resultados com as terras raras.

Utilizou-se ^{234}Th como traçador. Prepararam-se as soluções de tório, marcadas com ^{234}Th , da seguinte maneira:

Separou-se e concentrou-se o ^{234}Th , presente em soluções de nitrato de urânio contendo ácido fluorídrico, numa coluna de alumina, de acordo com o método desenvolvido por Abrão⁽²⁾. Após a lavagem da coluna com ácido fluorídrico 0,3 M e, em seguida com água destilada, procedeu-se à eluição com ácido nítrico 1 M aquecido. Ao eluído, adicionou-se um volume adequado de uma solução de

Tabela VIII.14

Efeito da Concentração de Carbonato na Fixação de Terras
Raras e de Tório em Alumina

Coluna: 3 ml de alumina, $\phi = 0,84$ cm

Carbonato de Potássio

Soluções influentes: Concentração do elemento = 2 mg/l, pH = 10,0

[CO ₃ ²⁻]	% fixação										
	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th
0,50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	98
0,75	100	100	100	100	100	100	100	100	97	98	60
1,0	100	100	100	100	99	99	82	76	63	54	15
1,2	100	100	100	99	94	77	51	33	27	24	5
1,5	100	99	97	90	68	38	22	17	12	10	3
1,8	99	97	88	75	38	24	10	9	7	6	0,7
2,0	98	88	69	55	27	11	5	6	4	2	0,2

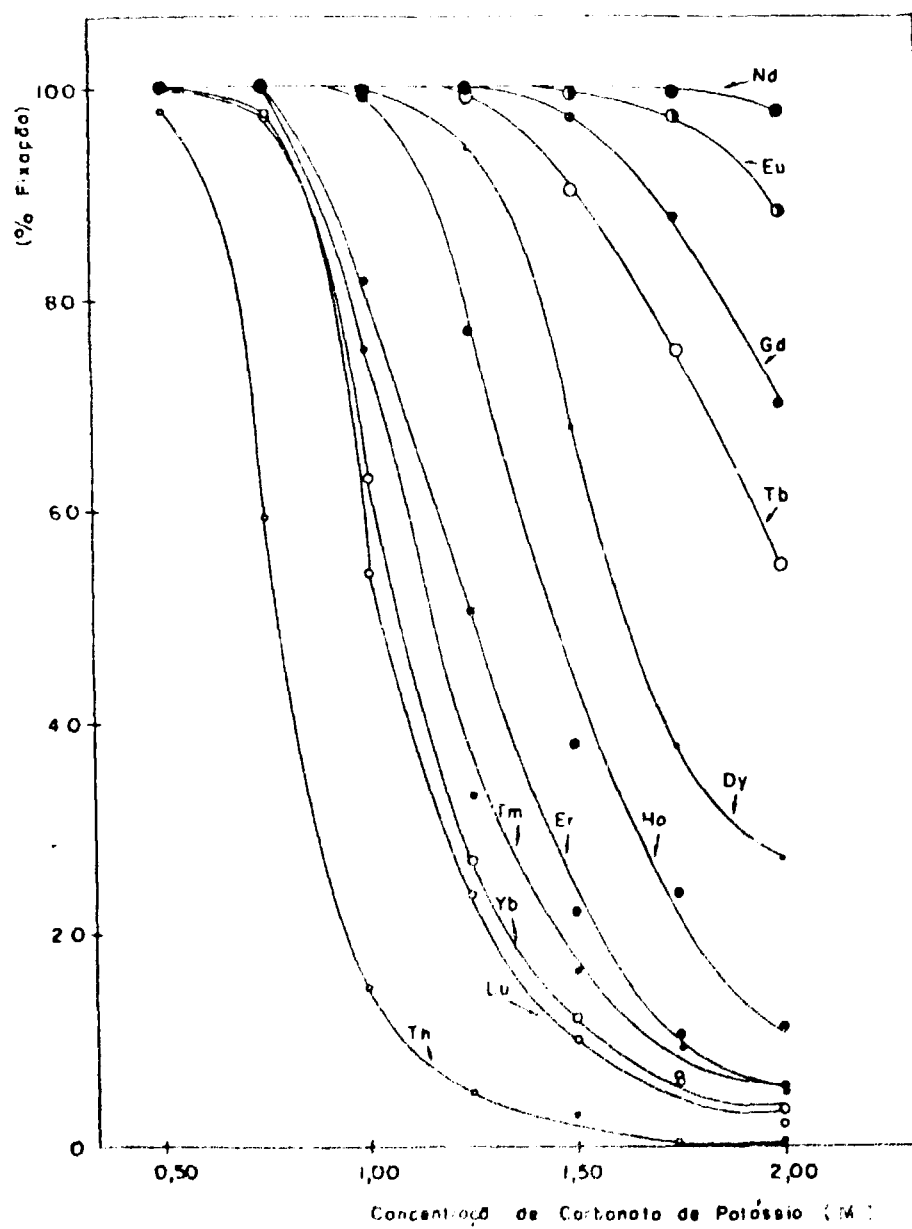


Figura 8.3 -- Fixação de terras raras e de tório em alumina, de soluções carbonato de potássio, pH = 10,0 :
Influência da Concentração de Carbonat

nitrato de tório de concentração conhecida. Levou-se a solução quase à secura para eliminar parte do ácido. Diluiu-se em seguida a um volume adequado e precipitou-se a quente, com solução de hidróxido de sódio. Adicionou-se o precipitante em excesso suficiente para manter em solução o alumínio que tivesse sido dissolvido pelo eluente. Após filtração e lavagem, dissolveu-se o precipitado de hidróxido de tório contendo ^{234}Th com ácido nítrico, recolhendo-se num balão volumétrico e completando-se o volume com água destilada.

Os resultados obtidos nos experimentos de percolação de tório em alumina, em meio carbonato de potássio, estão na tabela VIII.15.

Observa-se que o comportamento do tório é semelhante aos das terras raras de números atômicos mais altos.

VIII.1.2.1 – Influência do pH

Pode-se notar, examinando os resultados obtidos, mesmo em carbonato 0,5 M, que a retenção de tório por alumina é função do pH. Este fato é mais nítido em carbonato 1,0 e 1,5 M (figuras 8.1 e 8.2).

Em solução de hidrogenocarbonato (pH = 8,5), a retenção é superior a 99% e diminui com o aumento do pH até um mínimo e depois passa a aumentar novamente com pH crescente. Este aumento da fixação em alumina em valores de pH mais elevados é muito mais suave em comparação com o comportamento dos lantanídeos.

VIII.1.2.2 – Influência da Concentração de Carbonato

Estudou-se o comportamento do tório, quanto à fixação em alumina, de soluções de pH = 10,0 e concentração de carbonato de potássio variando de 0,50 a 2,0 M.

Os resultados obtidos (tabela VIII.14) indicam que o aumento da concentração de carbonato provoca uma diminuição da retenção de tório pela alumina.

VIII.1.3 – Capacidade da Alumina

Experimentos efetuados com európio indicam que a capacidade de retenção da alumina, em meio carbonato, depende, entre outros fatores, da concentração do lantanídeo e do pH.

Observou-se, por exemplo, que, mantendo a concentração de carbonato constante (1,5 M) e a concentração de európio igual a 8 mg/l, a capacidade é maior em pH = 10,4 do que em pH = 9,9.

VIII.1.4 – Comparação dos Comportamentos de Fixação do Tório e das Terras Raras em Coluna de Alumina, em Meio Carbonato de Potássio

Pode-se notar, pela análise das figuras 8.1, 8.2 e 8.3, que há diferenças na afinidade da alumina pelo tório e pelos lantanídeos e ainda que a afinidade pelo tório é menor, mesmo em relação às terras raras de números atômicos mais elevados.

Com relação ao európio e neodímio, as diferenças são tão grandes que se pode reter estes elementos em alumina, de soluções 0,1 M em tório e 1,5 M em carbonato, pH = 10.

Verifica-se que as diferenças de afinidade da alumina pelo tório e pelas terras raras mais pesadas são menores em concentrações mais elevadas de carbonato (figura 8.3).

Tabela VIII.15

TÓRIO

Coluna de alumina (3 ml, $\phi = 0,84$ cm)

Carbonato de potássio

Carga: 30 ml, [Th] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	pH	% fixação
0,50	8,4	100
	9,0	100
	9,5	100
	9,9	98
	10,4	97
	11,5	100
1,0	8,4	100
	9,0	100
	9,4	72
	9,8	15
	10,2	7
	10,4	3
	10,8	8
	11,1	16
1,5	11,6	64
	8,6	100
	8,9	90
	9,4	11
	9,9	3
	10,2	1
	10,4	3
	10,9	0
11,2	3	
11,8	14	

Por outro lado, em concentrações muito baixas de carbonato, todas as terras raras são quantitativamente retidas, mas o tório também é adsorvido fortemente.

Comparando as figuras 8.1 e 8.2, observa-se uma diferenciação maior entre o comportamento do tório e das terras raras em carbonato 1,0 M.

Os resultados obtidos indicam a possibilidade de uma separação das terras raras do tório em determinadas condições de pH e concentração de carbonato. A concentração das terras raras deve ser, preferivelmente, baixa, sendo limitada pela capacidade da alumina. Seria o caso, por exemplo, da separação de microquantidades de terras raras de um composto de tório de elevada pureza, de interesse na indústria nuclear.

Pelos resultados obtidos, consideramos como sendo provável uma interação entre a alumina e os cátions de terras raras e de tório, capaz de deslocar, em determinadas condições, o equilíbrio de complexação no sentido da dissociação dos carbonatocomplexos.

VIII.2 – Eluição dos Lantanídeos

Uma vez conhecido o comportamento de fixação das terras raras em uma coluna de alumina, e tendo em vista a possibilidade de uma separação de microquantidades destes elementos do tório, passou-se à escolha do agente eluente e à determinação das condições de eluição.

Os experimentos foram realizados com európio, um dos elementos fixados quantitativamente em quase todas as condições estudadas.

Ensaio preliminares mostraram que, surpreendentemente, a eluição não é muito fácil. Foram examinados, entre outros, os ácidos acético, cítrico, nítrico, clorídrico e sulfúrico, nitrato de alumínio, sulfato de amônio, nitrato de alumínio mais ácido nítrico, solução amoniacal do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), e solução de EDTA mais carbonato de sódio.

Com ácido cítrico, a eluição é desprezível, mesmo a quente. O ácido acético consegue remover muito pouco e o mesmo ocorre com EDTA em meio amoniacal (pH = 9).

Os melhores resultados foram obtidos com ácidos minerais fortes e com EDTA em meio carbonato, de modo que se estudou mais pormenorizadamente o comportamento desses eluentes.

VIII.2.1 – Eluição com EDTA

Considerando a alumina como trocador catiônico em meio alcalino, pensou-se em explorar a propriedade do EDTA de formar complexos aniônicos estáveis com os lantanídeos, para eluir estes elementos.

Tentativas preliminares de eluição do európio com solução do sal dissódico do EDTA (Na_2EDTA) não foram, porém, muito animadoras.

Experimentos posteriores, entretanto, mostraram que, em determinadas condições, é possível obter resultados bastante satisfatórios.

Realizaram-se vários experimentos exploratórios que permitiram ter uma idéia da influência de diversos fatores na eluição dos lantanídeos retidos na alumina.

Observou-se assim, que a eluição é muito mais eficiente quando se usa uma solução contendo Na_2EDTA e carbonato de sódio do que outra contendo somente Na_2EDTA , na mesma concentração.

A concentração de carbonato na solução eluente também é importante. Em experimentos realizados usando 30 ml de solução 0,2 M em Na_2EDTA e 0,2 M em carbonato de sódio e em hidrogenocarbonato de sódio, obteve-se eluição de 79% do európio. Experimento análogo com solução de mesma concentração de Na_2EDTA e concentração de carbonato e de hidrogenocarbonato iguais a 0,5 M permitiu a eluição de 97%.

Verificou-se, também, que a eluição pode ser melhorada se efetuada em temperatura mais elevada (60 – 70°C) que à temperatura ambiente. Entretanto, há formação de gases e enrijecimento da coluna quando se aquece.

O uso de solventes mistos foi também considerado, tendo em vista as observações de que certos complexos são mais estáveis em determinadas misturas água – solvente orgânico que em solução aquosa⁽⁷⁷⁾ e ainda que solventes mistos aumentam a eficiência de eluição, com o agente complexante, de cátions fixados em resina catiônica forte⁽⁸⁶⁾. Obteve-se, com mistura água – etanol na proporção 2:1, um aumento na eficiência de eluição, em relação à solução aquosa, nas mesmas condições.

Na eluição de solução contendo somente Na_2EDTA , há formação de gases, e parte do leito da coluna sobe com aspecto de flocos.

A eluição com EDTA deve ser melhor estudada. O trabalho a temperaturas mais elevadas é um fator negativo em relação ao seu uso como eluente, devido, principalmente, ao problema do enrijecimento do leito da coluna e conseqüente queda da velocidade de eluição. Seria interessante encontrar condições que permitissem sua utilização à temperatura ambiente.

VIII.2.2 – Eluição com Ácidos

Experimentos de eluição com vários ácidos indicaram que apenas os ácidos minerais fortes apresentam boa eficiência de eluição dos lantanídeos. Decidiu-se, então, estudar mais pormenorizadamente a eluição com os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico.

As primeiras tentativas, feitas com ácido nítrico, mostraram a importância de certos fatores como o envelhecimento da coluna (após a carga) e sua lavagem com água antes da eluição com ácido. Procurou-se, também, conhecer a influência de solventes mistos. Observou-se, ainda, o efeito de um tratamento da coluna, depois da carga e antes da eluição, com solventes orgânicos.

Realizaram-se as primeiras eluições da seguinte maneira: após as operações de carga e de lavagem com solução de carbonato de mesma composição da solução influente, procedia-se a uma lavagem com água desionizada até a água de lavagem sair neutra. Esta lavagem tinha a finalidade de minimizar a formação de CO_2 na coluna durante a eluição. Em seguida, efetuava-se a eluição com 45 ml de ácido recolhendo-se frações de 3 ml, cujo teor de európio era determinado por espectrometria de raios gama. Terminada a eluição, a alumina era também transferida para um tubo de contagem, para avaliação da fração de európio não eluída.

VIII.2.2.1 – Efeito do Envelhecimento da Coluna

Observou-se que o tempo decorrido entre as etapas de carga e eluição é um dos parâmetros que governam a eficiência da eluição.

Os resultados obtidos estão na tabela seguinte:

*Nota-se que, quanto maior o intervalo de tempo decorrido entre as fases de carga e de eluição, maior a dificuldade de remoção do elemento retido na alumina

Tabela VIII.16

Influência do Envelhecimento da Coluna
na Eficiência de Eluição

- 1 - carga
- 2 - lavagem com solução de carbonato
- 3 - lavagem com água desionizada
- 4 - eluição com HNO_3 1 M, t = 22 - 25°C

t _{env} dias	% eluição	
	30 ml	45 ml
0	82	85
1	73	79
7	65	71
8	62	68
10	60	66

VIII.2.2.2 – Efeito da Lavagem com Água

Em experimentos de eluição com solução de ácido nítrico em solvente misto água – etanol, notou-se que havia uma melhora significativa na eluição quando se suprimia a etapa de lavagem da coluna com água desionizada.

Procurou-se saber se ocorria o mesmo fenômeno com soluções aquosas, e o resultado foi afirmativo, de acordo com os dados apresentados na tabela VIII.17.

Este fator torna-se desprezível quando se considera também o fator de envelhecimento da coluna (tabela VIII.13).

Tabela VIII.17

Efeito da Lavagem com Água Desionizada sobre
a Eficiência de Eluição

- 1 - carga
- 2 - lavagem com solução de carbonato
- 3 - lavagem com água
- 4 - eluição com ácido nítrico, t = 22 - 28°C

lavagem com água (ml)	% eluição			
	50% HNO_3 1 M – 50% etanol		HNO_3 1 M	
	30 ml	45 ml	30 ml	45 ml
0	94	95	93	94
200	79	83	82	85

Efeito da Lavagem com Água Desionizada e do Envelhecimento sobre a Eficiência de Eluição

- 1 - carga
- 2 - lavagem com solução de carbonato
- 3 - lavagem com água
- 4 - eluição com ácido nítrico 1 M, $t = 22 - 28^{\circ}\text{C}$

lavagem com água (ml)	% eluição			
	$t_{\text{env.}} = 24$ horas		$t_{\text{env.}} = 7$ dias	
	30 ml	45 ml	30 ml	45 ml
0	75	80	64	70
200	73	79	65	71

Os resultados apresentados mostram que tanto a lavagem com água quanto o envelhecimento da coluna dificultam a eluição do európio retido em alumina.

Deve-se considerar, entretanto, que há formação de CO_2 quando se suprime a etapa de lavagem com água desionizada e o leito da coluna é revolvido.

VIII.2.2.3 – Efeito do Uso de Solventes Mistos

Observou-se, na eluição com EDTA, que o uso de solventes mistos pode melhorar a eficiência do eluente.

Procurou-se conhecer a influência de solventes mistos na eluição com ácidos, visando uma possibilidade de evitar eluições à temperaturas mais elevadas ou com ácidos mais concentrados, que devem aumentar a contaminação do eluído por alumínio.

Utilizaram-se misturas ácido nítrico – água – etanol e ácido nítrico – água – acetona. Os resultados obtidos estão na Tabela VIII.19.

Tabela VIII.19

Efeito do Uso de Solventes Mistos na Eluição com Ácido Nítrico

- 1 - carga
- 2 - lavagem com solução de carbonato
- 3 - lavagem com água
- 4 - eluição com solução aquosa de HNO_3 + solvente orgânico

Eluente	% eluição	
	15 ml	30 ml
ácido nítrico 0,5 M	69	84
50% HNO_3 1M – 50% etanol	72	80
25% HNO_3 2M – 75% acetona	73	79
ácido nítrico 1 M	77	87
50% HNO_3 2M – 50% etanol	59	74
50% HNO_3 2M – 50% acetona	82	87

A tabela anterior e a figura 8.4 mostram que parece não haver um efeito favorável significativo da presença do solvente nem sobre a fração eluída nem sobre a curva de eluição.

VIII.2.2.4 – Efeito do Tratamento Prévio da Coluna com Solventes Orgânicos

Uma vez que a remoção do európio retido em alumina apresentava maior dificuldade do que se esperava e havia dúvida de que o mecanismo responsável fosse troca iônica, pensou-se em experimentar como eluente uma substância orgânica que fosse adsorvida em alumina.

Experimentos com etanol e benzeno apresentaram resultados insatisfatórios. Observou-se, porém, uma influência interessante numa eluição posterior com ácido nítrico, ou seja, é possível a eluição de uma mesma fração de európio com um volume muito menor de ácido quando comparado com uma eluição sem este tratamento prévio da coluna.

Posteriormente, verificou-se que o resultado é ainda melhor quando a coluna é tratada, após a lavagem com água, com cerca de 5 ml de etanol e, em seguida, com benzeno previamente equilibrado com ácido nítrico concentrado.

Fizeram-se, também, experimentos com colunas tratadas com acetato de etila equilibrado com ácido nítrico 1 M ou com fosfato de tri-n-butila (TBP) diluído com Varsol, na esperança de obter informações que permitissem uma melhor compreensão do sistema estudado.

Um tratamento da coluna com etanol e benzeno antes da carga não apresentou efeito aparente na fração de európio retida pela coluna mas resultou em maior dificuldade de eluição do európio.

Os resultados obtidos estão na tabela VIII.20.

Nota-se que o tratamento com TBP/Varsol também dificulta a eluição não apresentando, portanto, vantagens.

O tratamento com acetato de etila parece afetar a curva de eluição. Comparando a eluição de uma coluna previamente tratada com acetato de etila e de uma outra que não sofreu tratamento, verifica-se que a fração eluída é a mesma se considerarmos 30 ml de ácido (88%), mas fração eluída com 15 ml é maior numa coluna previamente tratada (86%) em relação à que não sofreu tratamento (80%). Tem-se, então, uma diminuição do efeito de cauda pelo tratamento com acetato de etila.

O tratamento com benzeno, equilibrado com ácido nítrico favorece significativamente a eluição. Já com apenas 15 ml de ácido nítrico 1 M, à temperatura ambiente, consegue-se eluir cerca de 95% do lantanídeo.

Um outro aspecto interessante que devemos destacar é a influência de um tratamento com solventes orgânicos na eluição de colunas "envelhecidas", o que é ilustrado pela tabela VIII.21.

Observa-se que mesmo quando a coluna é deixada em repouso antes da eluição, o tratamento com etanol e benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado possibilita uma remoção bastante eficiente do európio.

A figura 8.5 mostra o efeito do tratamento prévio com benzeno, TBP/Varsol e acetato de etila na eluição dos lantanídeos fixados em alumina quando se usa ácido nítrico 1 M como eluente.

Os resultados obtidos mostram que um tratamento da coluna, após a carga e antes da eluição, com solvente orgânico pode favorecer a obtenção de curvas de eluição mais agudas e aumenta a eficiência da eluição. Dos solventes estudados, benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado foi o que apresentou um efeito positivo mais pronunciado.

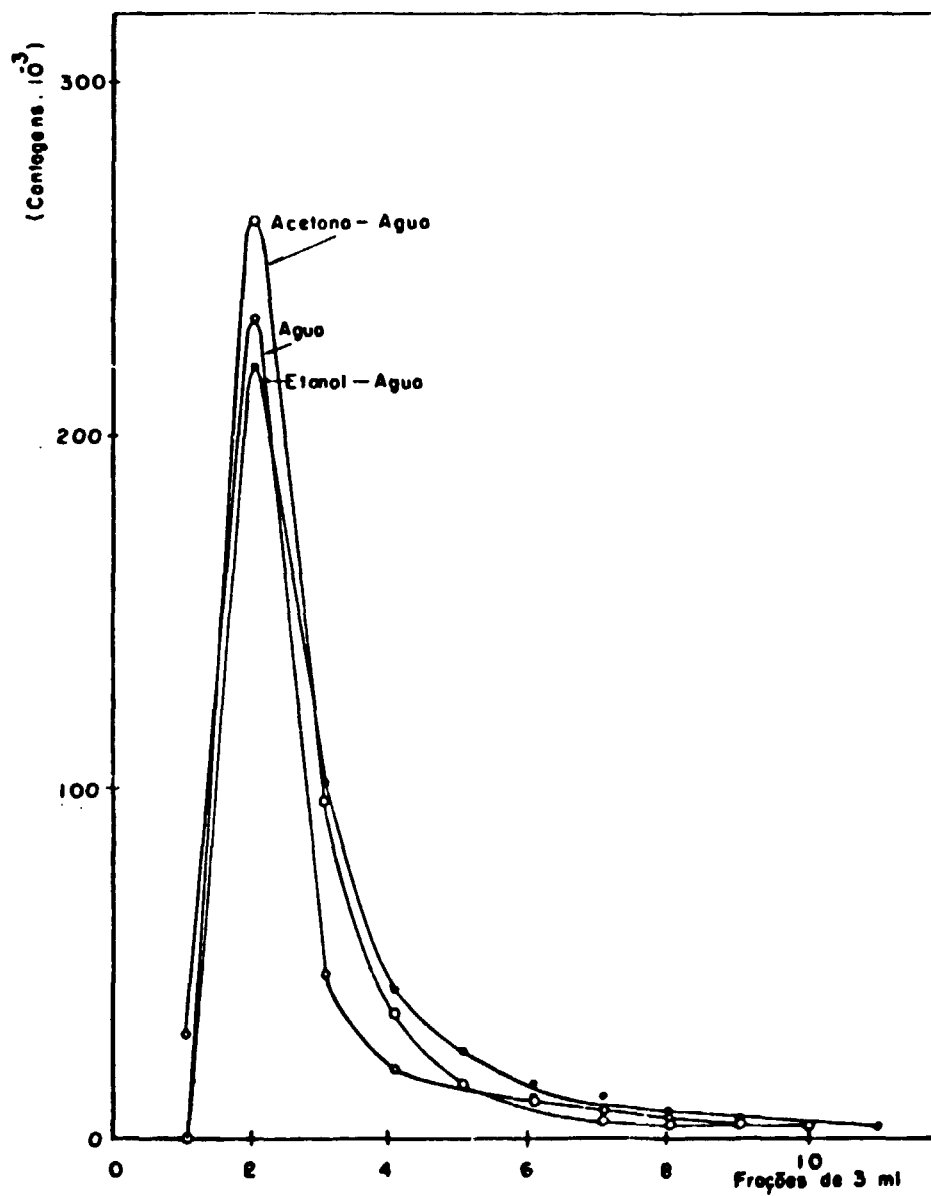


Figura 8.4 - Eluição de európio em alumina:
Efeito de Solventes Mistos
eluente: HNO₃ 1 N
temperatura: 22 - 28°C

Tabela VIII.20

Efeito do Tratamento Prévio da Alumina com Solventes Orgânicos na Eluição dos Lantanídeos

- 1 - carga
- 2 - lavagem com solução de carbonato
- 3 - lavagem com água
- 4 - tratamento com solvente orgânico
- 5 - eluição com ácido nítrico 1 M, temp. = 22 - 28°C

Condicionamento da Coluna	% eluição	
	15 ml	30 ml
nenhum	80	88
nenhum	85 *	90 *
1. 30 ml etanol 2. 10 ml benzeno	89	91
10 ml de acetato de etila equilibrado com ácido nítrico 1 M	86	88
12 ml de TBP/Varsol	45	56
1. 5 ml etanol 2. 10 ml benzeno equilibrado com 5 ml ácido nítrico concentrado	95	96
1. 5 ml etanol 2. 20 ml benzeno equilibrado com 20 ml ácido nítrico concentrado	96	96
nenhum	76 **	84 **

* - eluição a 60 - 70°C

** - a coluna foi tratada antes da carga com 5 ml de etanol e 10 ml de benzeno.

Tabela VIII.21

Efeito do Envelhecimento e do Tratamento Prévio da Coluna com Solventes Orgânicos, na Eluição dos Lantanídeos em Al_2O_3

- 1 - carga
- 2 - lavagem com solução de carbonato
- 3 - lavagem com água
- 4 - condicionamento com solvente orgânico
- 5 - eluição com 20 ml de HNO_3 1 M, temp. = 22 - 28°C

Condicionamento da Coluna	$t_{env.}$ dias	% eluição
nenhum	0	84
nenhum	1	72
1. 5 ml etanol 2. 20 ml benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado	0	96
1. 5 ml etanol 2. 20 ml benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado	1	92

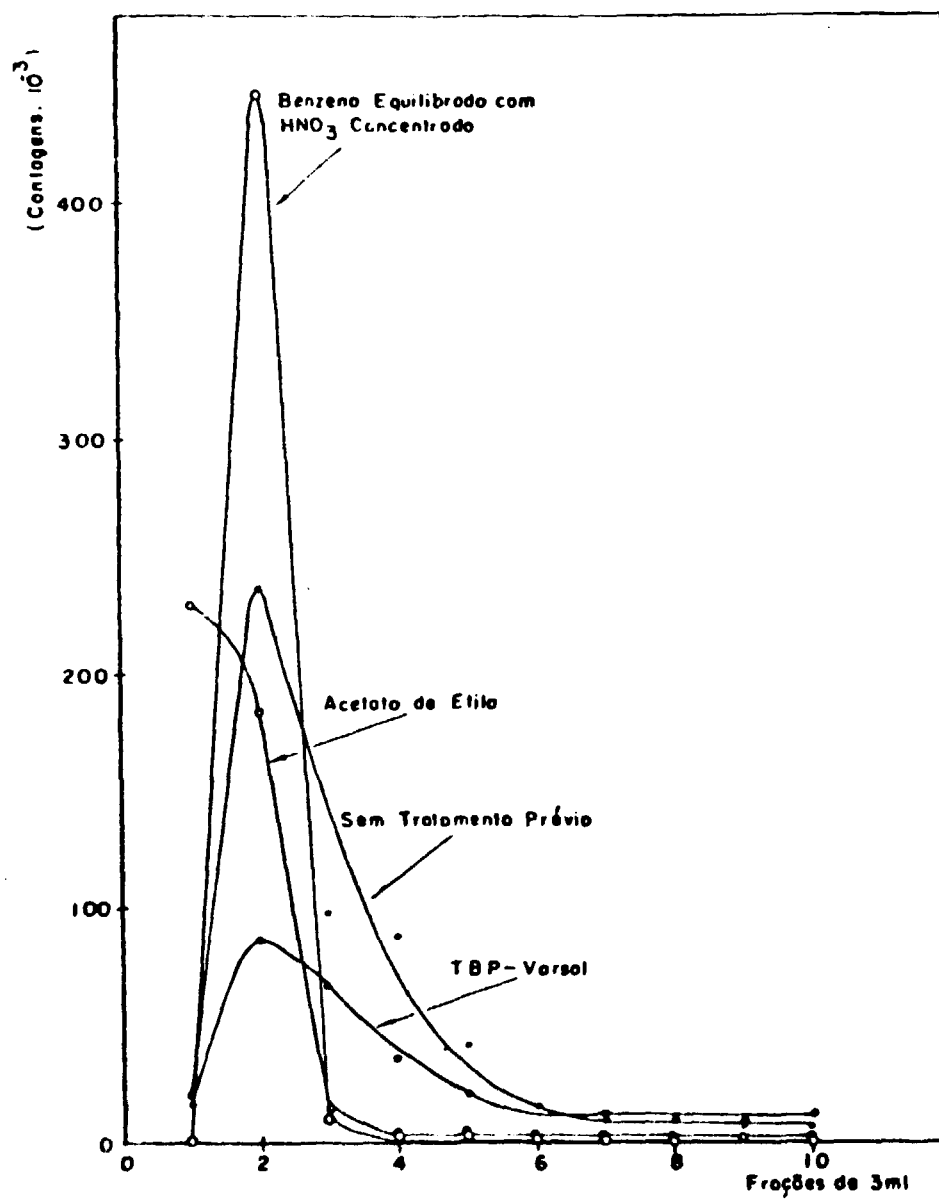


Figura 8.5 - Eluição de európio em alumina:
Efeito do Tratamento da Coluna com Solventes Orgânicos
elute: HNO_3 1 N
temperatura: 22 - 28°C

VIII.2.2.5 – Efeito da Natureza do Ácido

Uma vez conhecidas as influências de diversos fatores na eluição com ácido nítrico, realizou-se uma série de experimentos nos quais se procurou saber se havia diferenças no comportamento de eluição dos ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico e conhecer a influência da concentração do ácido e da temperatura.

Após as fases de carga e de lavagem com solução de carbonato, efetuava-se uma lavagem com 30 ml de água desionizada para em seguida proceder à eluição com ácido, nas condições em estudo. Os resultados obtidos estão na tabela VIII.22.

Como se pode observar nas figuras 8.6 a 8.9, em concentrações mais baixas de ácido há diferenças maiores nas curvas de eluição com os ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico, que vão diminuindo com o aumento da concentração.

VIII.2.2.6 – Efeito da Concentração do Ácido

Efetuar-se experimentos com os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 N.

Os resultados da tabela VIII.22 e as figuras 8.10 a 8.13 mostram que a influência da concentração do ácido na curva de eluição é mais acentuada no caso do ácido sulfúrico.

De um modo geral, as curvas de eluição tornam-se mais agudas com o aumento na concentração do ácido ou, em outras palavras, pode-se eluir o európio retido em alumina com volumes menores quando se utilizam ácidos mais concentrados.

VIII.2.2.7 – Efeito da Temperatura

Fez-se um estudo da influência da temperatura na eluição com ácido sulfúrico, uma vez que se observou ser o efeito da concentração mais pronunciado neste caso que nas eluições com ácidos nítrico e clorídrico (tabela VIII.22). Procurou-se saber se era compensador efetuar a eluição com ácido mais diluído, em temperaturas mais elevadas.

Realizaram-se os experimentos à temperatura ambiente (22 – 28°C) e a 60 – 70°C.

As figuras 8.12 e 8.13 ilustram o efeito da temperatura sobre as curvas de eluição. A influência da temperatura é mais evidente em concentrações mais elevadas de ácido e menor volume de eluente (figura 8.16). Nota-se que se obtêm curvas de eluição mais agudas em temperaturas mais elevadas.

Com os ácidos nítrico e clorídrico 4 N não se observou efeito significativo da temperatura na curva de eluição (figuras 8.14 e 8.15).

VIII.2.2.8 – Comparação Entre os Comportamentos dos Ácidos Inorgânicos e do EDTA na Eluição do Európio

Observou-se que há vários fatores que podem afetar o aspecto da curva de eluição de um lantanídeo retido em coluna de alumina, entre os quais estão a temperatura e a concentração do eluente.

Deve-se destacar o efeito do tratamento prévio da coluna com benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado sobre a eluição com ácidos, especialmente quando ela não é efetuada logo após a carga ou quando o volume da solução influente é muito grande, o que leva a uma carga demorada.

Tabela VIII.22

Eluição de Európio com Ácidos, em Alumina

- 1 - carga
- 2 - lavagem com carbonato
- 3 - lavagem com 30 ml de água desionizada
- 4 - eluição

Concen- tração N	% eluição											
	15 ml				30 ml				50 ml			
	HNO ₃ 22 - 28°C	HCl 22 - 28°C	H ₂ SO ₄ 22 - 28°C 60 - 70°C		HNO ₃ 22 - 28°C	HCl 22 - 28°C	H ₂ SO ₄ 22 - 28°C 60 - 70°C		HNO ₃ 22 - 28°C	HCl 22 - 28°C	H ₂ SO ₄ 22 - 28°C 60 - 70°C	
0,5	69	69	63	56	84	81	84	87	88	86	91	93
1,0	76	73	68	72	88	83	87	92	91	88	93	95
2,0	77	74	68	84	88	86	88	93	92	91	94	96
4,0	75	84	69	91	90	90	88	96	94	92	95	97

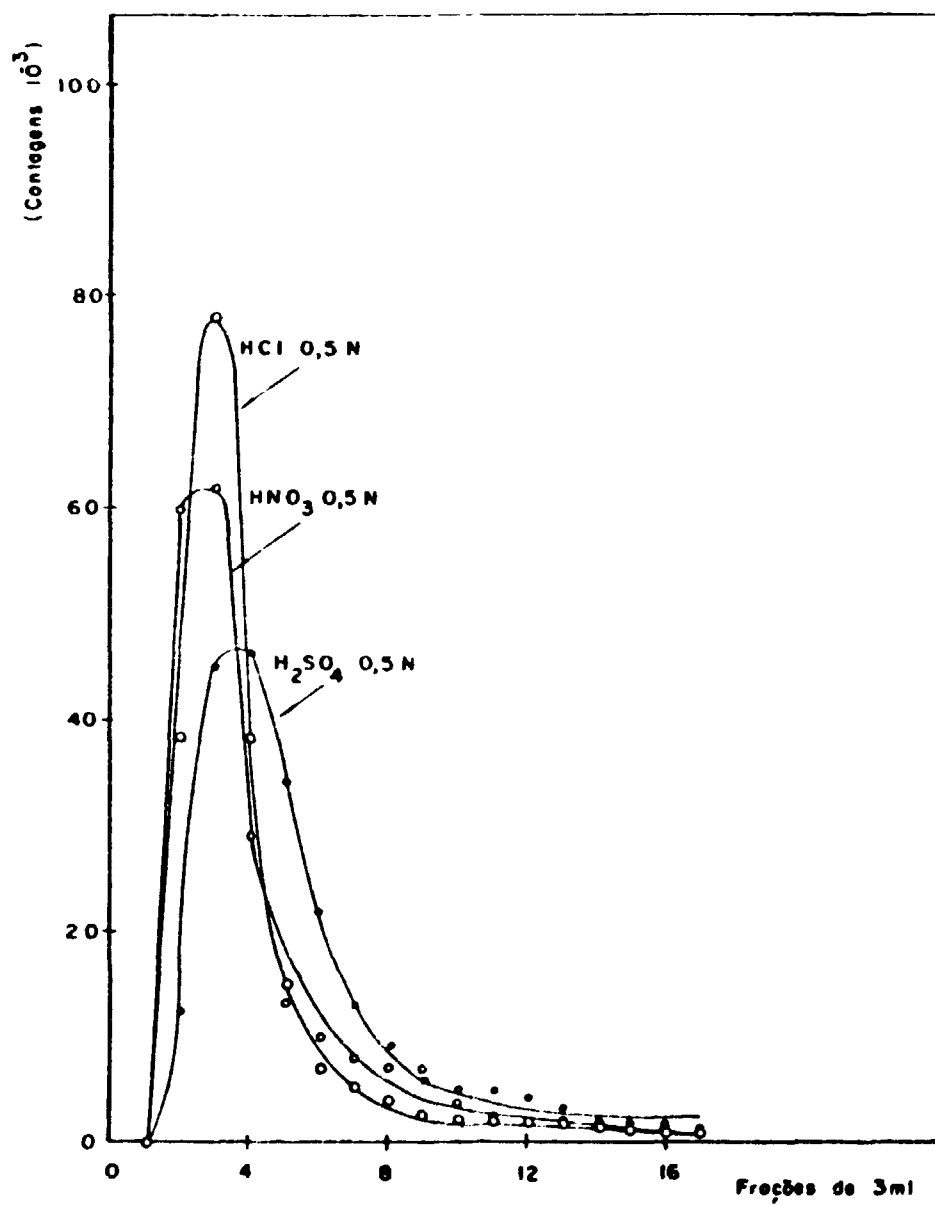


Figura 8.6 - Eluição de európio com ácidos
temperatura: 22 - 28°C

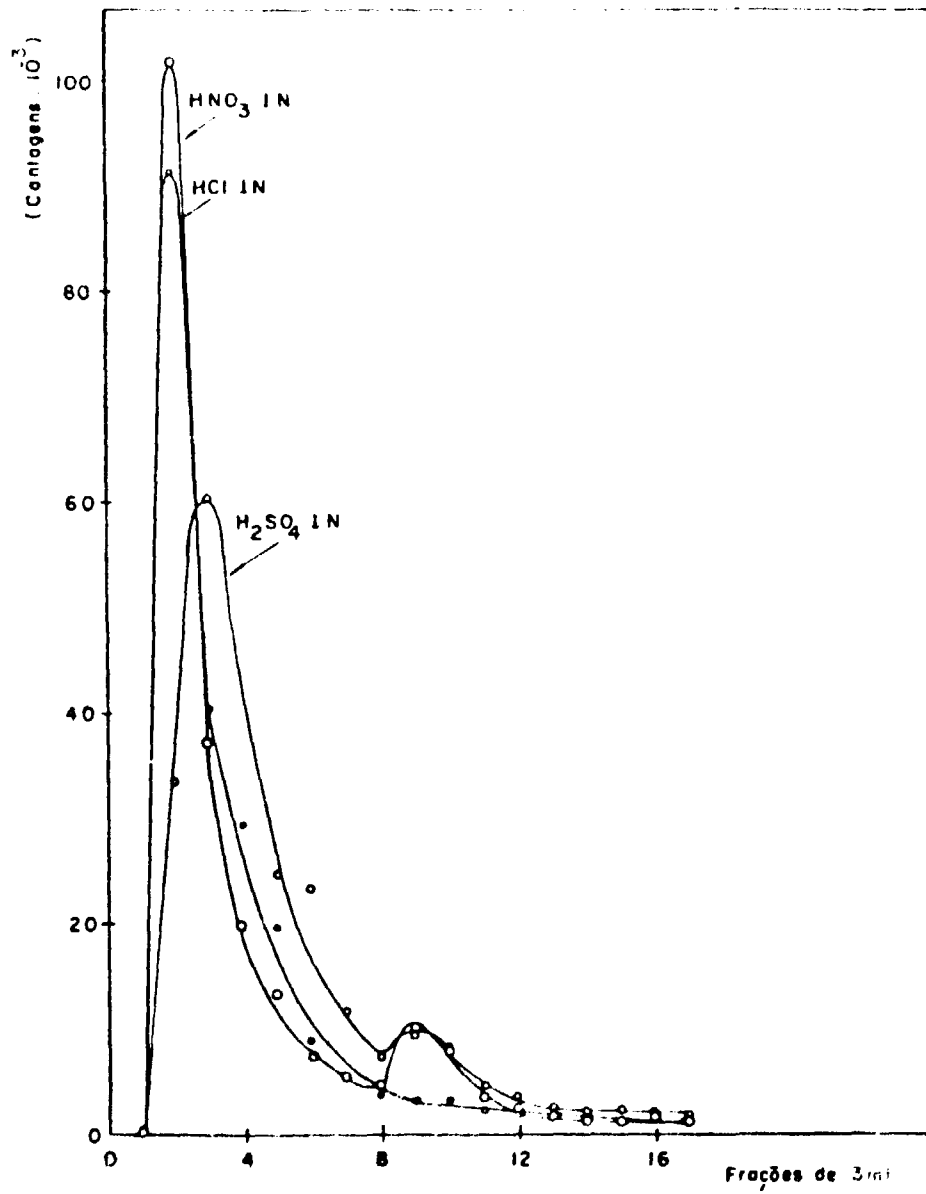


Figura 8.7 Eluição de európio com ácidos
temperatura: 22-28°C

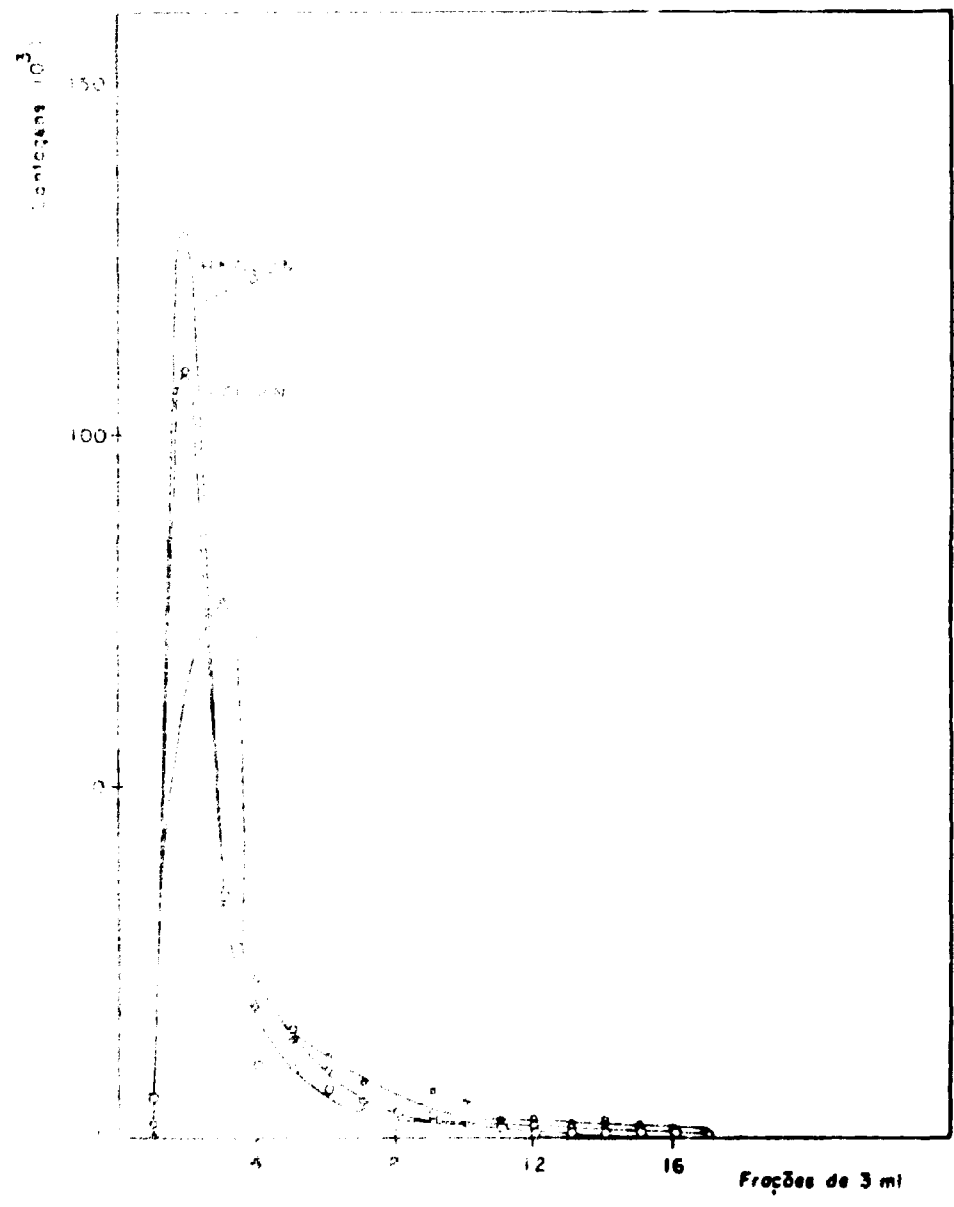


Figura 3.6 Eluição de európio com ácidos
temperatura: 22 - 28°C

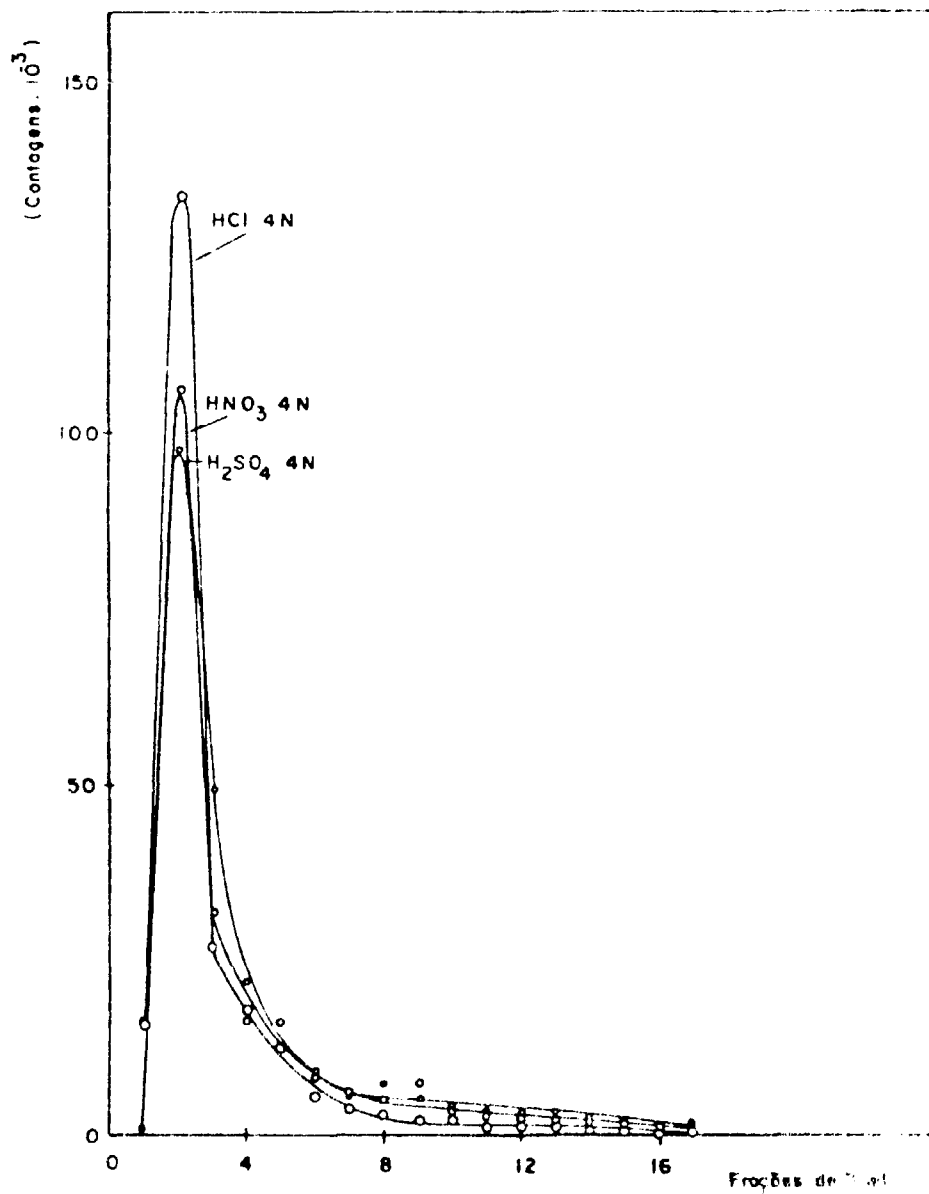


Figura 8.9 - Eluição de európio com ácidos
temperatura: 22 - 28°C

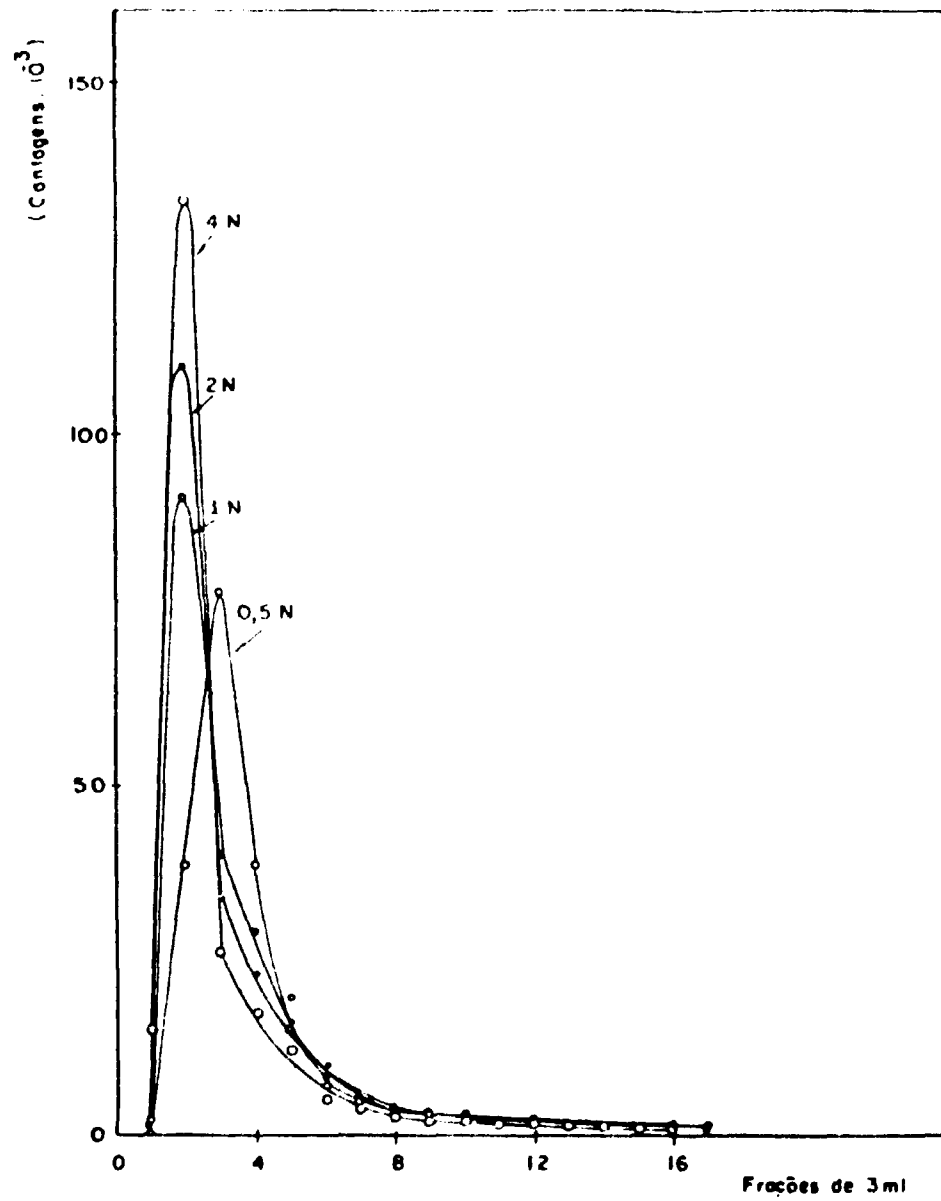


Figura 8.10 - Eluição de európio com ácido clorídrico:
Efeito da Concentração do Ácido
temperatura: 22 - 28°C

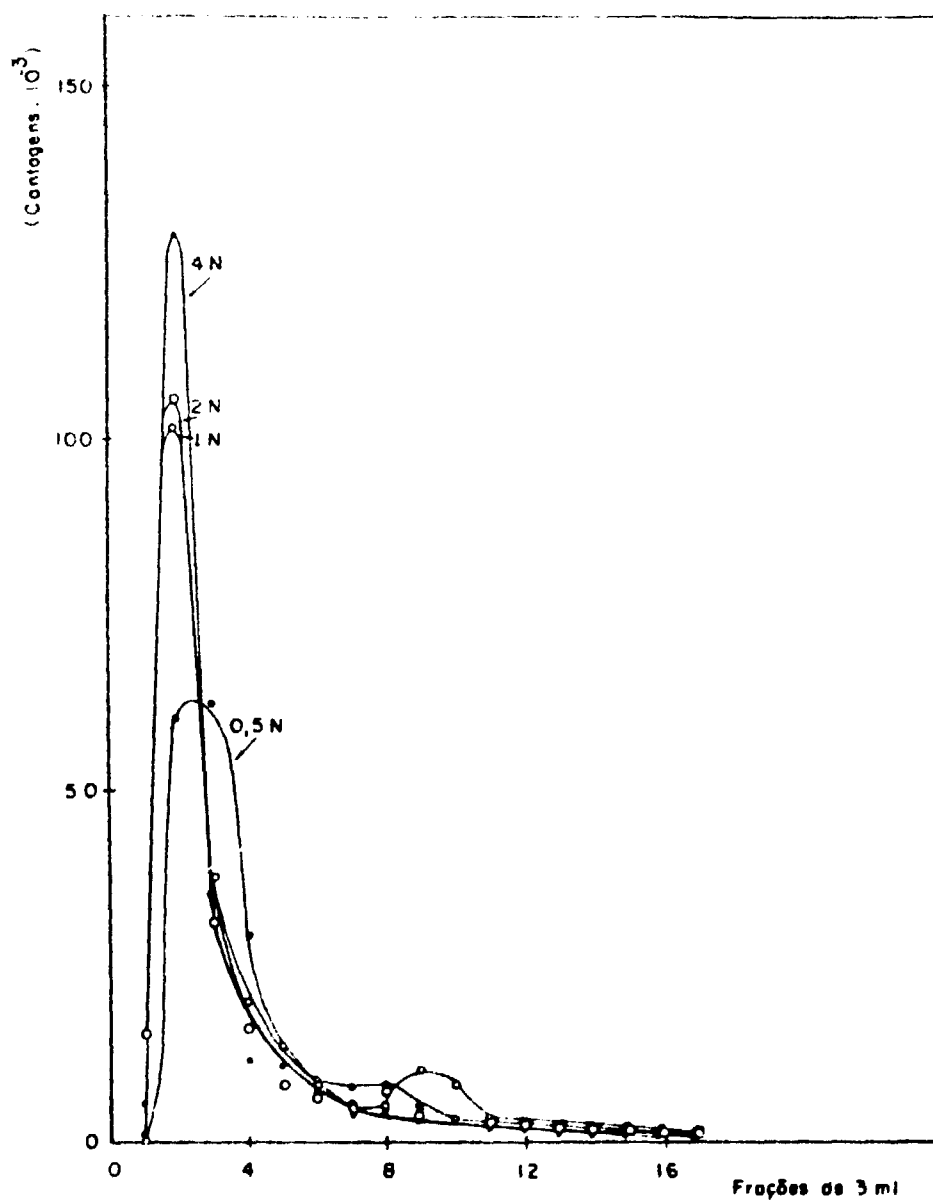


Figura 8.11 - Eluição de európio com ácido nítrico
Efeito da Concentração do Ácido
temperatura: 22 - 28°C

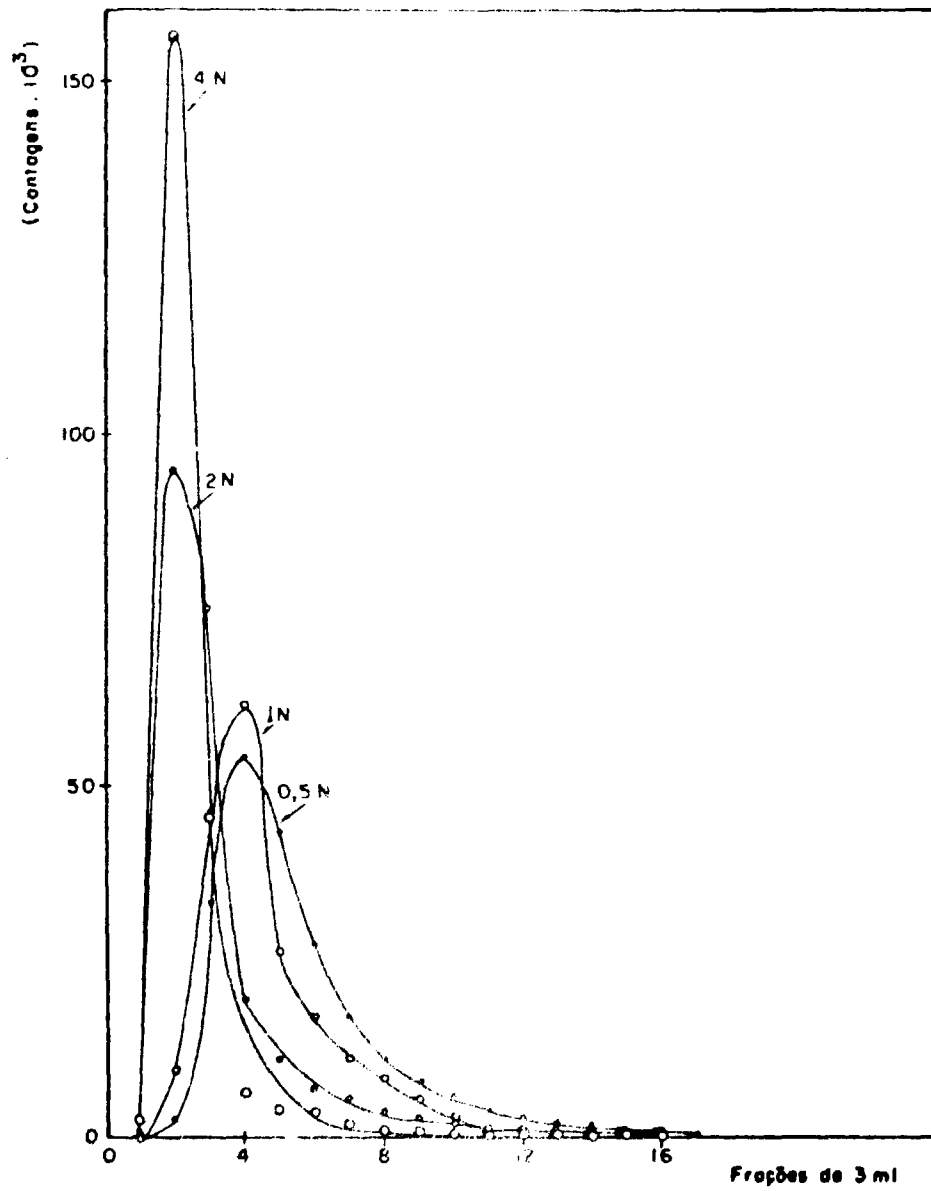


Figura 8.12 -- Eluição de európio com ácido sulfúrico
Efeito da Concentração do Ácido
temperatura: 22 - 28°C

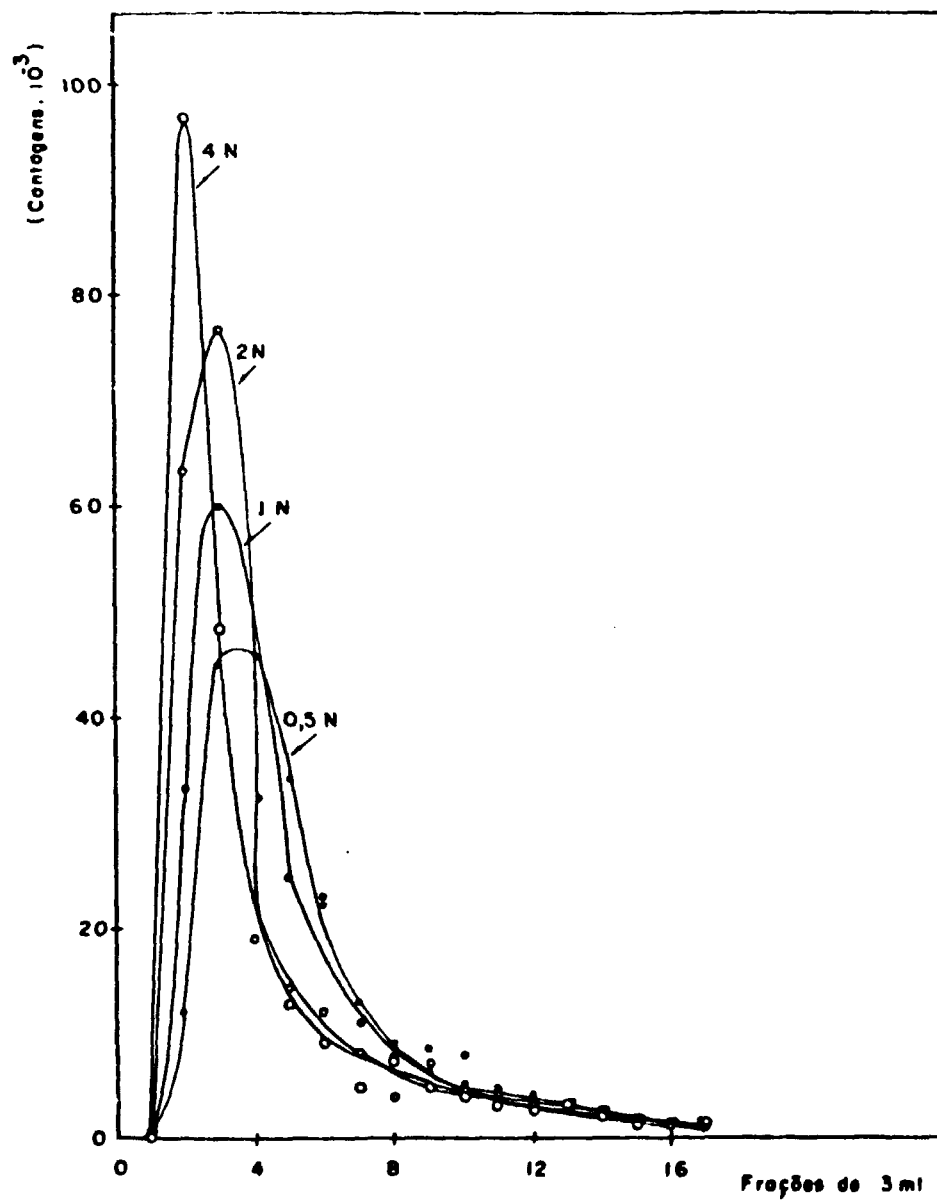


Figura 8.13 - Eluição de európio com ácido sulfúrico
Efeito da Concentração do Ácido
temperatura: 60 - 70°C

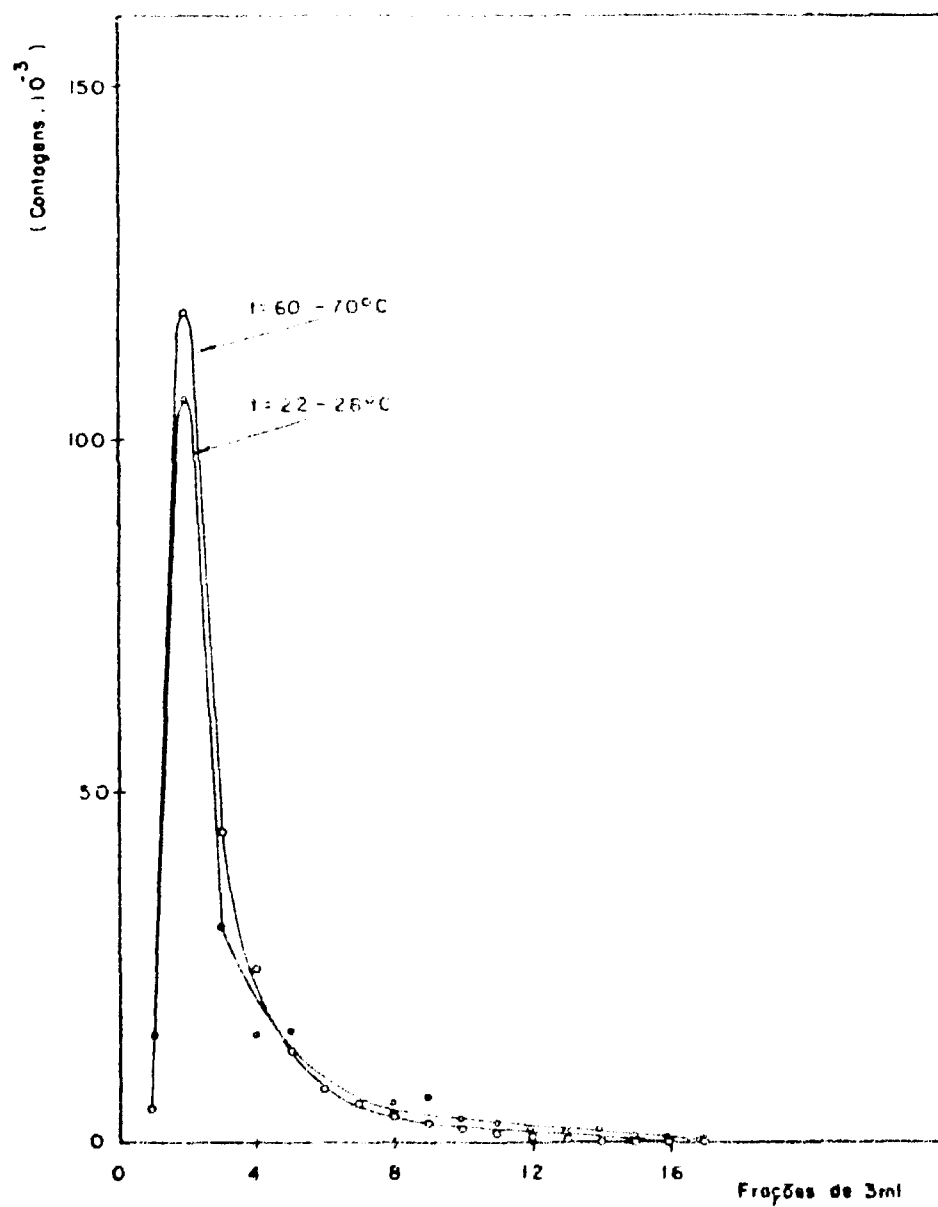


Figura 8.14 - Eluição de európio com HNO_3 4 N;
Efeito da Temperatura

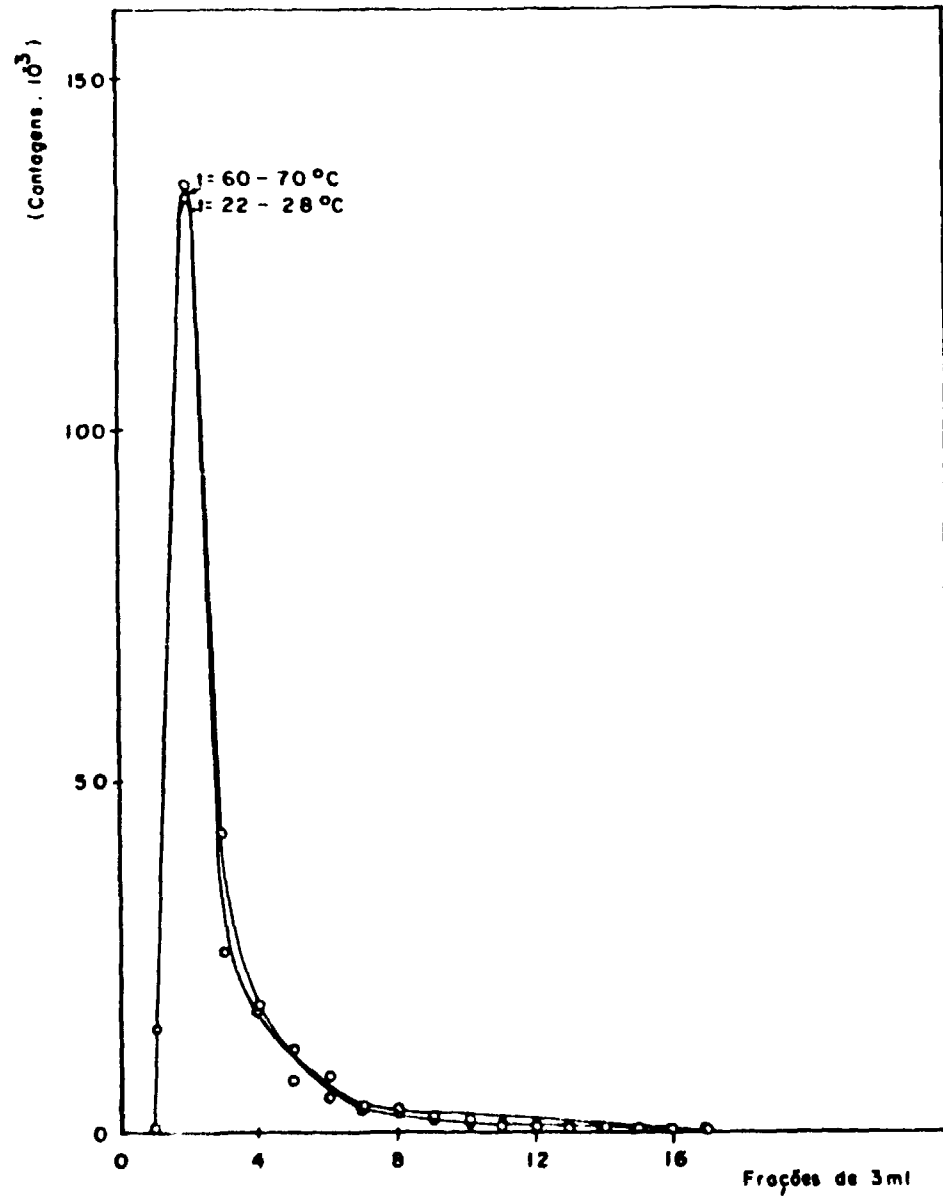


Figura 8.15 - Eluição de európio com HCl 4 N:
Efeito da Temperatura

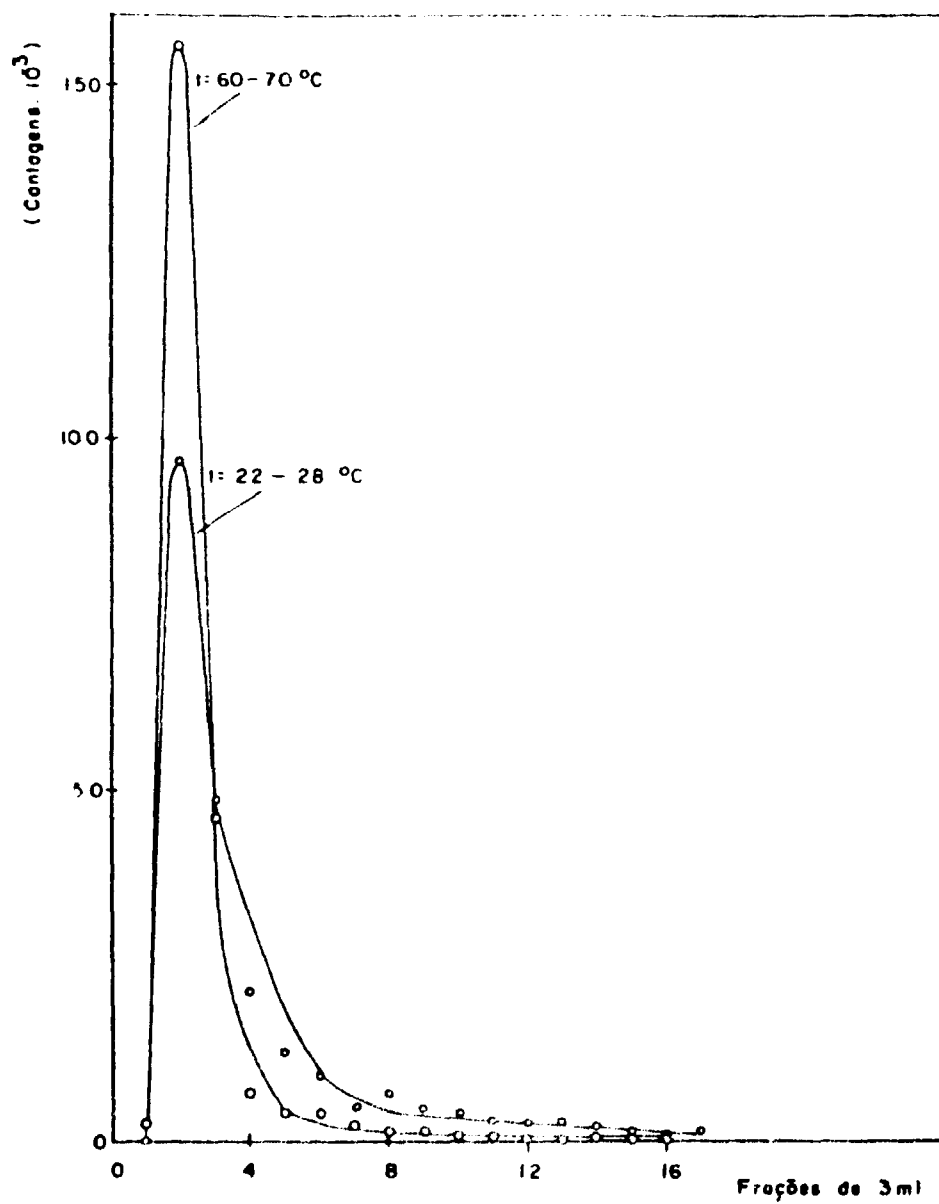


Figura 8.16 - Eluição de európio com H_2SO_4 4 N:
Efeito da Temperatura

Na figura 8.17 pode-se comparar o efeito da temperatura de eluição e do tratamento prévio com benzeno ou com benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado, nas curvas de eluição com HNO_3 1 N. Verifica-se que se obtém melhor resultado quando se faz o tratamento da coluna, antes da eluição, com benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado: com apenas 10 ml de eluente (aproximadamente 3 volumes de coluna), consegue-se eluir quase todo o európio retido na alumina. A curva de eluição não apresenta cauda.

A figura 8.18 mostra as curvas de eluição do európio com ácido nítrico 1 N, em diversas condições, e com EDTA em meio carbonato de sódio, a $60 - 70^\circ\text{C}$. Observa-se que os melhores resultados foram os obtidos por tratamento prévio da coluna com benzeno equilibrado com ácido nítrico concentrado, seguido de eluição com HNO_3 1 N a $22 - 28^\circ\text{C}$, e por eluição com ácido nítrico 1 N a $60 - 70^\circ\text{C}$.

Entretanto, acreditamos que a possibilidade de utilizar EDTA na eluição de lantanídeos de colunas de alumina não pode ser desprezada pois embora a curva de eluição apresente cauda, a fração eluída com 30 ml é comparável à obtida com ácidos. A escolha do agente eluente vai depender do método a ser empregado numa fase posterior de análise.

IX – COMPORTAMENTO DOS CARBONATOCOMPLEXOS DE TERRAS RARAS E DE TÓRIO EM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Estudos realizados por vários pesquisadores mostram que:

- 1) a alumina atua como um trocador aniônico em meio ácido e como um trocador catiônico em meio alcalino.
- 2) os elementos lantanídeos e o tório formam complexos aniônicos estáveis com íons carbonato.

Os resultados experimentais desta tese, referentes à cromatografia em alumina, indicam que existem condições em que as terras raras e o tório são retidos em alumina, de soluções contendo carbonato, quando devem estar na forma de ânions. Nota-se que estes resultados não estão de acordo com os conhecimentos anteriores.

O comportamento, de certa forma inesperado, apresentado pelas terras raras e mesmo pelo tório, em algumas condições, quando da percolação em alumina, em meio carbonato, levou-nos a efetuar alguns ensaios com resinas de troca iônica. Estes experimentos constituíam uma tentativa de colher informações que permitissem entender o mecanismo do comportamento apresentado por estes elementos em alumina.

Considerava-se como mais aceitável a hipótese de que, em presença de alumina, haveria um rompimento dos complexos aniônicos e os elementos seriam retidos na forma de cátions. Esta idéia estava coerente com o fato de os elementos que formam os complexos mais solúveis, e provavelmente mais estáveis, serem os menos retidos em alumina, caso do tório e dos lantanídeos mais pesados.

Havia necessidade, entretanto, de mais dados para se poder sugerir um mecanismo.

Realizaram-se, por este motivo, alguns experimentos com resinas aniônica forte, catiônica forte e catiônica fraca.

Encontraram-se, na literatura, somente estudos com resina aniônica (14, 15, 23, 28, 47, 59, 82-84, 73-75).

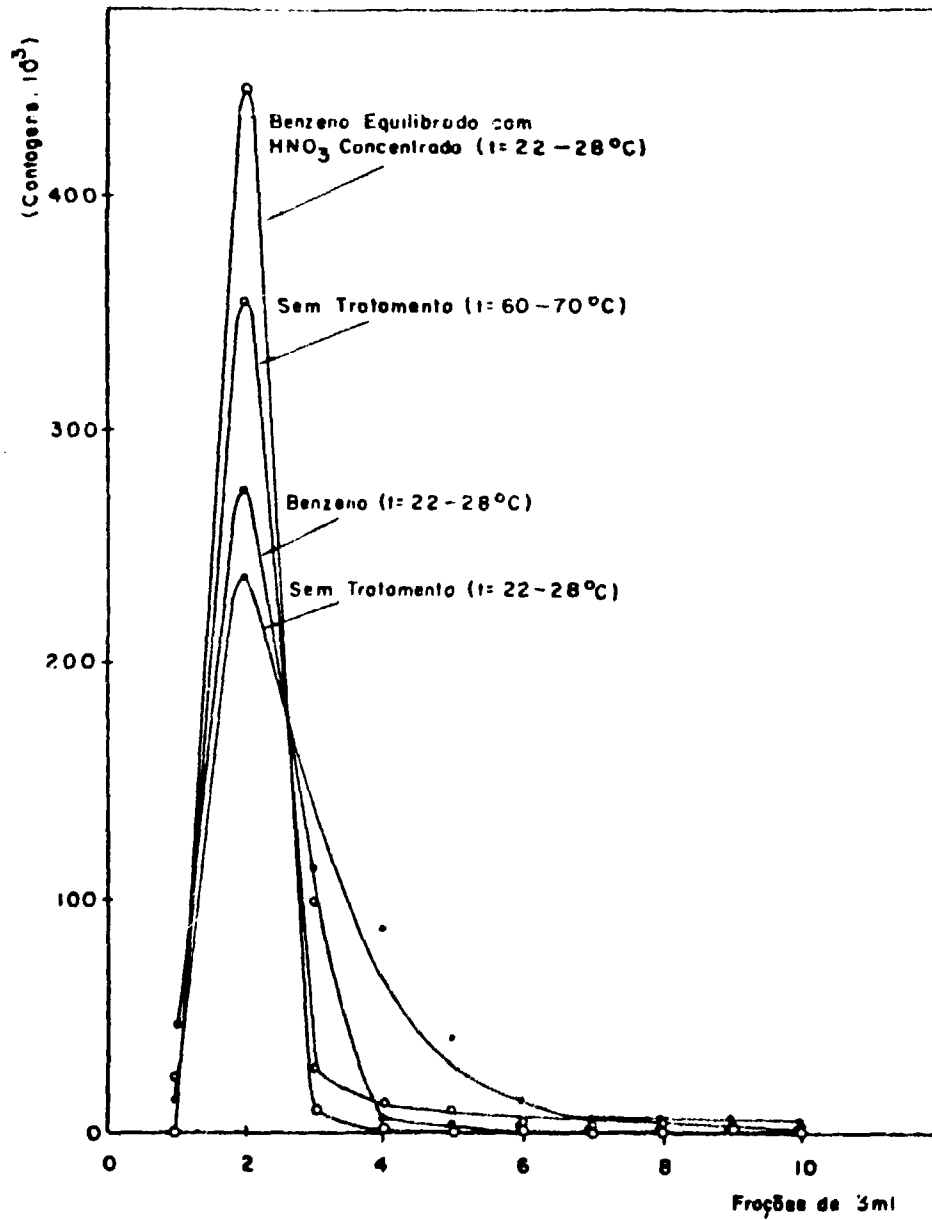


Figura 8.17 - Eluição de európio com HNO_3 1 N: Comparação entre os efeitos do tratamento prévio da alumina com benzeno e da temperatura.

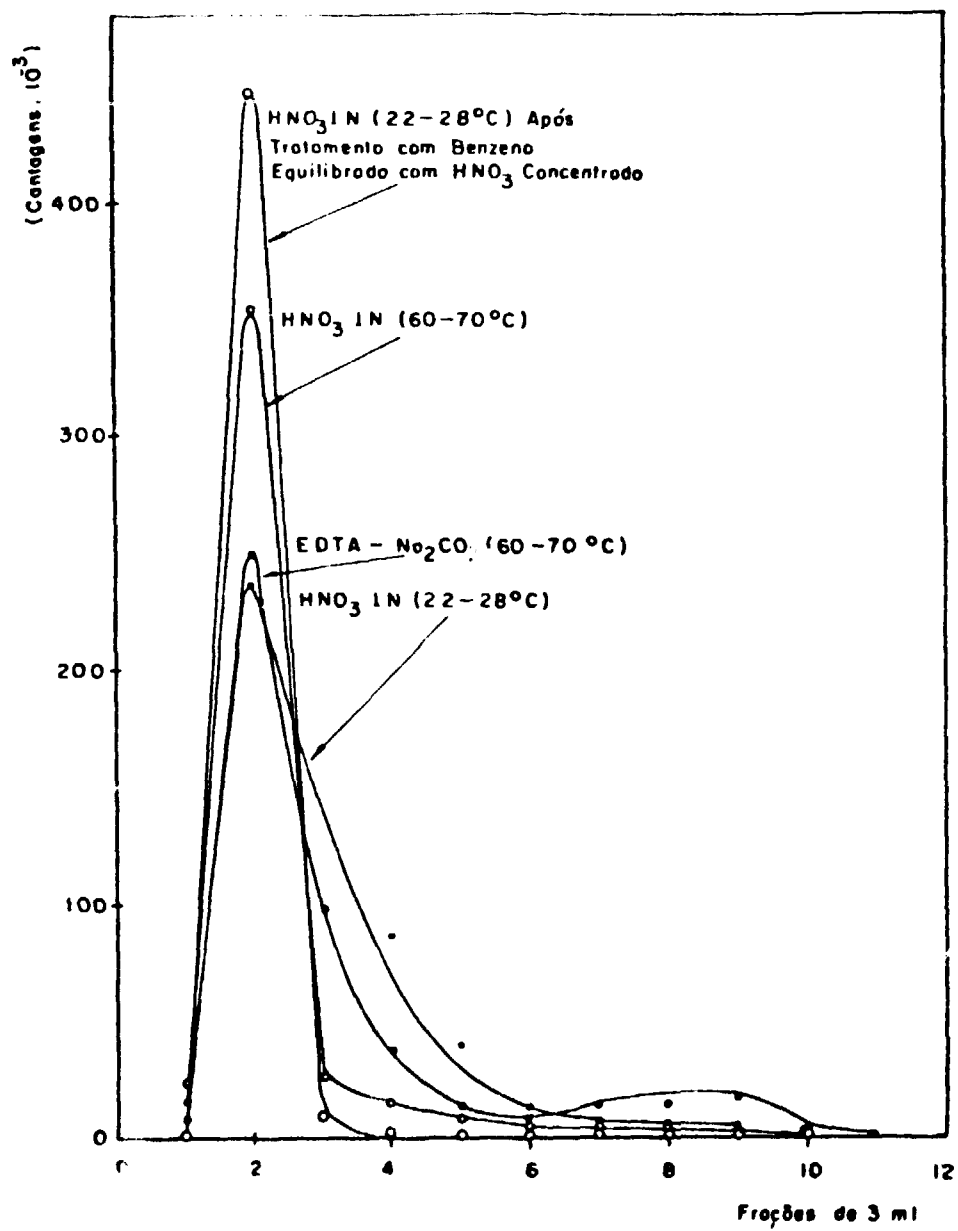


Figura 8.18 - Eluição de európio em alumina.

bz

Os estudos com resina aniônica forte serviram para confirmar se havia formação de complexos aniônicos nas condições experimentais utilizadas.

Esperava-se obter, dos experimentos com resinas catiônicas, algum informe que pudesse reformar nossa hipótese relativa ao mecanismo do comportamento em alumina.

Estudou-se o comportamento do tório, do európio e do lutécio em meio carbonato de potássio 0,15; 0,50 e 1,0 M em pH 10,0.

IX.1 – Resina Aniônica Forte

Utilizou-se resina Dowex 1-X8, 30 – 50 mesh.

Observou-se que, em meio carbonato, os elementos estudados são fixados em resina aniônica forte, confirmando a formação dos complexos aniônicos, já estudada por outros pesquisadores.

Com o aumento da concentração de carbonato, há uma diminuição na fração do elemento retida pela resina, como se pode verificar pelos dados da tabela IX.1.

Tabela IX.1

Fixação de Eu, Lu e Th em Resina Aniônica Forte

3 ml de resina
meio carbonato de potássio, pH = 10,0
30 ml de solução influente, [M] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻] M	% fixação		
	európio	lutécio	tório
0,15	99,4	99,5	99,4
0,50	24,9	28,4	4,0
1,0	0,6	0,7	1,7

IX.2 – Resinas Catiônicas

Realizaram-se experimentos em colunas de resina catiônica forte (Dowex 50W-X8) e de resina catiônica fraca (Amberlite IRC-50), ambas com granulometria de 30 – 50 mesh.

Não encontramos referências a estudos do comportamento de terras raras e de tório na presença de resinas catiônicas, em meio carbonato.

IX.2.1 – Resina Catiônica Forte

Observa-se que a fixação em resina catiônica forte é desprezível para os três elementos estudados. Trata-se de mais uma prova de que há formação de carbonatocomplexos aniônicos muito estáveis. Os resultados alcançados permitem concluir que a concentração dos cátions de lantanídeos e de tório, em equilíbrio com os correspondentes carbonatocomplexos, deve ser muito baixa.

Os resultados obtidos estão na tabela seguinte.

Tabela IX.2

Fixação de Eu, Lu e Th em Resina Catiônica Forte

3 ml de resina Dowex 50W-X8
 meio carbonato de potássio, pH = 10,0
 30 ml de solução influente, [M] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻]	% fixação		
	europio	lutécio	tório
M			
0,15	0	0	0,8
0,50	0,4	0	0,6
1,0	0,2	0	0

IX.2.2 – Resina Catiônica Fraca

Os elementos estudados apresentaram um comportamento bastante interessante em colunas de resina catiônica fraca. Pode-se dizer mesmo não esperados se considerarmos os estudos relatados na literatura.

Os resultados obtidos estão na tabela IX.3.

Tabela IX.3

Fixação de Eu, Lu e Th em Resina Catiônica Fraca

3 ml de resina Amberlite IRC-50
 meio carbonato de potássio, pH = 10,0
 30 ml de solução influente, [M] = 2 mg/l

[CO ₃ ²⁻]	% fixação		
	europio	lutécio	tório
0,15	99,5	75,0	25,2
0,50	70,8	16,5	0
1,0	20,8	1,0	0

Nota-se que, dependendo da concentração de carbonato, há retenção do elemento na coluna de resina. É, portanto, um comportamento semelhante ao dos carbonatos dos lantanídeos e do tório em coluna de alumina.

Deve haver algum tipo de interação entre a resina catiônica fraca e os carbonatocomplexos aniônicos, capaz de permitir o rompimento dos complexos e retenção dos elementos estudados como cátions.

Assim, os primeiros resultados mostram evidências de diferenças nítidas nos comportamentos dos carbonatocomplexos dos lantanídeos (europio e lutécio) e do tório, em resinas catiônicas forte e fraca.

Em resina catiônica forte, o comportamento dos três elementos é semelhante, não sendo retidos e correspondendo, portanto, à presença de espécies não catiônicas.

Por outro lado, em resina catiônica fraca, o comportamento é diferente, não só em relação às resinas catiônicas fortes, como há também diferenciação entre os elementos estudados. A ordem de afinidade observada é $\text{Eu} > \text{Lu} > \text{Th}$.

Estes estudos estão em prosseguimento. Acreditamos que o princípio envolvido, ou seja, a fixação de um elemento numa resina catiônica, a partir de soluções em que ele está presente na forma de um ânion complexo, permitirá o desenvolvimento de uma série de métodos de separação.

X – DISCUSSÃO

COMPLEXAÇÃO DE TÓRIO E DE TERRAS RARAS COM CARBONATO

Estudaram-se a solubilidade e as condições de complexação de tório e de lantanídeos em soluções de carbonatos alcalinos.

O tório foi mais intensivamente estudado devido a dois fatores principais:

- 1) o objetivo inicial do trabalho era a separação de microquantidades de terras raras de tório de elevada pureza química; portanto, a matriz seria tório.
- 2) escassez de dados relativos às condições de complexação do tório e sua solubilidade em soluções de carbonatos alcalinos, apesar desta propriedade ser utilizada há muito tempo, com diversas finalidades.

Quanto às terras raras, realizaram-se ensaios com neodímio que é, de acordo com as referências disponíveis, um dos lantanídeos menos solúveis em carbonato.

Verificou-se que se obtém soluções mais estáveis e maior solubilidade em misturas carbonato mais hidrogenocarbonato. Provavelmente a concentração de íons CO_3^{2-} em solução de hidrogenocarbonato não é suficiente para complexar o tório presente em macroconcentração. Já em soluções diluídas, isto é possível^(15,74). Por outro lado, em soluções de carbonato, o pH é mais elevado e a competição dos íons OH^- deve ser significativa.

Os resultados experimentais indicam a necessidade de um excesso de carbonato em relação ao estequiométrico, para se obter soluções estáveis de tório e de terras raras. Os estudos sobre a composição do complexo aniônico de tório com carbonato indicam que se formam espécies com, no máximo 6 ligantes para cada átomo de tório. Em pH 9,2, foi necessária uma proporção de $\text{CO}_3^{2-}:\text{Th} = 9:1$ para se obter soluções estáveis. No caso do neodímio parece ser necessário um excesso de carbonato muito maior.

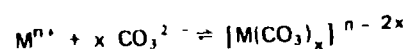
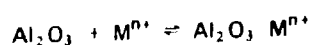
Observou-se, ainda, que o íon alcalino influi na solubilidade do tório em soluções de carbonato. Em carbonato de potássio, a solubilidade é maior que em carbonato de sódio. Este comportamento está de acordo com os dados já conhecidos, em relação às terras raras^(35,58,68,79,81). Recomenda-se o uso de carbonato de potássio para o estudo de complexos e de carbonato de sódio para precipitação das terras raras⁽⁸⁾.

CROMATOGRAFIA EM ALUMINA

Verificou-se que os lantanídeos e o tório, presentes em solução como carbonatocomplexos aniônicos podem ser retidos em alumina, em meio alcalino.

Estes resultados foram de certa forma inesperados pois vários estudos realizados com alumina mostram que ela se comporta como um trocador aniônico em meio ácido e catiônico em meio alcalino.

Uma hipótese para explicar este comportamento das terras raras e do tório é que haja uma interação entre os grupos funcionais da alumina e o cátion metálico, capaz de deslocar o equilíbrio de complexação no sentido da dissociação:



Verificou-se que, para um mesmo elemento, o grau de retenção depende do pH, da concentração de carbonato e da concentração do elemento.

Considerando um dos elementos, cuja fixação não seja quantitativa em todas as condições estudadas, a retenção é elevada em valores de pH correspondentes às soluções de carbonato ou de hidrogenocarbonato, diminuindo em pHs intermediários, correspondentes a soluções contendo misturas de carbonato e de hidrogenocarbonato. Se admitirmos que há ruptura dos carbonatocomplexos aniônicos e retenção de cátions, este comportamento cromatográfico em alumina é mais uma indicação de que os complexos com carbonato são mais estáveis em misturas carbonato mais hidrogenocarbonato.

Fixando o pH e a concentração do elemento, a retenção diminui com um aumento na concentração de carbonato. Este resultado está, também, coerente com a hipótese formulada: um aumento de ions carbonato favorecerá o deslocamento do equilíbrio no sentido da complexação.

Em carbonato 0,5 M, todos os lantanídeos estudados apresentam praticamente o mesmo comportamento; são quantitativamente retidos em alumina, em toda a faixa de pH considerada.

Em concentrações mais elevadas de carbonato (1,0 e 1,5 M), já se pode notar diferenças no comportamento das diversas terras raras. Nas regiões extremas da faixa de pH estudada, a fixação é quantitativa para todos os elementos estudados. Na região intermediária, há uma diminuição gradual da fração retida à medida que aumenta o número atômico do lantanídeo.

Dependendo do par de terras raras considerado, varia a concentração de carbonato em que se tem maior diferença nas afinidades da alumina por estes elementos. Considerando, por exemplo, lutécio e itérbio, as afinidades são muito próximas em carbonato 1,5 M, em toda a faixa de pH estudada, enquanto em carbonato 1,0 M já se nota uma diferenciação melhor (figura 8.1 e 8.2).

Se considerarmos um par de lantanídeos de números atômicos mais baixos, a concentração para uma possível separação será mais elevada em relação ao par Lu-Yb; hólmio e disprósio, por exemplo,

apresentam comportamentos semelhantes em carbonato 1,0 M e a diferença é mais acentuada em solução 1,5 M em carbonato.

Para se tentar uma separação dever-se-á determinar os valores ótimos de concentração de carbonato e de pH.

O comportamento dos lantanídeos no sistema estudado indica que deve haver um aumento gradual na estabilidade dos carbonatocomplexos, do lantânio ao lutécio.

O tório apresenta um comportamento mais semelhante ao das terras raras de números atômicos mais elevados. Há um certa diferença na região de pH próximo de 12. Para todos os lantanídeos que apresentam retenção parcial em determinadas condições, a retenção é elevada em pH próximo de 8,5 e diminui com o aumento do pH, passa por um mínimo e aumenta novamente com pH crescente; em pHs próximos de 12 a retenção é quantitativa. No caso do tório, a retenção passa também por um mínimo mas o aumento posterior em regiões de pH mais elevados é mais suave e não alcança 100%.

A afinidade da alumina por tório é menor que por qualquer lantanídeo. A diferença em relação ao európio, por exemplo, deve ser muito grande, uma vez que se consegue reter traços deste elemento de soluções contendo macroconcentrações de tório. O carbonatocomplexo de tório deve ser mais estável que os das terras raras, de acordo com os resultados experimentais deste trabalho. O comportamento em resina aniônica forte, entretanto, parece não ser o inverso, em relação à alumina, como seria de se esperar^(73,74).

As diferenças de afinidade observadas sugerem a possibilidade de várias aplicações práticas do sistema estudado, entre os quais devemos destacar:

- 1) algumas separações de terras raras individuais ou grupos de terras raras, em pequena escala.
- 2) separação de terras raras existentes em produtos de fissão.
- 3) separação de traços de uma ou mais terras raras de outro lantanídeo de elevada pureza com fins analíticos ou preparativos.
- 4) separação de traços de terras raras de tório de elevada pureza, também com fins analíticos ou preparativos.

Os conhecimentos relativos aos carbonatocomplexos de urânio indicam que deve ser possível uma separação de traços de terras raras ou de tório do urânio, por percolação em alumina, em meio carbonato. Esta separação já foi estudada em resinas aniônicas⁽⁷²⁾.

Seria interessante estudar o comportamento de fixação, em alumina, de outros elementos que formam carbonatocomplexos aniônicos como urânio, cério(IV), berílio, chumbo, cobre, escândio, (trio, níquel, cobalto, zircônio, zinco^(7,14,24,29,31-33,39,47,61,72,74,80,95)).

A eluição não é tão fácil quanto seria de se esperar, se se tratasse de uma simples troca iônica. Por outro lado, se houvesse retenção na forma de carbonatocomplexo, uma eluição com ácido diluído deveria ser também bastante eficiente. Além disso, na eluição com ácido, após lavagem com água para eliminar o carbonato intersticial, não há formação de gases tanto quanto seria de se esperar se houvesse destruição de carbonatocomplexos com formação de CO₂.

Trata-se de mais um indício que favorece a suposição de que há retenção de cátions. Entretanto, esta retenção deve estar associada a uma forte interação entre a alumina e o cátion metálico pois, para que ela ocorresse, seria necessário o rompimento de carbonatocomplexos aniônicos cuja existência, nas condições experimentais, foi confirmada.

Seria desejável que um eluente apresentasse, entre outras qualidades, as seguintes:

- 1) eluir quantitativamente o material retido com menor dissolução possível da alumina.
- 2) possibilitar boa eluição com pequeno volume ou, em outras palavras, a curva de eluição não deve apresentar cauda.
- 3) ser, posteriormente, facilmente separado, e não constituir interferência num possível método de análise.

Dos vários eluentes experimentados, os que apresentaram melhores resultados foram EDTA em solução de carbonato de sódio, e ácidos minerais fortes.

Nas condições estudadas, a eluição com EDTA requer temperaturas elevadas (60 – 70°C). Por outro lado, o aquecimento provoca um enriquecimento do leito da coluna, facultando a vazão e, conseqüentemente, a eluição. Apesar destes problemas, os resultados obtidos foram satisfatórios. Observa-se que tanto a concentração de EDTA quanto as de carbonato e de hidrogenocarbonato são importantes para se alcançar boa eficiência de eluição. Verificou-se ainda que a eluição pode ser melhorada adicionando-se solvente orgânico (etanol ou acetona) à solução eluente. Os complexos de terras raras com EDTA devem ser mais estáveis nestas misturas de solventes. Resultados análogos, obtidos com outros cátions, ligantes e solventes em resinas de troca iônica, são citados por Walton⁽⁸⁶⁾.

Estudou-se ainda o comportamento de eluição dos ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico, e as influências da temperatura, concentração do ácido e envelhecimento da coluna.

Obteve-se um efeito inesperado pelo tratamento da coluna, após a carga e antes da eluição, com benzeno equilibrado com HNO₃ concentrado: foi possível eluir 95% do európio retido numa coluna de 3 ml de SiO₂ com apenas 10 ml de HNO₃ 1 M, à temperatura ambiente.

Os experimentos mostraram que se pode obter resultados comparáveis (eluição de cerca de 95% do európio) com os seguintes eluentes:

- 1) 15 ml de HNO₃ 1 N, a 22 – 28°C após tratamento da coluna com benzeno equilibrado com HNO₃ concentrado.
- 2) 50 ml de HNO₃ ou H₂SO₄ 4 N, a 22 – 28°C.
- 3) 30 ml de H₂SO₄ 4 N, a 60 – 70°C.
- 4) 50 ml de H₂SO₄ 1 N, a 60 – 70°C.
- 5) 30 ml de EDTA 0,2 M em solução 0,5 M em Na₂CO₃ e em NaHCO₃, a 60 – 70°C.

Seria necessário determinar o teor de alumínio nos diversos eluídos para escolher o melhor eluente. A escolha vai depender também do método de análise a ser empregado posteriormente. No caso de haver problemas de interferência de sulfato ou de EDTA, por exemplo, seria aconselhável utilizar o ácido nítrico.

CROMATOGRAFIA EM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Os experimentos realizados com resinas de troca iônica visavam a obtenção de informações sobre a viabilidade do mecanismo sugerido para a retenção de terras raras e de tório em alumina, a partir de suas soluções em carbonatos alcalinos.

Os comportamentos em resinas aniônica forte e catiônica forte estão de acordo com as

ml) existentes na literatura, ou seja, os lantanídeos e o tório formam espécies complexas aniônicas com íons carbonato: são retidos em resina aniônica forte e não são retidos em resina catiônica forte.

Entretanto, estes elementos são fixados em resina catiônica fraca carboxílica, de soluções contendo carbonato. Sabe-se que os lantanídeos tendem a formar complexos com ânions carboxilatos⁽⁴³⁾. Deve haver, então, uma competição dos grupos carboxílicos de resina com os íons carbonato pelos cátions das terras raras.

Estes resultados abrem perspectivas de estudos muito interessantes, pois o princípio envolvido poderá ser aplicado à solução de outros problemas de separação ou purificação.

Se compararmos alumina e resina catiônica fraca Amberlite IRC-50, verificamos que a alumina permite o trabalho com soluções contendo concentrações mais elevadas de carbonato. Este fato é muito importante se considerarmos a possibilidade de separação de traços de terras raras de tório de elevada pureza química, quando, em princípio, a utilização de soluções mais concentradas em tório e, portanto, em carbonato permitirá o trabalho com volume menor de solução influente, possibilitando separações mais rápidas.

Por outro lado, a resina permite o trabalho com fluxos mais altos, quando comparada com alumina cromatográfica comercial. Quando se percolam volumes grandes de solução, há compactação da coluna de alumina e a velocidade cai.

Os estudos estão em prosseguimento, inclusive com outros tipos de resinas, com resultados bastante promissores.

ABSTRACT

The chromatographic behavior of some rare earth elements and thorium on alumina was studied in order to evaluate the possibility of a separation and concentration of trace rare earths from high-purity thorium compounds.

The effect of some factors on complex thorium carbonate formation and the extent of thorium solubility in sodium and potassium carbonate solutions were investigated.

The sorption of rare earth elements and thorium on alumina from alkali carbonate solutions was observed, despite the reports that alumina acts as a cation exchanger in alkali media and that thorium and rare earths form stable anionic carbonate complexes.

The formation of these elements between alumina and potassium carbonate solutions was studied as a function of pH, carbonate concentration and metal ion concentration.

Also the elution of rare earths from alumina was studied and the best results were obtained with mineral acids and EDTA plus alkali carbonate solutions.

The effect of some parameters as column aging, mixed solvents, column treatment with organic solvents, temperature, eluant concentration was investigated.

Attempting to understand this sorption mechanism, some experiments with strongly basic anion exchanger and cation exchangers of strongly acid and weakly acid type were accomplished.

It was observed that there are significant differences, in some conditions, between the behavior of rare earths and of thorium, pointing out the possibility of separation of one lanthanide from others and of these from thorium.

RÉFÉRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid: preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1970. (IEA-217).
2. _____. *Chromatographic separation of protactinium from thorium: a Pa-234m and Pa-234 generator.* São Paulo, Instituto de Energia atômica, jul. 1970. (IEA-214).
3. AMPHLETT, C. B. *Inorganic ion exchangers.* Amsterdam, Elsevier, 1964.
4. BANKS, C. V. Analysis of thorium. *Progr. nucl. Energy, Ser. 9, Analyt. Chem.*, London, 1:33-56, 1959.
5. BELOT, Y. et alii. Rétenion du Sr-90, du Ca-45 et du Ba-140 par oxyde d'aluminium de grande surface. *Hlth Phys.*, New York, 12:811-23, 1966.
6. BRADLEY, M. T. P. & PANTONY, D. A. Inorganic analysis in organic solvents. 3. Adsorption characteristics of metal chelate compounds on alumina and silica gels. *Talanta*, London, 16:473-86, 1969.
7. BROWN, D. Carbonates, nitrates, sulphates . . . In: BAILAR Jr., J. C. et alii., eds. *Comprehensive inorganic chemistry*, v.5: The actinides. Oxford, Pergamon, 1973.
8. CHERNYAEV, I. I. et alii. Complex thorium carbonate compounds. In: UNITED NATIONS, New York. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd United Nations international conference . . . held in Geneva, 1-13 September, 1958*, v.28: Basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p. 203-9.
9. CHURMS, S. C. The effect of pH on the ion exchange properties of hydrated alumina. 1. Capacity and selectivity. *JIS. Afr. Chem. Inst.*, Cape Town, 19(2):98-107, 1966 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 66:49551 g, 1967.
10. _____. _____ 2. Kinetics of exchange. *JIS. Afr. Chem. Inst.*, Cape Town, 19(2):108-14, 1966 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 66:49552 h, 1967.
11. _____. *Inorganic ion exchangers. S. Afr. ind. Chem.*, Johannesburg, 19(2):26-9, 1965.
12. CROATTO, U. Chromatographic separation of the rare earths. *Ricerca scient.*, Roma, 12:157, 1941 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 37:268044, 1943.
13. CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology.* Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958. p.37.
14. DERVIN, J. Constitution en solution des carbonatocérates(IV). *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 269:460-3, 1969.
15. _____ & FAUCHERRE, J. Etude des carbonates complexes de thorium et de cérium. 2. Constitution des complexes en solution. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, (11):2926-9, 1973.
16. _____ & FAUCHERRE, J. _____ 3. Solubilité et nature des ions complexes en solution. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, (11):2930-3, 1973.
17. _____ et alii. _____. 1. Domaines d'existence, préparation et données cristallographiques des composés solides. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, (9-10):2634-7, 1973.

18. EL GABRY, M. et alii. Adsorption characteristics of tin 113 and indium-113m on silica gel, alumina and Dowex-1 from hydrochloric acid medium. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 35(5):1703-5, 1973.
19. ERAMETSA, O. Chromatographic of rare earths. Bull. Commn. géol. Finl., Helsingfors, 14:36-49, 1941 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 37:3316⁵, 1943.
20. _____. Chromatographic separation of the rare earths, 1. Ann. Acad. Sci. Fennicae, Helsinki, A57 (3):5-20, 1941 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 38:4490⁵, 1944.
21. ETTRE, L. S. & HORVATH, C. Foundations of modern liquid chromatography. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 47(4):422A-44A, 1975.
22. FAUCHERRE, J. & DERVIN, J. Etude potentiométrique des thoricarbonates complexes. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 255 (21):2769-71, 1962.
23. _____ ? DERVIN, J. Sur la constitution en solution des thoricarbonates complexes. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 255 (18):2264-6, 1962.
24. _____ & FROMAGE, F. Sur la structure des carbonato-béryllates. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 1244-53, 1964.
25. FISCHER, W. & NIEMANN, K. E. Über die Gewinnung von reinem Yttriumoxyd. *Z. anorg. allg. Chem.*, Hamburg, 283 :96-110, 1956.
26. _____ et alii. Über die Trennung der Selteneen Erden durch fraktionierte Fällung ihrer Carbonate. *Z. anorg. allg. Chem.*, Hamburg, 282:61-79, 1955.
27. FRIDMAN, Y. D. et alii. Solubility of rare earth carbonates in potassium carbonate solutions. Issled. Khim. Redkikh Sopotstvuyushchikh Elem., Akad. Nauk Kirg. SSR, Inst. Neorg. Fiz. Khim. 1966, 175-84 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 66:14464d, 1967.
28. FROMAGE, F. Etude des carbonates complexes des lanthanides par résine échangeuse d'ions. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 265(1):30-3, 1967.
29. _____. Etude des carbonates complexes de scandium par résine échangeuse d'ions. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 264:2052-4, 1967.
30. _____ & FAUCHERRE, J. Détermination cryoscopique de la structure en solution des carbonates complexes de terres rares. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Groupe B*, 260:572-3, 1965.
31. _____ & FAUCHERRE, J. Sur la constitution en solution des carbonates complexes de scandium. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C, Groupe B*, 259:4043-6, 1964.
32. _____ & FIORINA, S. Sur les carbonato- et hydrogenocarbonato cuprates(II) de potassium. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 268:1511-3, 1969.
33. _____ & FIORINA, S. Sur les carbonato- et hydrogenocarbonato plombates(II) de potassium. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 268:1764-6, 1969.
34. _____ & GOBRON, R. Sur la constitution en solution des carbonates complexes des terres rares. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Ser. C, Groupe B*, 261(22):4764-6, 1965.
35. FROMAGE, F. & MORGANT, A. Sur les tricarbonates complexes des lanthanides. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, (7):2811-7, 1967.

36. FULLER, M. J. Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides. *Chromat. Rev.*, Amsterdam, 14:45-76, 1971.
37. GIRARDI, F. et alii. Radiochemical separations by retention on ionic precipitate: adsorption tests on 11 materials. *J. radioanalyt. Chem.*, Amsterdam, 5:141-71, 1970.
38. INGLES, J. D. & KELLEY, F. J. Solubility in the system thorium carbonate – sodium carbonate – sodium bicarbonate – sodium sulfate – water. Ottawa, Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Mines Branch, 1958. Research Rept. R-32 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 53:10932d, 1959.
39. ISHIMORI, T. & OKUNO, H. On the ion-exchange of uranium. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 29:78-82, 1956.
40. JACOBS, D. G. An interpretation of cation exchange by alumina. *HiTh Phys.*, New York, 12:1571-80, 1966.
41. JORDANOV, N. & HAVEZOV, I. Löslichkeitsprodukte der normalen Carbonate dreiwertiger Seltener Erden ($E_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$). *Z. anorg. allg. Chem.*, Hamburg, 347 (1-2):101-6, 1966.
42. KORKISCH, J. *Modern methods for the separation of rarer metal ions*. Oxford, Pergamon, 1969.
43. KRUMHOLZ, P. Solution chemistry. *Prog. Sci. Technol. rare Earths*, Oxford, 1:110-38, 1964.
44. KUTSAKOV, F. M. Treatment of technical alumina and a study of some of its properties for chromatographic separation of inorganic cations. *Zh. prikl. Khim., Leningr.*, 31:824-9, 1958 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 52:17891i, 1958.
45. LEDERER, E. & LEDERER, M. *Chromatography*. 2. ed. Amsterdam, Elsevier, 1957.
46. MISUMI, S. & MASUDA, Y. Anion exchange studies on europium carbonate complex ion. Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C, 2:159-63, 1961 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 57:10755i, 1962.
47. _____ & TAKETATSU, T. Anion exchange behavior of beryllium(II), cerium(IV), thorium(IV) and uranium(VI) carbonate complex ions. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 32:876-8, 1959.
48. _____ & TAKETATSU, T. Separation of ^{90}Y from ^{90}Sr and ^{140}La from ^{140}Ba with anion exchange resin of carbonate form. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 20:127-30, 1961.
49. MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. New York, Reinhold, 1963. p.52.
50. NEMODA, D. S. Separation of fission products and corrosion elements on aluminum oxide. *Bull. Inst. nucl. Sci. Boris Kidrich*, Belgrade, 9(178):95-103, 1959.
51. NGO, H. D. & MARTYNYENKO, L. I. Study of the reaction of thorium nitrate and alkali metal carbonates by high-frequency and pH titration. *Russ. J. inorg. Chem.*, London, 14 (6):807-9, 1969.
52. OI, N. Adsorption of fission products on alumina in organic solutions. *J. nucl. Sci. Technol.*, Tokyo, 1(9):335-8, 1964.
53. OSIPOVA, T. P. et alii. Sodium carbonate as a reagent for the precipitation of rare earth elements. *Khim. Svoistva Soedin. Radkozemel. Elem., Dokl. Vses. Soveshch. Fiz.-Khim. Primen. Radkozemel. Elem., Ikh Soedin. Splavov*, 6th 1969 (Pub. 1973), 27-9(russ). Edited by Tananaev, I. V. "Nauka": Moscow, USSR apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 79:87037v, 1973.

54. RODDEN, C. & LERNER, M. W. Chemical analysis of thorium metal. In: WILHELM, H. A. *The metal thorium*. Cleveland, Ohio, American Society for Metals, 1958. p.352-70.
55. ROLLEFSON, G. K. & HAGEMANN, F. Chemistry of thorium. In: SEABERG, G. T. & KATZIN, L. I. *Production and separation of ^{233}U* . Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service Extension, 1951. p.144-85. (TID-5222).
56. RYABCHIKOV, D. I. & TERYTYEVA, E. A. Recent Soviet research on the chemistry of rare earth elements. *Prog. Sci. Technol. rare Earths*, Oxford, 1:139-51, 1964.
57. _____ et alii. High frequency titration: a study of the carbonate compounds of thorium. *J. appl. Chem. USSR*, New York, 18:307-13, 1963.
58. _____ et alii. Isolation of rare earth elements. In: UNITED NATIONS, New York. *Peaceful use of atomic energy: proceedings of the 2nd United Nations international conference, held in Geneva, 1-13 Sep. 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.333-40.
59. SAITO, N. & SEKINE, T. On the anion exchange behavior of some quadrivalent actinide elements. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 30:561-2, 1957.
60. SHAKHNO, I. V. et alii. Interaction of erbium nitrate with ammonium and alkali metal carbonates in dilute solutions. *Russ. J. inorg. Chem.*, London, 13(8):1087-8, 1968.
61. _____ et alii. Interaction of yttrium nitrate with ammonium and alkali metal carbonates in dilute solutions. *Russ. J. inorg. Chem.*, London, 13(8):1158-60, 1968.
62. SHERRY, H. S. & MARINSKY, J. A. Carbonate and bicarbonate complexes of neodymium and europium. *Inorg. Chem.*, Washington, D. C., 3:330-5, 1964.
63. SHERRY, H. S. & MARINSKY, J. A. Carbonate complexes of the lighter lanthanides. *Inorg. Chem.*, Washington, D. C., 2:957-9, 1963.
64. _____ & MARINSKY, J. A. *Carbonate complexes of the lighter lanthanides*. Oak Ridge, USAEC, Technical Information Service Extension, 1961. (TID-16C27). (Microficha).
65. SILLÉN, L. G. & MARTELL, A. E. *Stability constants of metal-ion complexes*. 2. ed. London. The Chemical Society, 1964. (Special publication, 17).
66. SINHA, P. R. & CHOUDHURY, A. K. Adsorption of phosphate and other anions by aluminum oxide. *J. Indian chem. Soc.*, Calcutta, 31:211-19, 1954 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 48:13340d, 1954.
67. SKLYARENKO, Y. S. Thermogravimetry in analytical chemistry. Communication 3. Thermogravimetric study of lanthanum carbonate. *J. analyt. Chem. USSR*, New York, 16:425-8, 1961.
68. _____ & RUZAIKINA, L. V. Formation of Nd, Eu and Yb carbonates and their behavior in aqueous K_2CO_3 solutions. *Russ. J. inorg. Chem.*, London, 15(3):399-402, 1970.
69. STANG JR., L. G. et alii. *Manual of isotope production processes in use at Brookhaven National Laboratory*. Upton, N. Y., Brookhaven National Laboratory, Aug. 1964. (BNL-864).
70. _____ et alii. *Radioisotopes in scientific research*. New York, Pergamon, 1958. v.1, p.50-76.
71. TAKAHASHI, S. et alii. Studies on fundamental properties of alumina adsorbent for radioisotope production. *J. nucl. Sci. Technol.*, Tokyo, 7(3):130-6, 1970.
72. TAKETATSU, T. Anion exchange separation of rare earth elements and thorium from uranium with carbonate solutions. *Talanta*, London, 10:1077-82, 1963.

73. TAKEIATSU, T. Dissolution and anion exchange behavior of the rare earth elements in potassium and ammonium carbonate solutions. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 35:1573-6, 1962.
74. _____. The dissolution and anion exchange behavior of rare earths and other metallic elements in potassium bicarbonate, potassium carbonate and ammonium carbonate solutions. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 36:549-53, 1963.
75. _____. The solubility and anion exchange behavior of heavy lanthanide elements in a potassium carbonate solution. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, 37:906-7, 1964.
76. _____. The solubilities and anion exchange behavior of rare earth elements in potassium carbonate solutions. *Analytica chim. Acta*, New York, 32:40-5, 1965.
77. TRÉMILLON, B. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Paris, Gauthier-Villars, 1965.
78. TRIPATHI, P. S. M. & PRASAD, B. B. Adsorption by strongly ignited alumina of iodide and sulphate ions at tracer concentrations: variation with pH of the medium. In: INDIA, Department of Atomic Energy. Chemistry and Metallurgy Committee. *Proceedings of the chemistry symposium, held in Madras, 25-28 Nov., 1970*, v.2: Radiation Technology and applied nuclear chemistry. Bombay, 1970. p.179-87.
79. TROMBE, F. et alii. Eléments des terres rares (ou Lanthanides), scandium, yttrium, actinium. In: PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 1959. v.7, p.989-92.
80. TSELIK, I. N. et alii. Compositions and properties of yttrium carbonates. *Russ. J. inorg. Chem.*, London, 13(3):349-51, 1968.
81. TSELIK, I. N. et alii. Reaction of rare earth element chlorides with alkali metal carbonates in solution. *J. appl. Chem. USSR*, New York, 44:1467-70, 1971.
82. UMLAND, F. & FISHER, W. Theory of chromatography of aqueous electrolyte solutions on alumina. *Naturwissenschaften*, Berlin, 40:439-40, 1953 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 48:7389h, 1954.
83. VESELÝ, V. & PEKÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers. 1. Hydrous oxides and acid salts of multivalent metals. *Talanta*, London, 19(3):219-52, 1972.
84. _____ & PEKÁREK, V. _____ 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers *Talanta*, London, 19(11):1245-83, 1972.
85. VOLIOTIS, S. et alii. Etude aux rayons X de certains carbonato-zirconates(IV) carbonatothorates (IV) et carbonato-cérates (IV) complexes. *C. r. hebdomadaire des séances de l'Académie des sciences et belles-lettres de Paris*, Ser. C, 274(12):1163-5, 1972.
86. WALTON, H. F. Principles of ion exchange. In: HEFTMANN, E. *Chromatography*. 2. ed. New York, Reinhold, 1967. p.318.
87. WILLIAMS, A. F. Inorganic chromatography on cellulose. 3. The use of alumina and cellulose adsorbents for the determination of thorium and the simultaneous determination of thorium and uranium in minerals and ores. *Analyst*, London, 77:297-306, 1952.
88. ZYGMUNT, D. Sorption of phosphoric acid labelled with phosphorus-32 on charcoal and aluminum oxide. *Zesz. nauk. wyższ. Szk. roln. Olsztyn.*, Warszawa, 25(4):819-24, 1969 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 73:38912u, 1970.

